



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Pós-Graduação em Física da Matéria Condensada

LAVÍNIA MALTA BRAGA

**Investigação das propriedades luminescentes de pontos
quânticos de carbono derivados de dansilamida**

Maceió

2024

LAVÍNIA MALTA BRAGA

Investigação das propriedades luminescentes de pontos quânticos de carbono derivados de dansilamida

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Italo Nunes de Oliveira

Maceió

2024

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

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

B813i Braga, Lavinia Malta.

Investigação das propriedades luminescentes de pontos quânticos de carbono derivados de dansilamida / Lavinia Malta Braga. – 2024.
82 f. : il. color.

Orientador: Italo Nunes de Oliveira.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas.
Instituto de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 77-82.

1. Pontos quânticos de carbono. 2. Fosforescência. 3. Luminescência. I.
Título.

CDU: 535.37



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL. Brasil
FONE : (82) 3214-1423

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“Investigação das propriedades luminescentes de pontos quânticos de carbono derivados de dansilamida”

por

Lavínia Malta Braga

A Banca Examinadora composta pelos professores Italo Marcos Nunes de Oliveira, como presidente da banca examinadora e orientador, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Noélio Oliveira Dantas, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; e Raul Lima Ferreira, da Secretaria de Estado da Educação de Alagoas, consideram a **candidata aprovada com conceito “A”**.

Maceió, 5 de julho de 2024.

Profa. Dra. Italo Marcos Nunes de Oliveira

Prof. Dr. Noélio Oliveira Dantas

Prof. Dr. Raul Lima Ferreira

Agradecimentos

Agradeço a minhas meninas, Ramona e Beatrice Felícia, pelas quais faço tudo. Aos meus pais, Rita e Nelmont, e meu irmão, Daniel, assim como minha cunhada, Lara, e meus sobrinhos, Guilherme, Clara e Beatriz, obrigada pelas comidas deliciosas e todo apoio.

Agradeço a minha amiga Febiola por despropositadamente sempre me motivar a ser uma pessoa melhor, me acompanhar durante os trabalhos e estudos, pelas nossas sessões de filmes, e pelo incrível talento de tornar os momentos difíceis mais leve. Terima kasih sayang.

Agradeço ao Lucas Santana, mais um brasileiro aleatório em uma comunidade online estrangeira que tive o prazer de conhecer. Ele estava coincidentemente com férias planejadas para passar em Maceió quando nos conhecemos, e quando nos encontramos pessoalmente ele me deu de presente o livro *“Surely you’re joking Mr. Feynman!”*, de autoria do Richard Feynman, e mais coincidentemente ainda era meu aniversário. Ler esse livro mudou todo o rumo do meu mestrado!

Agradeço aos amigos que a física trouxe, Luciano, Matheus e Yure, por serem a minha dose diária de sol, pelas idas a pracinha no final da tarde para descontrair (mas que sempre acabavam em física), pelos cafezinhos gourmet, por escutarem minhas péssimas piadas, reclamações e “aventuras” com a minha amostra. Aproveito também para fazer uma menção honrosa a Letícia (Palha Cafeinada), que conheci graças a Yure, por fabricar um pedacinho do paraíso em formato de palha italiana para adoçar minha vida.

Agradeço também aos outros amigos físicos/quase-físicos/ex-físicos, Rayssa, Mariana, Laís, Eloísa, Jordan, Igor, Airton, Ramsés, Vitória, Badú e Miquéias, pelos rolês, cafezinhos, bolos e discussões sobre física.

Agradeço a melhor sala da pós-graduação, a sala 6, composta majoritariamente pelo melhor grupo, o GLAP, nos nomes de Catharina, Raul, Pâmela, Ana, Walter, Rafaela, Rayssa, Lucas e Matheus, por toda troca de conhecimento nos laboratórios e fora também, pelos cafezinhos e comemorações, e por serem as melhores companhias no almoço.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Italo Nunes de Oliveira por compartilhar sua valiosa sabedoria, por toda paciência, encorajamento e sugestões, fundamentais para o desenvolvimento desse trabalho.

Agradeço ao GNFI nos nomes do Leonardo, Tasso e professor Jacinto, por me orientar e ensinar a usar os equipamentos e disponibilizar prontamente o acesso ao laboratório.

Por fim, agradeço às agências de fomento CNPQ, INCT e a UFAL, por possibilitar essa oportunidade de desenvolver meus estudos e pelo compromisso contínuo com o avanço da ciência e da educação no nordeste brasileiro.

*"Life need not be easy,
provided only that is not empty."*

Lise Meitner

Resumo

O desenvolvimento de nanomateriais multifuncionais livres de metais pesados é um tema contínuo na comunidade científica, fornecendo resultados relevantes em bioimagem, detecção, tratamento de microrganismos patogênicos, ciência forense e criação de dispositivos optoeletrônicos, com menor impacto ambiental. Propriedades como dependência e independência da fonte de excitação para um fluoróforo são de interesse devido ao potencial para produzir nanopartículas biocompatíveis específicas. Os pontos quânticos de carbono são um desses materiais, conhecidos principalmente por suas propriedades de emissão de fluorescência. No entanto, há relatos de pontos quânticos de carbono que exibem fosforescência, caracterizada por luminescência de alta intensidade e longa duração. Assim, torna-se de interesse a exploração de pontos quânticos de carbono co-dopados com ótimas propriedades luminescentes sintetizados por meio de uma rota de síntese simples. Neste estudo, pontos quânticos de carbono usando dansilamida como precursor foram sintetizados, visando obter nanopartículas altamente fluorescentes e investigar suas potenciais aplicações ópticas. Por meio do método sintético hidrotérmico, obtivemos pontos quânticos de carbono co-dopados com nitrogênio, enxofre e cloro, que exibem emissão entre azul e verde com rendimento quântico de 27,46% sob fotoexcitação a 375 nm. Para caracterizar os pontos quânticos de carbono obtidos (CD-DNSA), foram utilizadas técnicas como microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), espectroscopia no infravermelho, espectroscopia de fotoelétrons de raios X, e espectroscopia UV-Vis. Além disso, a sensibilidade da fluorescência dos pontos quânticos de carbono a íons e condições ambientais foi investigada, com foco na polaridade, pH e temperatura do líquido portador. Consequentemente, analisamos a viabilidade de usar o CD-DNSA para detecção de temperatura e pH, determinando as sensibilidades absoluta e relativa e a estabilidade das nanopartículas na faixa de temperatura dos sistemas biológicos e ao longo da escala de pH. Portanto, no presente trabalho, obtivemos pontos quânticos de carbono altamente fluorescentes dopados com heteroátomos, exibindo sensibilidade ao potencial de hidrogênio, dois mecanismos na resposta da intensidade com as variações de temperatura e baixa sensibilidade à polaridade. Além disso, o CD-DNSA no estado sólido demonstrou fosforescência à temperatura ambiente quando incorporado em matrizes poliméricas, como PVA e celulose, bem como em tinta, indicando potenciais aplicações no combate a contrafação.

Palavras-chave: Pontos quânticos de carbono, dansilamida, fosforescência a temperatura ambiente.

Abstract

The development of multifunctional nanomaterials free of heavy metals is an ongoing topic in the scientific community, yielding relevant results in bioimaging, sensing, treatment of pathogenic microorganisms, anti-counterfeiting, and the creation of optoelectronic devices with reduced environmental impact. Properties such as excitation dependency and independency of a fluorophore are of interest due to the potential to produce specific biocompatible nanoparticles. Carbon dots are one such material, primarily known for their fluorescence emission properties. However, there are reports of carbon dots exhibiting afterglow, characterized by high-intensity and long-lasting luminescence. Thus, it becomes of interest to explore co-doped carbon dots with excellent luminescent properties synthesized through a simple synthesis route. In this study, carbon dots using dansyl amide as a precursor were synthesized, aiming to obtain highly fluorescent nanoparticles and investigate their potential optical applications. By employing the hydrothermal synthetic method, we obtained carbon dots co-doped with nitrogen, sulfur, and chlorine, which exhibit blue-green emission with a quantum yield of 27.46% upon photoexcitation at 375 nm. To characterize the obtained carbon dots (CD-DNSA), techniques such as high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and UV-Vis spectroscopy were utilized. Additionally, the sensitivity of the carbon dots' fluorescence to ions and environmental conditions was investigated, focusing on the polarity, pH, and temperature of the carrier liquid. Consequently, we analyzed the feasibility of using CD-DNSA for temperature and pH detection by determining the absolute and relative sensitivities and stability of the nanoparticles within the temperature range of biological systems and across the pH scale. Therefore, in the present work, we obtained highly fluorescent carbon dots doped with heteroatoms, displaying sensitivity to hydrogen potential, a non-trivial response of its intensity to temperature variations, and low sensitivity to polarity. Furthermore, CD-DNSA in solid-state demonstrated room temperature phosphorescence when incorporated into polymeric matrices, such as PVA and cellulose, as well as in ink, indicating potential applications in anti-counterfeiting.

Keywords: Carbon dots, dansyl amide, room temperature phosphorescence.

Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática da classificação dos pontos quânticos de carbono em: pontos quânticos de grafeno (<i>Graphene Quantum Dots</i> - GQD), pontos quânticos de carbono nanoestruturados (<i>Carbon Quantum Dots</i> - CQD) e pontos de polímero carbonizado (<i>Carbonized Polymer Dots</i> - CPD).	14
1.2	Representação esquemática da classificação dos métodos de síntese: <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i> .	15
1.3	Representação da influência do núcleo e dos estados de superfície na emissão. Em (I) temos a contribuição do núcleo e em (II) da superfície.	17
1.4	Representação esquemática da influência de grupos de superfície contendo oxigênio na luminescência do ponto quântico de carbono.	18
1.5	Exemplos de aplicações ópticas. (a) Esquematização da síntese dos APTMS CDs, ilustração da aplicação no rastreamento mitocondrial de células cancerosas e normais, com as imagens fluorescentes correspondentes. (b) Esquematização da aplicação prática do O-CDs/MCC na ferida e ao lado fotografias das feridas sobre luz solar e luz UV (365 e 254 nm) para vários valores de pH. (c) Fotografias de PQC dopado com N e P sendo usado como tinta em papel, irradiado por luz solar e luz UV (365 nm), respectivamente.	21
2.1	Representação esquemática do espectro eletromagnético.	23
2.2	Representação esquemática dos fenômenos resultantes da interação luz-matéria.	24
2.3	Forma do potencial efetivo para os valores de $l = 0, 1, 2$.	26
2.4	Representação angular dos orbitais atômicos s, p, d e f.	27
2.5	Níveis de energias dos orbitais atômicos simplificado.	28
2.6	Efeito da atração eletrônica (A), da repulsão nuclear (B) e da energia total (C) em função da distância internuclear de dois átomos de hidrogênio para o orbital molecular σ (esquerda) e σ^* (direita).	29
2.7	Orbitais moleculares do H^2	30
2.8	Distribuição do orbital molecular (linha sólida) e dos átomos independentemente (linha tracejada).	30
2.9	Representação dos orbitais híbridos: (a) sp , (b) sp^2 e (c) sp^3 .	31
2.10	(a) Orbitais da ligação C-H (b) Orbitais atômicos sp^3 do carbono sobrepostos com os orbitais s do hidrogênio para o metano.	31
2.11	Integral de interação (S) para a sobreposição dos orbitais (a) s e p, e (b) entre dois orbitais p.	31

2.12	Integral de interação para a formação de orbitais moleculares π e σ a partir de orbitais p	32
2.13	Representação esquemática dos (a) níveis de energia dos orbitais moleculares e das (b) transições eletrônicas possíveis.	33
2.14	Representação da distinção entre os estados singletos e tripletos, S_i e T_i , respectivamente. O estado fundamental é representado por S_0	34
2.15	Representação esquemática do processo de absorção linear.	35
2.16	Em cima temos diagramas dos potenciais de energia com transições verticais e logo abaixo temos os respectivos gráficos de absorção para essas transições, sendo as linhas tracejadas a forma das linhas de absorção para um vapor e a linha sólida para o mesmo material em solução.	37
2.17	Diagrama de Jablonski para os fenômenos de absorção, fluorescência e fosforescência com a representação gráfica das posições relativas. As linhas verticais retas representam transições radiativas e as linhas onduladas representam transições não-radiativas. Os estados singletos e tripletos são representados por S_i e T_i , respectivamente.	38
2.18	Diagrama de Jablonski para a fluorescência com relaxação do solvente.	41
3.1	(a) Representação esquemática da síntese hidrotérmica para obtenção do CD-DNSA. (b) Solução de CD-DNSA em (b) luz ambiente, (b) luz UV e (d) excitado com laser em 405 nm.	43
3.2	Principais componentes do experimento de absorção.	43
3.3	Espectrômetro com as componentes: 1) Conector; 2) Fenda; 3) Filtro; 4) Espelho colimador; 5) Grade de difração; 6) Espelho focalizador; 7) Lentes de coleta L2; 8) Detector; 9) Filtros opcionais LVF.	44
3.4	Exemplo de espectros de (a) transmitância e (b) absorbância.	44
3.5	Representação esquemática do aparato experimental para medida do espectro de emissão.	46
3.6	Representação esquemática do interior do espectrofluorímetro e do aparato experimental.	47
3.7	Princípio da fluorimetria de pulso resolvida no tempo.	48
3.8	Representação esquemática de um fluorímetro TCSPC.	50
3.9	Diagrama esquemático do caminho óptico do IRPrestige-21.	53
3.10	(a) Representação esquemática do processo de fotoemissão e geração de elétron Auger. (b) Representação do espectro obtido a partir da medida feixe pelo XPS. (c) Representação do aparato experimental e resultados do XPS.	54
3.11	Representação esquemática das interações resultantes da interação elétron-matéria.	56

3.12	Representação esquemática para formação de imagens no microscópio eletrônico de transmissão.	57
3.13	Imagem do padrão de difração de (a) um monocristal e (b) policristal. Imagem de (c) campo claro e (d) campo escuro.	57
4.1	(a) Microscopia eletrônica de transmissão do CD-DNSA. (b) Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. (c) Distribuição dos diâmetros dos pontos quânticos de carbono CD-DNSA.	60
4.2	Espectros FTIR do fluoróforo dansilamida (curva vermelha) e do CD-DNSA (curva preta).	60
4.3	(a) Espectro de XPS do CD-DNSA com a presença dos três picos típicos (C 1s, N 1s, O 1s) e dois picos adicionais (S 2p, Cl 2p). Espectros de XPS de alta resolução (b) C 1s, (c) N 1s, (d) O 1s, (e) S 2p e (f) Cl 2p.	62
4.4	(a) Espectro de absorção do CD-DNSA e do precursor dansilamida. (b) Espectro de emissão do CD-DNSA para diferentes comprimentos de onda de excitação entre 330 nm e 420 nm. Para melhor visualização, as curvas foram normalizadas pelo pico de emissão sob excitação em 380 nm.	63
4.5	Transiente na intensidade de emissão do CD-DNSA sob excitação em 366 nm, nos comprimentos de onda 393 nm e 475 nm, na janela de nanosegundos.	65
4.6	Espectros de emissão do CD-DNSA sob excitação em 405 nm, variando a temperatura nas faixas: (a) 25 – 40 °C e (b) 45 – 60 °C, normalizados pela intensidade máxima em 25°C.	66
4.7	Dependência térmica da eficiência quântica do CD-DNSA.	67
4.8	(a) Medidas de emissão variando o pH do CD-DNSA sob excitação em 366 nm, normalizada pela intensidade em pH 2. (b) Razão entre a intensidade no pico em 393 nm e em 473 nm para cada pH.	68
4.9	Transientes na intensidade de emissão com comprimento de onda de excitação em 366 nm para diferentes pH do CD-DNSA, considerando (a) $\lambda_{emi} = 393$ nm e (b) $\lambda_{emi} = 473$ nm. (c) Gráfico dos tempos de vida para cada pH, considerando ambos comprimentos de onda de emissão. (d) Razão do tempo de vida entre os comprimentos de onda de emissão para cada pH, com ajuste linear (curva preta) e coeficiente de correlação 0,9607.	69
4.10	(a) Espectros de absorbância normalizada e (b) emissão do CD-DNSA diluído em clorofórmio (curva preta), acetonitrila (curva vermelha) e água destilada (curva pontilhada azul), excitação em 405 nm.	70
4.11	(a) Espectros da emissão fluorescente da solução aquosa do CD-DNSA na presença de diferentes íons, normalizado pela intensidade máxima em água destilada. (b) Intensidade normalizada da fluorescência das mesmas soluções com íons.	71

4.12	Imagens do CD-DNSA em (a) PVA excitado em 450 nm, (b) em papel excitado em 450 nm, e diluído em tinta no papel, excitado em 375 nm. O primeiro <i>frame</i> em cada linha mostra a amostra sendo iluminada por lasers e os seguintes mostram a luminescência, com o passar do tempo, após a interrupção da iluminação.	72
4.13	Emissão fluorescente do CD-DNSA em papel gramatura 80 g/cm ³ na presença e ausência de tinta para caneta e em PVA, excitado em (a) 375 nm e (b) 405 nm.	72
4.14	Emissão fosforescente do CD-DNSA em papel gramatura 80g/cm ³ (a) puro, (b) com tinta para caneta e do (c) CD-DNSA em PVA.	73
4.15	Transientes na intensidade de emissão com comprimento de onda de excitação em 405 nm para o CD-DNSA, considerando $\lambda_{emi} = 548$ nm, $\lambda_{emi} = 551$ nm e $\lambda_{emi} = 528$ nm para a aplicação em papel, com tinta diluída em papel e em PVA, respectivamente.	73
4.16	(a) Diagramas cromáticos da fluorescência do CD-DNSA em papel, diluído em tinta no papel e CD-DNSA em PVA, e da fosforescência do CD-DNSA em (b) papel, (c) com tinta em papel e (d) em PVA, para os comprimentos de onda de excitação 375, 405 e 450 nm.	74

Sumário

1	Introdução	13
1.1	Pontos Quânticos de Carbono	13
1.1.1	Propriedades espectroscópicas	16
1.1.2	Aplicação	20
1.2	Objetivo geral do trabalho	21
2	Espectroscopia de compostos orgânicos	23
2.1	Orbitais atômicos	24
2.2	Teoria dos orbitais moleculares	28
2.3	Energia dos orbitais moleculares	33
2.4	Absorção	34
2.4.1	Regras de seleção	36
2.4.2	Princípio de Franck-Condon	36
2.5	Emissão	38
2.5.1	Tempo de vida e rendimento quântico	39
2.5.2	Efeito do solvente	40
2.5.3	Efeito da temperatura	41
3	Materiais e Métodos	42
3.1	Pontos quânticos de carbono derivados de dansilamida	42
3.2	Absorção	43
3.3	Emissão	45
3.4	Tempo de vida	48
3.5	Rendimento Quântico	51
3.6	Espectroscopia no infravermelho	52
3.7	Espectroscopia de fotoelétrons de raios X	53
3.8	Microscopia eletrônica de transmissão	55
4	Resultados	59
4.1	Análise de Morfologia e Estrutura Química	59
4.2	Espectroscopia UV-Vis	63

4.3	Aplicações como Sensores	65
4.3.1	Efeitos térmicos	66
4.3.2	Efeito do pH	67
4.3.3	Efeito solvatocrômico	68
4.3.4	Efeitos da presença de íons	70
4.4	Fosforescência em meio sólido	71
5	Conclusão	76
	Referências	82

Capítulo 1

Introdução

A nanociência e a nanotecnologia são áreas de pesquisa em expansão desde o surgimento, principalmente quando Richard Feynman visionou o conceito de nanotecnologia na palestra “Há muito espaço no fundo”, em 1959, ao discutir as consequências da manipulação de materiais na escala nanométrica [1]. A nanotecnologia, utilizando dos avanços na nanociência, contribui em praticamente todas as áreas da ciência, estando na biologia, na química, na física, engenharia, ciência da computação e até mesmo na medicina [2].

A descoberta dos fulerenos, estruturas formadas por meio de conformações estáveis de carbono, ocorreu em 1985 por Robert Curl, Harold Kroto e Richard Smalley [3]. A partir disso, começaram a ser desenvolvidos novos nanomateriais orgânicos, como o grafeno, fulereno, óxido de grafeno, nanodiamantes e os nanotubos de carbono, usados para melhorar propriedades mecânicas, elétricas e térmicas de materiais macroscópicos [2, 4]. A próxima grande descoberta de nanopartículas de carbono ocorreu em 2004, quando Xu et al. descobriu acidentalmente os pontos quânticos de carbono [5]. Nesse capítulo, abordaremos a definição, os métodos de síntese, as propriedades espectroscópicas dessas nanopartículas de carbono que se tornaram tão populares nas últimas décadas.

1.1 Pontos Quânticos de Carbono

Os pontos quânticos de carbono (PQCs) foram descobertos a partir do processo de purificação de nanotubos de carbono de parede simples (SWNTs-*Single-Walled Carbon Nanotubes*), que resultou em dois nanomateriais: carbono tubular e uma mistura de nanopartículas fluorescentes [5]. Essas nanopartículas fluorescentes apresentaram emissão verde-azul, amarela e laranja, conforme a eluição feita. A medida de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) apresentou grupos carboxila, e a análise elemental mostrou que a composição consistia em 53,93% de carbono, 2,56% de hidrogênio, 1,20% de nitrogênio e 40,33% de oxigênio.

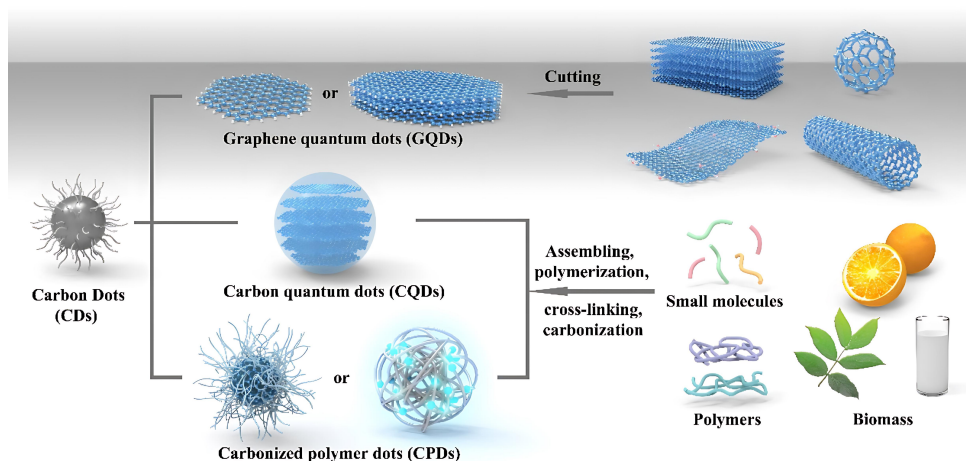
A primeira aparição do nome pontos quânticos de carbono (*carbon dots*) ocorreu no artigo de Sun e colaboradores, sobre nanopartículas de carbono, obtidas pela ablação de pó de grafite, fortemente luminescente após passar por processo de passivação simples [6]. Com a obtenção de novos PQCs, por meio de diversos métodos de síntese, e o

avanço no entendimento do funcionamento dessas nanopartículas, o consenso na definição desse nanomaterial é que se trata de nanopartículas zero dimensionais, com forma quasi-esférica, tamanho inferior a 10 nm, o núcleo composto por camadas gráficas empilhadas, uma superfície amorfa contendo diversos grupos funcionais ou agregações poliméricas, e fluorescência intrínseca [4, 7, 8].

Em geral, os pontos quânticos de carbono são compostos majoritariamente por carbono, hidrogênio e oxigênio. Eles são classificados em pontos quânticos de grafeno (GQDs), pontos quânticos de carbono nanoestruturados (CNDs) e pontos de polímero carbonizado (CPDs) [4, 8, 9]. A distinção é feita pela estrutura interna e pelos grupos da superfície [4].

Na figura 1.1 temos uma ilustração dos tipos de pontos quânticos de carbono. Os pontos quânticos de grafeno possuem uma ou mais camadas de grafeno evidentes, apresentando grupos químicos nas bordas [4, 8]. Conseqüentemente, os GQDs apresentam anisotropia, com dimensões laterais maiores que a altura, efeito de confinamento quântico, e tendem a ser obtidos por rotas de síntese *top-down*. Os pontos quânticos de carbono nanoestruturados são esféricos e há uma subdivisão em nanopartículas de carbono, que não apresentam cristalinidade, e pontos quânticos de carbono, que apresentam estrutura cristalina pela existência de multicamadas gráficas. Ao redor há a presença de grupos químicos, conferindo-lhe propriedade luminescente [4, 8, 9]. Por fim, os CPDs são constituídos por polímeros agregados ou reticulados, ou são formados por um núcleo de carbono conectado às cadeias poliméricas. Apresentam então uma nanoestrutura núcleo-casca distinta de carbono-polímero e propriedades ópticas oriundas do estado molecular e do efeito de emissão aprimorada por reticulação [4, 8, 10].

Figura 1.1: Representação esquemática da classificação dos pontos quânticos de carbono em: pontos quânticos de grafeno (*Graphene Quantum Dots - GQD*), pontos quânticos de carbono nanoestruturados (*Carbon Quantum Dots - CQD*) e pontos de polímero carbonizado (*Carbonized Polymer Dots - CPD*).

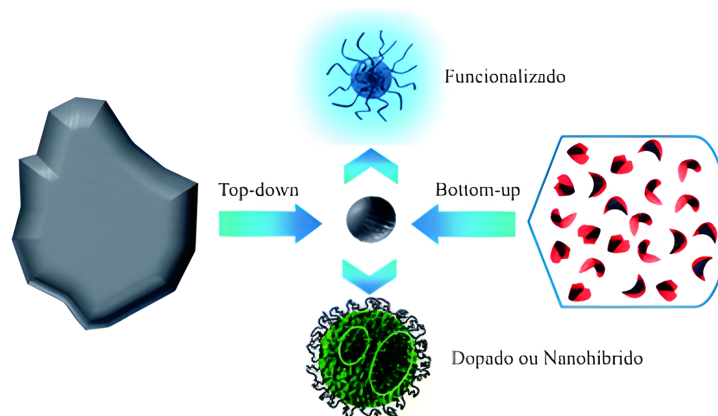


Fonte: Modificado de [8].

Há muitas formas de sintetizar pontos quânticos de carbono. Por isso, há uma divisão em métodos “*top-down*” e métodos “*bottom-up*”. O método de síntese “*top-down*” consiste em processos que utilizam fontes de carbono maiores como grafite, grafeno, fibras

de carbono, nanotubos de carbono, entre outros, para obter os PQC's (Figura 1.2). Em geral, é preciso que as nanopartículas obtidas sejam funcionalizadas para se tornarem PQC's de fato, pois comumente há necessidade de modular o tamanho e a química da superfície. Alguns métodos para fazer a redução até a escala dos pontos quânticos são a oxidação eletroquímica, ablação a laser e descarga de arco voltaico [4, 11].

Figura 1.2: Representação esquemática da classificação dos métodos de síntese: *top-down* e *bottom-up*.



Fonte: Modificado de [12].

O método de síntese “*bottom-up*”, por outro lado, engloba os processos em que o ponto de partida para obtenção dos PQC's são moléculas ou átomos (Figura 1.2). Usualmente, os pontos quânticos de carbono obtidos por esse método já apresentam a luminescência característica, não havendo necessidade de passar por processos adicionais mais complexos. Se tratam de métodos de síntese eficientes e capazes de produzir em larga escala, porém, há dificuldade em controlar o processo de formação [4]. São utilizados majoritariamente processos de carbonização e desidratação para a obtenção dos PQC's. As técnicas mais populares são a hidrotérmica e solvatotérmica, nas quais uma solução do precursor é selada, colocada em um reator, e utiliza-se alta temperatura e pressão para realizar a síntese. Na hidrotérmica, o solvente é a água e na solvatotérmica outros tipos de solventes são utilizados.

Além de resultar em nanopartículas com ótimas propriedades ópticas e exigir uma operação simples, a síntese hidrotérmica e solvatotérmica são técnicas de baixo-custo, não-tóxicas e sustentáveis [9, 10, 12]. Dentre os materiais usados como precursores no método “*bottom-up*”, podemos citar moléculas orgânicas, como corantes, polímeros, e também recursos naturais, como borra de café, frutas, vegetais, resíduos agropecuários e orgânicos [4, 9].

Processos de funcionalização e passivação pós-síntese, criação de nano-híbridos e a realização de dopagens, durante a síntese ou após, são utilizadas para aprimorar o rendimento quântico dos PQC's, mudar o comprimento de onda de emissão ou até mesmo para personalizar o PQC's para uma aplicação específica [4, 9].

Jiang e colaboradores foram pioneiros no uso de compostos aromáticos como precursores para formação de PQC's com emissão vermelha, verde e azul [13]. Foram utilizados para síntese solvatotérmica três isômeros de fenilenodiamina em uma solução de etanol.

Para purificação de cada material obtido, realizou-se cromatografia em coluna de sílica.

Desde então, observou-se que quanto mais conjugada são as estruturas, maior o comprimento de onda de fluorescência dos PQC's [14]. Os principais compostos aromáticos usados como precursores são as aminas aromáticas e seus derivados. Além desses, podemos citar compostos fenólicos e aromáticos policíclicos [14].

Além da natureza orgânica que lhe confere baixa toxicidade [11], os pontos quânticos de carbono, diferente do carbono em si, possuem alta solubilidade devido à presença abundante de grupos carboxila [15]. Outra característica marcante são as propriedades ópticas, que abordaremos em detalhes na seção seguinte.

1.1.1 Propriedades espectroscópicas

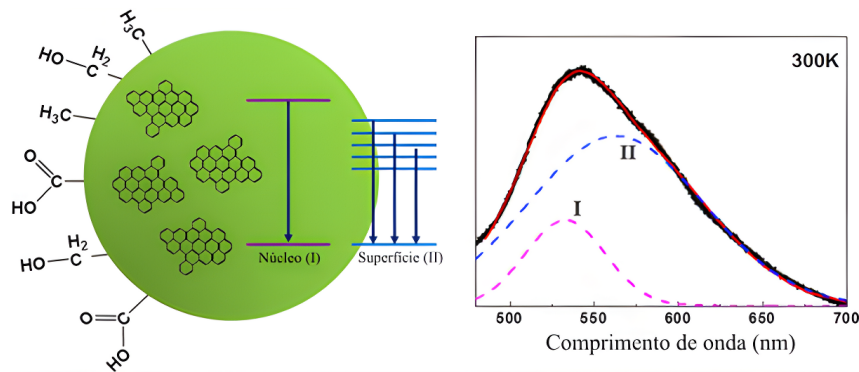
As propriedades ópticas dos pontos quânticos de carbono evidentemente variam devido à abundância de métodos de síntese e precursores, mas alguns padrões são observados. A absorvância dos PQC's normalmente apresentam forte absorção no ultravioleta, entre 200–400 nm, associada as transições $\pi - \pi^*$, referente as ligações C=C, e as transições $n - \pi^*$, relacionadas as ligações C=O, C=N ou outros grupos conectados. Na região visível do espectro da luz, entre 400–700 nm, tipicamente há bandas associadas aos grupos funcionais da superfície, com uma cauda que pode se estender até a região do infravermelho próximo. Os fatores que influenciam no aspecto da absorção que o PQC apresenta são os tipos de grupos funcionais presentes, a quantidade de oxigênio e nitrogênio no núcleo de carbono e o tamanho dos domínios de conjugação π [4, 8].

A propriedade luminescente dos PQC's também é abundante. Essas nanopartículas podem possuir emissão do azul até o infravermelho próximo, dependendo do material e método utilizado para sintetizar, como também de tratamentos pós-síntese. As bandas de emissão tipicamente são simétricas e largas, devido à variedade de grupos químicos e centros de luminescência [4]. Um fator singular da luminescência dos PQC's é a fluorescência dependente do comprimento de onda da fonte de luz que excita o material, o que não é observado em materiais orgânicos. Assim, é possível selecionar a emissão do material apenas com a escolha da fonte de luz, não sendo necessário mudar a estrutura química ou o tamanho [4, 8].

Na literatura, há consenso em quatro mecanismos para explicar a fluorescência dos PQC's: efeito do confinamento quântico, comprimento de conjugação efetivo, grupos funcionais e estado molecular [8, 9, 14]. Na figura 1.3 temos um exemplo de espectro de emissão e a influência que o núcleo e os estados de superfície têm nele.

O efeito de confinamento quântico geralmente ocorre quando um material é reduzido a escala nanométrica e passa a apresentar discretização dos níveis de energia da banda de valência e condução, os quais anteriormente eram quase contínuos. Esse efeito é observado especialmente quando o tamanho da nanopartícula é menor ou igual ao raio de Bohr do éxciton do material. Com isso, o tamanho da partícula influencia na posição do pico de fluorescência. Quanto menor o tamanho da nanopartícula, maior se torna a lacuna de energia e conseqüentemente a transição dos níveis de energia resultam em uma banda na região do ultravioleta e do visível. Alguns trabalhos mostraram essa influência do confinamento quântico, e particularmente observaram que o aumento do tamanho resulta

Figura 1.3: Representação da influência do núcleo e dos estados de superfície na emissão. Em (I) temos a contribuição do núcleo e em (II) da superfície.



Fonte: Modificado de [16].

em aumento do desvio do pico de emissão para o vermelho [14, 17]. Li e colaboradores mostraram que seus PQC's, obtidos pelo método eletroquímico, com 1,0 – 2,0 nm emitiam no ultravioleta, com 1,5 – 3,0 nm no visível e com 3,8 nm emitiam no infravermelho próximo [18].

Geralmente, os PQC's são maiores que 3 nm e exibem emissão no verde ou no azul, contradizendo o mecanismo anterior. Devido a isso, a explicação proposta é a que o comprimento de conjugação efetivo é menor que o tamanho real. A definição para o comprimento de conjugação efetivo é de que se trata do tamanho dos domínios sp^2 , associados às ligações π . Quanto maior o comprimento, maior o desvio para o vermelho na luminescência [14, 19].

Apesar desses dois mecanismos citados explicarem a dependência entre o tamanho e a fluorescência, muitos PQC's apresentam fluorescência no visível independente do seu tamanho. Dessa forma, é preciso de outro mecanismo dominando a emissão.

O terceiro mecanismo para explicar a fluorescência dos PQC's é a influência da presença de grupos funcionais. Comumente é utilizado a linguagem de semicondutores (estados de superfície) ou dos compostos orgânicos (grupos funcionais). Inclusive muitas vezes as duas nomenclaturas são misturadas, já que são formas diferentes de explicar o mesmo fenômeno. Os grupos funcionais da superfície é a região do PQC distinta da região do núcleo de carbono, pode ser vista como uma casca esférica [17]. Essa região contém diversos grupos químicos com diferentes hibridizações do carbono, sp^2 e sp^3 , ou outros grupos funcionais. A fluorescência desse mecanismo ocorre por meio da relaxação da radiação em um estado excitado para o estado fundamental, de forma que a diversidade da superfície pode gerar vários estados excitados possíveis [14, 17].

Os fótons são absorvidos quando sua energia coincide com a energia de transição para o estado excitado. Assim, como consequência da variedade de níveis de energia, pois cada grupo funcional resulta em diferentes níveis de energia, a mudança nos comprimentos de onda de excitação resultam em diferentes comprimentos de onda de emissão.

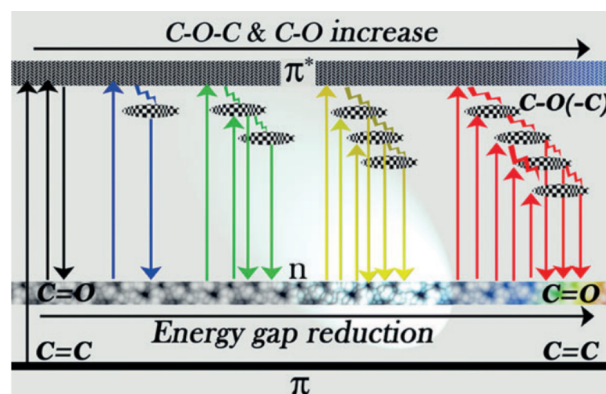
A fluorescência dos PQC's dominados por esse mecanismo dos grupos funcionais podem ser separados em grupos funcionais contendo nitrogênio, contendo oxigênio e contendo outros átomos. Na linguagem dos semicondutores, estas nanopartículas são de-

nominadas como PQC's dopados com nitrogênio, dopados com oxigênio e dopados com outros heteroátomos [14].

O nitrogênio (N) e o oxigênio (O) são os elementos mais comuns presentes no precursor, sem considerar o carbono e hidrogênio. O raio desses átomos são próximos ao raio do carbono, tornando a incorporação no núcleo do PQC provável [14, 17]. No caso de PQC's dopados com nitrogênio, ou seja, com grupos funcionais contendo nitrogênio, os efeitos na fluorescência consistem no desvio para o vermelho no comprimento de onda de emissão e no aumento do rendimento quântico. O tipo e a quantidade de grupos funcionais contendo nitrogênio resultam nesses efeitos [13, 20]. Os tipos de nitrogênio que aparecem no PQC's são os tipos amina, pirrol, piridina e grafite. O nitrogênio amina é encontrado na superfície do PQC. O tipo pirrol e piridina na borda e no centro da estrutura gráfitica. E o nitrogênio gráfitico é encontrado no esqueleto gráfitico, com o nitrogênio incorporado nos grupos cíclicos do núcleo [17].

A dopagem feita com oxigênio, a partir da oxidação da superfície ou da presença grupos funcionais contendo oxigênio, comumente resulta na geração de novos níveis de energia entre os orbitais n e π^* [14], como ilustrado na figura 1.4. Na tabela 1.1 temos a relação de alguns grupos funcionais contendo oxigênio e o comprimento de onda de emissão (λ_{ems}) [21].

Figura 1.4: Representação esquemática da influência de grupos de superfície contendo oxigênio na luminescência do ponto quântico de carbono.



Fonte: Hu, 2015 [22].

Tabela 1.1: Comprimento de onda de emissão (λ_{ems}) para diferentes grupos funcionais contendo oxigênio.

Grupo funcional	λ_{ems}
C(=O)O	553 nm
C(=O)OH	405 nm
C-O-C	420 nm
	433 nm
	460 nm

A dopagem pode ser realizada com outros átomos, como boro, enxofre [23], flúor

[24], cloro [24], fósforo [25], entre outros. Compostos metálicos também já foram usados [17].

Em relação à dopagem com enxofre (S), ele aparece na forma de tiol, tioéter ou no grupo do ácido sulfônico [17]. A presença do enxofre normalmente não apresenta mudança significativa no comprimento de onda de fluorescência, mas ocorre um efeito sinérgico entre PQC's dopados com nitrogênio e enxofre, aumentando a probabilidade de transições do estado fundamental e estado excitado, aumentando conseqüentemente o rendimento quântico [17].

A presença de enxofre também pode suprimir o efeito do oxigênio nos grupos funcionais da superfície, e com isso aprimorar o efeito do nitrogênio [17]. Além disso, novos grupos funcionais contendo S e N podem aparecer, causando o desvio para o vermelho no comprimento de onda de emissão fluorescente [17]. A co-dopagem, quando há mais de um heteroátomo, provoca um efeito sinérgico que auxilia a formação de lacunas de energia, causando o aumento no rendimento quântico [17].

No caso de dopagem com cloro (Cl), foi observado aumento na resistência a transferência de carga, melhora nas propriedades antioxidantes e melhora na biocompatibilidade quando comparado com o PQC não dopado [24]. Além disso, os estados relacionados ao Cl podem ocasionar a independência da fluorescência em relação ao comprimento de onda de excitação [26].

Há indícios de que a fluorescência pode ser gerada por fluoróforos moleculares ligados a superfície ou ao interior do esqueleto de carbono dos PQC's. Nesse caso, a fluorescência é dita ocorrer por estado molecular [14, 17]. A maioria dos estudos foi realizada com PQC's sintetizados com moléculas não conjugadas como precursores, mas há alguns estudos com moléculas conjugadas [27]. Em geral, o rendimento quântico das PQC's com essas moléculas fluorescentes é maior que as PQC's que apresentam efeito de confinamento quântico e comprimento de conjugação efetivo, e menor que as PQC's com mecanismo principal sendo os grupos funcionais [17]. O mecanismo de fluorescência molecular tende a dominar em PQC's feitos com carbonização em baixa temperatura (140 °C) [28].

A cor da emissão da fluorescência dos PQC's pode ser aprimorada ou modificada por meio de mudança na razão molar dos precursores, dos solventes, da temperatura da reação, do tempo de síntese, do método de reação utilizado, pelo uso de reação de solventes, da pressão atmosférica, entre outros parâmetros [17].

A emissão fosforescente não é foco de investigação da maioria dos trabalhos envolvidos com PQC's, mas essas nanopartículas podem apresentar características fosforescentes igualmente interessantes. A origem dessa luminescência persistente, na qual o material emite radiação após a interrupção da radiação incidente, vêm sendo atribuída a fosforescência e a fluorescência atrasada, as quais são propriedades relacionadas ao estado tripleto excitado dessas nanopartículas de carbono [29]. A presença de determinados grupos funcionais, como carbonila (C=O) e C=N, ou a dopagem de heteroátomos N, P e os halogênios favorecem o processo de cruzamento entre sistema, gerando estados tripletos excitados que posteriormente decaem emitindo radiação [29].

Em relação à fosforescência em PQC's, como a radiação é gerada pelo decaimento do elétron do estado tripleto excitado para o estado fundamental, há o desvio para o

vermelho para esse comprimento de onda de emissão [29]. Geralmente, para que os PQC's apresentem fosforescência a temperatura ambiente (RTP-*Room Temperature Phosphorescence*) é necessária a utilização de uma matriz para estabilizar o estado tripleto e para aumentar a probabilidade da ocorrência de transições entre sistemas [29, 30, 31]. Porém, alguns PQC's conseguem apresentar RTP sem a presença de uma matriz para imobilização, ou seja, podem favorecer o cruzamento entre sistemas e desfavorecer relaxação não radiativa a partir do estado tripleto excitado por si [29, 32, 33, 34].

Para melhor entendimento dos mecanismos relacionados as propriedades ópticas dos PQC's é necessário fazer a caracterização deles, principalmente para distinguir o PQC's do seu precursor. São utilizados métodos espectroscópicos como espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). Como também são utilizados métodos de microscopia, como microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e de alta resolução (HRTM), e outros métodos complementares como potencial zeta, análise de rendimento quântico e difração de raios X (XRD) [9].

1.1.2 Aplicação

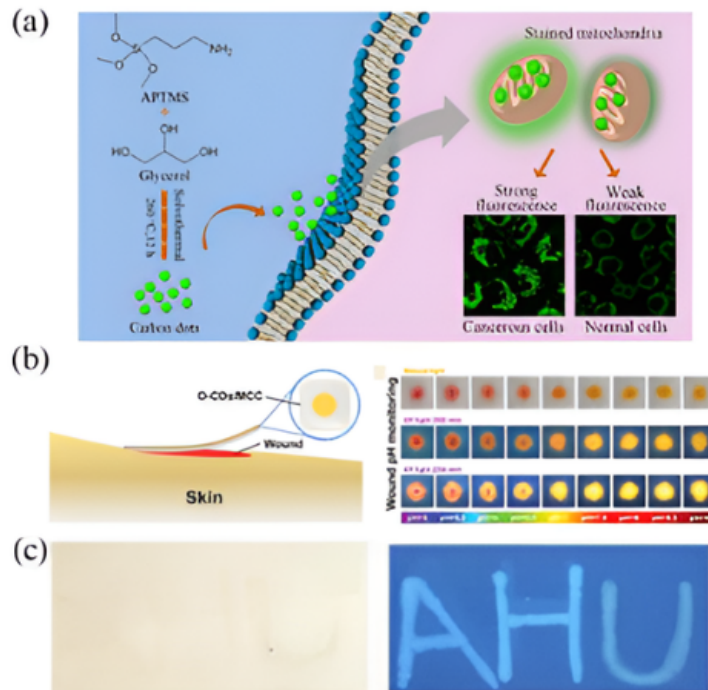
Os pontos quânticos de carbono são nanopartículas que desde o seu descobrimento são estudadas extensivamente para aplicações em diversas áreas, desde aplicações ópticas até aplicações biomédicas [11, 35, 36, 37, 38]. O que torna essas nanopartículas tão interessantes são a sua solubilidade em água, estabilidade óptica, forte luminescência, resistência a fotodegradação, baixa toxicidade, ótima biocompatibilidade, além disso, a facilidade em aprimorar e ajustar suas propriedades fluorescentes e também a capacidade de ser produzido em larga escala [8, 9, 12].

Uma das aplicações ópticas dos PQC's é o uso como sensor. Com suas propriedades fluorescentes intrínsecas, a rápida resposta, o tamanho pequeno e uma área de superfície específica grande, os PQC's podem ser reativos e sensíveis ao ambiente ao seu redor. É possível realizar a detecção de mudança de temperatura [41], solvente [42], pH [40, 43], entre outros [8, 15], com a medição da mudança nas propriedades ópticas do PQC's, como melhora ou extinção da emissão fluorescente. Também há utilização para detectar íons como Hg^{2+} [44], Fe^{3+} [45], Au(III) [46], ClO^- [26], entre outros [8, 15, 47], e biomoléculas [46]. As propriedades dos PQC's também são usados para imageamento de células [24, 26, 35, 36, 39]. Na figura 1.5 temos algumas aplicações feitas usando os PQC's.

A forte luminescência, facilmente ajustável, o baixo custo, a baixa toxicidade dos PQC's gera naturalmente o interesse na fabricação de dispositivos de iluminação, para substituir o uso de compostos de terra-rara ou pontos quânticos semicondutores, que são tóxicos e custosos [8, 48].

Os PQC's que apresentam fluorescência forte, ou também fosforescência em temperatura ambiente, podem ser misturados com tintas comerciais quando preservam suas propriedades luminescentes no estado sólido, e usadas em papéis, tecidos e outros materiais, para serem utilizados em etiquetas e como agente antifraude para identificar objetos [25, 49, 31]. Os PQC's dopados com nitrogênio também podem ser usados para análise forense [50] e detectar componentes explosivos como o ácido pícrico [26].

Figura 1.5: Exemplos de aplicações ópticas. (a) Esquematisação da síntese dos APTMS CDs, ilustração da aplicação no rastreamento mitocondrial de células cancerosas e normais, com as imagens fluorescentes correspondentes. (b) Esquematisação da aplicação prática do O-CDs/MCC na ferida e ao lado fotografias das feridas sobre luz solar e luz UV (365 e 254 nm) para vários valores de pH. (c) Fotografias de PQC dopado com N e P sendo usado como tinta em papel, irradiado por luz solar e luz UV (365 nm), respectivamente.



Fonte: Modificado de [39, 40, 25].

Na literatura, é perceptível a carência de pontos quânticos de carbono com rendimento quântico alto. A maioria dos PQCs são produzidos em misturas complexas e possuem emissão fluorescente dependente do comprimento de onda de excitação, tornando necessário o uso de métodos de separação e purificação, como cromatografia em coluna, que ocasiona na diminuição do rendimento quântico [20].

Dessa forma, a aplicação em larga escala de PQCs de alta qualidade é dificultada. Os métodos de síntese mais promissoras são a hidrotérmica e a solvatotérmica, e a dopagem com múltiplos heteroátomos é almejada, por mostrarem forte luminescência e propriedades ajustáveis [19, 25]. Além disso, os PQCs com alto rendimento quântico tendem a apresentar luminescência independente do comprimento de onda de excitação [19, 20, 42, 49]. Portanto, a obtenção de PQCs com essas características é encorajada.

1.2 Objetivo geral do trabalho

Há uma busca incessável por nanomateriais livres de metais pesados, compatíveis com seres vivos, e que apresentem excelentes propriedades ópticas. Os pontos quânticos de

carbono são cada vez mais investigados por apresentarem tais características desejáveis. Em vista disso, no presente trabalho, tivemos como objetivo realizar a síntese de PQC's com alta fluorescência por meio da utilização do composto orgânico dansilamida como precursor. Esse material é um fluoróforo da família sulfonamidas que apresenta sensibilidade a polaridade do solvente, pouca solubilidade em água, coloração branca e forte emissão fluorescente em meios hidrofóbicos. É comumente usado como marcador fluorescente na química e bioquímica devido à capacidade de formar ligações estáveis com biomoléculas [51, 52]. Dessa forma, com a obtenção de tal PQC, visamos investigar aplicações que utilizem parâmetros ópticos como método avaliativo.

No capítulo 1 desenvolvemos o conceito de pontos quânticos de carbono, abrangendo como ocorreu sua descoberta, as propriedades características de absorção e emissão que esse material apresenta, e aplicações realizadas por meio deles.

No capítulo 2 entenderemos como ocorre a absorção e a emissão dos compostos orgânicos. Para isso, iniciamos o capítulo discorrendo brevemente sobre conceitos fundamentais para o entendimento desses fenômenos.

Visando o entendimento dos equipamentos utilizados, o detalhamento das técnicas aplicadas e dos materiais empregados, desenvolvemos o capítulo 3.

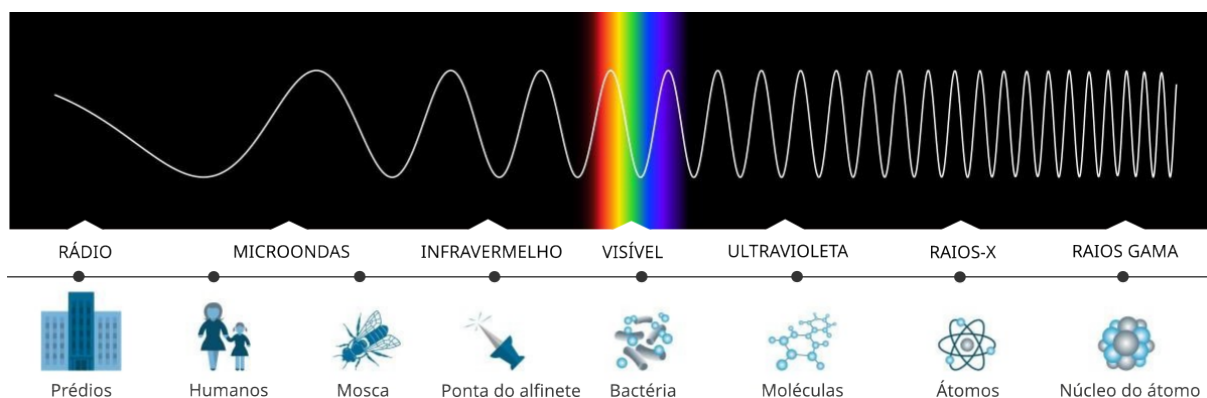
Em seguida apresentamos nossos resultados, no capítulo 4, onde mostramos toda a caracterização do material e o efeito na mudança do ambiente em torno do ponto quântico de carbono sintetizado, o CD-DNSA. Por fim, apresentamos nossas conclusões acerca desse trabalho no capítulo 5.

Capítulo 2

Espectroscopia de compostos orgânicos

A luz é uma radiação eletromagnética, como podemos ver na figura 2.1. A luz visível faz parte apenas de uma faixa do espectro eletromagnético, com comprimentos de onda entre 400 e 700 nm. Mas, temos também outras faixas de luz, as quais são conhecidas e estudadas, como o raio X, ultravioleta e infravermelho.

Figura 2.1: Representação esquemática do espectro eletromagnético.



Fonte: Modificado de [53].

O fóton é uma partícula elementar que possui energia discretizada. Ele possui a característica da dualidade onda-partícula, ou seja, apresenta propriedades de partículas e propriedades de onda. Na descrição como partícula, pode ser descrito teoricamente pela mecânica quântica [54]. A energia do fóton é dada por:

$$E = h\nu \quad (2.1)$$

onde h é a constante de Planck e ν frequência da luz. Considerando a discretização dos orbitais atômicos, as transições eletrônicas entre os níveis de energia só podem ocorrer com a absorção e emissão de múltiplos inteiros de um *quantum* de energia ressonante entre os níveis envolvidos. A velocidade da luz no vácuo (c) e o comprimento de onda (λ) se relacionam através da seguinte expressão:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2.2)$$

Com isso, podemos reescrever a energia como:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.3)$$

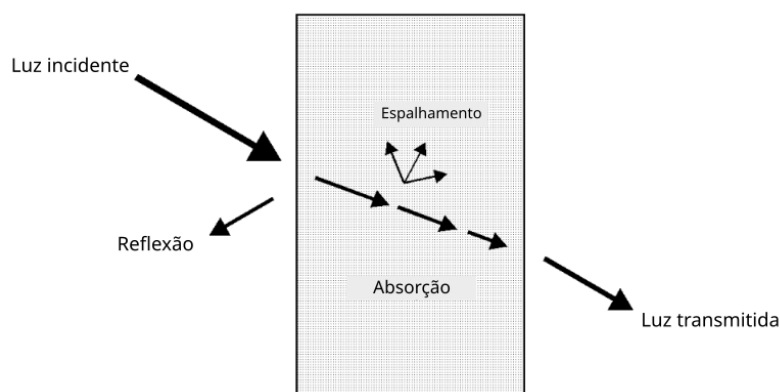
vemos que a energia do fóton é diretamente proporcional ao recíproco do comprimento de onda. Na espectroscopia vibracional, define-se [54]:

$$k = \frac{1}{\lambda} \quad (2.4)$$

sendo k o número de onda.

A interação da radiação com a matéria resulta em fenômenos como a reflexão, refração, absorção e espalhamento [55], como podemos ver na figura 2.2. É essencial para o estudo de compostos, pois a luz resultante da interação com a matéria é afetada por características intrínsecas do material.

Figura 2.2: Representação esquemática dos fenômenos resultantes da interação luz-matéria.



Fonte: Modificado de [55].

Devido a todos esses fenômenos, a luz transmitida não terá a mesma intensidade da luz incidente. A transmitância é a razão entre a intensidade transmitida e a incidente. Por meio dessa quantidade, conseguimos obter informações intrínsecas provenientes da absorção e emissão do material. O comprimento de onda é um parâmetro fundamental na interação da radiação com a matéria. Por meio dele, podemos determinar o índice de refração, o coeficiente de absorção e o coeficiente de espalhamento [55].

Nesse capítulo, apresentaremos inicialmente o embasamento teórico para entender a espectroscopia de compostos orgânicos. Dentre os fenômenos usados para fazer medidas espectroscópicas abordaremos a absorção, emissão, tempo de vida e rendimento quântico. Além disso, discutiremos o efeito solvente e efeito térmico em um material.

2.1 Orbitais atômicos

A representação ondulatória da matéria possibilita a compreensão do comportamento do elétron de um átomo. Com o desenvolvimento da mecânica quântica, conseguimos

estimar a probabilidade de encontrar o elétron no espaço. Assim, começaremos pela descrição da função de onda do átomo de hidrogênio, o qual é o sistema mais simples, onde temos um próton e um elétron.

Considerando que o elétron está sujeito ao potencial central do próton, o potencial de energia é [56]:

$$V(r) \simeq -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} = -\frac{e^2}{r} \quad (2.5)$$

E o Hamiltoniano desse sistema é:

$$\hat{H} = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(r) = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} \quad (2.6)$$

onde μ é a massa reduzida e a energia cinética do próton é desprezada. Usando a equação de Schrödinger,

$$\hat{H}\Psi(r, \theta, \phi) = E\Psi(r, \theta, \phi), \quad (2.7)$$

em coordenadas esféricas obtemos:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] - \frac{e^2}{r} \right\} \Psi(r, \theta, \phi) = E\Psi(r, \theta, \phi) \quad (2.8)$$

Também podemos escrever utilizando o operador \vec{L}^2 :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) - \frac{\vec{L}^2}{r^2 \hbar^2} \right] - \frac{e^2}{r} \right\} \Psi(r, \theta, \phi) = E\Psi(r, \theta, \phi) \quad (2.9)$$

Como $[\vec{L}^2, H] = [L_z, H] = 0$, podemos usar separação de variáveis, de forma que a solução é um produto de uma função em r e o harmônico esférico $Y_l^m(\theta, \phi)$,

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (2.10)$$

com

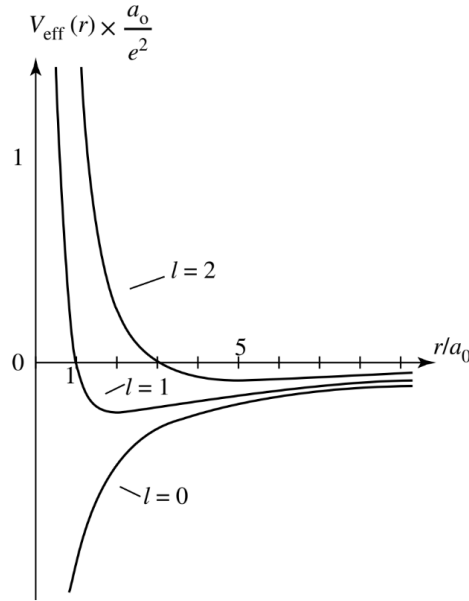
$$\vec{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.11)$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} R_{nl}(r) = 0. \quad (2.12)$$

Quando resolvemos a parte radial, considerando que temos interesse nos estados ligados ($E = -|E|$), chegamos em uma expressão em que vemos que o potencial efetivo V_{eff} é:

$$V_{eff} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} \quad (2.13)$$

Na figura 2.3 temos o potencial efetivo para alguns valores de l . Vemos que para $l = 0$, V_{eff} é igual ao potencial de Coulomb. Para $l \geq 1$, vemos que V_{eff} é repulsivo para distâncias pequenas e após certa distância se torna atrativo. O espectro do hidrogênio possui uma parte discreta, quando $E < 0$, pois o movimento está confinado entre dois pontos da abscissa. Dessa forma, só há soluções para certos valores da energia. E também possui uma parte contínua, quando $E > 0$, pois o movimento só está limitado no lado

Figura 2.3: Forma do potencial efetivo para os valores de $l = 0, 1, 2$.

Fonte: Cohen-Tannoudji, 1986 [56].

esquerdo. Assim, há soluções para qualquer valor de energia positivo, mas as autofunções correspondentes não são normalizáveis.

O resultado da função de onda nos dá as condições:

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2}, n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l < n$$

$$-l \leq m \leq l$$

onde E_I é a energia de ionização. Temos que n é o número quântico principal, correspondente à energia E_n , l é o quadrado do momento angular $l(l+1)\hbar^2$ e m é a componente z do momento angular $m\hbar$. Assim, para $n = 1$, temos $l = 0$ e $m = 0$,

$$\Psi_{100}(r, \theta, \phi) = R_{10}(r)Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (2.14)$$

Essa solução é referente ao orbital atômico $1s$, que possui menor energia, $E_1 = -13,6eV$, e simetria esférica, pois não há dependência angular na função de onda Ψ_{100} .

O próximo orbital é o com $n = 2$, com $l = 0, 1$ e $m = -1, 0, 1$. Note que a energia é $E_2 = -3,4eV$ e temos degenerescência de grau 4, ou seja, 4 estados possíveis com mesma energia. Logo,

$$\Psi_{200}(r, \theta, \phi) = R_{20}(r)Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left[1 - \frac{r}{2a_0} \right] e^{-\frac{r}{2a_0}} \quad (2.15)$$

corresponde ao orbital $2s$, que também possui simetria esférica. Note que há uma região na qual a função de onda é nula, sendo denominada nó. Na região do nó, a densidade de elétron é zero. Em geral, orbitais com energias mais altas possuem mais nós [57].

$$\Psi_{211}(r, \theta, \phi) = R_{21}(r)Y_1^1(\theta, \phi) = \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta e^{i\phi} \quad (2.16)$$

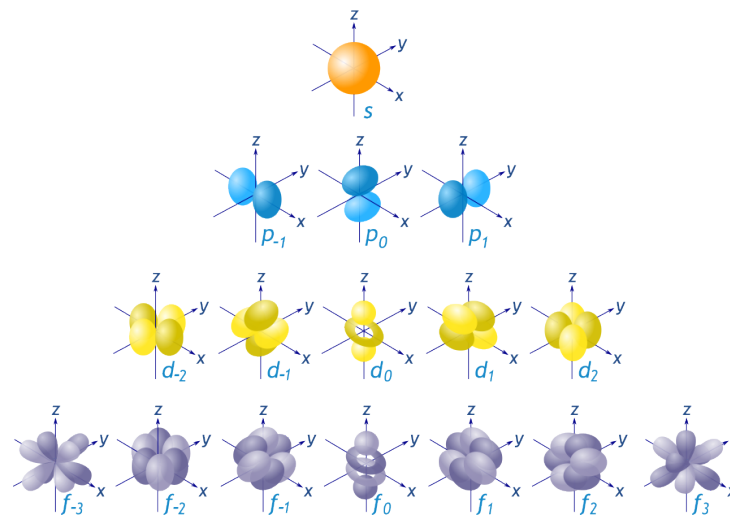
$$\Psi_{210}(r, \theta, \phi) = R_{21}(r)Y_0^1(\theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos \theta \quad (2.17)$$

$$\Psi_{21-1}(r, \theta, \phi) = R_{21}(r)Y_{-1}^1(\theta, \phi) = \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta e^{-i\phi} \quad (2.18)$$

Nas três equações acima temos os orbitais atômicos $2p$. Esses orbitais possuem a simetria similar a de um haltere, com regiões de alta densidade de elétron em lados opostos ao núcleo e um nó planar entre essas regiões. Os três orbitais p são mutuamente perpendiculares.

Com isso, temos a descrição física dos orbitais atômicos. Além dos orbitais s e p , temos também o d , para $n = 3$ e f , para $n = 4$, que também são degenerados, grau 5 e 7 respectivamente, e assim por diante. Na figura 2.4 temos a representação de alguns orbitais atômicos. Porém, para compostos orgânicos, basta nos restringirmos aos orbitais atômicos s e p , pois esses materiais são comumente compostos por átomo como H, C, N e O, dentre outros elementos do segundo período da tabela periódica [57]. Na figura 2.5 temos os níveis de energia para alguns desses elementos.

Figura 2.4: Representação angular dos orbitais atômicos s , p , d e f .

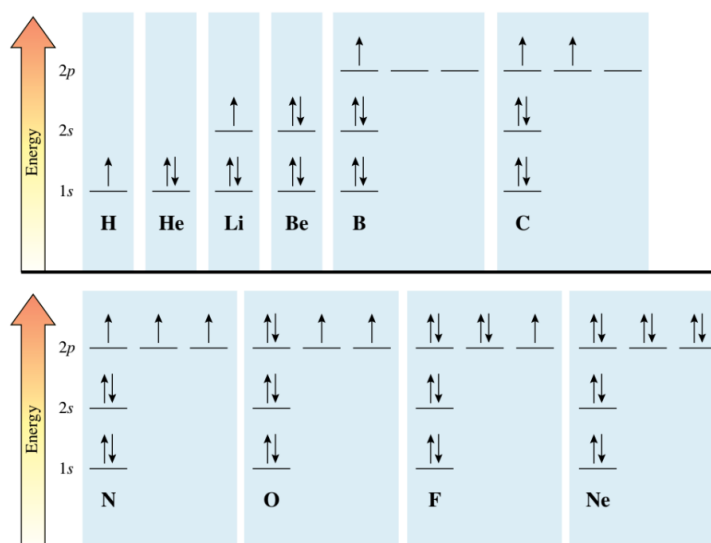


Fonte: [58].

A distribuição dos elétrons de um átomo nos orbitais ocorre de forma que a energia total do sistema é minimizada. Temos três regras para obter a configuração eletrônica [57]:

1. Cada elétron deve ser colocado no orbital com menor energia disponível;
2. Princípio de exclusão de Pauli: Cada orbital deve conter no máximo dois elétrons e eles devem ter spins opostos;

Figura 2.5: Níveis de energias dos orbitais atômicos simplificado.



Fonte: Hornback, 2005 [57].

3. Regra de Hund: Quando há orbitais degenerados, primeiramente os elétrons devem ocupar cada um e os spins devem ser iguais. Depois de preencher todos os orbitais degenerados com um elétron, deve-se adicionar o resto dos elétrons com spins opostos.

Na figura 2.5, as regras para disposição da configuração eletrônica foram obedecidas, caracterizando então o estado fundamental do átomo, o estado de menor energia. Outras configurações dos elétrons são chamadas de estado excitado, sendo de maior energia [57].

2.2 Teoria dos orbitais moleculares

A teoria dos orbitais moleculares é uma forma de representar ligações químicas por meio da descrição da distribuição dos elétrons sobre toda a molécula [57, 59]. A teoria se fundamenta na superposição linear das funções de onda dos orbitais e na tendência que os átomos possuem de preencher seus octetos por meio do compartilhamento de elétrons [60]. Temos que a proximidade entre átomos é suficiente para causar a interação entre seus orbitais atômicos, resultando em orbitais que englobam mais de um átomo [57].

Inicialmente, analisaremos o caso da molécula mais simples, H_2 , resultando em um problema de sistema de dois níveis. Podemos desenvolver expressões para a energia e a função de onda para os orbitais moleculares por meio de métodos variacionais, mas faremos uma análise mais qualitativa. Nesse caso dos dois átomos de H, a sobreposição dos orbitais atômicos 1s de cada resulta em duas funções de onda que são combinações lineares dos estados de cada átomo, $|\varphi_1\rangle$ e $|\varphi_2\rangle$ [59]:

$$|\Psi\rangle_{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle] \quad (2.19)$$

$$|\Psi\rangle_{\sigma^*} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} [|\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle] \quad (2.20)$$

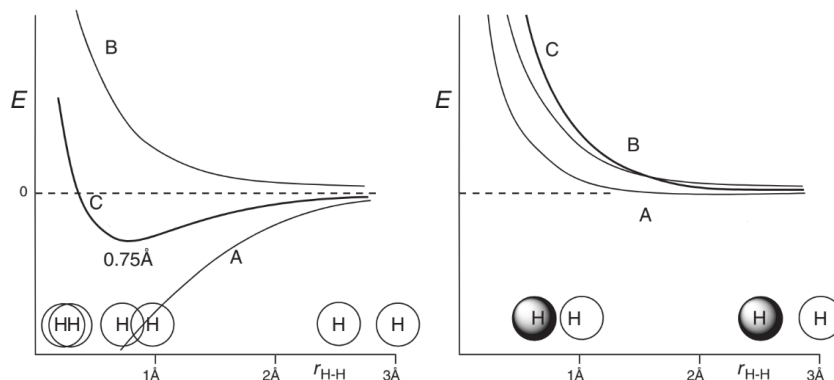
onde S é a integral de superposição. A energia de um elétron pode ser dada pelas seguintes equações.

$$E_{\sigma} = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad (2.21)$$

$$E_{\sigma^*} = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (2.22)$$

A integral de Coulomb, α , representa a energia de um elétron em um orbital atômico. E a integral de ressonância, β , é a contribuição da energia de um elétron na presença dos dois núcleos atômicos. Como β tem valor negativo, concluímos que $E_{\sigma} > E > E_{\sigma^*}$, onde E é a energia para um átomo isolado [59].

Figura 2.6: Efeito da atração eletrônica (A), da repulsão nuclear (B) e da energia total (C) em função da distância internuclear de dois átomos de hidrogênio para o orbital molecular σ (esquerda) e σ^* (direita).



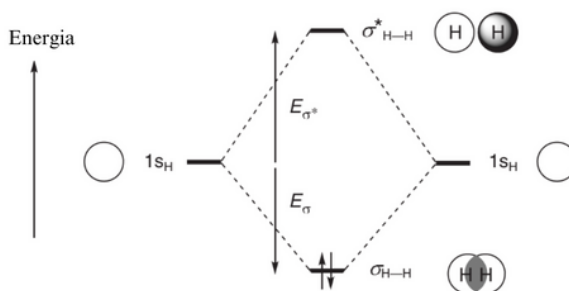
Fonte: Modificado de [59].

Na figura 2.6 temos a representação da energia em função da distância internuclear para os dois casos resultantes da superposição “constitutiva”, σ , e “destrutiva”, σ^* . Quanto mais próximos os átomos de hidrogênio estão, menor é a energia, pois os elétrons são atraídos pelo núcleo do seu átomo mas também pelo núcleo do outro átomo. Mas, se os átomos se aproximarem demais, a força de repulsão entre os núcleos se sobressai. A distância de menor energia equivale à estabilidade máxima da ligação covalente. Essa distância é comumente referida como distância de ligação. Para H–H, essa distância é de 0,75 Å [59].

Na figura 2.7 temos a representação do resultado da superposição dos orbitais. O orbital molecular formado pela superposição colinear de orbitais, ou seja, em que a aproximação se dá pelo eixo internuclear, é chamada de ligação orbital molecular σ . Em

moléculas H_2 , a ligação covalente pode resultar na ligação σ ou σ^* , oriunda dos orbitais atômicos s . Os orbitais moleculares ligantes (σ) são os que possuem menor energia em relação aos orbitais atômicos, sendo então o estado fundamental da molécula, e os orbitais moleculares antiligantes (σ^*) são os que possuem maior energia, configurando o estado excitado [57].

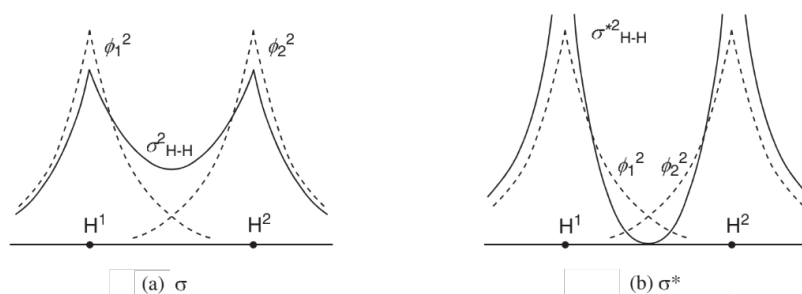
Figura 2.7: Orbitais moleculares do H^2



Fonte: Modificado de [59].

Na figura 2.8 temos a representação gráfica da função de onda ao quadrado para o orbital molecular (linha sólida), nos dois casos, ligante (σ) e antiligante (σ^*). Para comparação também foi colocado a função de onda ao quadrado para cada átomo de hidrogênio (linhas tracejadas).

Figura 2.8: Distribuição do orbital molecular (linha sólida) e dos átomos independentemente (linha tracejada).

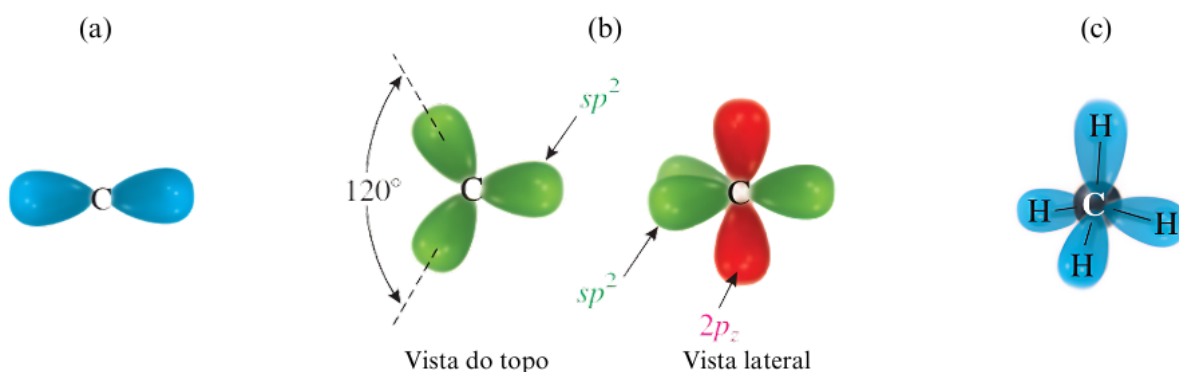


Fonte: Modificado de [59].

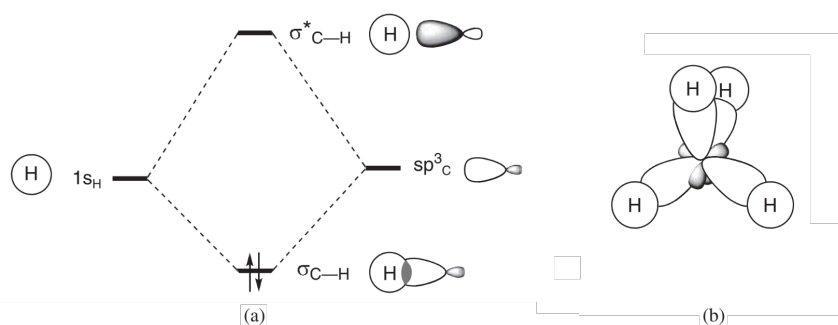
Os elétrons são colocados nos orbitais moleculares seguindo as mesmas regras dos orbitais atômicos. No caso do H_2 , temos dois elétrons, e eles preenchem o orbital molecular ligante, já que é o de menor energia e comporta dois elétrons com spins opostos [57].

Para estudar moléculas orgânicas mais complexas, temos a representação de orbitais hibridizados para facilitar a compreensão das ligações. Os orbitais híbridos ocorrem quando temos a superposição de orbitais com mesmo número quântico n , mas l e m diferente [60]. A figura 2.9 mostra os tipos de orbitais híbridos.

A hibridização sp^3 contempla moléculas com ligações simples, onde há interação entre o orbital $2s$ e os três orbitais $2p$ resultando em 4 orbitais com geometria tetraédrica (Figura 2.10b). Essa geometria causa a superposição máxima entre os orbitais atômicos para formar o orbital molecular σ [57].

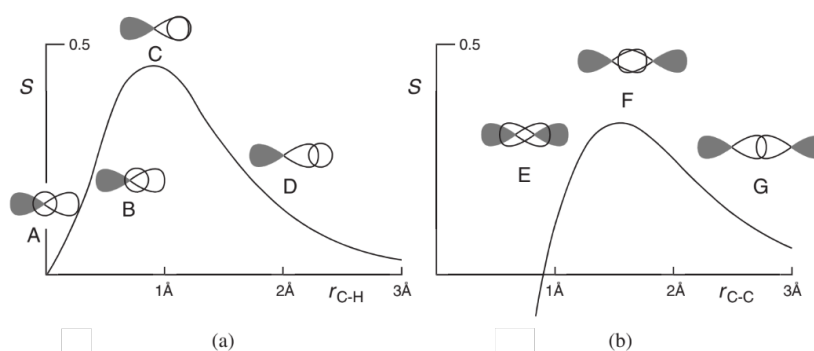
Figura 2.9: Representação dos orbitais híbridos: (a) sp , (b) sp^2 e (c) sp^3 .


Fonte: Modificado de [57].

 Figura 2.10: (a) Orbitais da ligação C–H (b) Orbitais atômicos sp^3 do carbono sobrepostos com os orbitais s do hidrogênio para o metano.


Fonte: Modificado de [59].

Na figura 2.11, temos a representação visual e gráfica da superposição do orbital s e p na ligação C–H e dos orbitais p na ligação C–C.

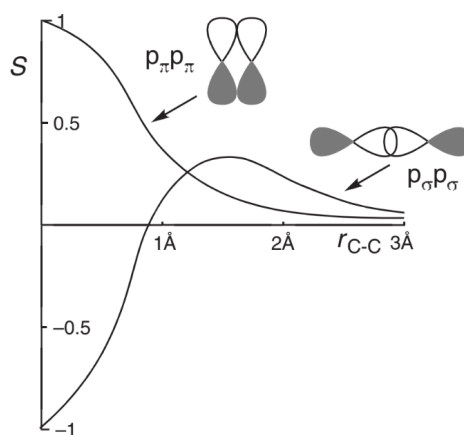
 Figura 2.11: Integral de interação (S) para a sobreposição dos orbitais (a) s e p , e (b) entre dois orbitais p .


Fonte: Modificado de [59].

Em suma, podemos formar orbitais moleculares σ e σ^* por meio da sobreposição de dois orbitais atômicos s , orbitais $1s$ e $2p$, $1s$ e sp^3 , e dois sp^3 .

No caso de moléculas com ligações duplas, temos que uma ligação é do tipo σ e a outra do tipo π . A hibridização sp^2 é formada a partir de um orbital atômico $2s$ e dois $2p$, resultando em três orbitais atômicos de hibridização sp^2 [57]. O formato dos orbitais sp^2 é similar ao do sp^3 mas a geometria é planar. O orbital $2p$ restante é perpendicular ao sp^2 , cada um em uma direção dos eixos x , y e z , que pode se sobrepor, lateralmente, com outros orbitais $2p$ formando orbitais moleculares do tipo π . Por exemplo, na ligação dupla $C=C$, cada carbono possui orbitais atômicos sp^2 e um $2p$ na direção restante. Temos que os orbitais atômicos sp^2 dos carbonos formam uma ligação σ e os orbitais $2p$ formam uma ligação π . Na figura 2.12 temos a representação do resultado da interação entre orbitais $2p$ paralelos. Como os orbitais não são simétricos em relação ao eixo internuclear, a sobreposição que forma o orbital molecular π é menor, em relação ao orbital molecular σ . Então, a diferença de energia é menor para orbitais π do que para orbitais σ [57]. Na figura 2.12 conseguimos ver isso graficamente.

Figura 2.12: Integral de interação para a formação de orbitais moleculares π e σ a partir de orbitais p .



Fonte: Modificado de [59].

As ligações triplas são compostas por uma ligação σ e duas ligações π . Dessa forma, é necessário que haja dois orbitais atômicos híbridos sp formados pela sobreposição de um orbital atômico $2s$ e um $2p$. Essa hibridização sp tem geometria linear e a forma é similar aos anteriores. Agora, temos dois orbitais $2p$ restantes. Usando como exemplo a molécula etino, $HC \equiv CH$, cada carbono possui dois orbitais atômicos sp e dois $2p$. Assim, para cada carbono um orbital sp interage com o hidrogênio formando um orbital molecular σ , e os outros orbitais sp interagem entre si, formando outro orbital molecular σ . Resta então a interação entre cada orbital atômico $2p$ dos carbonos, resultando em dois orbitais moleculares π . Esses orbitais π são degenerados por possuírem a mesma energia [57].

Os orbitais moleculares do tipo n ocorrem quando um par de elétrons são compartilhados com heteroátomos (O, S, N, entre outros).

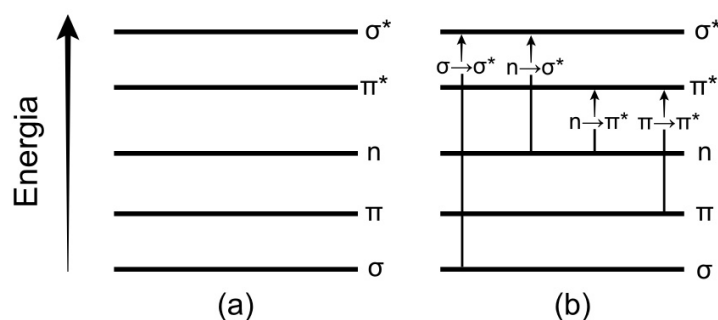
Em todos os casos apresentados até agora, as aproximações realizadas consideravam que orbital molecular está localizado apenas em dois átomos. Porém, há casos em que a sucessão de orbitais moleculares π permite que o elétron seja deslocalizado sobre toda a cadeia. O elétron é dito localizado quando sua distribuição é descrita por um orbital atômico. Quando sua distribuição é equivalente ao orbital molecular, o elétron é chamado

de deslocalizado. Quando temos a reorganização dos elétrons devido uma série de orbitais p conjugados, vemos o efeito de ressonância. Por exemplo, isso ocorre quando temos alternância de ligações simples e duplas em cadeias de carbono, como no butadieno e também cadeias aromáticas como o benzeno e a naftalina [57, 59, 51]. Quanto maior esses sistemas, menor é a energia da transição $\pi - \pi^*$. Dessa forma, o comprimento de onda da banda de absorção correspondente a essa transição é maior [51].

2.3 Energia dos orbitais moleculares

Na teoria dos orbitais moleculares, vimos que devido à forma dos orbitais atômicos, as energias dos orbitais moleculares são alteradas. Em geral, temos que os orbitais moleculares estão dispostos em ordem crescente de energia como apresentado na figura 2.13.

Figura 2.13: Representação esquemática dos (a) níveis de energia dos orbitais moleculares e das (b) transições eletrônicas possíveis.



Fonte: Autora, 2022.

Quando preenchemos os orbitais moleculares com os elétrons disponíveis e os orbitais moleculares antiligantes estão desocupados, temos o estado eletrônico fundamental. Qualquer outro arranjo de elétrons configura então o estado excitado eletrônico [57]. Em uma molécula no estado fundamental, o nível de maior energia dentre os orbitais moleculares ocupados é chamado de HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e o com menor energia entre os orbitais moleculares desocupados é chamado de LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbitals*) [51].

Na figura 2.13b temos as transições eletrônicas que podem acontecer. As transições eletrônicas ocorrem quando um elétron de um orbital molecular ocupado vai para um orbital molecular desocupado devido a algum fenômeno, como a absorção [51]. A ordem crescente de energia das transições eletrônicas é [51]:

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^* \quad (2.23)$$

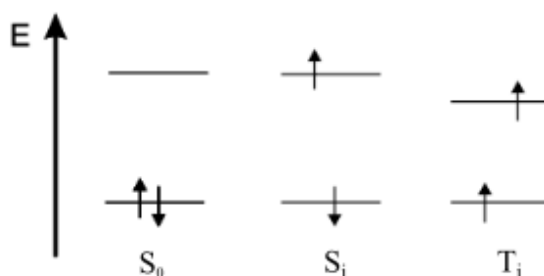
Então, a absorção, nesse formalismo, consiste na transição eletrônica devido a uma fonte de excitação que fornece energia suficiente para isso. E a emissão consiste no decaimento radiativo do elétron excitado para o estado fundamental.

Há também uma distinção entre os níveis de energia segundo a multiplicidade do spin (eq. 2.24) [51]. Nesse caso, S_T é a soma de todos os números quânticos de spin ($s_i = \pm\frac{1}{2}$) do orbital molecular.

$$M = 2S_T + 1 = 2 \sum s_i + 1 \quad (2.24)$$

Quando $M = 1$ temos o nível de estado singlete, ou seja, sendo o estado fundamental ou um estado excitado, se os elétrons têm spins opostos, se trata de um estado singlete. E quando $M = 3$, temos o estado tripleto, onde os elétrons têm spins paralelos e a energia é degenerada. Conforme a regra de Hund, considerando uma mesma configuração, estados singletos têm menor energia que o estado tripleto. Na figura 2.14 temos a distinção entre estado singlete (estado fundamental), estado singlete excitado e estado tripleto excitado. Os estados singletos são representados por S_i , com $i = 0, 1, \dots$, sendo S_0 é o estado fundamental. Os estados tripletos são representados por T_i , com $i = 0, 1, \dots$

Figura 2.14: Representação da distinção entre os estados singletos e tripletos, S_i e T_i , respectivamente. O estado fundamental é representado por S_0 .



Fonte: Modificado de [51].

2.4 Absorção

O fenômeno de absorção é caracterizado pela atenuação da intensidade incidente de uma luz eletromagnética ao passar por um meio. A absorção ocorre quando um estado excitado é gerado devido à lacuna de energia entre o HOMO e o LUMO da molécula coincidir com a energia da luz incidente, promovendo dessa forma que o elétron vá para o LUMO [57].

Um material é considerado transparente perfeito quando a energia de radiação incidente e transmitida são iguais, ou seja, não há atenuação na intensidade da radiação após a passagem da luz. Contudo, é imprescindível considerar a faixa de comprimento de onda em que isso ocorre. Um material pode ser transparente no espectro visível, mas no infravermelho não ser. É o que ocorre com a água, por exemplo, no infravermelho ela absorve, mas no visível é transparente. Por outro lado, um meio que reduz praticamente a zero a radiação incidente são chamados de opacos [55].

Se uma substância reduz a intensidade de todos os comprimentos de onda incidentes por uma fração similar, no espectro considerado, diz-se que esse material apresenta absorção geral. No caso do espectro visível, os olhos humanos veem o material como cinza. A existência de cores, em geral, é dada pela absorção seletiva, pois a absorção de certos comprimentos de onda são preferidos do que a outros [55].

A capacidade de absorção de um meio tem origem principalmente na constituição eletrônica dos átomos e moléculas, do comprimento de onda da radiação, da espessura da camada absorvedora e parâmetros internos como temperatura e concentração de centros absorvedores [55]. Em vista da teoria corpuscular, o processo de absorção envolve a absorção de um único fóton por uma molécula para excitar o elétron do estado fundamental para um estado excitado [61].

O espectrômetro é um equipamento que mede a absorção eletrônica linear, definida pela lei de Beer-Lambert [54]. Essa lei descreve a atenuação da intensidade da luz, descrita como[51]:

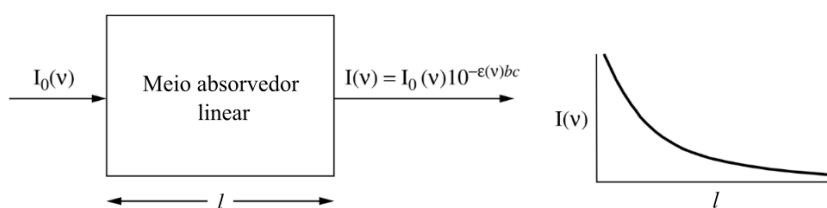
$$I = I_0 \exp\{(-\alpha l)\} \quad (2.25)$$

onde α é o coeficiente de absorção dado por $\frac{4\pi k}{\lambda}$, e l é o caminho óptico da luz dentro do meio absorvedor. A lei de Beer-Lambert descreve a intensidade da luz considerando o efeito da espessura ou concentração de absorção em uma determinada frequência[55]. A partir da equação 2.25 temos a seguinte expressão:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp\{(-\epsilon c l)\} \quad (2.26)$$

onde ϵ é o coeficiente de absorção molar na frequência ν expressa em $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, e c é a concentração molar. Essas duas constantes são características para os materiais e a partir delas é possível obter informação sobre a lacuna de energia entre orbitais moleculares [57]. Na figura 2.15 temos a esquematização de como funciona o processo de absorção linear.

Figura 2.15: Representação esquemática do processo de absorção linear.



Fonte: Modificado de [61].

A absorção é geralmente descrita por meio da absorbância, que obedece à lei de Beer-Lambert na maioria dos casos, definida como:

$$A(\nu) = \log_{10} \left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right) = \epsilon(\nu)cl \quad (2.27)$$

Outros termos usados para descrever a absorção são a transmitância (2.28) e a densidade óptica (2.29).

$$T(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \quad (2.28)$$

$$D = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.29)$$

2.4.1 Regras de seleção

Nas transições eletrônicas dos fenômenos de absorção e emissão de luz, há duas regras para as transições: transições proibidas por spin e transições proibidas por simetria [51]. Em particular, nas transições proibidas por spin apenas transições entre estados com mesma multiplicidade são permitidas, como transições singleto-singleto e tripleto-tripletto. As transições singleto-tripletto e tripleto-singleto, por exemplo, são proibidas por spin. Porém, a presença de heteroátomos tende a aumentar o acoplamento spin-órbita, de maneira que sempre há uma baixa probabilidade dessas transições acontecerem. O acoplamento spin-órbita também aumenta se houver átomos pesados envolvidos.

2.4.2 Princípio de Franck-Condon

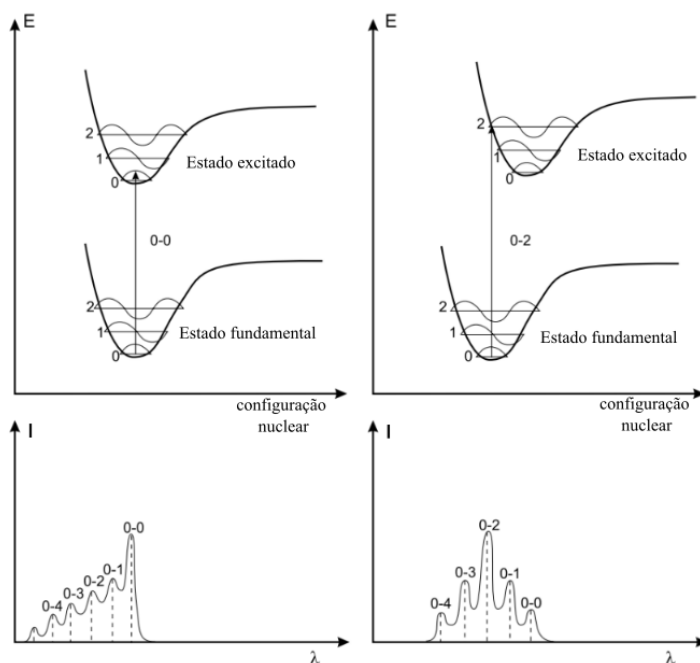
As moléculas orgânicas possuem idealmente o diagrama de níveis de energia como na figura 2.13. Porém, existem acoplamentos entre os níveis eletrônicos e vibracionais das moléculas. A distância entre núcleos varia devido às vibrações moleculares, assim a energia dos estados eletrônicos é alterada. Dessa forma, cada nível de energia se transforma em uma banda [51, 62].

Segundo o princípio de Franck-Condon, é provável que uma transição eletrônica ocorra sem que as posições dos núcleos na molécula e o seu entorno sejam alterados. Isso ocorre, pois as transições eletrônicas ocorrem muito rápido, em torno de 10^{-15} s, comparado com o tempo característico das vibrações moleculares, que leva entre 10^{-10} – 10^{-12} , de forma que o ambiente em torno da molécula não consegue responder [51].

Então esse princípio contribui para a estrutura vibracional no espectro eletrônico de absorção, como podemos ver na figura 2.16 [51, 62]. Temos que os dois gráficos de cima possuem curvas da energia em relação à configuração nuclear, uma correspondente ao estado fundamental e a outra ao estado excitado. Abaixo de cada gráfico, temos o espectro de absorbância, intensidade em função do comprimento de onda, onde cada pico corresponde a uma transição e vemos qualitativamente a probabilidade de ocorrência dela naquela configuração por meio da altura da intensidade.

Na descrição clássica, a transição acontece quando a distância entre os núcleos dos átomos coincide com o comprimento de ligação da molécula no estado fundamental. Durante a transição, a distância entre os núcleos não é alterada. A transição termina onde a linha vertical intercepta o estado excitado, chamada de transição vertical. O novo estado, depois que a transição termina, é chamado estado de Franck-Condon. Como é possível ver na figura 2.16, a transição eletrônica pura ocorre quando o estado final da transição já é o menor nível vibracional do estado excitado. Além disso, percebe-se que a

Figura 2.16: Em cima temos diagramas dos potenciais de energia com transições verticais e logo abaixo temos os respectivos gráficos de absorção para essas transições, sendo as linhas tracejadas a forma das linhas de absorção para um vapor e a linha sólida para o mesmo material em solução.



Fonte: Modificado de [51].

intensidade depende da posição relativa e do formato das curvas dos potenciais de energia [51].

A largura da banda de absorção de um composto orgânico pode aumentar pela presença de um conjunto contínuo de subníveis vibracionais nos estados eletrônicos. E também pode ser alargada devido a flutuações da estrutura da organização do solvente cercado o soluto [51].

O espectro de absorção pode sofrer desvios quando mudanças são feitas no ambiente, como mudança do solvente e na temperatura. Se o desvio ocorre em direção de comprimentos de onda maiores, é comumente chamado de desvio para o vermelho (*redshift*). Por outro lado, se o desvio ocorre em direção a comprimento de ondas menores, é comumente dito desvio para o azul (*blueshift*) [51]. Há também efeitos que interferem no coeficiente de absorção molar. Se o coeficiente de absorção molar aumenta, se trata do efeito hipercrômico. Já se ele diminui, temos o efeito hipocrômico [51].

Vimos anteriormente que a presença de ligações π conjugadas diminui a energia do composto. Então, quanto mais conjugada é estrutura da molécula, maior o *redshift* do comprimento de onda máximo de absorção [57].

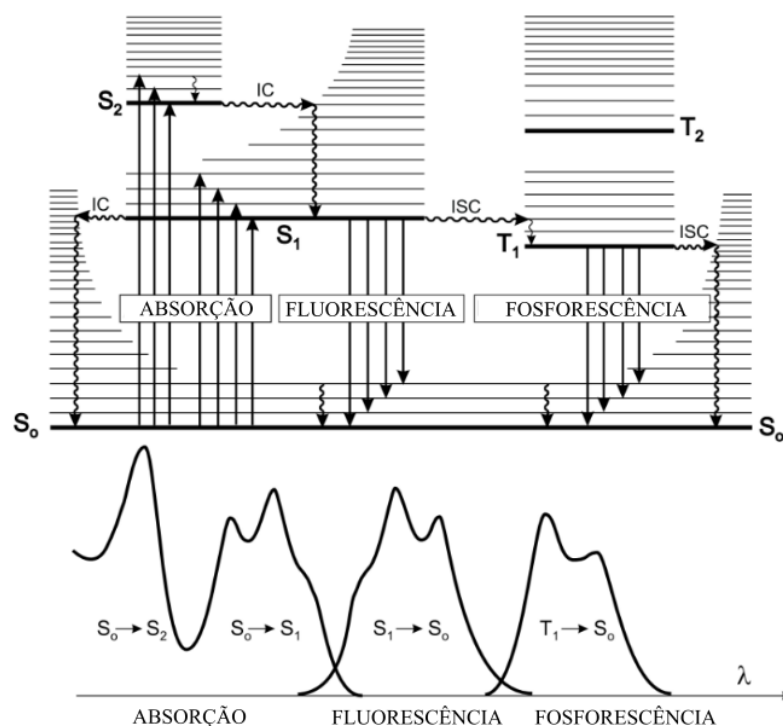
Sabemos que para ver a cor de um material, ele deve absorver na região do visível. Geralmente, a cor é ditada pelo comprimento de onda máximo, aparecendo como a cor complementar a cor absorvida [57]. Por exemplo, um material com comprimento de onda máximo no ultravioleta possui coloração amarelada.

2.5 Emissão

A luminescência é o fenômeno de emissão de luz que ocorre devido aos estados eletrônicos excitados de uma substância [63]. Dependendo da multiplicidade do estado excitado, do qual o elétron decai para o estado fundamental emitindo um fóton, diferenciamos a emissão em duas categorias: fluorescência e fosforescência.

Na figura 2.17, é apresentado o esquema representativo das transições eletrônicas realizadas por meio do diagrama de Jablonski [51]. Nessa representação, temos os estados eletrônicos e os níveis vibracionais associados a cada estado. As linhas verticais representam transições radiativas, que envolvem a absorção ou a emissão de fótons por fluorescência, ou fosforescência. Já as linhas onduladas representam transições não-radiativas, representando fenômenos que não envolvem absorção ou emissão de fótons.

Figura 2.17: Diagrama de Jablonski para os fenômenos de absorção, fluorescência e fosforescência com a representação gráfica das posições relativas. As linhas verticais retas representam transições radiativas e as linhas onduladas representam transições não-radiativas. Os estados singletos e tripleto são representados por S_i e T_i , respectivamente.



Fonte: Modificado de [51].

A conversão interna (IC) é uma transição não-radiativa, que ocorre entre dois estados eletrônicos com mesma multiplicidade de spin, como, por exemplo, $S_2 \rightarrow S_1$. Normalmente, é seguido por uma relaxação vibracional para o menor nível do estado eletrônico final [51].

Temos também o cruzamento entre sistemas (ISC) que ocorre entre dois níveis vibracionais com mesma energia, mas pertencentes a estados eletrônicos com diferentes

multiplicidades de spin, como, por exemplo, $S_1 \rightarrow T_1$ [51]. A probabilidade dessa transição depende dos estados eletrônicos envolvidos, por se tratar de uma transição proibida por spin. Desta forma, é preciso que o acoplamento spin-órbita seja forte o suficiente para esta transição ser possível [51]. Há também a possibilidade de ocorrer o cruzamento entre sistemas reverso, $T_1 \rightarrow S_1$ quando a diferença entre os estados singleto e tripleto é pequena o suficiente. Geralmente acontece quando T_1 possui tempo de vida longo, da ordem de microssegundos, e é uma transição termicamente ativada, onde a emissão se torna mais eficiente com o aumento da temperatura [51].

Quando o retorno para o estado fundamental parte de um estado excitado singleto, dizemos que se trata da fluorescência. Como essa transição é permitida, pois o elétron no orbital excitado está pareado por spins opostos com o elétron no orbital do estado fundamental, figura 2.14, ela ocorre rapidamente de forma que a taxa de emissão de fluorescência é da ordem de 10^{-8} s^{-1} . Conseqüentemente, o tempo de vida típico é por volta de 10 ns [63]. O espectro de fluorescência é localizado em maiores comprimentos de onda, ou seja, menores energias, quando comparado com o espectro de absorção, como podemos ver na figura 2.17. Isso ocorre justamente pela perda de energia no estado excitado devido a relaxações vibracionais, já que a emissão fluorescente, em geral, resulta de um estado excitado termicamente estável, ou seja, ocorre a partir do estado vibracional de menor energia de S_1 [63, 51]. O deslocamento Stokes é a lacuna entre o primeiro máximo da banda de absorção e o máximo da fluorescência [51]. Essa medida é realizada quando se deseja avaliar a diferença de um composto em vários solventes.

A fosforescência é a emissão da luz a partir de um estado excitado tripleto. Nesse caso, a transição para o estado fundamental é proibida, pois o elétron no orbital excitado tem mesma orientação que o spin do orbital fundamental, como podemos ver na figura 2.14 [63]. Dessa forma, a taxa de emissão fosforescente é da ordem de milissegundos, podendo chegar até segundos. Assim, tempos de vida longos, por volta de minutos, são possíveis [63]. O espectro de fosforescência possui bandas em comprimentos de onda maiores que o do espectro de fluorescência, já que a energia do menor nível vibracional do estado tripleto é menor que a do estado singleto [51].

A emissão fluorescente, a qual é de nosso interesse, será referida apenas como emissão. Um espectro de emissão é a medida da distribuição do comprimento de onda de emissão originada pelo comprimento de onda de excitação único e constante [63]. Há vários equipamentos para registrar espectros de emissão, abordemos dois, o espectrômetro e o espectrofluorímetro, no capítulo 3.

2.5.1 Tempo de vida e rendimento quântico

O tempo de decaimento da fluorescência, o tempo de vida, corresponde ao tempo médio em que uma molécula permanece no estado excitado. É uma das características de uma molécula fluorescente que define a janela de tempo de observação do processo dinâmico [51]. Diferente da absorção, a qual é considerada instantânea, a emissão é um fenômeno da ordem de nanossegundos que possibilita a dinâmica dos estados excitados. O conhecimento dessa dinâmica é importante para o entendimento dos processos fotofísicos, fotoquímicos e fotobiológicos.

A expressão para o tempo de vida, em número de fótons, é:

$$\tau_S = \frac{1}{k_r^S + k_{nr}^S} \quad (2.30)$$

onde k_r^S é a taxa constante para fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$), k_{nr}^S é a taxa constante da transição não radiativa, englobando a taxa constante da conversão interna (k_{ic}^S) e conversão entre sistemas (k_{isc}^S), $k_{nr}^S = k_{ic}^S + k_{isc}^S$

O rendimento quântico fluorescente é a fração de moléculas excitadas que retornam para o estado fundamental emitindo fótons [51]. Valores altos de rendimento quântico implicam em emissões mais brilhantes. Em número de fótons, temos relação seguinte.

$$\Phi_F = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{nr}^S} = k_r^S \tau_S \quad (2.31)$$

onde k_r^S é a taxa constante para fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$), k_{nr}^S é a taxa constante da transição não-radiativa e τ_S é o tempo de vida do estado excitado S_1 .

2.5.2 Efeito do solvente

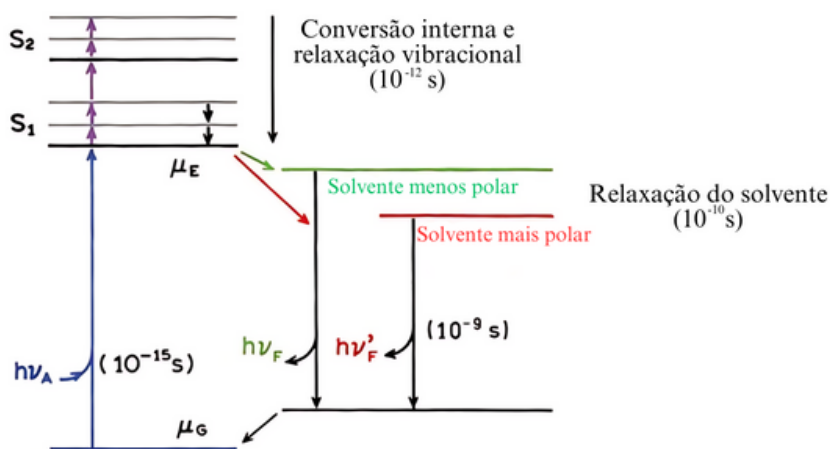
Os compostos orgânicos fluorescentes possuem uma parte da molécula responsável pela fluorescência, chamado de fluoróforo. Tipicamente, eles possuem momento de dipolo no estado excitado (μ_E) maior do que o momento de dipolo do estado fundamental (μ_G). Os fluoróforos polares tendem a apresentar maior sensibilidade ao efeito do solvente do que os apolares [63].

Com a incidência de radiação, essas moléculas são excitadas para um estado singlete, e sabemos que elas já perdem energia para o ambiente por meio de transições não-radiativas que antecedem a emissão fluorescente. Assim, estando o fluoróforo inserido em um solvente que possui momento de dipolo, excitações proporcionam desvio espectral para menores energias, pois os dipolos do solvente se reorientam ou relaxam em torno de μ_E para estabilizar o sistema. Dessa forma, o aumento da polaridade do solvente aumenta esse efeito do solvente nas moléculas, como consequência a emissão fluorescente sofre desvio para o vermelho [63], como podemos ver na figura 2.18.

A interação entre compostos fluorescentes e solventes é um caso de processo dinâmico em solução que é possível observar as mudanças que a troca de solvente causa por meio da emissão. Como a escala de tempo da fluorescência é longa, comparado com a da absorção, as moléculas do solvente que cercam o fluoróforo é capaz de se reorientar em torno do dipolo do fluoróforo no estado excitado. Dessa forma, é ocasionada diminuição na energia, e a emissão apresenta comprimentos de onda mais longos que o da absorção. Portanto, o espectro de emissão do composto fluorescente possui alta sensibilidade a polaridade do solvente. O efeito do solvente é, então, um dos fenômenos responsáveis pelo deslocamento de Stokes [63].

Os compostos solvatocrômicos apresentam mudanças no espectro de absorção e emissão com a variação do solvente. Quando o desvio do espectro é para menores comprimentos de onda, o composto apresenta solvatocromismo negativo. Quando o desvio é

Figura 2.18: Diagrama de Jablonski para a fluorescência com relaxação do solvente.



Fonte: Modificado de [63].

para maiores comprimentos de onda, o composto apresenta solvatochromismo positivo [51].

2.5.3 Efeito da temperatura

A temperatura pode causar efeitos notáveis no espectro de emissão de um composto orgânico. Em baixas temperaturas, a viscosidade do solvente tende a aumentar, consequentemente, o tempo para que a reorientação ao redor do soluto se torna maior. Assim, isso pode se refletir no espectro de emissão por meio do *blueshift* do pico. Por outro lado, o aumento da temperatura pode resultar no *redshift* do pico da emissão [63], favorecendo a perda de energia por processos não radiativos.

Em relação à intensidade do espectro de emissão, o aumento de temperatura tende a suprimir a fluorescência já que há um aumento da perda de energia por processos não radiativos. Mais especificamente, o aumento de temperatura geralmente resulta em maior agitação térmica nas moléculas. Como consequência, o aumento de temperatura favorece as colisões entre as moléculas do composto e do solvente, as vibrações intramoleculares e a relaxação da geometria molecular. Dessa forma, o tempo de vida e o rendimento quântico diminuem [51].

Alguns compostos, porém, apresentam o aumento de intensidade com o aumento de temperatura, enquanto o perfil espectral da emissão se mantém. Esse fenômeno é chamado de fluorescência atrasada termicamente ativada. Ocorre quando o tempo de vida do estado tripleto é grande o suficiente, e a diferença de energia entre os estados excitados singlete (S₁) e tripleto (T₁) é pequena o suficiente para que o cruzamento entre sistemas reverso ocorra.

Ao compreender as definições básicas da interação da luz com sistemas orgânicos, podemos desenvolver técnicas para compreender, distinguir e aplicar os materiais, como veremos no capítulo a seguir.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

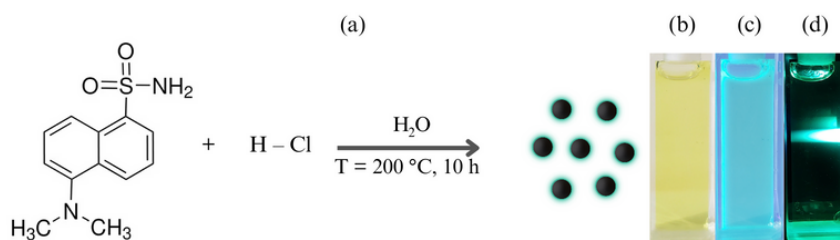
Nesse capítulo, abordemos brevemente as técnicas experimentais usadas para caracterizar a morfologia e as propriedades espectrais dos pontos quânticos de carbono investigados nesse trabalho. Em particular, serão analisadas as propriedades de PQC's obtidos a partir do uso do composto dansilamida como precursor. A escolha desse composto como precursor foi baseada em dois pontos: (1) ocorrência de grupos funcionais que dão origem a rica fenomenologia espectral em pontos quânticos de carbono, tais como o grupo dimetil-amina, grupo naftaleno e grupo sulfonil-amida; (2) PQC's derivados do cloreto dansila apresentam características multifuncionais, com a possibilidade de aplicação em sensores de pH e de temperatura [41].

3.1 Pontos quânticos de carbono derivados de dansilamida

Os pontos quânticos de carbono derivados de dansilamida (CD-DNSA) foram obtidos por meio da síntese hidrotermal, aplicada através da dispersão de 20 mg de dansilamida em 10 mL de água destilada. Além disso, foi adicionado 50 μ L de ácido clorídrico (Dinâmica) como catalisador. O composto dansilamida, ou 5-(dimetilamino)-1-naftalenosulfonamida, foi obtido da Sigma-Aldrich e usado como fornecido. Este precursor consiste em um pó esbranquiçado, com pureza de 99% e peso molecular de 250,32 g/mol. Por conta da ausência de dipolo elétrico em sua estrutura molecular, o dansilamida é insolúvel em água. A mistura heterogênea feita foi então colocada em um recipiente Teflon, com capacidade nominal de 25 mL, e inserido em um reator de aço inoxidável. Após a vedação do reator, o mesmo foi colocado em um forno microprocessado a uma temperatura de 200 °C por 10 horas. Na figura 3.1a temos uma esquematização do processo.

Após a síntese, a solução resultante foi centrifugada por 10 minutos a 15.000 rpm, sendo subsequentemente filtrada em um filtro de membrana de 0,22 μ m. Por fim, obtivemos uma solução homogênea de cor amarelada contendo as nanopartículas (Figura 3.1b). A fotoluminescência dessa solução foi verificada usando laser de diodo em 405 nm, como mostra a figura 3.1c-d.

Figura 3.1: (a) Representação esquemática da síntese hidrotérmica para obtenção do CD-DNSA. (b) Solução de CD-DNSA em (b) luz ambiente, (c) luz UV e (d) excitado com laser em 405 nm.

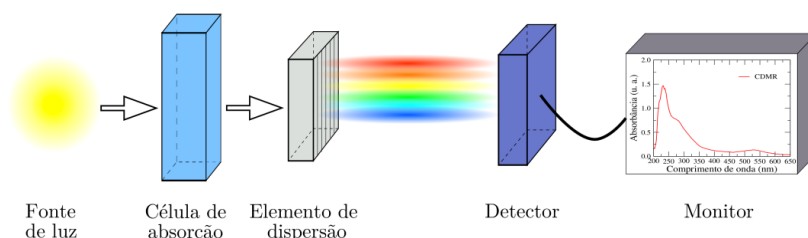


Fonte: Autora, 2024

3.2 Absorção

A espectroscopia UV-Vis utiliza do fenômeno da absorção eletrônica para uma análise quantitativa de uma substância. Como esquematizado na figura 3.2, um experimento de absorção utiliza uma fonte de luz convencional, que fornece uma distribuição espectral contínua, que vai desde o ultravioleta até o infravermelho próximo, como uma lâmpada de xenônio. Em seguida, a luz transmitida pela amostra passa por um elemento de dispersão para enfim ser detectada.

Figura 3.2: Principais componentes do experimento de absorção.



Fonte: R. L. Ferreira, [64]

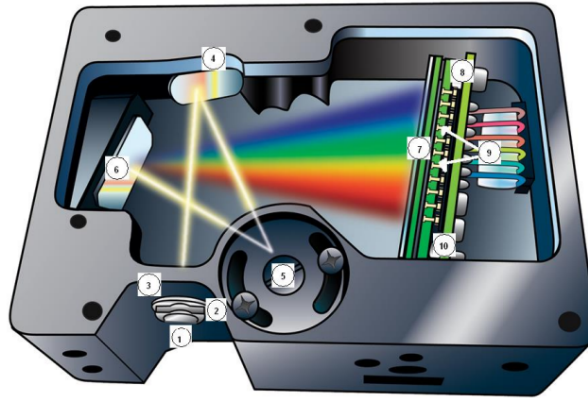
As etapas após a transmissão da luz pela amostra estão, geralmente, contidas em um espectrômetro, que é como chamamos o dispositivo que mede as propriedades espectrais da luz. O espectrômetro mede a absorção eletrônica linear, definida pela lei de Beer-Lambert [54].

Na figura 3.3 temos um espectrômetro convencional com as componentes descritas. O espectrômetro é utilizado para coletar e processar a luz recebida na fibra óptica por meio de um detector CCD, com resolução de 0,1 nm (FWHM) [65].

Segundo a lei de Beer-Lambert, se a amostra não obedecer à dependência linear da absorbância na concentração, isso pode ocorrer devido à concentração estar alta, resultando na formação de agregados, ou devido à presença de outras espécies absorvedoras [51].

Tipicamente, é utilizado nos espectros de absorção o comprimento de onda em vez da frequência, mas ambos são equivalentes. No caso da densidade óptica e da transmitân-

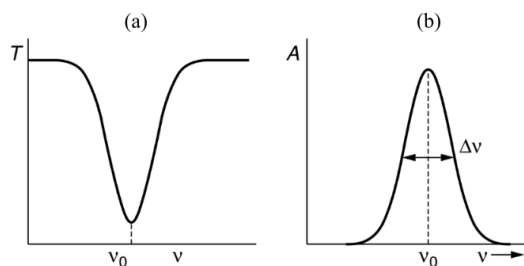
Figura 3.3: Espectrômetro com as componentes: 1) Conector; 2) Fenda; 3) Filtro; 4) Espelho colimador; 5) Grade de difração; 6) Espelho focalizador; 7) Lentes de coleta L2; 8) Detector; 9) Filtros opcionais LVF.



Fonte: Manual do espectrômetro de fibra óptica USB2000+ [65].

cia, são consideradas a atenuação da intensidade causada pela absorção e pelo espalhamento. No caso em que absorção é predominante, a densidade óptica é igual a absorbância [61].

Figura 3.4: Exemplo de espectros de (a) transmitância e (b) absorbância.



Fonte: Modificado de [61]

Considerando o espectro de absorbância na figura 3.4(b), há um pico para uma frequência ν_0 específica. A largura máxima a meia altura (FWHM-*Full Width at Half Maximum*), $\Delta\nu$, define a faixa de frequência da banda de absorção, que corresponde a uma transição eletrônica, na metade do máximo da absorbância para a banda [61]. As transições que ocorrem na molécula, resultando nas bandas de absorções, além de depender da frequência, podem depender do meio material em que molécula absorvedora se encontra [61].

As medidas de absorção são relativas por ser utilizada uma amostra sem os centros absorvedores, chamada de branco, para comparar as intensidade da luz transmitidas pelo meio material na presença e na ausência do material absorvedor investigado [63]. O espectrômetro mede então a absorbância real, onde consideramos a contribuição do solvente e das paredes da cubeta [51]. Teoricamente, tínhamos a equação 2.27, mas ela considera apenas o centro absorvedor. Agora consideraremos que a absorbância da amostra é:

$$A_S(\lambda) = \log\left(\frac{I_i}{I_S}\right) \quad (3.1)$$

onde I_i é a intensidade de incidência da fonte de excitação e I_S é a intensidade transmitida. A absorvância do branco, onde há apenas o solvente, é

$$A_R(\lambda) = \log\left(\frac{I_i}{I_R}\right) \quad (3.2)$$

onde I_R é a intensidade de transmitida. Dessa forma, a absorção real é dada por:

$$A(\lambda) = A_S(\lambda) - A_R(\lambda) = \log\left(\frac{I_R}{I_S}\right). \quad (3.3)$$

Além disso, devido à absorção ser instantânea, de acordo com o princípio de Franck-Condon, não conseguimos ver com sensibilidade as alterações e interações entre as moléculas e o solvente [63].

Para realizar as medidas de absorção no CD-DNSA, utilizamos o espectrômetro USB2000 (Ocean Optics) para obter os espectros de absorção nas regiões ultravioleta e visível (UV-Vis) dos pontos quânticos de carbono sintetizados. Esse espectrômetro foi equipado com uma fonte de luz branca DH2000 (Ocean optics), que possui lâmpadas de deutério e tungstênio. A absorção foi realizada com uma diluição de 20% da solução original de CD-DNSA em água destilada ou outro solvente de interesse, e o espectro registrado na região entre 200 e 800 nm.

3.3 Emissão

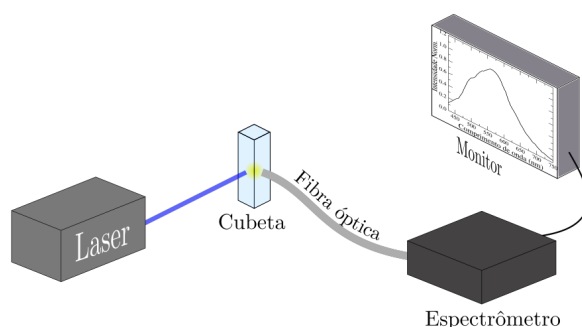
Um espectro de emissão é a medida da distribuição espectral de emissão sob fotoexcitação em um comprimento de onda único e constante [63]. Há vários equipamentos para registrar espectros de emissão, abordemos dois, o espectrômetro e o espectrofluorímetro.

Para um espectrômetro registrar emissão de uma amostra, é preciso usar uma fonte de luz laser ou um diodo emissor de luz (LED) para excitar a amostra em um comprimento de onda específico. A coleta da luz emitida é realizada usando uma fibra posicionada perpendicularmente à face da amostra sob fotoexcitação, como demonstrado na figura 3.5.

Apesar da boa resolução e rapidez para obtenção dos espectros, há a limitação em relação ao comprimento de onda de excitação. Assim, outra alternativa é o uso de espectrofluorímetros. A luz pode ser detectada com alta sensibilidade, conseguindo captar o sinal de amostras pouco fluorescentes. Além disso, com esse equipamento é possível fazer outras medidas como, por exemplo, espectro de excitação, transiente de intensidade e anisotropia de fluorescência.

Na figura 3.6, é apresentada uma representação esquemática do aparato experimental para obter espectro de emissão por meio um espectrofluorímetro. A fonte de luz branca é geralmente uma lâmpada de xenônio, que possui intensidade alta para numa

Figura 3.5: Representação esquemática do aparato experimental para medida do espectro de emissão.



Fonte: R. L. Ferreira, [64].

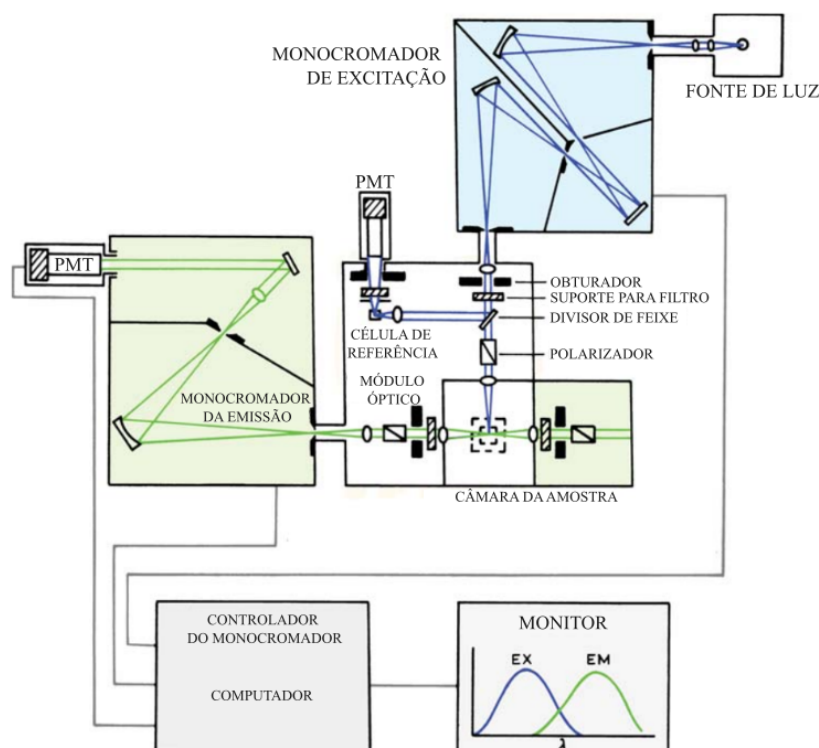
ampla faixa de comprimentos de onda, que pode se estender do ultravioleta ao infravermelho próximo. O feixe da fonte de luz branca passa por um monocromador que possui duas grades de difração, que permitem selecionar um comprimento de onda para excitar a amostra. Após passar pelas grades de difração, o feixe de excitação pode por alguns componentes ópticos, tais filtros e polarizadores, de maneira a obter as condições que otimizam a detecção da emissão da amostra. Ao passar pelo divisor de feixes, uma parte do feixe segue para a amostra e a outra parte é desviada para a célula de referência. A fluorescência é detectada por meio de uma fotomultiplicadora e a quantificação ocorre com equipamentos eletrônicos apropriados. O sinal de saída é usualmente apresentado na forma gráfica em função do comprimento de onda em nanômetros. Na figura 3.6 temos a representação do espectro de excitação e o de emissão.

As medidas de intensidade são absolutas, não são relativas como as medidas de absorção, pois não é possível usar uma amostra de referência sem o fluoróforo como o branco para comparação [63].

As medidas feitas para avaliar os efeitos térmicos sobre as propriedades fluorescentes do CD-DNSA foram feitas por meio de um espectrômetro USB2000 (Ocean Optics), usando como fonte de excitação um laser diodo com comprimento de onda em 405 nm. Diluímos a solução de CD-DNSA em água destilada para obter uma amostra com concentração de 10%. Essa amostra foi colocada em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 2 mm. A temperatura da amostra foi variada por meio de forno feito com pastilhas Peltier, usando um fonte de voltagem estabilizada. O monitoramento da temperatura da amostra foi realizado usando um termopar conectado a um multímetro digital. O sistema foi isolado termicamente para evitar variações indevidas na temperatura da amostra associadas ao fluxo de ar. Os espectros foram coletados usando uma fibra ótica, após estabilização da temperatura da amostra. A variação de temperatura foi feita em passos 5°C. Em todos os casos, a temperatura inicial foi fixada 25 °C, com a temperatura máxima definida em 60 °C, de maneira a manter na faixa de temperatura biológica.

Para avaliar a sensibilidade do CD-DNSA em relação à mudança de pH, variamos o pH utilizando soluções tampão Britton-Robinson e coletamos espectros de emissão e também o transiente de intensidade para obtenção do tempo de vida. Inicialmente, os pontos quânticos de carbono derivados de dansilamida possuem pH ácido na faixa de 1,5-

Figura 3.6: Representação esquemática do interior do espectrofluorímetro e do aparato experimental.



Fonte: Modificado de [63]

2,0. Dispersamos 100 μL de CD-DNSA em 1 mL das soluções Britton-Robinson com pH 2, 4, 6, 8 e 10. Os espectros de emissão foram obtidos usando o espectrofluorímetro Nano Log (HORIBA) equipado com lâmpada Xenon (CW 450 W), monocromador iHR320 e fotomultiplicadora (modelo R928P).

Esse equipamento também foi utilizado para fazer as medidas do CD-DNSA em relação à mudança de solvente. As amostras foram obtidas por meio da secagem de 500 μL do CD-DNSA, seguida da dispersão em clorofórmio e acetonitrila. O clorofórmio é um solvente apolar, enquanto a acetonitrila é um solvente polar aprótico. Neste caso, efeitos de polaridade pode mostrar que há o processo de transferência de carga e formação de dipolo no CD-DNSA sob fotoexcitação. Os comprimentos de onda utilizados para a fotoexcitação foram 375, 405 e 450 nm.

Para a medida de sensibilidade a íons metálicos, foram preparadas soluções de CD-DNSA contendo traços de cloretos metálicos. O uso de cloretos foi definido para manter ânion de cloro como contra-íon, uma vez que a síntese de CD-DNSA é realizada com HCl como catalizador. Para cada cloreto, foi calculada a massa correspondente a 1 mM do sal e dissolvemos em 2 mL de água destilada. Obtivemos então os íons solvatados de Ba^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , K^+ , Mn^{2+} , NH_4^+ , Na^+ , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Sr^{2+} . Em seguida fizemos as amostras com o CD-DNSA, que consistiu em fazer uma solução com 100 μL dos pontos quânticos de carbono e 900 μL das diluições dos cloretos, obtendo uma diluição em volume de 10%. Fizemos também uma amostra de CD-DNSA diluído em água destilada

na mesma concentração para ser a referência. Os espectros de emissão foram coletados usando o mesmo espectrofluorímetro e configurações do caso anterior. Para quantificar e ficar mais fácil de analisar fizemos o seguinte cálculo:

$$I = \frac{I_{473}}{I_{H_2O}} \quad (3.4)$$

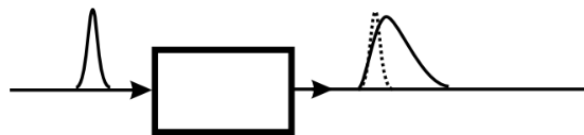
onde I_{473} é a intensidade máxima em torno do pico em 473 nm, I_{H_2O} é a intensidade máxima da referência nesse mesmo pico. Com isso plotamos um gráfico circular em barras para fazer a análise.

O espectrofluorímetro utilizado dispõe de um fosforímetro, no qual as configurações são ajustadas obter a emissão fosforescente de uma amostra. Para observar a fosforescência do nosso material, CD-DNSA, utilizamos como matrizes folha de papel (celulose) e o álcool polivinílico (PVA). Na folha de papel, gramatura de 80 g/m², despejamos 250 μL da solução aquosa de CD-DNSA, e mantivemos condicionada em uma câmara com gel de sílica até secar. Repetimos esse processo novamente. Para essa mesma matriz, preparamos uma solução de CD-DNSA e tinta de caneta preta (10:1), e seguimos método descrito anteriormente para obter a amostra. Para o PVA, diluímos 1 g de PVA em 10 mL de água destilada, obtendo uma solução de 10%. Em seguida, preparamos uma solução de PVA com 5% de CD-DNSA em volume. Os filmes foram obtidos por *casting*.

3.4 Tempo de vida

A fluorimetria de pulso é uma das técnicas mais populares para determinar o tempo de vida. Essa técnica utiliza um pulso curto de luz de excitação, que possa ser expresso como uma função de Dirac δ , e resulta em um pulso- δ de resposta da amostra no domínio do tempo, exemplificado na figura 3.7. A maioria dos equipamentos utiliza o método de contagem de fótons únicos correlacionados com o tempo (TCSPC-*Time-Correlated Single Photon Counting*), [51].

Figura 3.7: Princípio da fluorimetria de pulso resolvida no tempo.



Fonte: Modificado de [51].

No caso mais simples, a resposta do pulso- δ , $I(t)$, é uma mono-exponencial (3.5) [51].

$$I(t) = \alpha \exp\left\{\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right\} \quad (3.5)$$

onde α é o fator pré-exponencial ou amplitude, e τ é o tempo de decaimento do estado excitado. Os casos mais frequentes apresentam a resposta pulso- δ como uma soma discreta

de exponenciais, exibido na equação (3.6), ou funções mais complexas [51].

$$I(t) = \sum_{i=1}^n \alpha_i \exp\left\{\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)\right\} \quad (3.6)$$

A contribuição fracionária de cada termo para a intensidade total é [51]:

$$f_i = \frac{\int_0^\infty I_i(t) dt}{\int_0^\infty I(t) dt} = \frac{\alpha_i \tau_i}{\sum_{i=1}^n \alpha_i \tau_i} \quad (3.7)$$

com $\sum_{i=1}^n f_i = 1$.

No caso em que o decaimento é multiexponencial, a definição de tempo de vida é o tempo de decaimento médio:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^n \alpha_i \tau_i} = \sum_{i=1}^n f_i \tau_i \quad (3.8)$$

Outra possibilidade é usando os fatores pré-exponenciais:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\{\sum_{i=1}^n \alpha_i \tau_i\}}{\sum_{i=1}^n \alpha_i} = \sum_{i=1}^n a_i \tau_i \quad (3.9)$$

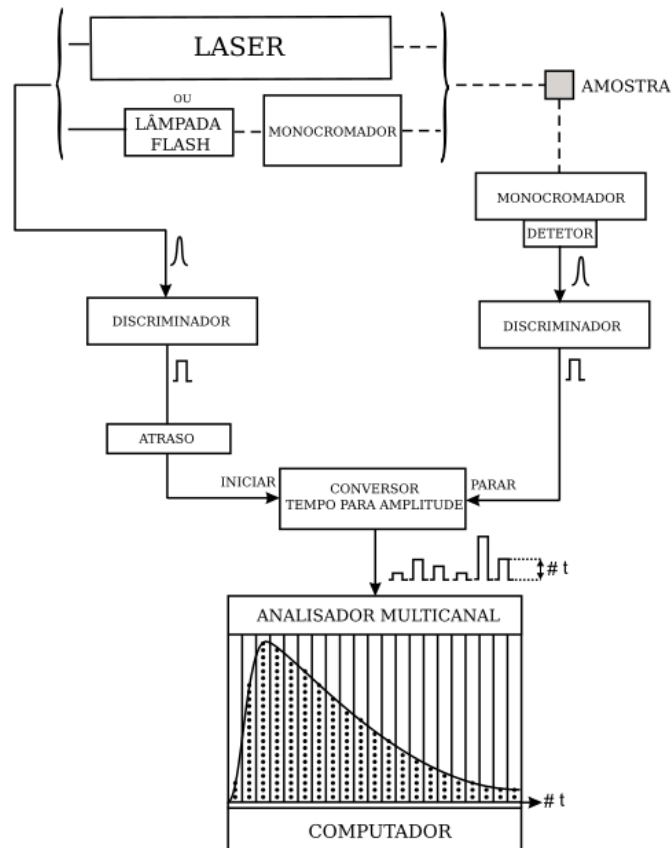
onde a_i é a amplitude fracionária, definida por 3.10

$$a_i = \frac{\alpha_i}{\sum_{i=1}^n \alpha_i} \quad (3.10)$$

Na figura 3.8, temos uma representação do experimento usando o método TCSPC. A fonte de excitação pode ser lâmpada de flash, um laser diodo de modo bloqueado, laser pulsado de diodo, LEDs, entre outros. Em particular, o laser de diodo consegue gerar pulsos ultrarrápidos com taxa de repetição em MHz, com pulsos de duração da ordem de 70 ps. Isso possibilita a medição de tempos de decaimentos da ordem de nanossegundos e aquisição de dados de forma rápida.

Em linhas gerais, o processo de contagem de fótons únicos correlacionados no tempo envolve uma medida estatística de correlação na intensidade da luz geradas em instantes distintos. Inicialmente, uma parte do feixe óptico passa por um discriminador de função constante (CFD- *Constant Function Discriminator*), conforme o lado esquerdo da representação esquemática, que mede com precisão o tempo de chegada do pulso óptico e gera um pulso elétrico associado. Em seguida, o pulso é encaminhado para a entrada inicial do conversor de tempo para amplitude (TAC- *Time-to-amplitude conversor*). Há uma linha de atraso analógico após o CFD para compensar os atrasos ocorridos devido a todas as componentes do equipamento. Durante isso, a outra parte do feixe inicial, acompanhando o ramo direito da esquematização, o pulso excita a amostra fluorescente. Um filtro de densidade neutra ajusta o sinal para que a fotomultiplicadora detecte apenas um fóton para cada pulso de excitação. O sinal é encaminhado pelo CFD para a entrada de parada do TAC. O TAC gera um pulso de saída com amplitude diretamente proporcional ao

Figura 3.8: Representação esquemática de um fluorímetro TCSPC.



Fonte: Modificado de [51].

tempo de atraso entre os pulsos de início e parada. Por meio de um conversor de sinal analógico para digital e um analisador multicanal, é feita a análise de altura desse pulso. Depois de um número grande de eventos de excitação e detecção, o histograma de alturas do pulso representa a curva de decaimento da fluorescência. O eixo-x é a diferença do tempo e o eixo-y é o número de fótons detectados para a diferença de tempo [51, 63].

Há vários métodos para analisar os dados de fluorescência resolvida no tempo. Abordaremos o método dos mínimos quadrados não linear [66]. Esse método é usado para fazer o ajuste do dado, determinar os valores dos parâmetros que descrevem o decaimento radiativo, α e τ , e, além disso, testa se o modelo matemático usado é consistente com os dados [63]. A análise dos mínimos quadrados inicia considerando o modelo que descreve os dados. Nesse caso, temos o modelo exponencial para o tempo de vida, como visto na equação (3.6). A análise determina se o modelo é consistente com o dado e também obtém os valores de parâmetro que resultam no melhor ajuste entre dados e o decaimento calculado, a partir dos valores de parâmetros iniciais considerados até que seja obtido o mínimo do algoritmo de minimização [63]. Quando o ajuste com três exponenciais não resulta em um bom ajuste, na maioria dos casos, adicionar mais exponenciais não melhora a qualidade do ajuste [51].

Usando o mesmo espectrofluorímetro utilizado no estudo da emissão estacionária,

a análise do transiente de intensidade para o CD-DNSA diluído em água destilada, em solvente apolar e polar, para diferentes pH, e em amostras sólidas conforme descrito na seção anterior para obtenção dos espectros de emissão. Neste caso, foi utilizado um laser diodo pulsado em picossegundos (Delta Diode) com comprimento de onda em 366 nm. Para as amostras sólidas, visando obter o tempo de vida da fosforescência, utilizamos lâmpada de Xenônio pulsada. A fotomultiplicadora foi utilizada na configuração TCSPC (*Time-Correlated Single Photon Counting*). Todas as medições de emissão e tempo de vida foram realizadas em temperatura ambiente, com os mesmos parâmetros instrumentais.

3.5 Rendimento Quântico

O rendimento quântico é uma medida essencial para caracterizar um material fluorescente. A técnica mais utilizada é a do método relativo com referência a um composto padrão, como sulfato de quinina, rodamina B, fluoresceína, entre outros [63, 67]. São feitas soluções do composto padrão e do composto desconhecido, com absorbância idênticas no mesmo comprimento de onda de excitação. Assim, presume-se que os dois compostos absorvem o mesmo número de fótons. O rendimento quântico do composto desconhecido é calculado por meio da seguinte expressão [68]:

$$\Phi_X = \Phi_R \left(\frac{Grad_X}{Grad_R} \right) \left(\frac{n_X^2}{n_R^2} \right) \quad (3.11)$$

onde o subscrito X e R se referem ao composto que queremos obter o rendimento quântico e o composto usado de referência, respectivamente. Φ se refere ao rendimento quântico fluorescente, $Grad$ ao gradiente obtido a partir do gráfico da intensidade de fluorescência integrada em função da absorbância, e n é o índice de refração do solvente.

A escolha do composto de referência deve ser feita conforme os espectros de absorção e emissão do composto que queremos obter. É preciso assegurar que o composto padrão absorva no comprimento de excitação escolhido e emita em uma região similar.

Para obter o rendimento quântico fluorescente do CD-DNSA, escolhemos o comprimento de onda de excitação em 375 nm, e os seguintes valores de absorbância: 0, 0,02, 0,04, 0,06, 0,08, 0,10. A diluição para os pontos quânticos de carbono foram feitas usando água destilada. O composto padrão escolhido foi então o sulfato de quinina, considerado um dos melhores compostos para ser usado como referência [67]. A diluição em H_2SO_4 , ácido sulfúrico, apresenta rendimento quântico de 0,546, quando excitado em 365 nm [69].

Fletcher mostrou, em 1969, que os valores do rendimento quântico do sulfato de quinina variam entre $\pm 5\%$, do valor obtido por Melhuish, para os comprimentos de onda de excitação 200-400 nm. A diferença entre as medições da literatura foi atribuída ao uso de valores diferentes de largura de banda espectral para as medidas de absorbância e fluorescência [70].

Em relação aos índices de refração dos solventes, temos que para água destilada é 1,347 [71] e para a solução de ácido sulfúrico, como é bastante diluída, aproximamos para 1,342 [72].

3.6 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho corresponde a técnicas espectroscópicas que utilizam a radiação infravermelha, referente a parte do espectro eletromagnético entre a região do visível e de micro-ondas. Em particular, temos interesse na faixa 4,000-400 cm^{-1} , onde temos que a radiação infravermelha é absorvida e convertida por uma molécula orgânica em energia de vibração molecular. As vibrações observadas no espectro são as que resultam em uma mudança rítmica no momento de dipolo da molécula. A absorção é quantizada, mas devido à energia de vibração ser acompanhada por um número de mudanças de energia rotacional, o espectro vibracional possui bandas em vez de linhas [73].

A espectroscopia infravermelha é utilizada para identificar ligações presentes na superfície de um composto desconhecido por meio de correlação ponto a ponto com a de um composto caracterizado. Certos grupos de átomos geram bandas perto ou na mesma frequência independente do resto da estrutura molecular, assim é possível obter informação estrutural útil para a molécula estudada [54, 73]. O espectro infravermelho é o equivalente à impressão digital da molécula [54].

Usualmente, as posições no espectro infravermelho são representadas pelo número de onda, sua unidade é o recíproco do centímetro (cm^{-1}). O número de onda se relaciona com o recíproco do comprimento de onda λ da seguinte forma [73]:

$$\text{cm}^{-1} = \frac{10^4}{\mu\text{m}} \quad (3.12)$$

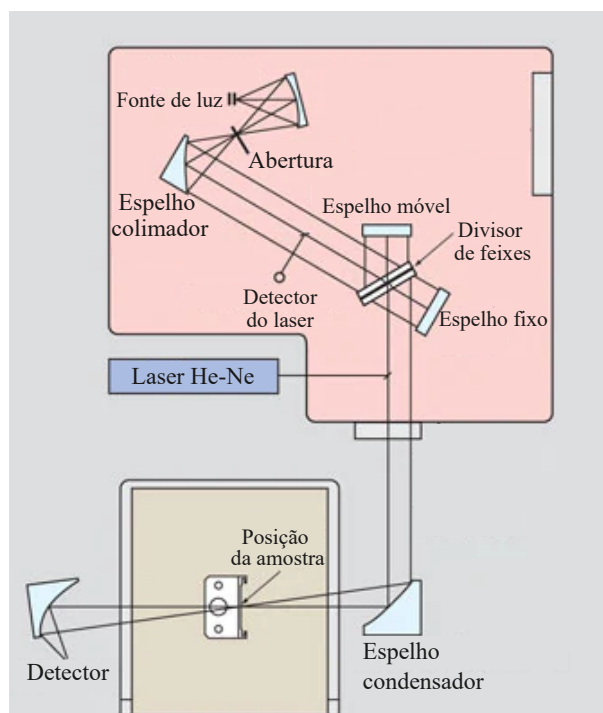
É comum haver a confusão entre número de onda e frequência. Deve-se ter em mente que a frequência, diferente do número de onda, possui unidade Hertz, ou seja, ciclos por segundo. A intensidade da banda pode ser expressa como absorbância ou transmitância, sendo a última a mais comum.

O espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utiliza do princípio de interferômetro para obter as medidas. Na figura 3.9 temos a esquematização do caminho óptico de um equipamento FTIR. A fonte de luz com comprimentos de onda na faixa do infravermelho é dividido em dois feixes. Um feixe tem caminho óptico fixo e o outro feixe é direcionado para um espelho móvel que varia o caminho óptico percorrido. Os feixes são combinados para gerar um interferograma, onde a diferença entre os caminhos percorridos gera um padrão de interferência e conseqüentemente variações na intensidade. Assim, a radiação que atinge a amostra possui uma banda larga de energias [73].

A princípio, uma única passagem dessa radiação seria suficiente para obter o espectro infravermelho completo. Mas, para ter um resultado mais preciso, são realizadas várias varreduras para calcular a média. Por meio da transformada de Fourier, que transforma um sinal no domínio do tempo para o domínio de frequências, em pontos sucessivos por toda essa variação obtém-se o espectro infravermelho [73]. A técnica de reflectância total atenuada (ATR) tem se tornado popular na espectroscopia infravermelha devido ao processo simples de preparação de amostras e a capacidade de estudar a superfície de um material com profundidade de micrômetros [75].

Alguns métodos de preparação de amostras requerem manipulação do composto, como

Figura 3.9: Diagrama esquemático do caminho óptico do IRPrestige-21.



Fonte: Modificado de [74].

moer e prensar, que podem alterar a morfologia da amostra, alterando conseqüentemente o espectro [75]. Na técnica ATR, a amostra é depositada em um elemento sensor, comumente chamado de cristal ou prisma, que possui um alto índice de refração, e o fenômeno de reflexão interna é utilizado para realizar a medida. Dessa forma a amostra pode ser medida em seu estado puro, sem necessidade de diluições ou fabricar filmes. A condição necessária é que haja área de contato suficiente entre a amostra e o elemento sensor. Com isso, análises quantitativas de um mesmo material pode ser difícil de obter, por ser complicado reproduzir a mesma área de contato [75].

Para analisar os grupos funcionais presentes no CD-DNSA utilizamos a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier de refletância total atenuada (ATR-FTIR). Os espectros foram adquiridos por meio do aparelho Shimadzu IR Prestige-21, na faixa de $4000-400\text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} e 70 varreduras. As amostras foram feitas evaporando a água de 1 mL da solução de CD-DNSA no agitador magnético com aquecimento. O material obtido foi suspenso em 500 μL de acetona e depositado no cristal ATR (ZnSe). As medidas foram realizadas depois da evaporação da acetona no cristal.

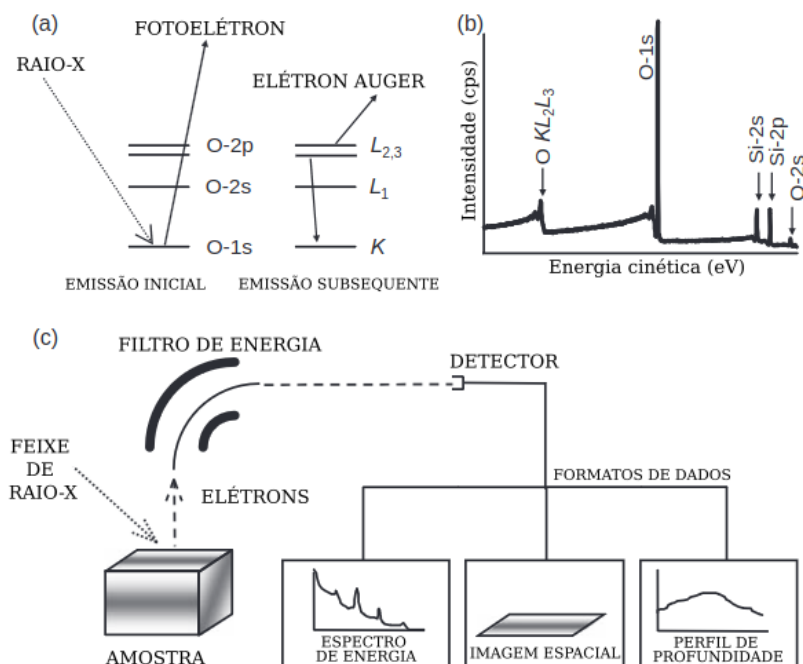
3.7 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X

A espectroscopia de fotoelétrons utiliza a detecção de elétrons de baixa energia, entre 20–2000 eV, liberados pela amostra por meio do processo fotoelétrico. Em particular,

quando a radiação usada são os raios X, geralmente obtidas a partir de fontes de $AlK\alpha$ ou $MgK\alpha$, é possível obter informações sobre a superfície. Como, por exemplo, quais elementos estão presentes na superfície das nanopartículas, o estado químico desses elementos, a quantidade dos elementos e a distribuição espacial. Se a amostra for um filme fino é possível obter a espessura e a uniformidade da espessura do filme, além da composição química [76].

O processo de fotoemissão, conhecido também como efeito fotoelétrico [77], está representado na figura 3.10a. Esse processo considera que um feixe de luz contém um número finito de energia quantizada, ou seja, fótons, localizados em pontos no espaço, se movem sem se dividir e podem ser absorvidas ou geradas apenas como um todo. Um raio X incidente atinge a amostra, causando a ejeção de um elétron de uma das camadas. Os elétrons que absorvem a energia do fóton e escapam sem alguma dissipação de energia são os que contribuem com o espectro, aparecendo como os picos característicos, como podemos ver em 3.10b. Os elétrons que sofrem espalhamento inelástico, ou seja, passam por alguma dissipação de energia, contribuem com o *background* do espectro. Após a ejeção do fotoelétron, íons energéticos restantes do átomo relaxam por meio da emissão de um fóton de raio X ou por meio da ejeção de um elétron Auger [76, 78].

Figura 3.10: (a) Representação esquemática do processo de fotoemissão e geração de elétron Auger. (b) Representação do espectro obtido a partir da medida feita pelo XPS. (c) Representação do aparato experimental e resultados do XPS.



Fonte: Modificado de [79].

Um espectrômetro de fotoelétrons de raio-X (XPS) consiste na amostra, fonte de radiação primária de raio X e um analisador de energia de elétrons, inseridos em uma câmara de vácuo no regime de vácuo ultra alto, da ordem de $10^{-8} - 10^{-10}$ mbar (Figura 3.10(c)). No XPS, a medida analisada é a energia do fotoelétron emitido a partir de um

nível do núcleo devido um fóton de raio-X de energia $h\nu$ [76]. A energia é detectada e depois analisada pelo espectrômetro de elétron, retornando o dado como um gráfico de intensidade, usualmente expressa como contagem ou contagem por segundo, por energia [76], mas também é possível obter dados que geram uma imagem espacial ou um perfil de profundidade, como exemplificado na figura 3.10c.

A energia de ligação E_L é o parâmetro que identifica o elétron em termo do elemento e nível energético atômico do qual foi emitido. Ela é considerada como a energia de ionização do átomo para outra camada. Assim, como há vários íons possíveis, temos uma variação de energias cinéticas correspondentes aos elétrons emitidos [78]. Temos a seguinte relação [76, 78]:

$$E_L = h\nu - E_C - \phi_S \quad (3.13)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton, E_C é a energia cinética e ϕ_S é a função de trabalho do espectrômetro. A energia cinética do elétron é uma quantidade experimental medida pelo equipamento. É uma quantidade que depende da energia do fóton de raio-X, não sendo uma propriedade intrínseca do material [76].

Cada elemento químico tem um espectro elemental único e os picos do espectro de energia de um material é aproximadamente a soma dos picos dos elementos individuais [78].

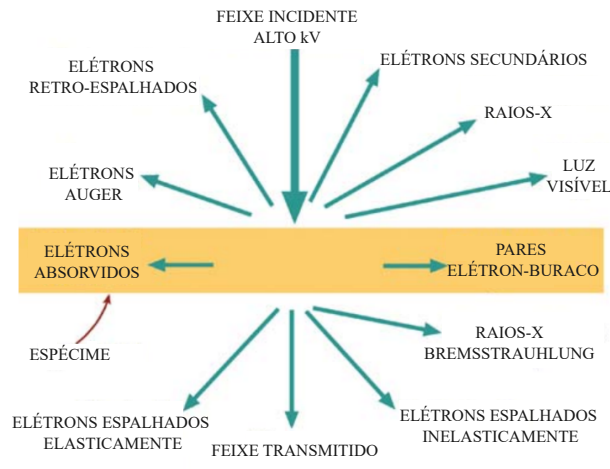
Utilizamos a técnica XPS para analisar quimicamente a superfície dos nossos pontos quânticos de carbono. Para isso, foi usado um espectrômetro XPS (ScientaOmicron ESCA+) mais um analisador hemisférico de alto desempenho (EAC2000), fonte de radiação monocromática Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ eV). Para realizar a medida, depositamos por gotejamento 100 μL da solução aquosa de CD-DNSA em uma lâmina de vidro soda-lime limpa, de dimensões 1 cm \times 1 cm, e por fim colocamos para secar em um forno à temperatura de 60 °C. Esse procedimento foi repetido três vezes em cada lâmina, resultando em um filme de CD-DNSA sobre o vidro. A pressão operacional na câmara de ultra-alto vácuo (UHV) foi de 10^{-9} mbar. Os espectros de alta resolução XPS foram medidos na energia de passagem constante de 20 eV, com 0,05 eV por etapa. Foi utilizado um neutralizador de carga (CN10) para eliminar efeitos de carga de superfície. Em relação à análise, ela foi realizada por meio do software CASA XPS. As medidas foram feitas pelo Grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NaCA), supervisionado pelo professor Valmor Mastelaro, do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

3.8 Microscopia eletrônica de transmissão

A dualidade partícula-onda não se restringe apenas aos fótons, como foi postulado por Louis de Broglie. Partículas também podem apresentar propriedades ondulatórias. Davisson e Germer demonstraram isso por meio do experimento de difração de elétrons em 1927 [80]. Assim, pouco tempo depois os primeiros equipamentos utilizando feixes de elétrons foram desenvolvidos, como o microscópio eletrônico [81, 82].

Por se tratar de uma forma de radiação ionizante, a interação de elétrons com a matéria gera uma série de sinais secundários, como podemos ver na figura 3.11, úteis para obter informações estruturais e morfológicas sobre um espécime [81].

Figura 3.11: Representação esquemática das interações resultantes da interação elétron-matéria.



Fonte: Modificado de [81].

Os microscópios eletrônicos utilizam a propriedade ondulatória do elétron, pois o mesmo possui comprimento de onda associado com várias ordens de grandeza menor que o da luz. Os microscópios eletrônicos foram então desenvolvidos para obter maior resolução de imageamento para o estudo de amostras, quando comparado ao microscópio óptico [83, 82].

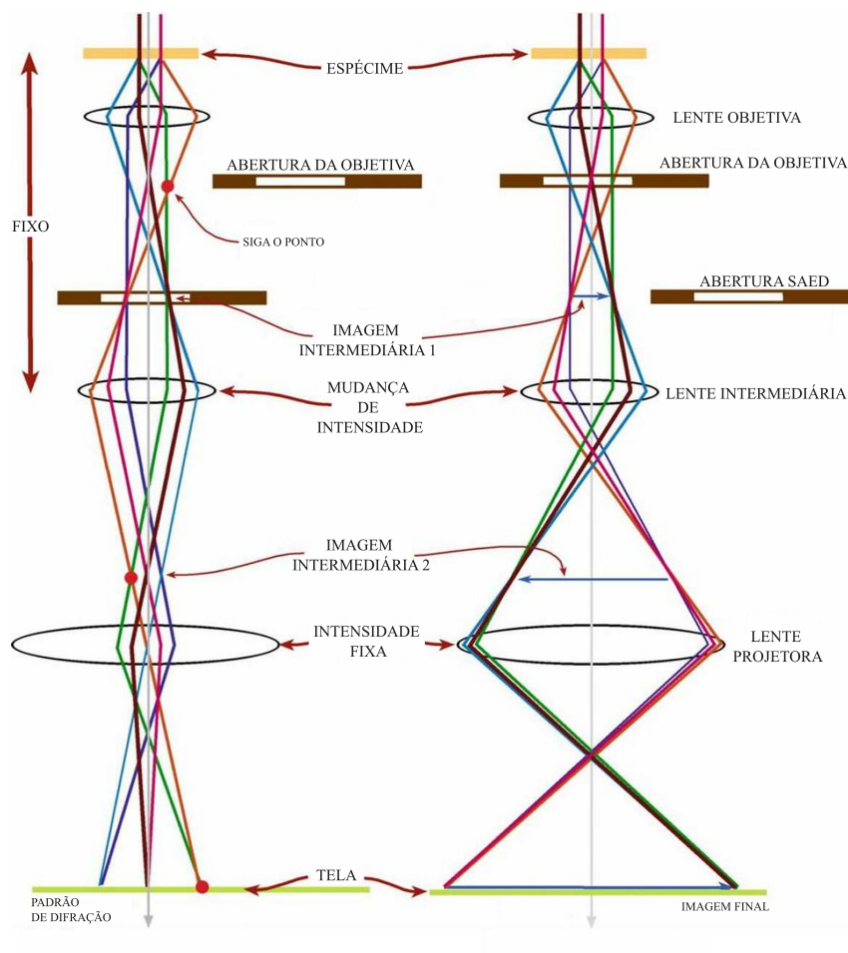
A resolução é definida como a menor distância em que podemos resolver, ou distinguir, dois pontos do objeto. O microscópio óptico possui resolução em torno de $0,2 \mu\text{m}$, que corresponde a uma ampliação de 1000x. Já o microscópio eletrônico é 1000x melhor que o microscópio óptico, ou seja, possui uma ampliação de um milhão de vezes e resolução em torno de $0,2 \text{ nm}$. Dessa forma, é possível realizar estudos detalhados de microrganismos, vírus, macromoléculas, cristais, entre outros [83].

Os microscópios eletrônicos de transmissão atuais conseguem obter diversas informações sobre uma amostra. Em particular para a nanotecnologia, é de extrema importância para a observação da ultraestrutura das amostras [83].

Além da utilização de um feixe de elétrons, temos as lentes eletrostáticas, usada como primeira lente do microscópio eletrônico, e lentes magnéticas usadas para produzir uma menor distância focal, e formar uma imagem da amostra no MET [83, 82].

Na figura 3.12 temos a esquematização de um microscópio eletrônico de transmissão. As componentes internas do equipamento são mantidas a alto vácuo. Temos então que os raios nessa figura representam o feixe de elétrons. Inicialmente o feixe passa pela amostra, a lente objetiva fornece uma imagem inicial ampliada do objeto, representado na figura em “Imagem intermediária 1”. Em seguida temos uma lente intermediária gerando a segunda imagem ampliada, no plano da imagem intermediária 2. A seguir, a lente projetora fornece a imagem final ampliada na tela plana ou fluorescente, que mostram a intensidade do elétron como intensidade de luz, e por meio de métodos fotográficos ou digitais, como chapa fotográfica ou câmera CCD, é possível fazer o registro [83, 81]. Por meio do MET é possível obter uma imagem ampliada da amostra ou obter um pa-

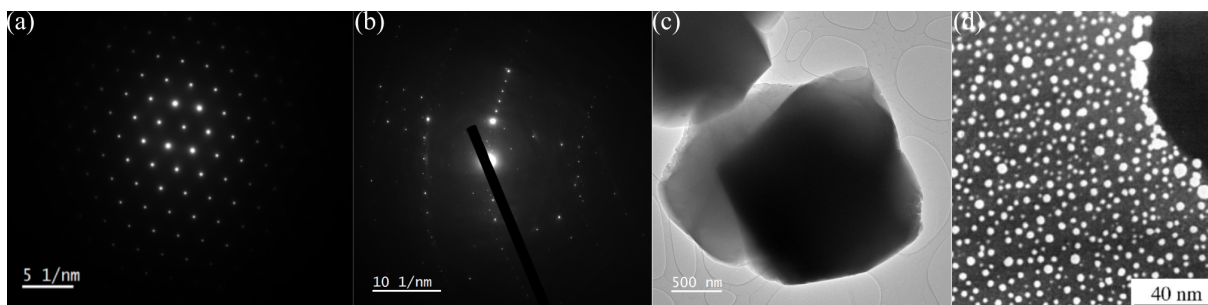
Figura 3.12: Representação esquemática para formação de imagens no microscópio eletrônico de transmissão.



Fonte: Modificado de [81].

drão de difração de área selecionada (SAED-*Selected Area Electron Diffraction*), como exemplificado na figura 3.13.

Figura 3.13: Imagem do padrão de difração de (a) um monocristal e (b) policristal. Imagem de (c) campo claro e (d) campo escuro.



Fonte: Autora, 2023 e modificado de [81].

A imagem de campo claro é a denominação de quando a imagem é formada apenas com o feixe transmitido, os elétrons espalhados a partir de um ângulo definido pela abertura da lente objetiva são descartados. O contraste dessa imagem é gerado por características do objeto estudado. Assim, as regiões mais escuras da imagem são devido aos maiores espalhamentos eletrônicos e as regiões mais claras são devido a maior transmissão do feixe de elétrons [83]. Também é possível formar imagem por meio da permissão de passagem de apenas um dos raios difratados, chamada de imagem de campo escuro. Nesse caso a região clara ocorre devido ao raio difratado selecionado e o resto da imagem fica escura [83].

As lentes objetivas são capazes de minimizar a aberração esférica por meio da passagem de vários feixes difratados, além do transmitido, para a imagem ser formada a partir da interferência de vários feixes [83]. A partir disso, a microscopia eletrônica de alta resolução resulta na obtenção de resolução atômica na observação de amostras com estruturas atômicas arrançadas periodicamente [83].

A morfologia e o tamanho do CD-DNSA foram caracterizados por um microscópio eletrônico de transmissão JEM-2100, operado em 200 kV. Para isso, a solução das nanopartículas foi submetida a um banho ultrassônico por 15 minutos e depois depositada em grades de cobre revestidas com carbono de malha 400 (Ted Pella Inc., Redding, CA, USA), deixando para secar no ar. As medidas de microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de alta resolução foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da Universidade Federal de Goiás.

No próximo capítulo, serão apresentados os principais resultados no estudo da morfologia e das propriedades espectroscópicas das amostras de CD-DNSA.

Capítulo 4

Resultados

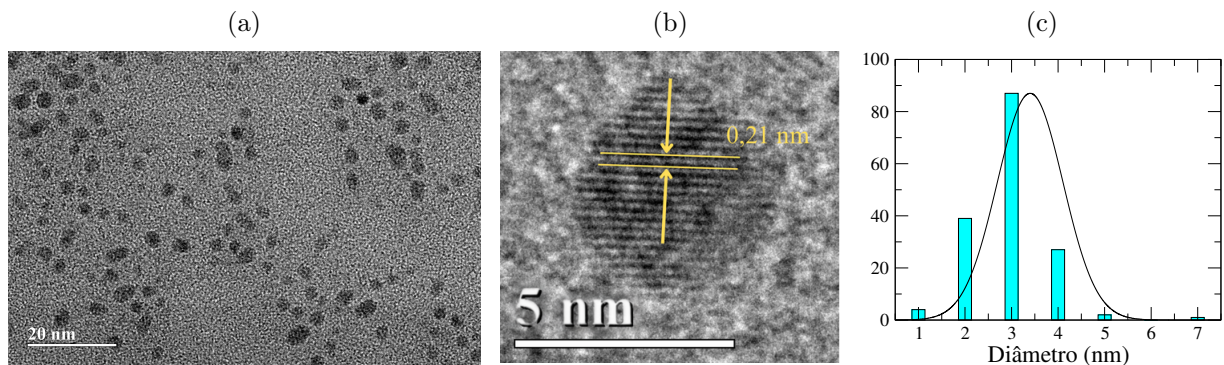
Por meio do método hidrotérmico, foi utilizado o composto dansilamida para sintetizar pontos quânticos de carbono co-dopados com nitrogênio e enxofre. Além do precursor, foi utilizado o ácido clorídrico como agente catalisador, o que resultou também na dopagem dos pontos quânticos de carbono com cloro. Diferente do precursor, o material obtido possui solubilidade em água, apresentando uma coloração amarela. Ao longo deste capítulo, será visto ainda que as nanopartículas apresentam forte fluorescência, fosforescência a temperatura ambiente e fotoluminescência dependente das condições físico-químicas do ambiente.

4.1 Análise de Morfologia e Estrutura Química

Esta seção é voltada à análise da morfologia e estrutura química dos pontos quânticos de carbono baseados no composto dansilamida. Vamos identificar estes materiais como CD-DNSA. A morfologia e o tamanho das nanopartículas sintetizadas podem ser aferidas por meio da microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR), para podermos afirmar com propriedade a estrutura destes pontos quânticos de carbono.

Na figura 4.1a, é apresentada uma micrografia eletrônica de transmissão do CD-DNSA, observado na escala de 20 nm. É possível notar que as nanopartículas são bem dispersas, sem a formação de grandes aglomerados. A figura 4.1b mostra uma imagem MET-AR de CD-DNSA, onde é possível ver que esta nanopartícula possui um formato esferoidal prolato, com diâmetro médio inferior a 5 nm. Além disso, a imagem mostra a presença de planos cristalinos, que confirmam a estrutura cristalina característica do núcleo dos pontos quânticos de carbono. A análise das distâncias entre os planos cristalinos na imagem de MET-AR indica um espaçamento de cerca de 0,21 nm, similar ao espaçamento do plano cristalino (100) do grafite e condizente com outros pontos quânticos de carbono cristalinos [20, 27, 42, 45, 84, 85, 86, 87]. Utilizando as imagens de MET, é possível determinar a distribuição de tamanhos dos pontos quânticos de carbono CD-DNSA, como podemos ver na figura 4.1c. Obtivemos que grande parte das nanopartículas possui entre 2 e 4 nm de diâmetro, resultando no diâmetro médio de 3,4 nm. Como veremos

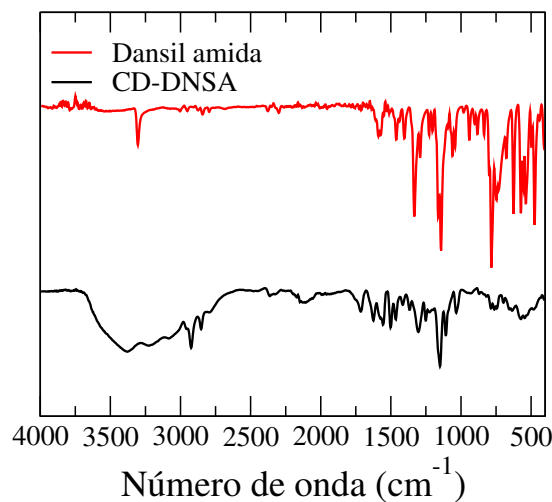
Figura 4.1: (a) Microscopia eletrônica de transmissão do CD-DNSA. (b) Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. (c) Distribuição dos diâmetros dos pontos quânticos de carbono CD-DNSA.



Fonte: Autora, 2023.

mais adiante, o tamanho da nanopartícula não influencia nas propriedades luminescentes do CD-DNSA, já que o mecanismo de fluorescência dos estados de superfície é mais proeminente.

Figura 4.2: Espectros FTIR do fluoróforo dansilamida (curva vermelha) e do CD-DNSA (curva preta).



Fonte: Autora, 2023.

Com objetivo de identificar os grupos químicos presentes no CD-DNSA e verificar as diferenças entre o precursor e as nanopartículas sintetizadas, foram realizadas medidas FTIR no dansilamida e no CD-DNSA. A figura 4.2 mostra o espectro de infravermelho dos dois materiais orgânicos, onde fica clara a diferença nas estruturas químicas do precursor, dansilamida, e dos pontos quânticos de carbono CD-DNSA. Na tabela 4.1, são listados os grupos funcionais identificados no espectro FTIR das nanopartículas sintetizadas. As bandas em 3318 cm⁻¹ e 3376 cm⁻¹ são características do modo de estiramento do grupo hidroxila (-OH) e amina (-NH₂), respectivamente. Também há vibrações de estiramento assimétrico e simétrico, ν_s e ν_{as} , para as ligações -OH (3318 e 3077 cm⁻¹), C-H (2921

Tabela 4.1: Grupos funcionais identificados a partir do espectro FTIR do CD-DNSA.

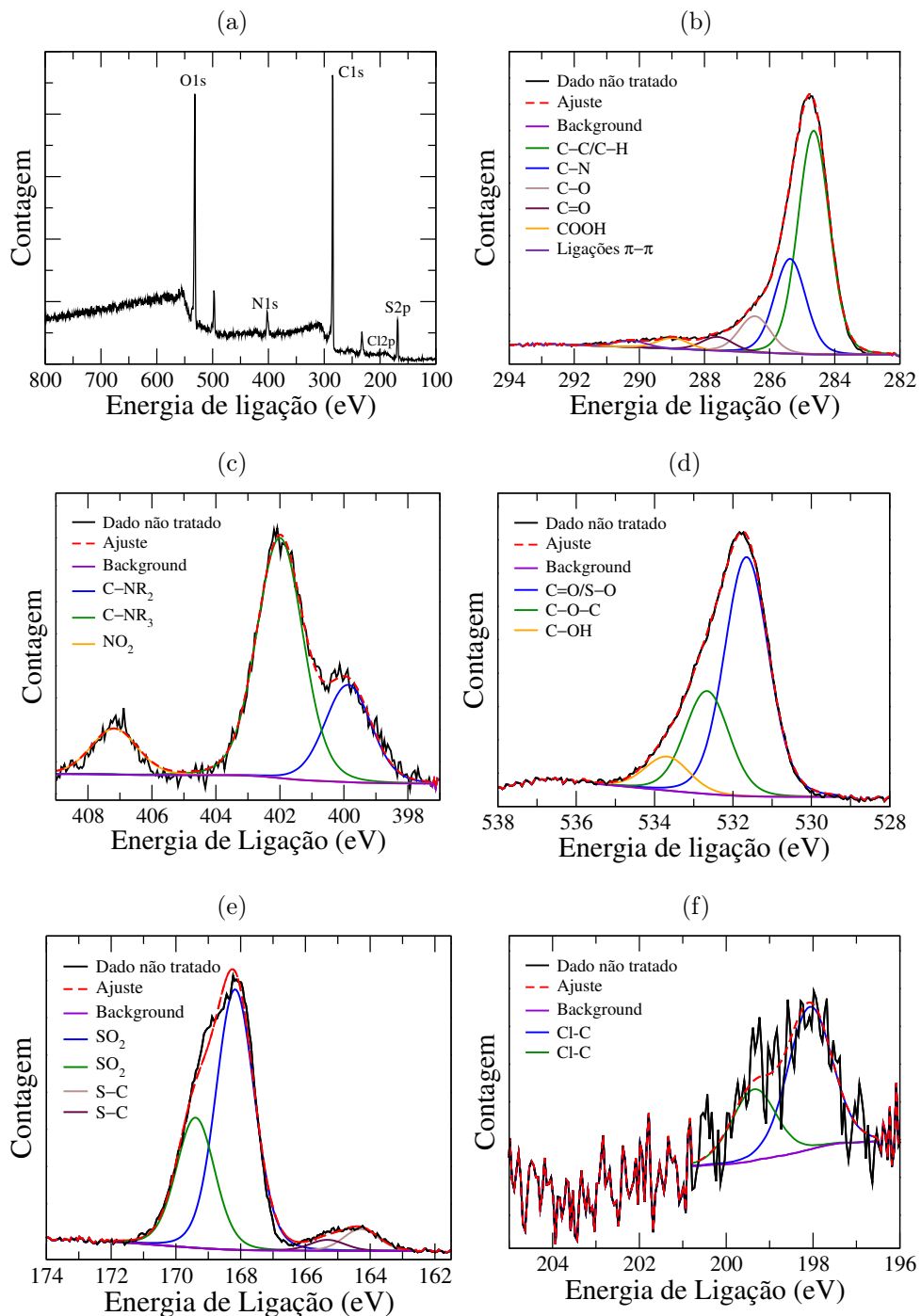
Banda (cm^{-1})	Grupo	Tipo
3376	NH	Estiramento
3318	—OH	Estiramento
3077	—OH	Estiramento
2921	C—H	Estiramento
2851	C—H	Estiramento
1712	C=O	Estiramento
1607	C=C	Estiramento
1554	N—O	Estiramento
1500	C=N	Estiramento
1307	S=O	Estiramento
1148	C—O	Estiramento
1109	C—O	Estiramento
1044	S=O	Estiramento
762	C—Cl	Estiramento
580	C—Cl	Estiramento

e 2851 cm^{-1}) e C—O (1148 e 1109 cm^{-1}). A banda em 1607 cm^{-1} corresponde ao estiramento do grupo C=C. As bandas na região entre 1300 e 400 cm^{-1} indicam a presença de átomos de enxofre e cloro na estrutura química do CD-DNSA, como mostra a tabela 4.1. Estes resultados estão em concordância com a literatura para o espectro FTIR de pontos quânticos de carbono dopados com nitrogênio e enxofre [41, 23], e dopados com nitrogênio e cloro [26, 24]. Dessa forma, obtemos PQC's dopados com três heteroátomos: nitrogênio, enxofre e cloro.

Para obter mais detalhes sobre a superfície do CD-DNSA, foram analisados os espectros da espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). Na figura 4.3a, temos o espectro XPS para a amostra de CD-DNSA, que mostra que estas nanopartículas são constituídas de carbono (C 1s, $285,0 \text{ eV}$), nitrogênio (N 1s, $402,0 \text{ eV}$) e oxigênio (C 1s, $531,6 \text{ eV}$). Adicionalmente, temos picos em $169,4 \text{ eV}$ e $198,0 \text{ eV}$, atribuídos aos orbitais atômicos do enxofre (S 2p) e cloro (Cl 2p), respectivamente. Assim, a superfície do CD-DNSA é composta principalmente por carbono, oxigênio, nitrogênio, enxofre e cloro.

Foram feitas também medidas de espectroscopia de fotoelétrons de raios X em alta resolução, dispostos nas figuras 4.3b-f. Em 4.3b, correspondente ao C 1s, a deconvolução da curva resultou em seis componentes de energia de ligação em $284,6 \text{ eV}$, $285,4 \text{ eV}$, $286,4 \text{ eV}$, $287,6 \text{ eV}$, $289,0 \text{ eV}$ e $290,3 \text{ eV}$, correspondentes a ligações C (58%), C—N ($24,6\%$), C—O ($9,4\%$), C=O ($3,5\%$), COOH ($2,8\%$) e ligações $\pi - \pi$ ($1,7\%$). Na figura 4.3c, do N 1s, obtivemos três componentes com energia de ligação em $399,9 \text{ eV}$, $402,0 \text{ eV}$ e $407,2 \text{ eV}$. Considerando a sequência de componentes de menor para maior energia de ligação, a primeira componente ($399,9 \text{ eV}$) é atribuído ao nitrogênio pirrólico C—NR₂ (com R = C, H), correspondendo a $25,4\%$ dos átomos de nitrogênio na superfície do CD-DNSA. A segunda componente ($402,0 \text{ eV}$) se refere a formação de nitrogênio grafítico, numa proporção de $62,7\%$ deste heteroátomo na estrutura do CD-DNSA. Por fim, o terceiro pico é associado ao nitrogênio oxidado, numa proporção de $11,9\%$. A figura 4.3d mostra

Figura 4.3: (a) Espectro de XPS do CD-DNSA com a presença dos três picos típicos (C 1s, N 1s, O 1s) e dois picos adicionais (S 2p, Cl 2p). Espectros de XPS de alta resolução (b) C 1s, (c) N 1s, (d) O 1s, (e) S 2p e (f) Cl 2p.



Fonte: Autora, 2023.

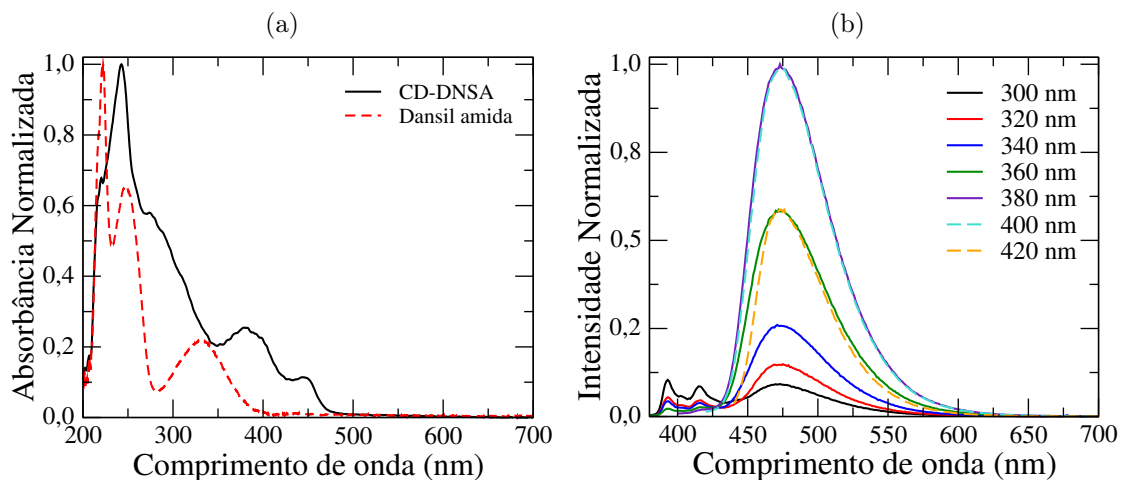
espectro de fotoelétrons de raios X para o oxigênio (O 1s), onde é possível verificar a ocorrência de três componentes. Em 531,6 eV, vemos a componente relacionada às ligações C=O/S-O, numa proporção de 63,6%. Em 532,4 eV, temos a componente correspondente

à ligação C–O–C, na proporção de 27,4%. E em 533,7 eV, vemos a componente do grupo C–OH, com 9,0%. Na figura 4.3e, com o gráfico de S 2p, a deconvolução resultou em 4 curvas. Nas energias de ligação 168,2 e 169,4 eV temos os picos relacionados ao grupo sulfonila SO₂, com 92,9%, pois temos S 2p_{3/2} e 2p_{1/2}. Em 164,3 e 165,3 eV, temos a ligação S–C, com 7,1%, para os dois spins. Por fim, temos na figura 4.3f, o espectro de XPS de alta resolução para Cl 2p, que possui os spins $\frac{3}{2}$ e $\frac{1}{2}$, com energias de ligação 198,1 e 199,4 eV correspondente a ligação Cl–C.

Estes resultados mostram que a síntese hidrotérmica na presença de ácido clorídrico, tendo o composto dansilamida como precursor, gerou nanopartículas com uma estrutura bem peculiar, uma vez que há a dopagem com três heteroátomos distintos: nitrogênio, enxofre e cloro. Em particular, a presença de nitrogênio grafítico e de grupo sulfonila na estrutura química do CD-DNSA indica a possibilidade de ocorrência de cruzamento entre sistemas significativo, por conta do forte acoplamento spin-órbita que estes grupos promovem. Desta forma, espera-se que o CD-DNSA apresente uma rica fenomenologia associada a diferentes mecanismos de fotoluminescência.

4.2 Espectroscopia UV-Vis

Figura 4.4: (a) Espectro de absorção do CD-DNSA e do precursor dansilamida. (b) Espectro de emissão do CD-DNSA para diferentes comprimentos de onda de excitação entre 330 nm e 420 nm. Para melhor visualização, as curvas foram normalizadas pelo pico de emissão sob excitação em 380 nm.



Fonte: Autora, 2023.

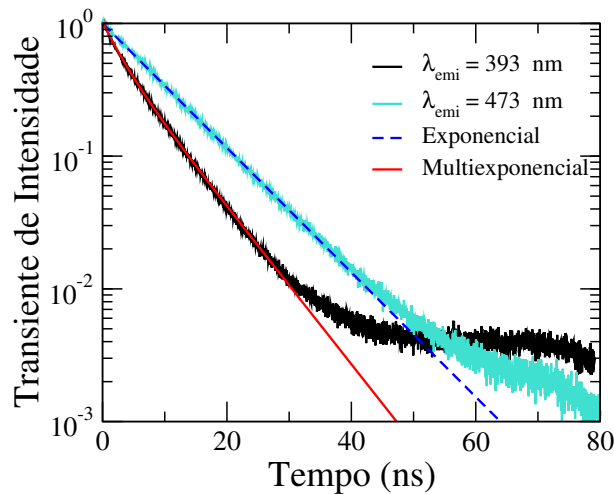
Esta seção é dedicada à caracterização dos espectros de absorção e emissão do CD-DNSA. Na figura 4.4a, temos o espectro de absorção do dansilamida, curva vermelha pontilhada, e dos pontos quânticos de carbono CD-DNSA, curva preta contínua. Similar ao espectro de FTIR, é perceptível a diferença entre as curvas, indicando que o dansilamida e o CD-DNSA apresentam estruturas eletrônicas bem diferentes. O composto dansilamida possui três bandas de absorção, centradas em 225, 250 e 330 nm. As duas primeiras bandas estão associadas as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo naftaleno, enquanto a banda centrada

em 330 corresponde à transição $n \rightarrow \pi^*$ envolvendo os elétrons não compartilhados do nitrogênio no grupo dimetilamino e os orbitais localmente excitados (anti-ligantes) 1L_a e 1L_b do grupo naftaleno. No caso do CD-DNSA, o espectro de absorção apresenta pelo menos quatro bandas, centradas em 243, 276, 380 e 448 nm. As bandas de absorção de maior energia (243 e 276 nm) correspondem às transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, que são características dos carbonos com hibridização sp^2 presentes no núcleo grafitico do CD-DNSA. Por outro lado, a banda centrada em torno de 380 nm corresponde a transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e podem ser associadas aos heteroátomos presentes na borda dos planos grafiticos, chamados de estados de fronteira (“*edge states*”). Além disso, o CD-DNSA apresenta uma banda no visível em torno de 448 nm, que pode ser associada aos grupos funcionais presentes na superfície das nanopartículas, sendo comumente chamados de estados de superfície. Por estar associada à ocorrência de fragmentos moleculares, tais transições eletrônicas envolvendo estados de superfície tendem a ser do tipo $n \rightarrow \pi^*$. Um ponto importante é que a absorção do CD-DNSA não apresenta uma cauda longa, como observada em outros pontos quânticos de carbono. Isto indica não haver uma grande variedade de estados de superfície no CD-DNSA.

Os pontos quânticos de carbono possuem como característica distinta a emissão com dependência do comprimento de onda de excitação. Para investigar a fotoluminescência do CD-DNSA sob diferentes excitações, irradiamos as nanopartículas na região entre 300 e 450 nm. A figura 4.4b mostra os espectros de emissão estacionária da solução aquosa CD-DNSA, para diferentes comprimentos de onda de excitação. Diferente de outros pontos quânticos de carbono, não há uma variação significativa quando a fotoexcitação é variada. De fato, o CD-DNSA apresenta uma banda de emissão forte, centrada em 477 nm, e duas bandas secundárias centradas em 393 e 418 nm. Ao aumentar o comprimento de onda de excitação, vê-se que as bandas secundárias diminuem sua intensidade, enquanto a banda de centrada em 475 nm tende a se deslocar pouco menos de 2 nm. Além disso, a intensidade desse pico aumenta, atingindo seu valor máximo entre 380 e 400 nm. Foi calculada ainda a largura a meia altura (FWHM - do inglês “*full width at half maximum*”) da banda de emissão principal do CD-DNSA, obtendo uma média de $63,0 \pm 3,9$ nm. Este valor é considerado estreito, o que indica que este material pode ser aplicado em marcação e rotulagem fluorescente [40].

A independência do comprimento de onda de excitação não pode ser atribuído a efeitos de confinamento quântico associado a inexistência de nanopartículas com diferentes tamanhos. De fato, foi visto nas imagens por microscopia eletrônica de transmissão que há uma variação no tamanho das nanopartículas. Em geral, o fenômeno de fluorescência dependente da excitação está associado à ocorrência de uma grande variedade de fragmentos moleculares na superfície dos pontos quânticos de carbono, ou seja, transições eletrônicas que envolvem estados de superfície [49, 42]. Essa característica na fluorescência é recorrente em pontos quânticos de carbono obtidos por métodos do tipo “bottom-up” [40, 42, 20]. Como o CD-DNSA não apresenta uma banda de absorção que se estende por toda região do visível, este material apresenta uma emissão independente da excitação. Usualmente, pontos quânticos de carbono que apresentam emissão independente da excitação são obtidos por meio de cromatografia em coluna de sílica das soluções obtidas na síntese hidrotérmica. Esse método de filtragem tende a separar os grupos de nanopartículas que apresentam diferentes graus de oxidação superficial.

Figura 4.5: Transiente na intensidade de emissão do CD-DNSA sob excitação em 366 nm, nos comprimentos de onda 393 nm e 475 nm, na janela de nanosegundos.



Vamos agora analisar a estabilidade do estado excitado dos pontos quânticos de carbono, considerando o transiente na intensidade da fluorescência do CD-DNSA. A figura 4.5 mostra o transiente na intensidade de emissão do CD-DNSA, sob fotoexcitação em 366 nm. Foram consideradas as bandas de emissão centradas em 393 e 475 nm. Para $\lambda_{emi} = 475$ nm, o decaimento é monoexponencial, mas para $\lambda_{emi} = 393$ nm, verifica-se um decaimento multiexponencial, indicando que múltiplos estados de superfície estão envolvidos no processo de emissão. Além disso, verifica-se que o decaimento mais rápido em $\lambda_{emi} = 393$ nm, do que em $\lambda_{emi} = 475$ nm. Realizando uma regressão não-linear com múltiplas exponenciais, foi possível calcular os tempos de vida médio, $\bar{\tau}$, dos estados excitados envolvidos nas emissões em $\lambda_{emi} = 393$ nm e $\lambda_{emi} = 475$ nm, com $\bar{\tau}_{393} = 5,7$ ns e $\bar{\tau}_{475} = 9,3$ ns. A presença de decaimento multiexponencial implica que no processo da emissão vários estados são excitados, corroborando que o mecanismo de emissão provém dos estados de superfície.

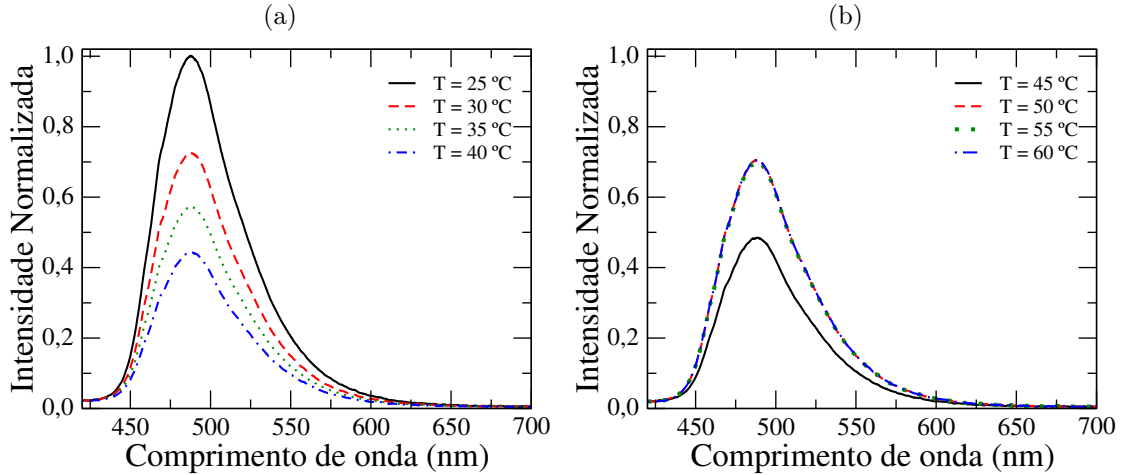
Além das medidas das emissões estacionária e resolvida no tempo, foi realizado o cálculo para o rendimento quântico de fluorescência, sob excitação em 375 nm. Usando o sulfato de quinino como fluoróforo de referência, foi estimado que o CD-DNSA apresenta um rendimento quântico de fluorescência em torno de 27,5%. A presença de heteroátomos com alta eletronegatividade, tais como cloro e flúor, tende a aumentar o rendimento quântico de emissão, além de favorecer um deslocamento batocrômico do pico de emissão [88].

4.3 Aplicações como Sensores

Com a caracterização do CD-DNSA feita, analisaremos como a mudança no ambiente dessas nanopartículas alteram a sua luminescência.

4.3.1 Efeitos térmicos

Figura 4.6: Espectros de emissão do CD-DNSA sob excitação em 405 nm, variando a temperatura nas faixas: (a) 25 – 40 °C e (b) 45 – 60 °C, normalizados pela intensidade máxima em 25°C.



Fonte: Autora, 2023.

Inicialmente, realizamos ensaios com a mudança de temperatura da solução aquosa de CD-DNSA, considerando a faixa de temperatura de sistemas biológicos. A figura 4.6 mostra os espectros de emissão do CD-DNSA sob excitação em 405 nm, considerando diferentes temperaturas da amostra. Na faixa entre 25 °C e 40 °C, vê-se que a distribuição espectral não se altera quando a temperatura da amostra aumenta. Porém, é observada uma redução significativa na intensidade de emissão centrada em 483 nm. Um comportamento distinto é observado para temperaturas superiores a 40 °C. Mais especificamente, é observado um aumento da intensidade de emissão quando a temperatura aumenta, atingindo um platô em 50 °C. Acima desta temperatura, não é verificada alteração na intensidade de emissão. Mais uma vez, não são observados efeitos termocrômicos, uma vez que a densidade espectral não se altera com a variação de temperatura.

Considerando o regime de emissão estacionária, podemos relacionar a intensidade máxima de emissão $I_{max}(T)$ com a eficiência quântica de um fluoróforo, $\Phi_F(T)$, por meio da seguinte expressão [89]:

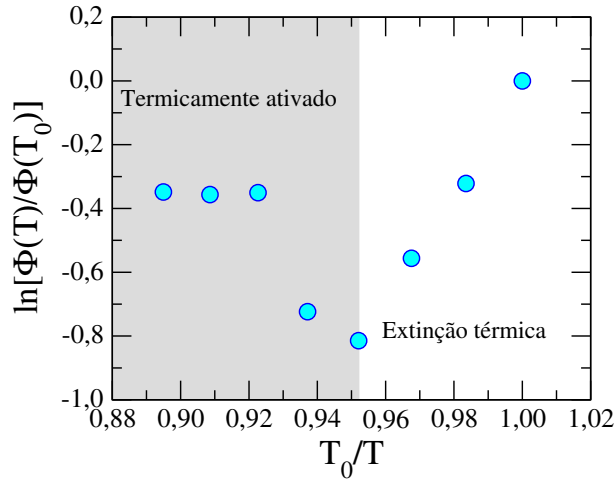
$$I_{max}(T) = \gamma \cdot c \cdot I_{exc} \cdot \Phi_F(T) \quad (4.1)$$

onde γ é um fator de ganho do instrumento de medida, c é a concentração do fluoróforo e I_{exc} é a intensidade da fonte de excitação. Definindo uma temperatura de referência T_0 e considerando temperaturas arbitrárias T , temos a relação:

$$\frac{I_{max}(T)}{I_{max}(T_0)} = \frac{\Phi_F(T)}{\Phi_F(T_0)} \quad (4.2)$$

Ao considerar que taxa de transição não-radiativa a partir do estado excitado obedece uma distribuição de Boltzmann e a taxa de emissão efetiva é regida por um mecanismo

Figura 4.7: Dependência térmica da eficiência quântica do CD-DNSA.



Fonte: Autora, 2023.

termicamente ativado, é possível mostrar que a eficiência quântica satisfaz a seguinte relação de Arrhenius[89]:

$$\ln \left[\frac{\Phi_F(T)}{\Phi_F(T_0)} \right] = \frac{\Delta E_{ST}}{k_B} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (4.3)$$

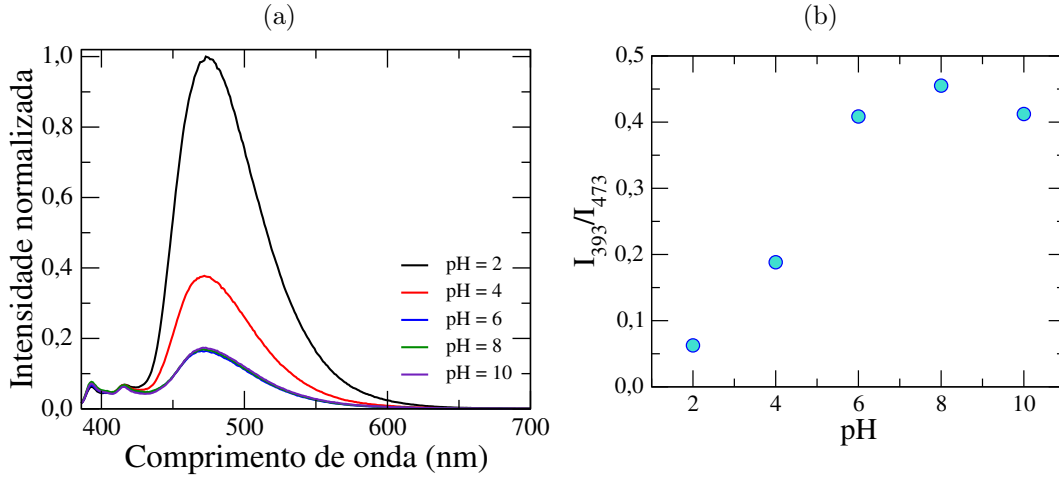
Na figura 4.7, notamos que o comportamento da dependência da eficiência quântica do CD-DNSA com a temperatura é não monotônico, caracterizado por dois regimentos distintos. No início, lado direito, há o processo de extinção na emissão, com redução da eficiência quântica a medida que a temperatura cresce, partindo da temperatura ambiente. O segundo comportamento, relacionado com o aumento repentino da fluorescência seguido de um valor estacionário, indica o surgimento de um processo termicamente ativado. Com isso, vemos que a dependência térmica da fluorescência do CD-DNSA está relacionada à sobreposição de mecanismos físicos diferentes. Por conta disso, não é possível estimar o *gap* de energia, ΔE_{ST} , entre os estados excitados tripleto (T_1) e singleto (S_1) de mais baixa energia.

4.3.2 Efeito do pH

Outro parâmetro do meio que variamos foi o potencial hidrogeniônico, pH, utilizando soluções Britton-Robinson para variar o pH de 2 até 10. A solução aquosa de CD-DNSA que obtivemos com a síntese hidrotermal possui pH ácido entre 1,2 e 2,0 e facilmente atinge altas intensidades de emissão.

Na figura 4.8 temos os espectros de emissão para cada pH. Nota-se que a intensidade da banda de emissão em 473 nm diminui drasticamente entre o pH 2 e 6, atingindo um patamar para $\text{pH} \geq 6$. Em relação às bandas centradas em 393 nm e 418 nm, não há uma variação significativa em suas intensidades. Porém, há um pequeno e gradual aumento da emissão em 393 nm quando o para $2 \leq \text{pH} \leq 6$. Podemos considerar as emissões em 393 nm e 475 nm para definir uma medida ratiométrica de pH, dada por I_{393}/I_{475} .

Figura 4.8: (a) Medidas de emissão variando o pH do CD-DNSA sob excitação em 366 nm, normalizada pela intensidade em pH 2. (b) Razão entre a intensidade no pico em 393 nm e em 473 nm para cada pH.



Fonte: Autora, 2023.

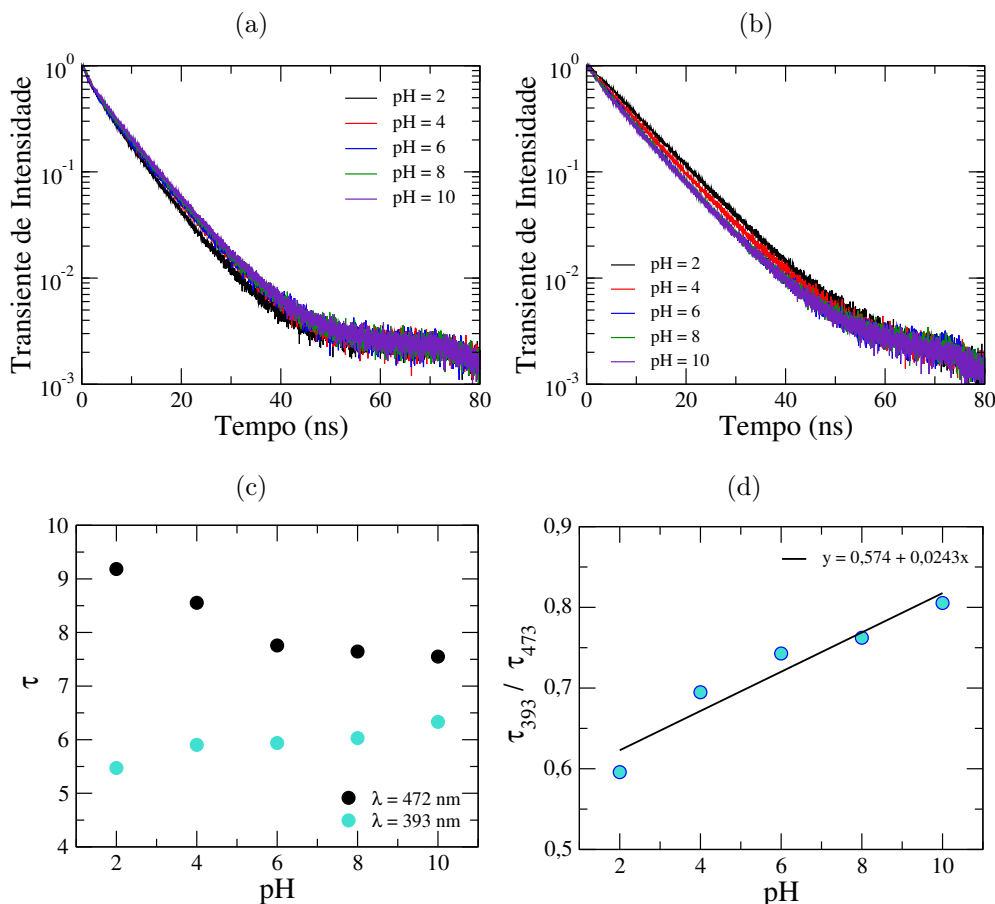
A figura 4.8b mostra a razão entre os picos de emissão como função do pH, onde se observa uma dependência linear entre $2 \leq \text{pH} \leq 8$. Com isso, podemos considerar a razão de intensidades de emissão em 393 nm e 475 nm do CD-DNSA como um sensor para meios ácidos. Com isso em mente, foram realizadas medidas de transiente na intensidade de emissão para usar um parâmetro ainda mais seguro que a intensidade de emissão, o tempo de vida.

Nas figuras 4.9a e 4.9b, são mostrados os transientes na intensidade de emissão para os diferentes pH, utilizando uma fotoexcitação em $\lambda_{exc} = 366$ nm. Mais uma vez, foram considerados os picos de emissão em 393 nm e 475 nm. Para a emissão em 393 nm, vemos que uma pequena redução na taxa de decaimento radiativo, k_r , quando o pH aumenta, sendo caracterizada por um aumento gradual no tempo de vida médio do estado excitado, $\bar{\tau}_{393}$ ($k_r = 1/\bar{\tau}_{393}$). Um comportamento distinto é observado para o transiente na emissão em 475 nm, com um pequeno aumento na taxa de decaimento radiativo, como mostra a figura 4.9b. Na figura 4.9c, são mostradas as variações nos tempos de vida médio para emissões em 393 nm e 475 nm, quando o pH da solução é alterado. Podemos definir assim a razão entre os tempos de vida médios, $\bar{\tau}_{393}/\bar{\tau}_{475}$, como um parâmetro de medida do pH da solução. Como se observa na figura 4.9d, a razão $\bar{\tau}_{393}/\bar{\tau}_{475}$ apresenta uma dependência linear para variações de pH entre 2 e 10.

4.3.3 Efeito solvatocrômico

Nas figuras 4.10a e 4.10b, são mostradas a absorção e emissão do CD-DNSA com a mudança de solvente, para o comprimento de onda de excitação em 405 nm. Como solvente de baixa polaridade, foi escolhido o clorofórmio, que possui constante dielétrica $\epsilon = 42,5$ pF/m e parâmetro de polaridade de Reichardt $E^N_T = 0,259$ [90]. Como solvente de alta polaridade, foi utilizada a acetonitrila, com constante dielétrica $\epsilon = 331,9$ pF/m

Figura 4.9: Transientes na intensidade de emissão com comprimento de onda de excitação em 366 nm para diferentes pH do CD-DNSA, considerando (a) $\lambda_{emi} = 393$ nm e (b) $\lambda_{emi} = 473$ nm. (c) Gráfico dos tempos de vida para cada pH, considerando ambos comprimentos de onda de emissão. (d) Razão do tempo de vida entre os comprimentos de onda de emissão para cada pH, com ajuste linear (curva preta) e coeficiente de correlação 0,9607.

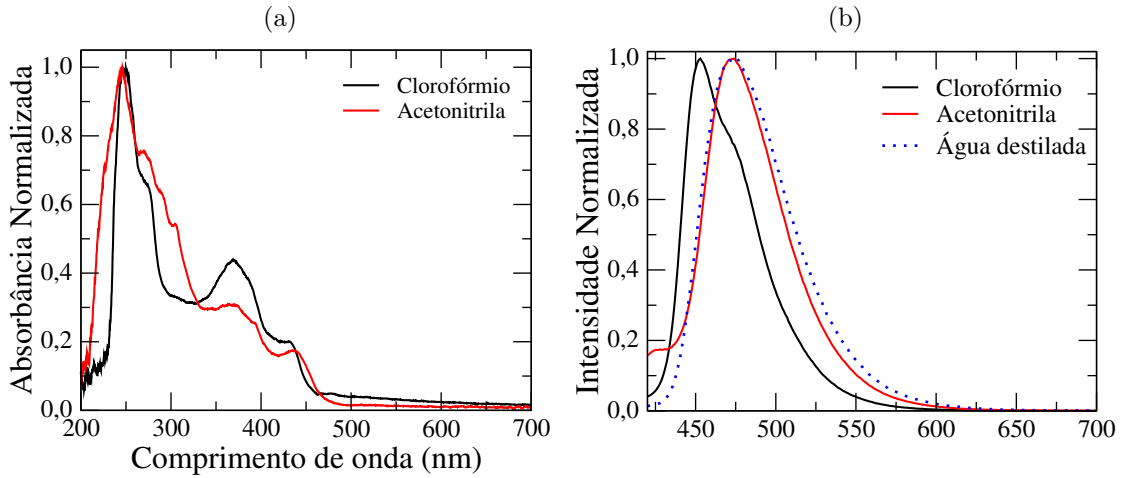


Fonte: Autora, 2023.

e $E^N_T = 0,460$. Para auxiliar a percepção do efeito solvente, colocamos na figura a diluição do composto em água destilada ($\epsilon = 708,0$ pF/m e $E^N_T = 1,0$). Os espectros de absorção do CD-DNSA em clorofórmio e acetonitrila são muito parecidos, onde um pequeno deslocamento na banda associada aos estados de superfície (banda de menor energia). Em um ambiente apolar, o máximo da fluorescência do CD-DNSA ocorre em 451 nm, como mostra a figura 4.10b. Além disso, há uma pequena mudança na distribuição espectral da fluorescência, apresentando um ombro em 475 nm. Em acetonitrila (solvente polar aprótico), observa-se que o CD-DNSA apresenta uma emissão com distribuição espectral muito similar àquela observada em água destilada (solvente polar prótico). Em ambos os solventes polares, há um deslocamento batocrômico de 24 nm. Visualmente, é perceptível a coloração mais azulada do CD-DNSA em clorofórmio.

Foram analisados também os efeitos da polaridade do solvente sobre a estabilidade do estado excitado, a partir de medidas de transiente de intensidade no pico de emissão:

Figura 4.10: (a) Espectros de absorvância normalizada e (b) emissão do CD-DNSA diluído em clorofórmio (curva preta), acetonitrila (curva vermelha) e água destilada (curva pontilhada azul), excitação em 405 nm.



Fonte: Autora, 2024.

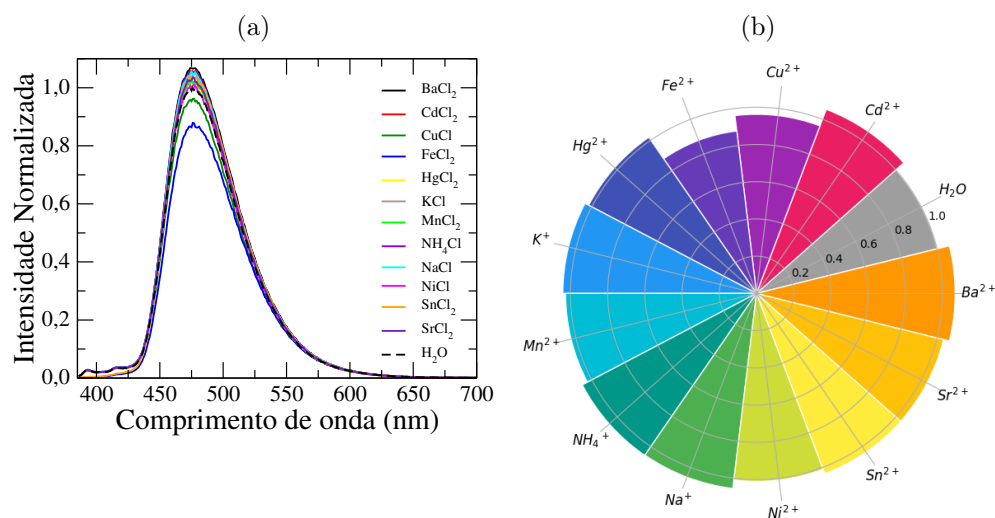
$\lambda_{em} = 451$ nm, para CD-DNSA disperso em clorofórmio; e $\lambda_{em} = 475$ nm, para CD-DNSA disperso em acetonitrila. Em ambos as amostras, foi utilizado um fotoexcitação em 366 nm. Mais uma vez, foi observado um decaimento multiexponencial para as intensidades de emissão em 451 nm (clorofórmio) e 475 nm (acetonitrila), caracterizados por tempos de vida médios $\bar{\tau}_{451} = 3,6$ ns e $\bar{\tau}_{475} = 6,4$ ns. Com isso, verifica-se que solventes polares tendem a estabilizar os estados de superfície excitados, resultando num aumento do tempo de vida médio destes estados e dos dipolos moleculares dos solventes em torno das nanopartículas. Como consequência da reorientação molecular do solvente, há uma tendência de redução no *gap* de energia entre os estados fundamental e excitação, ocasionando assim um deslocamento da emissão fluorescente para o vermelho.

4.3.4 Efeitos da presença de íons

Os pontos quânticos de carbono sintetizados por métodos de uma etapa resultando em nanopartículas passivadas, como o método hidrotérmica, vem sendo amplamente investigados para a detecção de íons metálicos. A principal motivação é que a síntese hidrotérmica possui baixo custo, simplicidade no preparo de amostras e utiliza equipamentos acessíveis [44, 45]. Com isso em vista, foi analisada a resposta na intensidade de emissão do CD-DNSA na presença diversos íons metálicos, como descrito no capítulo 3. Em todos os casos, a concentração dos íons foi fixada em $c = 1$ mM.

Usando a medida ratiométrica, I_{393}/I_{475} , não observamos sensibilidade e nem seletividade significativa para nenhum dos íons metálicos testados, como podemos ver na figura 4.11a. Por outro lado, é possível verificar uma pequena redução na intensidade de emissão em 475 nm, quando na presença dos íons Fe^{2+} e Cu^{2+} . Este resultado fica mais claro na figura 4.11b, onde a emissão do CD-DNSA em água destilada foi usada como parâmetro de normalização. Este resultado indica que a supressão da emissão em 475 nm do

Figura 4.11: (a) Espectros da emissão fluorescente da solução aquosa do CD-DNSA na presença de diferentes íons, normalizado pela intensidade máxima em água destilada. (b) Intensidade normalizada da fluorescência das mesmas soluções com íons.



Fonte: Autora, 2023.

CD-DNSA pode ser usada identificar a presença dos Fe^{2+} e Cu^{2+} no meio.

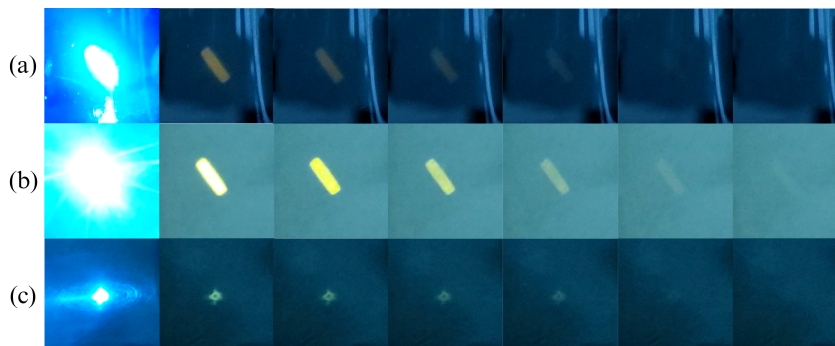
4.4 Fosforescência em meio sólido

Experimentamos verificar se nossos pontos quânticos de carbono derivados de dansilamida apresentariam fosforescência. Em meio líquido, observa-se, conforme esperado, que a emissão de luz cessa quando a fotoexcitação é interrompida. Apesar da dependência térmica de emissão do CD-DNSA indicar a ocorrência cruzamento entre sistemas de um estado excitado singlete (S_n) para um estado excitado tripleto (T_n), a emissão de luz ocorre a partir de transições entre os estados singletos excitado e fundamental, $S_1 \rightarrow S_0$. O mesmo comportamento ocorreu após a obtenção das nanopartículas em estado sólido. Porém, ao combinar as nanopartículas com polímeros, celulose (folha de papel) e PVA, foi observada tanto a ocorrência da fluorescência, como o fenômeno de fosforescência em temperatura ambiente.

Na figura 4.12, são mostradas imagens dos filmes poliméricos dopados com CD-DNSA, sob fotoexcitação em 450 nm. Em todos os casos, vemos a ocorrência de fosforescência em temperatura ambiente quando a fotoexcitação é interrompida, com uma diminuição gradual da intensidade de emissão de luz após alguns segundos.

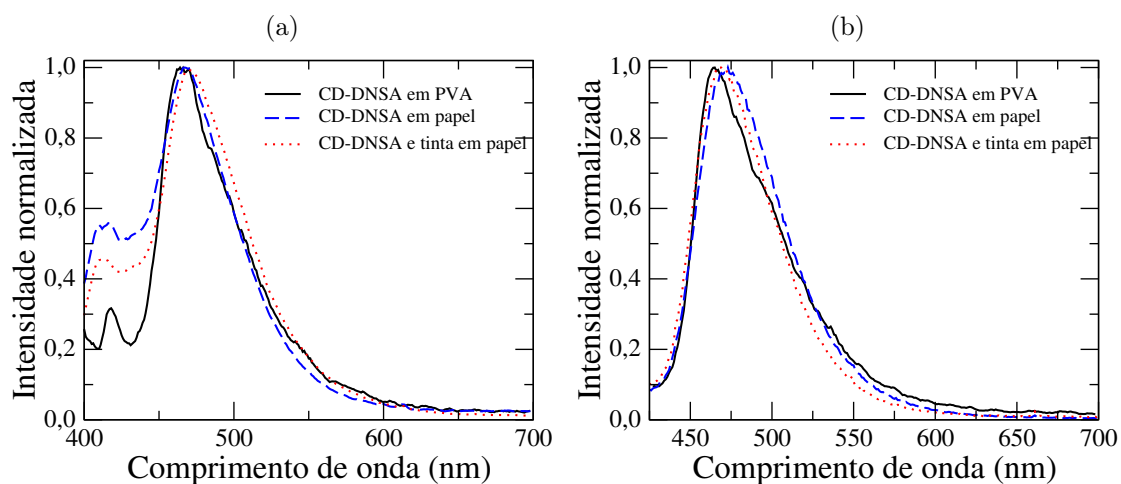
Na figura 4.13a, temos a emissão fluorescente do CD-DNSA sob excitação de 375 nm. O espectro nas três condições analisadas, CD-DNSA em PVA, em papel e CD-DNSA misturado com tinta para caneta em papel, são similares entre si, apresentando dois picos bem definidos, centrados em torno de 425 nm e 465 nm. O máximo de intensidade da fluorescência do CD-DNSA em matriz polimérica ocorre 465 nm. Para fotoexcitação em 405 nm, verificou-se que os espectros de fluorescência apresentaram perfil similar entre si

Figura 4.12: Imagens do CD-DNSA em (a) PVA excitado em 450 nm, (b) em papel excitado em 450 nm, e diluído em tinta no papel, excitado em 375 nm. O primeiro *frame* em cada linha mostra a amostra sendo iluminada por lasers e os seguintes mostram a luminescência, com o passar do tempo, após a interrupção da iluminação.



Fonte: Autora, 2024.

Figura 4.13: Emissão fluorescente do CD-DNSA em papel gramatura 80 g/cm³ na presença e ausência de tinta para caneta e em PVA, excitado em (a) 375 nm e (b) 405 nm.

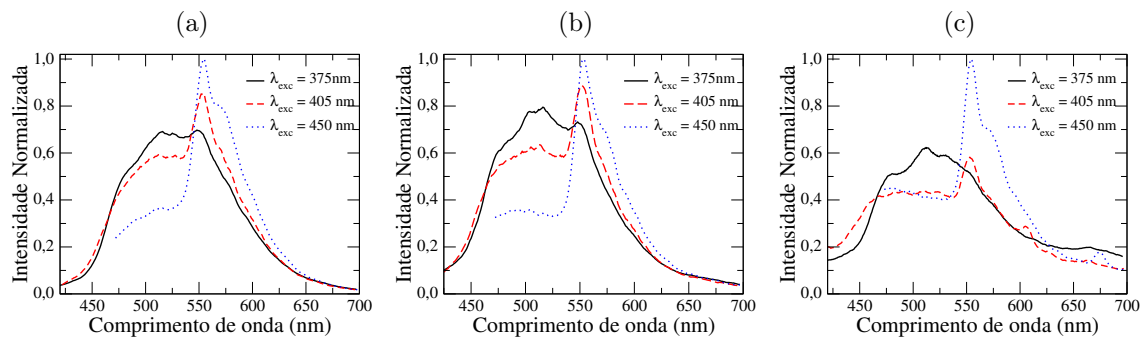


Fonte: Autora, 2024.

e em relação ao CD-DNSA em líquido, com apenas um pico de emissão que varia entre 465 e 470 nm. Além disso, verifica-se uma pequena alteração na distribuição espectral de fluorescência quando a matriz polimérica é modificada, indicando a ocorrência de interação entre as cadeias poliméricas e o CD-DNSA.

A fosforescência em temperatura ambiente para o CD-DNSA resulta da combinação da nanopartícula com uma matriz em estado sólido. O efeito dessa combinação é a restrição do movimento vibracional dos grupos de superfície das nanopartículas, dificultando as transições não radiativas e facilitando a ocorrência de transições para o estado tripleto. Devido à regra de seleção de spin, o decaimento radiativo envolvendo estados eletrônicos com multiplicidade de spin diferentes são proibidas, de maneira que a probabilidade de transições do tipo $T_1 \rightarrow S_0$ são baixas. Como consequência, há uma perda significativa de energia por processos não radiativos, de maneira que a fosforescência ocorre em

Figura 4.14: Emissão fosforescente do CD-DNSA em papel gramatura 80g/cm³ (a) puro, (b) com tinta para caneta e do (c) CD-DNSA em PVA.

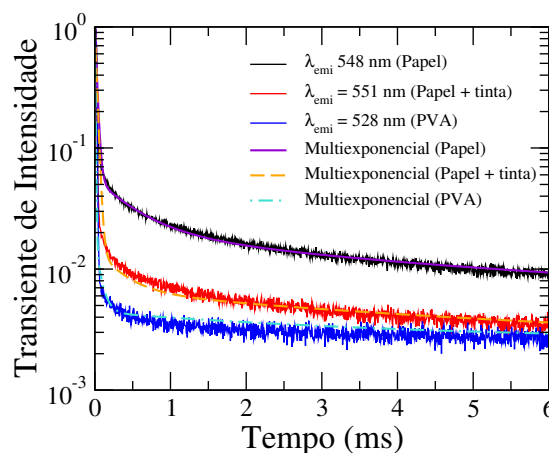


Fonte: Autora, 2024.

comprimentos de ondas maiores do que os observados na fluorescência.

Na figura 4.14, apresentamos a emissão fosforescente do CD-DNSA nas matrizes poliméricas, nas três configurações citadas anteriormente. Em todos os espectros, vemos a fotoexcitação em diferentes comprimentos de onda resulta em espectros de fosforescência com uma banda larga, com picos entre 475 e 570 nm. Com o aumento do comprimento de onda de excitação, os picos se deslocam para o vermelho, mudando o perfil do espectro ao apresentar picos proeminentes após 550 nm. É importante salientar que a emissão centrada 475 nm pode ser associada ao processo de fluorescência atrasada termicamente ativada, que possui tempo de vida médio similar ao da fosforescência. De fato, os fenômenos de fluorescência atrasada termicamente ativada e fosforescência podem apresentar tempos de vida médio similares, mas se diferem pela distribuição espectral. Na fluorescência atrasada, o espectro de emissão ocorre em comprimentos de onda similares ao da fluorescência imediata, enquanto a fosforescência tende a ocorrer em comprimentos de onda maiores do que a fluorescência imediata.

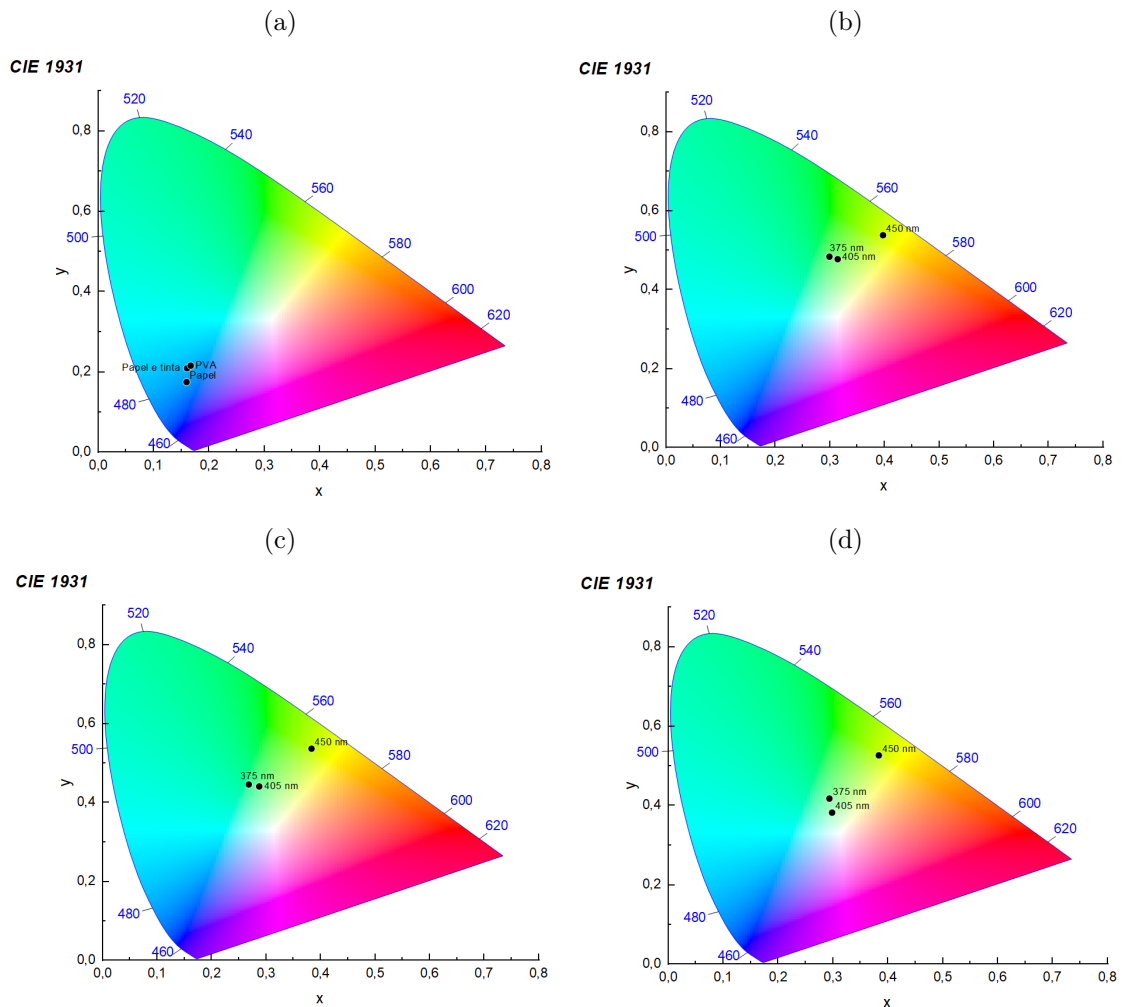
Figura 4.15: Transientes na intensidade de emissão com comprimento de onda de excitação em 405 nm para o CD-DNSA, considerando $\lambda_{emi} = 548$ nm, $\lambda_{emi} = 551$ nm e $\lambda_{emi} = 528$ nm para a aplicação em papel, com tinta diluída em papel e em PVA, respectivamente.



Fonte: Autora, 2024.

Por meio do transiente de intensidade da fosforescência, obtivemos que o tempo de vida médio da fosforescência está na ordem de 300 μ s para a matriz celulose e na ordem de 20 ms para matriz PVA.

Figura 4.16: (a) Diagramas cromáticos da fluorescência do CD-DNSA em papel, diluído em tinta no papel e CD-DNSA em PVA, e da fosforescência do CD-DNSA em (b) papel, (c) com tinta em papel e (d) em PVA, para os comprimentos de onda de excitação 375, 405 e 450 nm.



Fonte: Autora, 2024.

O diagrama cromático é uma representação visual bidimensional para cores, baseada na sensação de cor visualizada por um observador humano padrão. O diagrama cromático CIE 1931 foi desenvolvido pelo *Commission Internationale de l'Éclairage* e utiliza coordenadas cromáticas (x,y) para especificar uma cor. Essas coordenadas, por sua vez, são obtidas por meio das funções de correlação de cores XYZ, que apresenta dependência com a distribuição espectral do estímulo luminoso [91]. Na figura 4.16, temos os diagramas para a fluorescência das nossas amostras sólidas, sob excitação em 375 nm. Também são mostrados os diagramas obtidos a partir das emissões fosforescentes dessas amostras. É evidente a mudança de cor entre a fluorescência e a fosforescência.

Além disso, com o aumento do comprimento de onda de excitação, vemos no diagrama o deslocamento para o vermelho, corroborando com os espectros de emissão na figura 4.14.

Os resultados mostrados nesse capítulo mostram que a emissão de luz CD-DNSA apresenta uma rica fenomenologia associada às condições do ambiente, que podem ser exploradas em diferentes aplicações, tais como o desenvolvimentos de sensores e de dispositivos contra a contrafação. Vale salientar ainda que uso do dansilamida como precursor de pontos quânticos de carbono é inédito na literatura especializada, embora o uso de outras derivados de dansila já tenha sido reportados em estudos anteriores [41].

Capítulo 5

Conclusão

Nesse trabalho, sintetizamos pontos quânticos de carbono dopado com heteroátomos e altamente fluorescentes utilizando como precursor o fluoróforo dansilamida e por meio de rota de síntese de uma etapa. Denominamos essas nanopartículas de CD-DNSA. Elas apresentaram estrutura característica de pontos quânticos de carbono, diâmetro médio de 3,4 nm, eficiência quântica de 27,46%, fluorescência na cor ciano e independente em relação ao comprimento de excitação devido à uniformidade dos estados de superfície.

Ao avaliarmos a sensibilidade do CD-DNSA às alterações do meio em que se encontra, observamos que o comportamento da dependência térmica da fluorescência possui dois regimes distintos, em um o mecanismo principal é a extinção térmica e no outro regime, o mecanismo principal foi a fluorescência termicamente atrasada. A alteração do potencial hidrogeniônico mostrou potencial para uso dessas nanopartículas como sensor de pH, por meio da obtenção de um fator de correlação superior a 0,90 para o parâmetro definido como a razão entre os tempos de vida de dois picos do espectro de emissão em função do pH. O CD-DNSA apresentou pouca sensibilidade à mudança de polaridade do meio e indícios de sensibilidade aos íons de ferro, cobre e de alguns metais pesados. Dessa forma, temos como perspectiva avaliar diferentes concentrações desses íons para verificar se há efeitos mais expressivos.

Por fim, no estado sólido, nosso ponto quântico de carbono apresentou fluorescência atrasada e fosforescência a temperatura ambiente na presença dos polímeros PVA e celulose, como também ao ser diluído em tinta para caneta e depositado em celulose, apresentando potencial para aplicação na prevenção de contrafação de objetos.

Referências

1. Hey A. Feynman and computation. CRC Press, 2018 :63–76
2. Bayda S, Adeel M, Tuccinardi T, Cordani M e Rizzolio F. The history of nanoscience and nanotechnology: from chemical–physical applications to nanomedicine. *Molecules* 2019; 25:112
3. Kroto HW, Heath JR, O’Brien SC, Curl RF e Smalley RE. C60: Buckminsterfullerene. *nature* 1985; 318:162–3
4. Zhu S, Song Y, Zhao X, Shao J, Zhang J e Yang B. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. *Nano research* 2015; 8:355–81
5. Xu X, Ray R, Gu Y, Ploehn HJ, Gearheart L, Raker K e Scrivens WA. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *Journal of the American Chemical Society* 2004; 126:12736–7
6. Sun YP, Zhou B, Lin Y, Wang W, Fernando KS, Pathak P, Meziani MJ, Harruff BA, Wang X, Wang H et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. *Journal of the American Chemical Society* 2006; 128:7756–7
7. Baker SN e Baker GA. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights. *Angewandte Chemie International Edition* 2010; 49:6726–44
8. Liu J, Li R e Yang B. Carbon dots: A new type of carbon-based nanomaterial with wide applications. *ACS Central Science* 2020; 6:2179–95
9. Jing HH, Bardakci F, Akgöl S, Kusat K, Adnan M, Alam MJ, Gupta R, Sahreen S, Chen Y, Gopinath SC et al. Green carbon dots: Synthesis, characterization, properties and biomedical applications. *Journal of Functional Biomaterials* 2023; 14:27
10. Xia C, Zhu S, Feng T, Yang M e Yang B. Evolution and synthesis of carbon dots: from carbon dots to carbonized polymer dots. *Advanced Science* 2019; 6:1901316
11. Li H, Kang Z, Liu Y e Lee ST. Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. *Journal of materials chemistry* 2012; 22:24230–53
12. Wang Y e Hu A. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C* 2014; 2:6921–39
13. Jiang K, Sun S, Zhang L, Lu Y, Wu A, Cai C e Lin H. Red, green, and blue luminescence by carbon dots: full-color emission tuning and multicolor cellular imaging. *Angewandte chemie* 2015; 127:5450–3
14. Xue S, Li P, Sun L, An L, Qu D, Wang X e Sun Z. The formation process and mechanism of carbon dots prepared from aromatic compounds as precursors: a review. *Small* 2023 :2206180

15. Pourmadadi M, Rahmani E, Rajabzadeh-Khosroshahi M, Samadi A, Behzadmehr R, Rahdar A e Ferreira LFR. Properties and application of carbon quantum dots (CQDs) in biosensors for disease detection: a comprehensive review. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* 2023 ;104156
16. Yu P, Wen X, Toh YR e Tang J. Temperature-dependent fluorescence in carbon dots. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012; 116:25552–7
17. Yan F, Sun Z, Zhang H, Sun X, Jiang Y e Bai Z. The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: A review. *Microchimica Acta* 2019; 186:1–37
18. Li H, He X, Kang Z, Huang H, Liu Y, Liu J, Lian S, Tsang CHA, Yang X e Lee ST. Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design. *Angewandte Chemie International Edition* 2010; 49:4430–4
19. Yuan F, Wang Z, Li X, Li Y, Tan Z, Fan L e Yang S. Bright multicolor bandgap fluorescent carbon quantum dots for electroluminescent light-emitting diodes. *Advanced materials* 2017; 29:1604436
20. Zhan J, Geng B, Wu K, Xu G, Wang L, Guo R, Lei B, Zheng F, Pan D e Wu M. A solvent-engineered molecule fusion strategy for rational synthesis of carbon quantum dots with multicolor bandgap fluorescence. *Carbon* 2018; 130:153–63
21. Chen X, Wu W, Zhang W, Wang Z, Fu Z, Zhou L, Yi Z, Li G e Zeng L. Blue and green double band luminescent carbon quantum dots: Synthesis, origin of photoluminescence, and application in white light-emitting devices. *Applied Physics Letters* 2021; 118
22. Hu S, Trinchi A, Atkin P e Cole I. Tunable photoluminescence across the entire visible spectrum from carbon dots excited by white light. *Angewandte Chemie International Edition* 2015; 54:2970–4
23. Cui X, Wang Y, Liu J, Yang Q, Zhang B, Gao Y, Wang Y e Lu G. Dual functional N-and S-co-doped carbon dots as the sensor for temperature and Fe³⁺ ions. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2017; 242:1272–80
24. Markovic ZM, Labudova M, Danko M, Matijasevic D, Micusik M, Nadazdy V, Kovacova M, Kleinova A, Spitalsky Z, Pavlovic V et al. Highly efficient antioxidant F-and Cl-doped carbon quantum dots for bioimaging. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2020; 8:16327–38
25. Bao R, Chen Z, Zhao Z, Sun X, Zhang J, Hou L e Yuan C. Green and facile synthesis of nitrogen and phosphorus co-doped carbon quantum dots towards fluorescent ink and sensing applications. *Nanomaterials* 2018; 8:386
26. Wang H, Zhang L, Guo X, Dong W, Wang R, Shuang S, Gong X e Dong C. Comparative study of Cl, N-Cdots and N-Cdots and application for trinitrophenol and ClO⁻ sensor and cell-imaging. *Analytica Chimica Acta* 2019; 1091:76–87
27. Li P, Xue S, Sun L, Zong X, An L, Qu D, Wang X e Sun Z. Formation and fluorescent mechanism of red emissive carbon dots from o-phenylenediamine and catechol system. *Light: Science & Applications* 2022; 11:298

28. Song Y, Zhu S, Zhang S, Fu Y, Wang L, Zhao X e Yang B. Investigation from chemical structure to photoluminescent mechanism: a type of carbon dots from the pyrolysis of citric acid and an amine. *Journal of Materials Chemistry C* 2015; 3:5976–84
29. Jiang K, Wang Y, Li Z e Lin H. Afterglow of carbon dots: mechanism, strategy and applications. *Materials Chemistry Frontiers* 2020; 4:386–99
30. Deng Y, Zhao D, Chen X, Wang F, Song H e Shen D. Long lifetime pure organic phosphorescence based on water soluble carbon dots. *Chemical communications* 2013; 49:5751–3
31. Jiang K, Zhang L, Lu J, Xu C, Cai C e Lin H. Triple-mode emission of carbon dots: applications for advanced anti-counterfeiting. *Angewandte Chemie International Edition* 2016; 55:7231–5
32. Bai J, Yuan G, Chen X, Zhang L, Zhu Y, Wang X e Ren L. Simple strategy for scalable preparation carbon dots: RTP, time-dependent fluorescence, and NIR behaviors. *Advanced Science* 2022; 9:2104278
33. Long P, Feng Y, Cao C, Li Y, Han J, Li S, Peng C, Li Z e Feng W. Self-protective room-temperature phosphorescence of fluorine and nitrogen codoped carbon dots. *Advanced Functional Materials* 2018; 28:1800791
34. Jiang K, Wang Y, Cai C e Lin H. Conversion of carbon dots from fluorescence to ultralong room-temperature phosphorescence by heating for security applications. *Advanced Materials* 2018; 30:1800783
35. Emam A, Loutfy SA, Mostafa AA, Awad H e Mohamed MB. Cyto-toxicity, biocompatibility and cellular response of carbon dots–plasmonic based nano-hybrids for bioimaging. *RSC advances* 2017; 7:23502–14
36. Hola K, Zhang Y, Wang Y, Giannelis EP, Zboril R e Rogach AL. Carbon dots—Emerging light emitters for bioimaging, cancer therapy and optoelectronics. *Nano Today* 2014; 9:590–603
37. Dong X, Liang W, Meziani MJ, Sun YP e Yang L. Carbon dots as potent antimicrobial agents. *Theranostics* 2020; 10:671
38. Ferreira RL, Jr WM, Souza LE, Navarro HM, Mello LR de, Mastelaro VR, Sales TO, Barbosa CD, Ribeiro AS, Silva ER da et al. Harnessing Efficient ROS Generation in Carbon Dots Derived from Methyl Red for Antimicrobial Photodynamic Therapy. *ACS Applied Bio Materials* 2023; 6:4345–57
39. Gao G, Jiang YW, Yang J e Wu FG. Mitochondria-targetable carbon quantum dots for differentiating cancerous cells from normal cells. *Nanoscale* 2017; 9:18368–78
40. Yang P, Zhu Z, Zhang T, Zhang W, Chen W, Cao Y, Chen M e Zhou X. Orange-emissive carbon quantum dots: toward application in wound pH monitoring based on colorimetric and fluorescent changing. *Small* 2019; 15:1902823
41. Davi L, Silva M, Ferreira R, Muniz Jr W, Ribeiro A, Lima D, Oliveira I de e Barbosa C. Multifunctional carbon dots derived from dansyl chloride for ratiometric thermal sensor and reactive oxygen generation. *Dyes and Pigments* 2021; 194:109549

42. Chao D, Lyu W, Liu Y, Zhou L, Zhang Q, Deng R e Zhang H. Solvent-dependent carbon dots and their applications in the detection of water in organic solvents. *Journal of Materials Chemistry C* 2018; 6:7527–32
43. Ehtesabi H, Hallaji Z, Najafi Nobar S e Bagheri Z. Carbon dots with pH-responsive fluorescence: a review on synthesis and cell biological applications. *Microchimica Acta* 2020; 187:1–18
44. Zhang R e Chen W. Nitrogen-doped carbon quantum dots: Facile synthesis and application as a “turn-off” fluorescent probe for detection of Hg²⁺ ions. *Biosensors and Bioelectronics* 2014; 55:83–90
45. Atchudan R, Edison TNJI, Chakradhar D, Perumal S, Shim JJ e Lee YR. Facile green synthesis of nitrogen-doped carbon dots using *Chionanthus retusus* fruit extract and investigation of their suitability for metal ion sensing and biological applications. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2017; 246:497–509
46. Gu J, Hu D, Wang W, Zhang Q, Meng Z, Jia X e Xi K. Carbon dot cluster as an efficient “off-on” fluorescent probe to detect Au (III) and glutathione. *Biosensors and Bioelectronics* 2015; 68:27–33
47. Sun X e Lei Y. Fluorescent carbon dots and their sensing applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2017; 89:163–80
48. Chakrabarty P, Ghorai A, Pal S, Adak D, Roy B, Ray SK e Mukherjee R. Superior white electroluminescent devices using nitrogen-doped carbon dots/TiO₂ nanorods heterostructures. *Nanotechnology* 2023; 35:015202
49. Wang D, Wang Z, Zhan Q, Pu Y, Wang JX, Foster NR e Dai L. Facile and scalable preparation of fluorescent carbon dots for multifunctional applications. *Engineering* 2017; 3:402–8
50. Milenkovic I, Algarra M, Alcoholado C, Cifuentes M, Lázaro-Martínez JM, Rodríguez-Castellón E, Mutavdžić D, Radotić K e Badosz TJ. Fingerprint imaging using N-doped carbon dots. *Carbon* 2019; 144:791–7
51. Valeur B e Berberan-Santos MN. *Molecular fluorescence: principles and applications*. John Wiley & Sons, 2012
52. Wang ZJ, Song J, Bao R e Neckers D. Fluorescence probes for monitoring polymerization processes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1996; 34:325–33
53. HubbleSite. The Electromagnetic Spectrum. Disponível em: <https://hubblesite.org/contents/articles/the-electromagnetic-spectrum>. Acesso em: 09 jan 2024.
54. Gauglitz G, Moore DS et al. *Handbook of spectroscopy*. Vol. 1. Wiley-Vch Weinheim, Germany, 2014
55. Niemz MH et al. *Laser-tissue interactions*. Vol. 3. Springer, 2007
56. Cohen-Tannoudji C, Diu B e Laloe F. *Quantum Mechanics, Volume 1. Quantum Mechanics* 1986; 1:898
57. Hornback JM. *Organic chemistry*. Cengage Learning, 2005

58. Fun M is. Atom Orbitals. Disponível em: <https://www.mathsisfun.com/physics/atom-orbitals.html>. Acesso em: 12 fev 2024.
59. Fleming I. Molecular orbitals and organic chemical reactions. John Wiley & Sons, 2011
60. Bruice PY. Organic Chemistry. ACS Publications, 2003
61. Prasad PN. Introduction to biophotonics. John Wiley & Sons, 2004
62. Atkins P e Paula J de. Atkin's Physical Chemistry. Oxford University Press, 2006
63. Lakowicz J. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer, US: Boston, MA, 2006
64. Ferreira RL. Propriedades ópticas de sistemas orgânicos com características multifuncionais. Tese de doutoramento. UFAL, 2023
65. Optics O. USB2000+ Fiber Optic Spectrometer Installation and Operation Manual. 2010
66. Grinvald A e Steinberg IZ. On the analysis of fluorescence decay kinetics by the method of least-squares. Analytical biochemistry 1974; 59:583–98
67. Williams ATR, Winfield SA e Miller JN. Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer. Analyst 1983; 108:1067–71
68. Yvon HJ. A Guide to Recording Fluorescence Quantum Yield
69. Demasa J e Crosby G. The measurement of photoluminescence quantum yields. 1 A Review2. J. Chem. Phys 1968; 48:4726
70. Fletcher AN. Quinine sulfate as a fluorescence quantum yield standard. Photochemistry and photobiology 1969; 9:439–44
71. Daimon M e Masumura A. Measurement of the refractive index of distilled water from the near-infrared region to the ultraviolet region. Applied optics 2007; 46:3811–20
72. Beyer KD, Ravishankara A e Lovejoy ER. Measurements of UV refractive indices and densities of H₂SO₄/H₂O and H₂SO₄/HNO₃/H₂O solutions. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 1996; 101:14519–24
73. Silverstein RM e Bassler GC. Spectrometric identification of organic compounds. Vol. 39. 11. ACS Publications, 1962 :546
74. Shimadzu. How to Read Power Spectra. Disponível em: https://shimadzu.com/an/service-support/technical-support/ftir/tips_and_tricks/power.html. Acesso em : 18jan2024.
75. Griffiths PR e Haseth JA de. Fourier transform infrared spectrometry. John Wiley Sons, 2007
76. Watts JF e Wolstenholme J. An introduction to surface analysis by XPS and AES. John Wiley & Sons, 2019
77. Stachel J, Cassidy DC, Renn J e Schulmann R. The collected papers of Albert Einstein. Volume 2. The Swiss years: Writings, 1900-1909. 1989

78. Wagner C, Riggs W, Davis L e Moulder J. Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy. 1979
79. Van der Heide P. X-ray photoelectron spectroscopy: an introduction to principles and practices. John Wiley & Sons, 2011
80. Davisson C e Germer LH. The scattering of electrons by a single crystal of nickel. *Nature* 1927; 119:558–60
81. Williams DB e Carter CB. Transmission Electron Microscopy. Springer, 2009
82. Ruska E. The development of the electron microscope and of electron microscopy (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English* 1987; 26:595–605
83. Farina M. Uma introdução à microscopia eletrônica de transmissão. Editora Livraria da Física, 2010
84. Zheng M, Ruan S, Liu S, Sun T, Qu D, Zhao H, Xie Z, Gao H, Jing X e Sun Z. Self-targeting fluorescent carbon dots for diagnosis of brain cancer cells. *ACS nano* 2015; 9:11455–61
85. Reckmeier CJ, Wang Y, Zboril R e Rogach AL. Influence of doping and temperature on solvatochromic shifts in optical spectra of carbon dots. *The Journal of Physical Chemistry C* 2016; 120:10591–604
86. Ding H, Yu SB, Wei JS e Xiong HM. Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism. *ACS nano* 2016; 10:484–91
87. Li F, Li Y, Yang X, Han X, Jiao Y, Wei T, Yang D, Xu H e Nie G. Highly fluorescent chiral N-S-doped carbon dots from cysteine: affecting cellular energy metabolism. *Angewandte Chemie* 2018; 130:2401–6
88. Fu Q, Sun S, Li N, Lu K e Dong Z. Based on halogen-doped carbon dots: A review. *Materials Today Chemistry* 2023; 34:101769
89. Almeida A, Monteiro M, Dias J, Omena L, Da Silva A, Tonholo J, Mortimer R, Navarro M, Jacinto C, Ribeiro A et al. Synthesis and spectroscopic characterization of a fluorescent pyrrole derivative containing electron acceptor and donor groups. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2014; 128:812–8
90. Reichardt C e Welton T. Solvents and solvent effects in organic chemistry. John Wiley & Sons, 2011
91. Ohno Y. CIE fundamentals for color measurements. *NIP & Digital Fabrication Conference*. Vol. 16. Society of Imaging Science e Technology. 2000 :540–5