

## **Trabalho de Conclusão de Curso**

Curso de Graduação em Física

### **Preparação de Complexos de Grafeno: Estudo da Fluorescência e Absorção Óptica UV-VIS**

PAULO HENRIQUE COLLI MARQUES

Orientador Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Campus de Rio Claro

PAULO HENRIQUE COLLI MARQUES

PREPARAÇÃO DE COMPLEXOS DE GRAFENO: ESTUDO DA  
FLUORESCÊNCIA E ABSORÇÃO ÓPTICA UV-VIS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Física. **Orientador:** Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Rio Claro - SP

2021

M357p Marques, Paulo Henrique Colli  
Preparação de complexos de grafeno: estudo da fluorescência e absorção óptica uv-vis / Paulo Henrique Colli Marques. -- Rio Claro, 2021  
33 f. : il., tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro  
Orientador: Fábio Simões de Vicente

1. Física. 2. Nanopartículas. 3. Materiais nanoestruturados. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

PAULO HENRIQUE COLLI MARQUES

PREPARAÇÃO DE COMPLEXOS DE GRAFENO: ESTUDO DA  
FLUORESCÊNCIA E ABSORÇÃO ÓPTICA UV-VIS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente (orientador)

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos

Rio Claro, 07 de Janeiro de 2022.

Assinatura do aluno

*Paulo Henrique Colli Marques*

assinatura do orientador

*Fábio Simões de Vicente*

# **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a oportunidade dada por meu orientador Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente de trabalhar nessa área de estudo.

Sou agradecido também aos meus pais por me apoiarem nas minhas decisões de vida, que sem eles nada teria feito.

E agradeço Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo n° 2011/18149-5, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) que através do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) forneceu bolsas no período de Janeiro 2020 a Março 2022 o que proporcionou a realização desse projeto.

## RESUMO

Os nanomateriais são de grande importância para o desenvolvimento tecnológico, e um desses que se destaca, são os pontos quânticos (PQ). A descoberta desses materiais data dos anos de 1980, os primeiros PQs sintetizados eram a redução dimensional de materiais semicondutores, dos quais faziam o uso de metais pesados. Assim nos últimos anos, pesquisas mostraram a possibilidade da preparação de PQ com uma base estrutural de carbono, chamados então de pontos quânticos de carbono (PQC). Isso então permite o aumento considerável da aplicação desse nanomaterial sem os problemas de toxicidade biológica e ambiental, e tendo como precursores para sua preparação de , fontes mais baratas e renováveis. Como um PQ uma característica que aparece é a da fotoluminescência, devido à restrição dimensional de éxcitons. Característica essa que permite aplicação em áreas de optoeletrônica, geração de energia (uso em placas fotovoltaicas), medicina (através de bioimagem) e etc. Neste trabalho foi realizado a preparação de pontos quânticos de complexos de grafeno (PQCs que apresentam característica estrutural do grafeno) e estudo de sua fluorescência e absorção óptica UV/Vis, utilizando-se do método experimental de pirolise de ácido cítrico (AC), que se encaixa na classificação de processo *bottom-up*. Para o estudo da fluorescência e absorção, foram variados parâmetros de preparação de temperatura e tempo, para 200 °C, 250 °C e 300 °C e 15, 30, 45 e 60 minutos, respectivamente, resultando em um total de doze amostras. Dessa forma foi constatado que houve a preparação de pontos quânticos de complexos de grafeno com boas intensidades de fluorescência até 250 °C, enquanto que em 300 °C ocorreu alta carbonização do material. Na maior parte das amostras houve a formação de pontos quânticos de óxido de grafeno (PQOG), perceptível devido à dependência da emissão para o comprimento de onda de excitação, e houve formação de pontos quânticos de grafeno (PQG) na amostra de 200 °C a 30 min, devido a sua independência da emissão para com o comprimento de onda de excitação.

Palavras-chaves: Pontos quânticos. Pontos quânticos de carbono. Pontos quânticos de grafeno. Ácido cítrico. Fluorescência. Absorção. UV/Vis.

# ABSTRACT

Nanomaterials are of great importance for technological development, and one of those that stands out are quantum dots (QD). The discovery of these materials dates back to the 1980s, the first synthesized PQs were the dimensional reduction of semiconductor materials, which made use of heavy metals. So in recent years, research has shown the possibility of synthesis of QD with a structural base of carbon, called carbon quantum dots (CQD). This then allows for a considerable increase in the application of this nanomaterial without the problems of biological and environmental toxicity, and having cheaper and renewable sources as precursors for its synthesis. As a QD, a feature that appears is the photoluminescence, due to the dimensional restriction of excitons. This feature allows application in the fields of optoelectronics, energy generation (use in photovoltaic panels), medicine (through bioimaging) and so on. In this work, the synthesis of quantum dots of graphene complexes (CQDs that present a structural characteristic of graphene) and the study of their fluorescence and UV/Vis optical absorption, using the experimental method of citric acid (CA) pyrolysis, was carried out, falls under the bottom-up process classification. For the study of fluorescence and absorption, temperature and time synthesis parameters were varied, for 200 °C, 250 °C and 300 °C and 15, 30, 45 and 60 minutes, respectively, resulting in a total of twelve samples. Thus, it was found that there was the synthesis of quantum dots of graphene complexes with good fluorescence intensities up to 250 °C, while at 300 °C there was high carbonization of the material. In most of the samples there was the formation of graphene oxide quantum dots (GOQD), noticeable due to the dependence of the emission on the excitation wavelength, and there was the formation of graphene quantum dots (GQD) in the sample from 200 °C to 30 min, due to its independence from the emission to the excitation wavelength.

Keywords: Quantum dots. Carbon quantum dots. Graphene quantum dots. Citric acid. Fluorescence. Absorption. UV/Vis.

# Sumário

1.	INTRODUÇÃO E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	1
1.1.	Pontos quânticos.....	1
1.2.	Grafeno .....	1
1.3.	Pontos quânticos de carbono e de complexos de grafeno.....	3
1.4.	Estrutura dos PQC .....	4
1.5.	Métodos de preparação de PQCs .....	5
1.6.	Aplicações .....	8
2.	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	9
2.1.	Espectroscopia de Fluorescência UV-Vis.....	9
2.1.1	Espectrofotômetro de emissão óptica UV-Vis .....	10
2.2.	Espectroscopia de Absorção UV/VIS.....	11
2.2.1	Espectrofotômetro de absorção óptica UV-VIS .....	12
2.3.	Rendimento quântico .....	13
3.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	15
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	18
4.1.	PQG 200 .....	18
4.1.1	Absorção óptica UV-Vis.....	18
4.1.2	Medidas de Fluorescência no UV-Vis.....	19
4.1.3	Determinação da eficiência quântica da amostra PQG 200 -30. ....	22
4.2.	PQG 250 .....	25
4.2.1	Absorção óptica UV-Vis.....	25
4.2.2	Medidas de Fluorescência no UV-Vis.....	26
4.3.	PQG 300 .....	30
4.3.1	Medidas de Fluorescência no UV-Vis.....	30
5.	CONCLUSÃO .....	31
6.	REFERÊNCIAS.....	32



# 1. INTRODUÇÃO E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

## 1.1. Pontos quânticos

Dado um material que possua um volume (*Bulk*) apreciável para a escala cotidiana, quando então suas dimensões são reduzidas a ordens de grandeza do comprimento de onda de *De Broglie* do elétron, os fenômenos físicos associados passam a necessitar de serem descritos através da mecânica quântica. Se for reduzida uma de suas dimensões, temos a condição de um poço quântico (*quantum well*), já duas dimensões reduzidas é a condição de um fio quântico (*quantum wire*), e no caso das três dimensões reduzidas, tem-se um ponto quântico (*quantum dot*) [1-3].

A descoberta de pontos quânticos de semicondutores foi feita no início da década de 1980 por três pesquisadores, e de maneira independente. Foram eles, Aleksey Ekimov ao relatar essas estruturas em uma matriz vítrea, e Louis Brus e Arnim Henglein onde as nano partículas foram sintetizadas em uma suspensão coloidal [1,3].

Os pontos quânticos de semicondutores são compostos de metais pesados como cádmio, selênio, telúrio, chumbo, gálio [3] e arsênico, o que evidencia sua citotoxicidade e não amigável ao meio ambiente. A princípio PQ foram produzidos a partir de poços quânticos, que consistiam em um sanduíche de semicondutores cujo das laterais possuem uma largura de energia de banda maior, de modo a confinar os elétrons na fina camada do semicondutor do meio. Os PQ são então feitos aplicando um processo de litografia sobre o poço quântico, reduzindo ainda mais as outras duas dimensões, o que se fazia necessário o uso de tecnologia avançada [2].

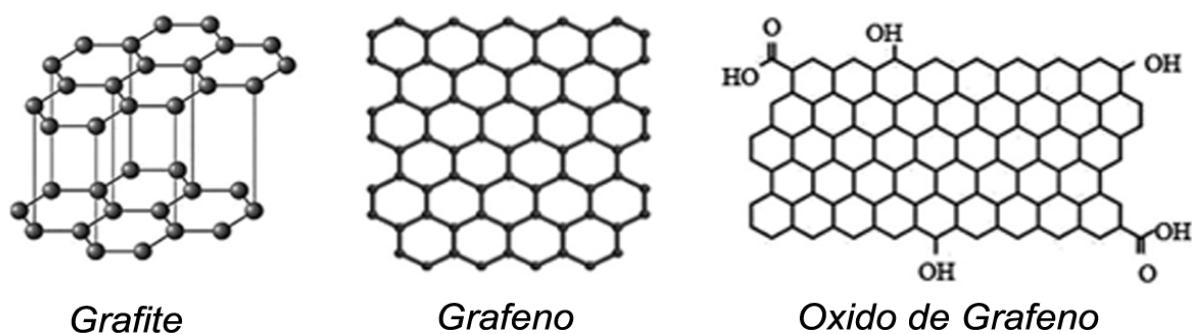
## 1.2. Grafeno

O grafeno é um nano material cuja estrutura é constituída de átomos de carbono, tendo como sua célula base o anel benzênico, que se repete ligados entre si, formando uma treliça de células hexagonais. Dessa forma a estrutura do grafeno pode ter a espessura de um átomo, mas nas outras duas dimensões podem estender-se a um tamanho considerável, a ponto de considerar tal material como uma folha, como ilustra a figura 1.

A folha de grafeno por si só é algo que foi isolado primeiramente somente em 2004 na universidade de Manchester, onde dois pesquisadores o fizeram através da

técnica de “Scotch-tape” [4]. Tal técnica consistia em utilizar uma fita adesiva para ir retirando camadas de grafite de uma amostra de grafite pirolítico de grande ordenação, sendo os pesquisadores responsáveis por isso, Andre Geim e Konstantin Novoselov [5]. Pode-se ver então que na realidade que o grafeno nada mais é que uma única camada de grafite, ou até mesmo que o grafite é o empilhamento de múltiplas camadas de grafeno [4,5]. Essa única folha são então átomos de carbono de hibridização  $sp^2$  compactada [4].

Entretanto sobre a estrutura do grafeno, podem ser agregados grupos funcionais, os quais na sua maioria são ricos em oxigênio, nessa nova condição estrutural esse material para a ser conhecido como oxido de grafeno (OG). O OG pode então ser entendido como um “mar” de carbonos  $sp^3$  com “ilhas” de carbono  $sp^2$  [6,7].



**Figura 1** – Diferentes estruturas de materiais a base de carbono. Adaptado da referencia [7].

Para o OG a princípio também compreendido como óxido de grafite, já houve tentativas de descrição de sua estrutura. Assim como o grafeno as estruturas consideradas também seriam descritas por células unitárias das ligações dos grupos oxigenados com anéis do grafeno, e que poderiam se repetir uniformemente ao longo da estrutura do OG [8]. Porém a caracterização da estrutura do óxido de grafite realizada por Anton Lurf e Jacek Klinowski feita através de ressonância nuclear magnética, demonstrou que a estrutura desse material não possui uma distribuição homogênea dos grupos funcionais oxigenados. Separando o oxido de grafite em duas regiões distintas, uma a qual os anéis benzênicos estão intactos, não oxidados, e a outra onde ocorre a oxidação, a ponto da formação de anéis alifáticos com a presença dos grupos oxigenados [9]. Entretanto esse estudo já possui mais de duas décadas, a ponto da adição a esse modelo, a possibilidade de novamente a

presença de estruturas regulares dos grupos oxigenados. No final a forma estrutural do OG irá depender muito da matéria prima utilizada e do processo de oxidação [8].

### 1.3. Pontos quânticos de carbono e de complexos de grafeno

No geral os PQC's são pontos quânticos de estrutura composta majoritariamente de carbono, e podem ser vistos como nanoesferas emissoras, por causa do seu caráter fluorescente, e que possuem um núcleo parcialmente ou completamente amorfo [6]. Assim devido a sua composição rica em carbono, surge com possibilidade de precursores para a preparação de PQC's, matérias orgânicos e renováveis como carboidratos, suco de fruta e biomassa [1,6,10,11,12], de certa maneira qualquer carboidrato com uma razão de carbono, hidrogênio e oxigênio 1:2:1 com C e O na forma que permitam desidratação através de processão hidrotérmicos podem dar origem a PQC's [12].

Na condição de pontos quânticos éxcitons (par elétron-buraco produzido por uma excitação eletromagnética [13]) são restringidos dimensionalmente, gerando um efeito de confinamento quântico, e emitindo fótons com outro comprimento de onda com relação ao que excitou o sistema quando o elétron retorna ao seu nível de energia original [1], mas não sendo restrito somente a esse efeito.

Dessa forma os PQGs são tipos PQC's que mantêm a estrutura do óxido de grafeno, apresentando característica de fluorescência. Os PQGs podem ser entendidos como um único domínio  $sp^2$ , que pode ser preparado por termo redução do OG, havendo um aumento dos carbonos  $sp^2$ , isso é a sugestão que a fotoluminescência advém dos clusters de  $sp^2$  através do efeito de confinamento quântico, e quando há formação desses clusters são retirados os grupos oxigenados [6,14]. Assim foi construído o conhecimento que as características ópticas desse material dependem dos domínios  $sp^2$ , que estão relacionados com a transição do nível de energia das ligações  $\pi - \pi^*$ , com a largura de banda inversamente proporcional ao tamanho do *cluster* [6]. Também para os OG possuem fotoluminescência de origem também dos clusters  $sp^2$  contidos nela [11].

Entretanto a propriedade de fotoluminescência não é apenas gerada por efeito de confinamento quântico, mas tem contribuição de efeitos de borda [6,11] presença de grupos funcionais ou heteroátomos na superfície do PQG e até mesmo frações dos domínios  $sp^2$  [6] outro fator que afeta a intensidade da fotoluminescência

é a diluição dos PQGs em alguma substância de pH básico, nitrogenado, gerando um aumento da intensidade [1].

#### 1.4. Estrutura dos PQC

Estudos mostram através de análises de espectroscopia de fotoelétrons de raios-x (XPS), microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, Difração de Raios-X (XRD), microscopia por transmissão de elétrons (TEM) e espectroscopia Raman, uma noção de tamanho e de estrutura desses PQCs.

Segundo Kellarakis [6] através de AFM tais partículas podem possuir de uma a três camadas de grafeno, produzidos através de fibras de carbono seus PQGs possuem um espaçamento entre as camadas de 0,24 nm, medidos através de TEM. Com relação a XPS ha uma grande quantidade de oxigênio, além de ligações do tipo C=C, C-O e C=O, além de grupos funcionais ligados a superfície dos PQGs, enquanto que a FTIR também sugere a presença de -OH, C=O, C=C, C-H e C-O. Por XRD verificou a formação de grupos oxigenados, visto que tais PQGs foram produzidos por oxidação química e exfoliação de fibras de carbono.

Para Ma *et al.* [10], seus PQCs apresentaram uma composição de 80,31 % de C, e 19,68 % de O e predominância de carbonos  $sp^2$ , análise através de XPS. Em FTIR detectou em e seus PQCs a presença de ligações H-O, C-OH e C-O-C além de -OH, C=O, C=C, C-H e C-O. Com TEM fez a medida do diâmetro de 100 partículas, resultando numa media de  $1,78 \pm 0,47$  nm, também verificado a difração de elétrons de área selecionada com o TEM e com XRD os PQCs produzidos através de processo de micro plasma são amorfos. Por espectroscopia Raman verificaram vibrações de ligações de carbonos  $sp^2$  em uma treliça hexagonal bidimensional, com pequenos defeitos de carbono  $sp^3$ .

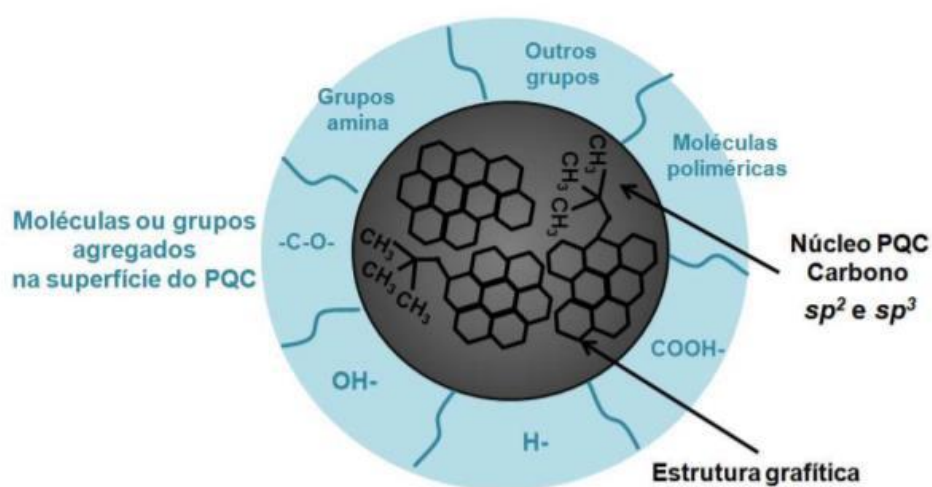
Wang *et al.* [13] obteve partículas com 1,4 nm de altura com AFM. Com XPS foi verificado grupos como -C-OH, O=C-OH decrescem em quantidade enquanto que ligações C/C=C crescem considerando uma temperatura fixa e aumento do tempo de preparação. Seus PQGs foram produzidos por decomposição térmica de ácido cítrico.

Dong *et al.* [11], seus PQGs e OGs também preparados por decomposição térmica de ácido cítrico, demonstraram através de XRD, FIRT, AFM, e TEM que são composto por apenas uma camada de grafeno. Enquanto que os PQGs são mais

altos, até 2 nm, e sua folha tem um tamanho de aproximadamente 15 nm, os PQOGs são mais finos, cerca de 1 nm, e o tamanho de suas folhas podem chegar a centenas de nanômetros.

Bui Thi Hoan *et al.* [11] sintetizou PQC's utilizando suco de limão, onde a análise de XPS indicou a presença de ligações C–C, C–OH e C=O. Já por FTIR a superfície dessas partículas continham COOH, C–H, C–O–C, C=O, mas com aumento da temperatura há o predomínio de C=O.

Dessa maneira é possível ter uma noção geral (fig. 2) da estrutura de um ponto quântico de carbono.



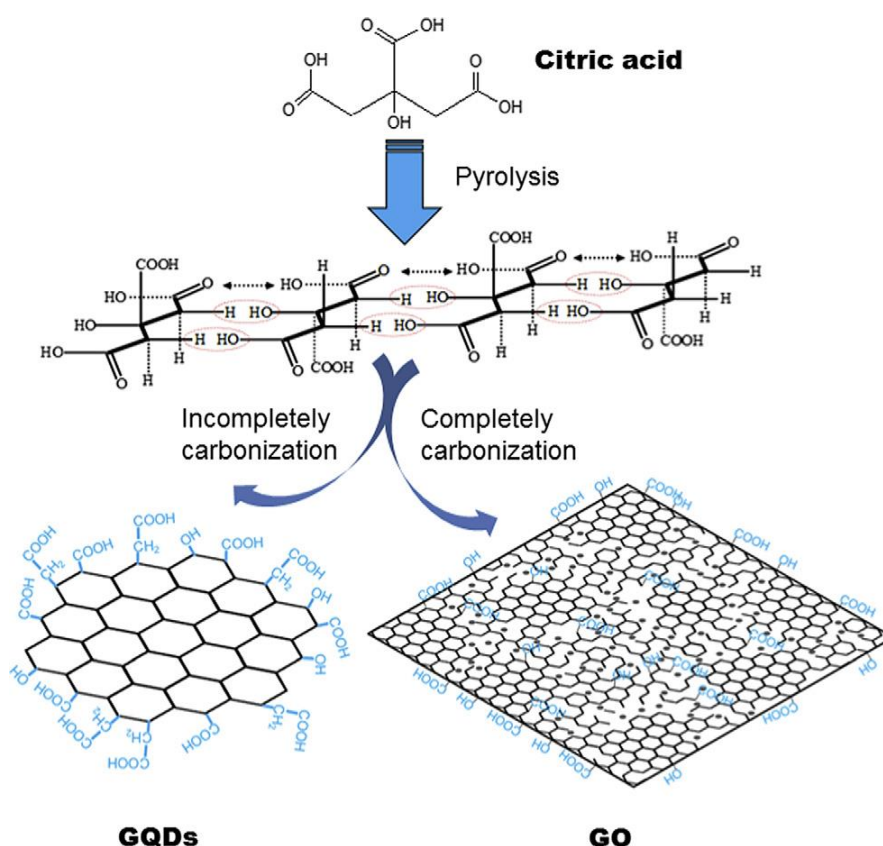
**Figura 2** – Esquema generalizado da estrutura de um ponto quântico de carbono, considerando o núcleo e as passivações que podem ocorrer [15].

### 1.5. Métodos de preparação de PQC's

A preparação de pontos quânticos de complexo de grafeno pode ser classificada de acordo com as duas classes de métodos, que são o método *top-down* e *bottom-up*. Os métodos *top-down* geralmente partem do *Bulk* decompondo-o até as nano partículas [1] a partir de materiais de grafite como fonte de carbono [10]. Entre alguns exemplos de procedimentos, se tem: clivagem assistida de micro-ondas, método eletroquímico, oxidação de fibras de carbono ou nano tubos de carbono, exfoliação de nano partículas de grafite, abertura da estrutura de fulerenos e o método melhorado de Hummer [14].

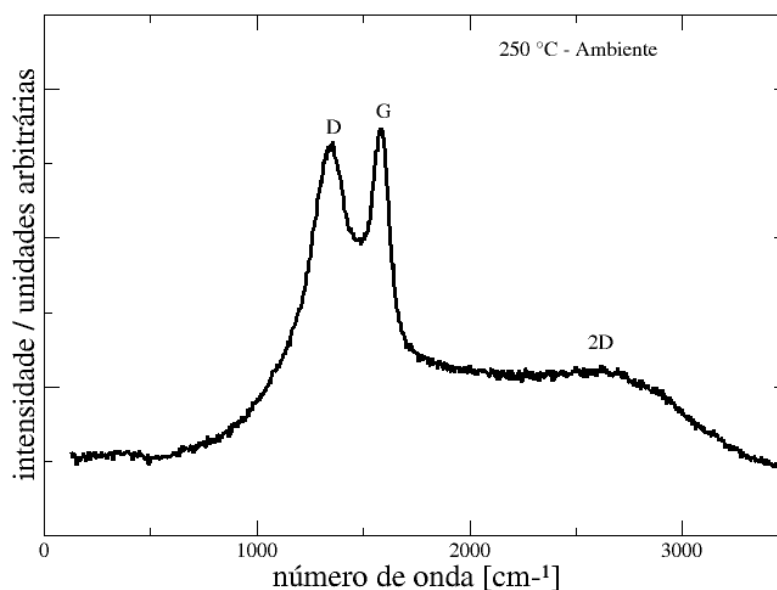
Já os métodos *bottom-up* fazem o uso de precursores orgânicos especialmente selecionados cuja decomposição térmica gere as estruturas desejadas com certo controle de composição e propriedades físicas [1]. Precursores

esses como polifenileno dentritico, hexa-peri-hexabenzocoronene, glucose [14] e ácido cítrico (AC). O que mais se destaca é o método *down-up* através da decomposição térmica de ácido cítrico ou pirolise de ácido cítrico [1,11,14]. Nessa situação há estudos que comparam a intensidade da fotoluminescência e espectros de excitação e emissão com relação ao tamanho das partículas formadas, em função da variação tanto do tempo quanto da temperatura de preparação de usada para a formação dos PQGs a partir de moléculas menores. Assim com intuito de priorizar a eficiência quântica (EQ) dos PQGs, os trabalhos mostram que o aumento do tempo de preparação de para uma temperatura fixa implica em um aumento da intensidade luminosa da fotoluminescência até um máximo de 30 min, decaindo posteriormente com o aumento do tempo, já para um tempo fixo o aumento da temperatura reduz a EQ. Da mesma forma a relação com a concentração de PQGs de tamanho pequeno, de 0,7-1,0 nm, tem comportamento equivalente da temperatura com a EQ [14]. Assim da estrutura do ácido cítrico (fig. 3), o processo de pirolise permite que haja formação das estruturas dos PQGs e OG de acordo com uma carbonização parcial ou completa respectivamente [11].



**Figura 3** – Possibilidades de formação de PQGs ou OG de acordo com o grau de carbonização [11].

A decomposição térmica de precursores orgânicos pode ter a capacidade de produzir estruturas gráficas como o óxido de grafeno, como demonstrado por Ciriaco onde através da decomposição térmica de sacarose, obteve como resultado a produção de óxido de grafeno. O espectro Raman de sua amostra de 250 °C produzida em um forno convencional (figura 4), mostra claramente a presença das bandas D em aproximadamente 1351,46  $\text{cm}^{-1}$  e G em aproximadamente 1579,9  $\text{cm}^{-1}$ , e a presença menos acentuada da banda 2D em torno de 2624  $\text{cm}^{-1}$  [16].



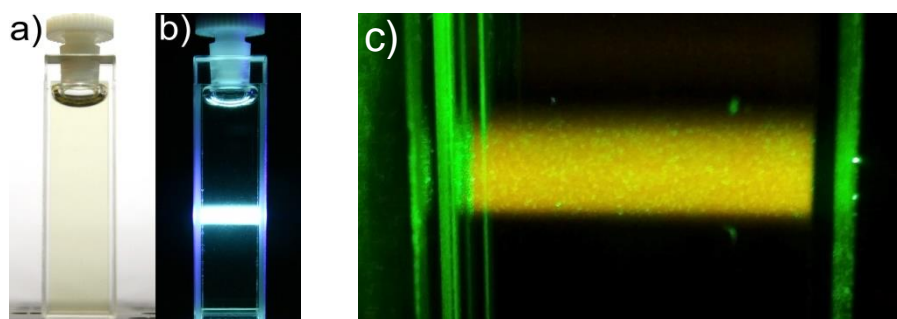
**Figura 4** – Espectro Raman de POGs preparados a 250 °C a partir de sacarose [16].

As bandas D, G, e 2D caracterizam o óxido de grafeno e permitem sua identificação através da espectroscopia Raman. A banda D ocorre devido aos defeitos nas camadas, a banda G diz respeito ao alongamento de ligações C-C de materiais gráficos e estruturas com carbonos  $\text{sp}^2$ , e a banda 2D ocorre por causa de ressonância dupla de fônons relacionado às bandas estruturais do grafeno [16].

## 1.6. Aplicações

Com a característica de fotoluminescência dos PQC's aliado ao fato de serem não tóxicos, biocompatíveis e quimicamente inertes, estes materiais são uma alternativa viável aos pontos quânticos de semicondutores (os quais possuem metais pesados, apresentando riscos à saúde e ao meio ambiente) e no caso dos PQGs ainda mantêm as características e algumas importantes propriedades da estrutura dos grafenos. Desse modo estes materiais têm potenciais aplicações nas áreas de opto-eletrônica, geração de energia, incluindo outras áreas como a medicina que pode ser beneficiada com o intuito de aplicação em bioimagem, e também há condições de aplicações de PQGs e derivados de grafeno como agentes foto catalizadores e eletroquímicos [1,3,6,12,14,17], além de estudos para preparação de tintas para impressão com PQC's [18].

Existem também inúmeras pesquisas das propriedades de fluorescência (como ilustra a Fig. 5) e absorção óptica UV-VIS que PQGs podem apresentar quando incorporados em matrizes sintetizadas via processo sol-gel para obtenção de materiais híbridos como colóides (matriz líquida) ou vidros densos (xerogel).



**Figura 5** – Fotografia mostrando uma solução contendo PQC's em luz ambiente (a) e quando excitado com um feixe laser violeta (405 nm) (b), com destaque para a intensa luminescência azulada, observada na região excitada pelo feixe laser. (c) Fotografia mostrando partículas em suspensão devido ao espalhamento laser de 532nm (espalhamento Tyndall), em uma solução contendo PQC's.

Também há utilização de apenas OG como dopante, (nano folhas e nano fitas de OG) nesse processo, apresentando como resultado vidros (Ormosil) que possuem propriedades ópticas não lineares, como uma absorção dependente do



comprimento de onda de forma não linear devido ao seu grande índice de refração, assim podendo ser utilizado para limitações ópticas, além de serem resistentes a repetitivos disparos de laser de baixa energia [19].

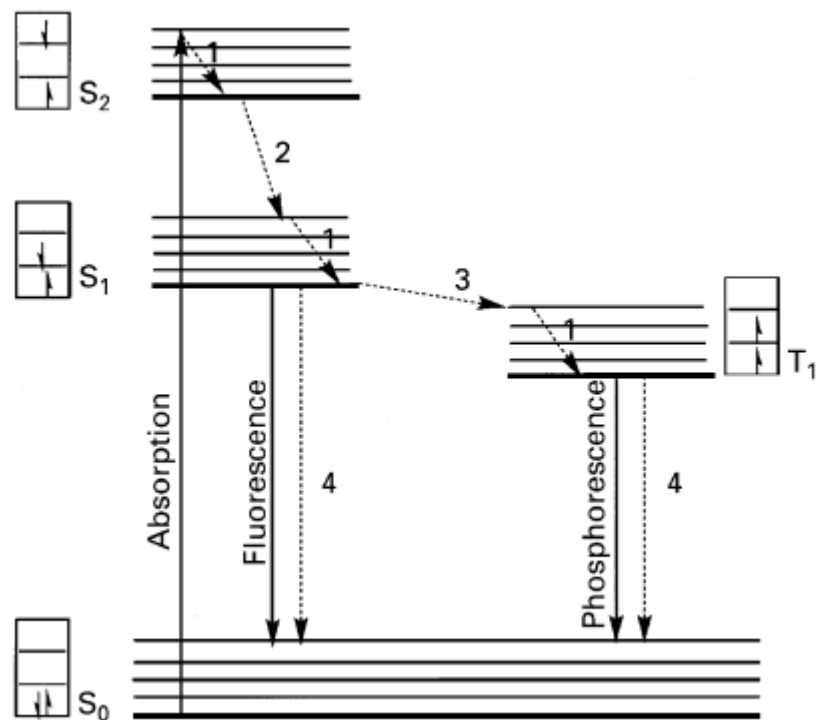
## **2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS**

### **2.1. Espectroscopia de Fluorescência UV-Vis**

O mecanismo de fluorescência (ilustrado na fig. 6) consiste na absorção de fóton com energia suficiente para fazer com que um elétron no estado fundamental transacione para o um estado excitado, no caso tanto o estado fundamental quanto o excitado são singletos como multiplicidade de spin, ou seja, possuem elétrons pareados. Isso devido às regras de transição eletrônica que necessitam manter o estado do spin do estado fundamental, no caso singlete, não indo parar em um estado tripleto.

Nessa nova condição energética o elétron tende a retornar para o estado fundamental. Nisso vão ocorrer processos não radiativos, não havendo emissão de fótons, onde a energia é dissipada de formas vibracionais e pode ocorrer de transições radiativas, havendo dissipação de energia na forma de radiação eletromagnética, que nesse caso será o processo de fluorescência. Isso ocorre até o elétron retornar ao estado de menor energia, em uma fração de nano segundos [20].

Caso o elétron durante os processos de transição, caia em um estado tripleto, transição intersistêmica, seu tempo de transição pra o estado fundamental será retardado, sendo esse o processo denominado fosforescência [21,22].



**Figura 6** – Diagrama de Jablonski, que ilustra a absorção de energia e os processos de fluorescência e fosforescência [20].

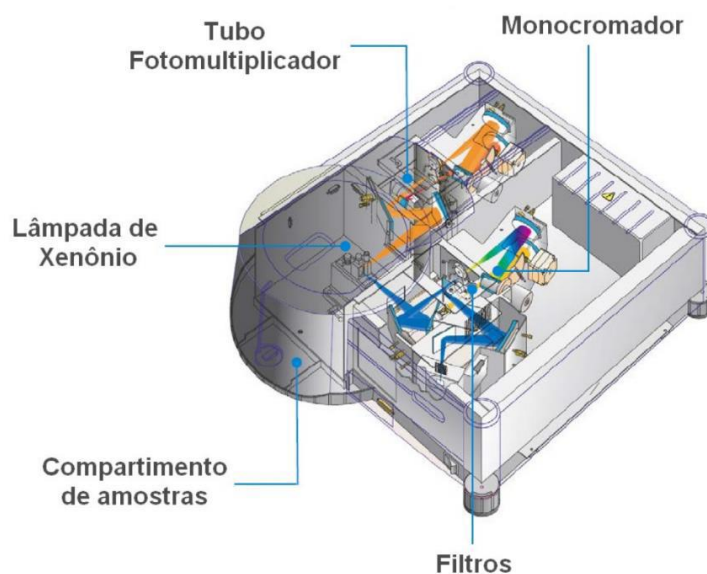
### 2.1.1 Espectrofotômetro de emissão óptica UV-Vis

Para a obtenção dos espectros de emissão e excitação, o equipamento utilizado foi um espectrofotômetro de emissão UV/Vis Varian Cary Eclipse (fig. 7). O aparelho em questão possui uma lâmpada de xenônio como fonte de radiação, um sistema de excitação, um sistema de detecção, conjunto de espelhos, e dois monocromadores cada um referente a emissão e excitação.

O processo de análise e aquisição dos espectros das amostras consiste na radiação eletromagnética produzida pela lâmpada de xenônio na faixa do ultravioleta e luz visível ser separada pelos comprimentos de onda específicos desejados através de um monocromador e redirecionados por espelhos incidindo sobre a amostra, sendo essa líquida ou sólida, geralmente contida em uma cubeta de quartzo.

No caso da emissão há tanto o feixe que é transmitido quanto outro feixe que é devido à fluorescência, esse é então disperso por um prisma e medida sua intensidade através de um detector. O equipamento é conectado a um computador,

que detém o software necessário para o gerenciamento do processo de aquisição de dados [1].



**Figura 7** – Esquema do espectrofotômetro UV/Vis Varian Cary Eclipse, com a representação do caminho que a luz percorre da lâmpada até a amostra [1].

## 2.2. Espectroscopia de Absorção UV/VIS

O processo de análise da absorção UV/VIS, consiste em fazer atravessar a amostra, um feixe de luz, esse em um espectrofotômetro de absorção tem seus comprimentos de onda selecionados por um monocromador. O feixe incidente com intensidade  $I_0$  ao atingir a amostra pode sofrer de reflexão, absorção e/ou espalhamento. O quanto isso ocorre respectivamente, varia com da característica estrutural do material para a absorção, por exemplo, como também o ângulo de incidência, índice de refração e qualidade ótica da superfície incidente. Já porção do feixe que é absorvida, tem sua energia transformada na forma de energia cinética para os átomos e/ou moléculas do material, aumentando a temperatura da amostra, ou aumentando os níveis de energia dos elétrons, resultando em fluorescência. Por fim há a porção do feixe que transmitida através da amostra, assim é possível caracterizar a intensidade total como:

$$I_0 = I_R + I_A + I_E + I$$

Nos quais  $I_R$  é o feixe refletido,  $I_A$  a parte absorvida,  $I_E$  o feixe espalhado e  $I$  o feixe transmitido.

Assim as formas que  $I_0$  e  $I$  se relacionam são, a grandeza de transmitância  $T = I/I_0$  que indica o quanto de  $I_0$  atravessou a amostra e a grandeza de densidade ótica ou absorbância  $A = \log(I_0/I)$  indica o quanto que amostra absorveu, as duas são específicas para cada comprimento de onda. Dessa maneira a descrição da intensidade transmitida pode ser feita através da Lei de Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\alpha l}$$

Em que  $\alpha$  é o coeficiente de absorção linear, e  $l$  a espessura da amostra. Sendo também possível relacionar com a absorbância:

$$A = \log(I_0/I) = \alpha \cdot l \cdot \log(e) \cong \alpha \cdot l$$

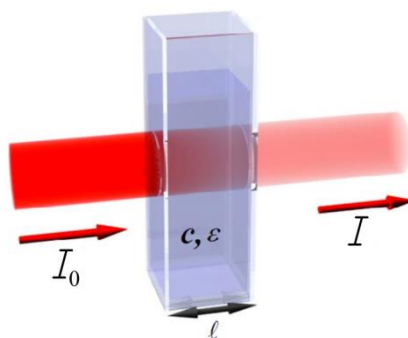
E caso necessário o coeficiente de absorção linear pode ser encontrado:

$$\alpha = \frac{\log(I_0/I)}{l \cdot \log(e)}$$

Por fim temos a Lei de Beer:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

Onde  $\varepsilon$  é a absortividade molar e  $c$  a concentração molar [1,23,24]. Toda a situação pode ser vista na figura 8.

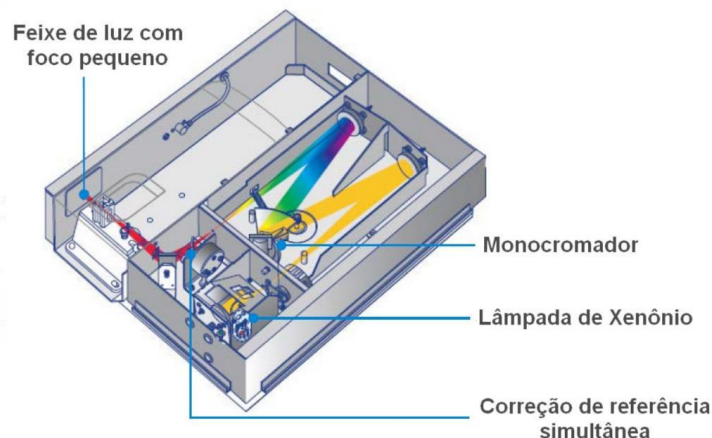


**Figura 8** – esquema o feixe de luz incidente com intensidade  $I_0$  atravessando uma amostra emergindo no feixe transmitido de intensidade  $I$  [24].

### 2.2.1 Espectrofotômetro de absorção óptica UV-VIS

O equipamento que permite a obtenção do espectro de absorção é um espectrofotômetro de absorção óptica UV-VIS, no caso o Varian Cary 50 (fig. 9). O qual utiliza uma lâmpada de Xenônio, a qual é responsável por fornecer o espectro de radiação eletromagnética nos comprimentos de onda para análise. Através do

monocromador os comprimentos de onda são separados para serem aplicados individualmente e proporcionar a construção do espectro. O feixe é então redirecionado para a amostra através de um conjunto de espelhos, e a porção do feixe transmitida recai sobre o detector. Conhecidos então os valores de intensidade  $I_0$  e  $I$  pelo aparelho é possível determinar a absorbância e as demais grandezas através da Lei de Lambert-Beer. O aparelho se conecta a um computador que possui o software necessário para o gerenciamento do processo de aquisição de dados [1].



**Figura 9** – Esquema do espectrofotômetro de absorção óptica UV-VIS Varian Cary 50, com a representação do caminho que a luz percorre da lâmpada até a amostra [1].

### 2.3. Rendimento quântico

O rendimento quântico, ou eficiência quântica, é uma propriedade que pode ser aferida para qualquer material, porém tem grande utilidade em materiais que apresentam fluorescência. Também conhecido como rendimento quântico luminescente, por definição trata-se da razão de quantidade de fótons que é emitido pelo material e a quantidade de fótons que foi absorvida.

$$\Phi = \frac{\text{fotons emitidos}}{\text{fotons absorvidos}}$$

Dessa forma há também outra maneira de se determinar o rendimento quântico, considerando a razão da taxa de recombinação do processo radiativo com a soma desse com a taxa de relaxação dos processos não radiativos.

$$\Phi = \frac{K_R}{K_R + \sum K_{NR}}$$

Em que  $K_R$  é o processo radiativo, e o  $\sum K_{NR}$  são os processos não radiativos [21,22].

A medida direta do rendimento quântico de um material é em si uma tarefa que envolve uma aparelhagem sofisticada, entretanto a medição do rendimento quântico relativo pode ser feita utilizando maquinário de espectroscopia e os rendimentos de amostras já conhecidas para a comparação com a mostra a ser analisada. Assim a relação de comparação entre os parâmetros necessários para determinar o rendimento quântico da amostra será:

$$\Phi_D = \Phi_C \frac{I_D (D.O.)_C n^2}{I_C (D.O.)_D n_C^2}$$

Onde  $\Phi$  é o rendimento quântico,  $I$  é a área integrada da intensidade de emissão,  $D.O.$  é a densidade óptica, e  $n$  o índice de refração. Os subscritos  $D$  e  $C$  são referentes os parâmetros do rendimento quântico da amostra desconhecida e da amostra de referencia conhecida, respectivamente [21].

É notável também que a condição de direta proporcionalidade da área integrada da intensidade de emissão da amostra desconhecida permite uma breve noção da condição de seu rendimento quântico.

### 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os PQGs foram sintetizados utilizando como precursor o ácido cítrico (AC). Os parâmetros adotados para a preparação de foram para temperatura: 200 °C, 250 °C e 300 °C. Enquanto que para o tempo foram de: 15 min, 30 min, 45 min e 60 min. Totalizando de doze amostras. A quantidade de AC padrão para todas as amostras foi de 2g, aferidas (tabela 1) com o auxílio de uma balança analítica.

**Tabela 1** – Massas das amostras.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Massa (g) ( $\pm 0,001$ )
200	15	2,004
	30	2,016
	45	2,018
	60	2,001
250	15	2,006
	30	2,005
	45	2,000
	60	2,007
300	15	2,004
	30	2,021
	45	2,008
	60	2,015

Foi utilizado um forno elétrico para pirolise das amostras. O qual era preaquecido até a temperatura desejada, também um béquer era colocado no forno durante o preaquecimento e depois substituído por um do mesmo modelo que continha AC para a queima. A temperatura era monitorada através de um termopar

ligado a um multímetro, e que era posicionado no fundo do béquer graças a um orifício no topo do forno.

O resultado da pirolise consistia numa “massa caramelizada” grudada no fundo do béquer. Para a diluição da amostra em 20 ml de água deionizada foi realizado um banho ultrassônico no béquer, pelo o tempo necessário para sua diluição. Após preparadas às amostras foram separadas em frascos e rotuladas. Assim a aparência da amostra consistia em um líquido transparente de coloração (tabela 2) dourada ou amarronzada, isso até a amostra PQG 300/15, a partir dessa temperatura a tempos de preparação de maiores, houve carbonização do AC de modo que essas amostras aparentam a suspensão dos pedaços da carbonização na água deionizada.

**Tabela 2** – coloração das amostras.

Amostra	Coloração
PQG 200/15	Dourado
PQG 200/30	Dourado
PQG 200/45	Dourado
PQG 200/60	Dourado
PQG 250/15	Dourado
PQG 250/30	Marrom
PQG 250/45	Marrom
PQG 250/60	Marrom
PQG 300/15	Marrom
PQG 300/30	Incolor
PQG 300/45	Incolor
PQG 300/60	Incolor

Para análise no espectrofotômetro fluorescência UV-VIS (Cary Eclipse), foi separado 3 ml das amostras, em um cubeta de quartzo de laterais lisas. Primeiramente foi feita uma múltipla análise de emissão, cujos comprimentos de



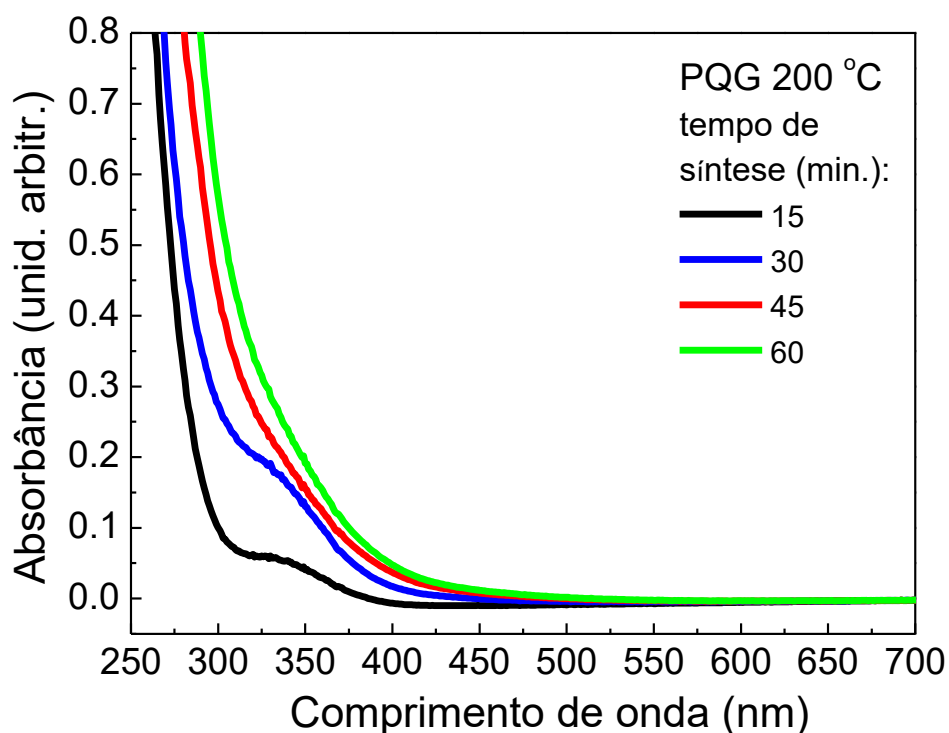
onda de excitações utilizados variaram de 450 nm a 470 nm, com intervalos de 10 nm, com configurações de velocidade “media” de varredura e abertura da fenda em 5 mn. Após isso a curva de emissão que apresentasse maior pico de intensidade, era refeita a uma velocidade “lenta” de varredura. A partir do pico de intensidade de emissão, seu comprimento de onda correspondente foi utilizado como parâmetro base para análise de excitação. Enquanto que o espectro de absorção foi realizado com o auxílio de espectrofotômetro de absorção Varian Cary 50, dentro de um espectro de comprimentos de onda incidente de 200 nm a 700 nm.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. PQG 200

#### 4.1.1 Absorção óptica UV-Vis

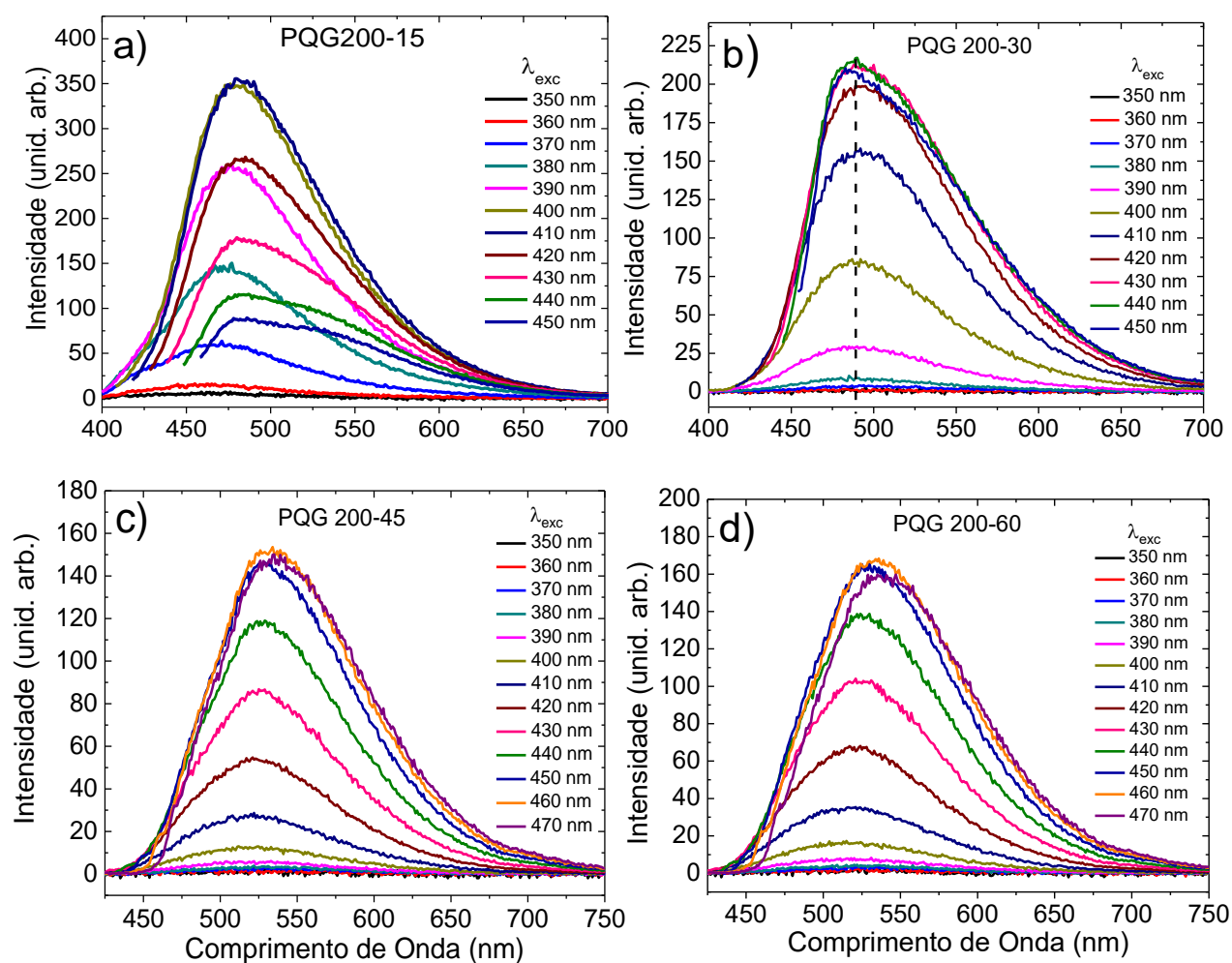
A partir do espectro de absorção óptica (Figura 10), é notável mesmo que não tão acentuada, a banda de absorção em torno de 350 nm, para os tempos de 15 e 30 minutos de síntese, havendo a formação de PQGs há aparecimento dessa banda [11]. Entretanto com o acúmulo de estruturas maiores e de tamanhos variados de OG essa banda torna-se menos perceptível, como nos casos de 45 e 60 min.



**Figura 10** – Espectro de absorção óptica UV-Vis das amostras PQG 200.

#### 4.1.2 Medidas de Fluorescência no UV-Vis

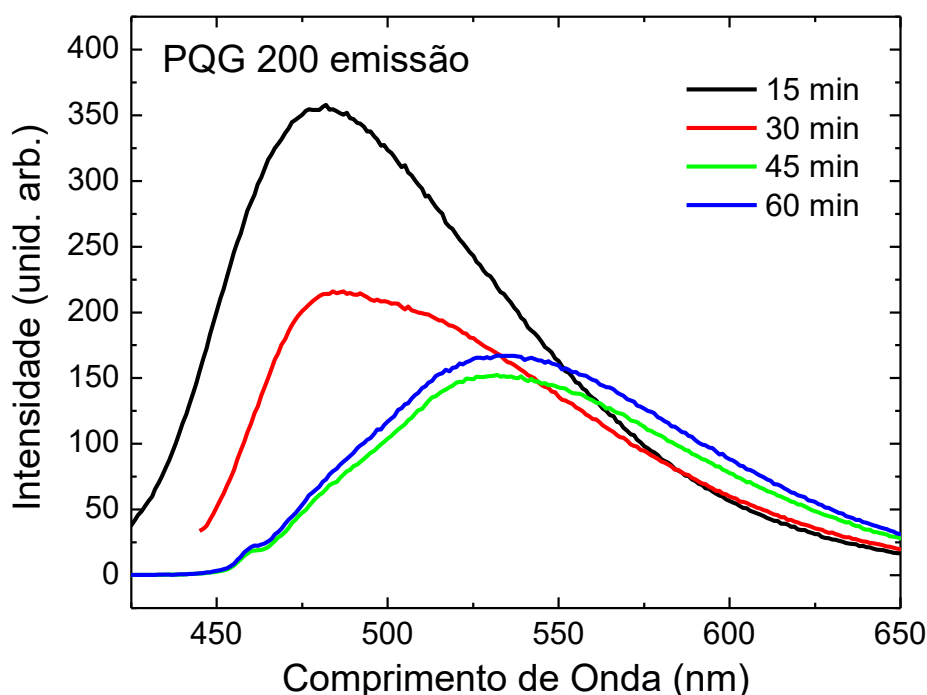
Para as amostras PQG 200 o resultado da múltipla varredura de emissão (figura 11) demonstra mais claramente para a amostra de 30 minutos de tempo de preparação a independência do comprimento de onda do pico de emissão para com os comprimentos de onda de excitação, que segundo Dong *et al.* [11], indica a formação de PQG com cluster  $sp^2$  de tamanho e estado de superfície uniforme. As amostras de 15, 45 e 60 min apresentam deslocamento do pico de emissão. Esse comportamento indica a formação de estruturas de tamanhos variados, devido à dependência do pico de emissão para com a excitação.



**Figura 11** – Múltipla varredura dos espectros de emissão para as amostras PQG 200, a) 15 min, b) 30 min, c) 45 min, d) 60 min.

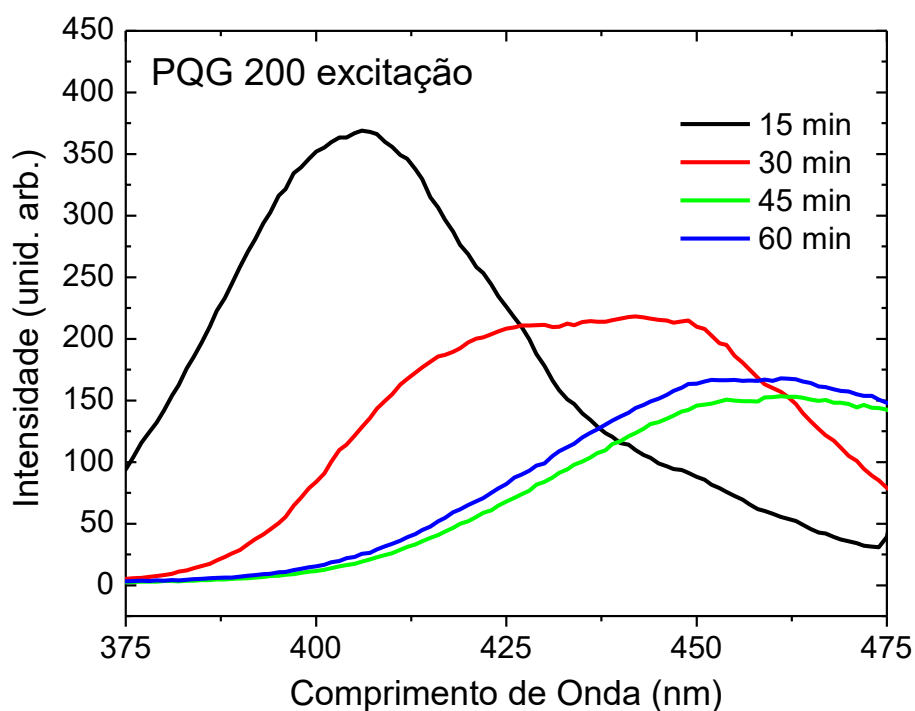
Com o processo há a formação dos PQG, com tamanhos variados o que gera a dependência do comprimento de onda de emissão, que não é nítido para a amostra sintetizada em 30 min.

Considerando as curvas de máxima intensidade de emissão (figura 12) nota-se um aumento do comprimento de onda do pico de emissão dos tempos de 15 e 30 min para os de 45 e 60 min. A intensidade e os comprimentos de onda de emissão do pico são condizentes com a formação de PQG e de maiores estruturas de OG para ambos os pares de tempo respectivamente [11].



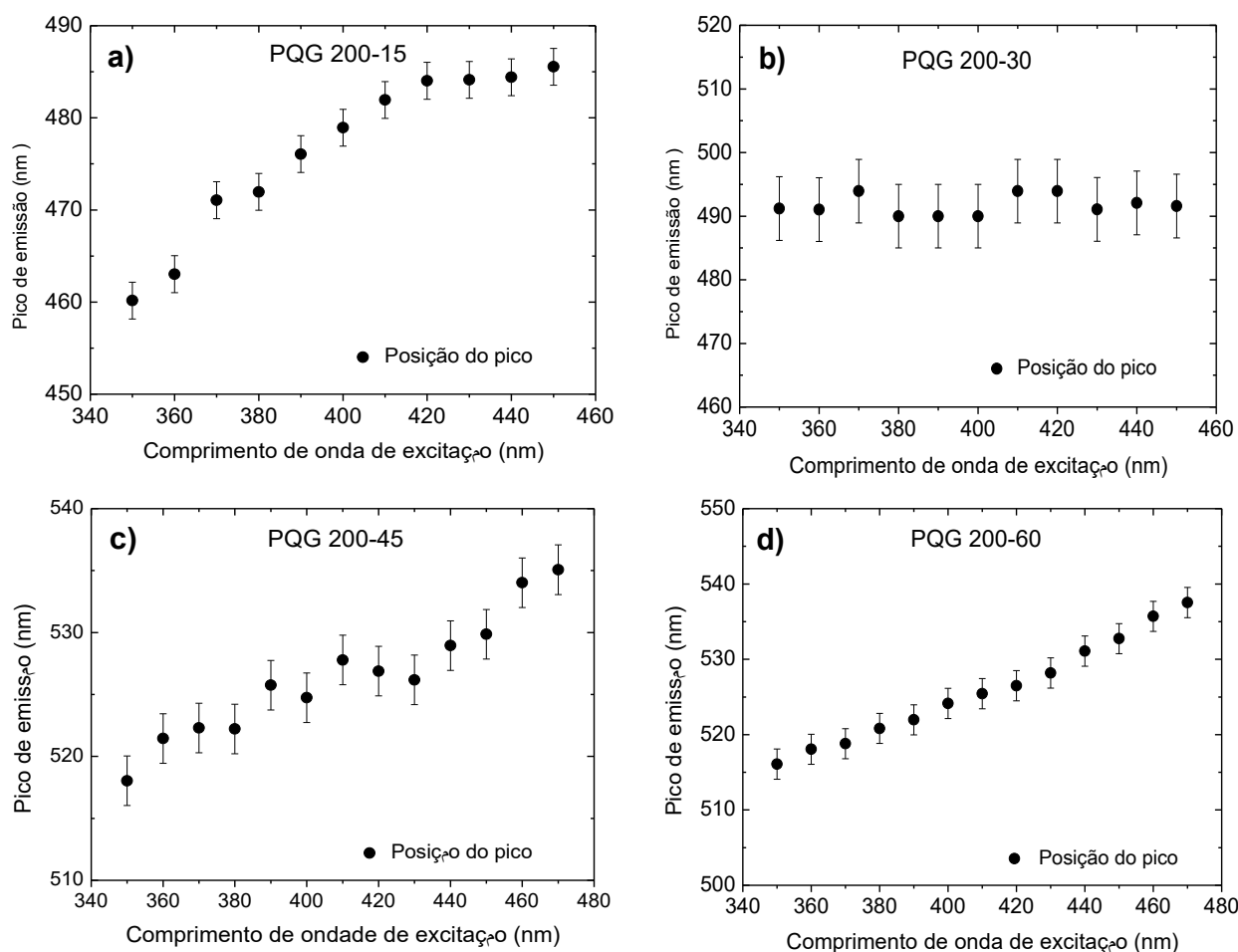
**Figura 12** – Espectros de emissão de máxima intensidade das amostras PQG 200.

Com relação aos espectros de excitação (figura 13) para as curvas de maior intensidade, verifica-se um aumento nos comprimentos de onda de excitação com o aumento do tempo de preparação. Desse modo verifica-se que os PQG são de coloração mais intensa na região do azul (pico 480 nm), com excitação no violeta (picos 400 nm e 430 nm) [25], enquanto as estruturas maiores de OG formadas nesse caso apresentam coloração majoritariamente verde (pico 530 nm) com excitação na região do azul (pico 460 nm) [25], condizente com o espectro de emissão de pico em torno de 525 nm para excitação em 460 nm [11].



**Figura 13** – Espectros de excitação PQG 200 para os comprimentos de onda dos picos das curvas de emissão de maior intensidade.

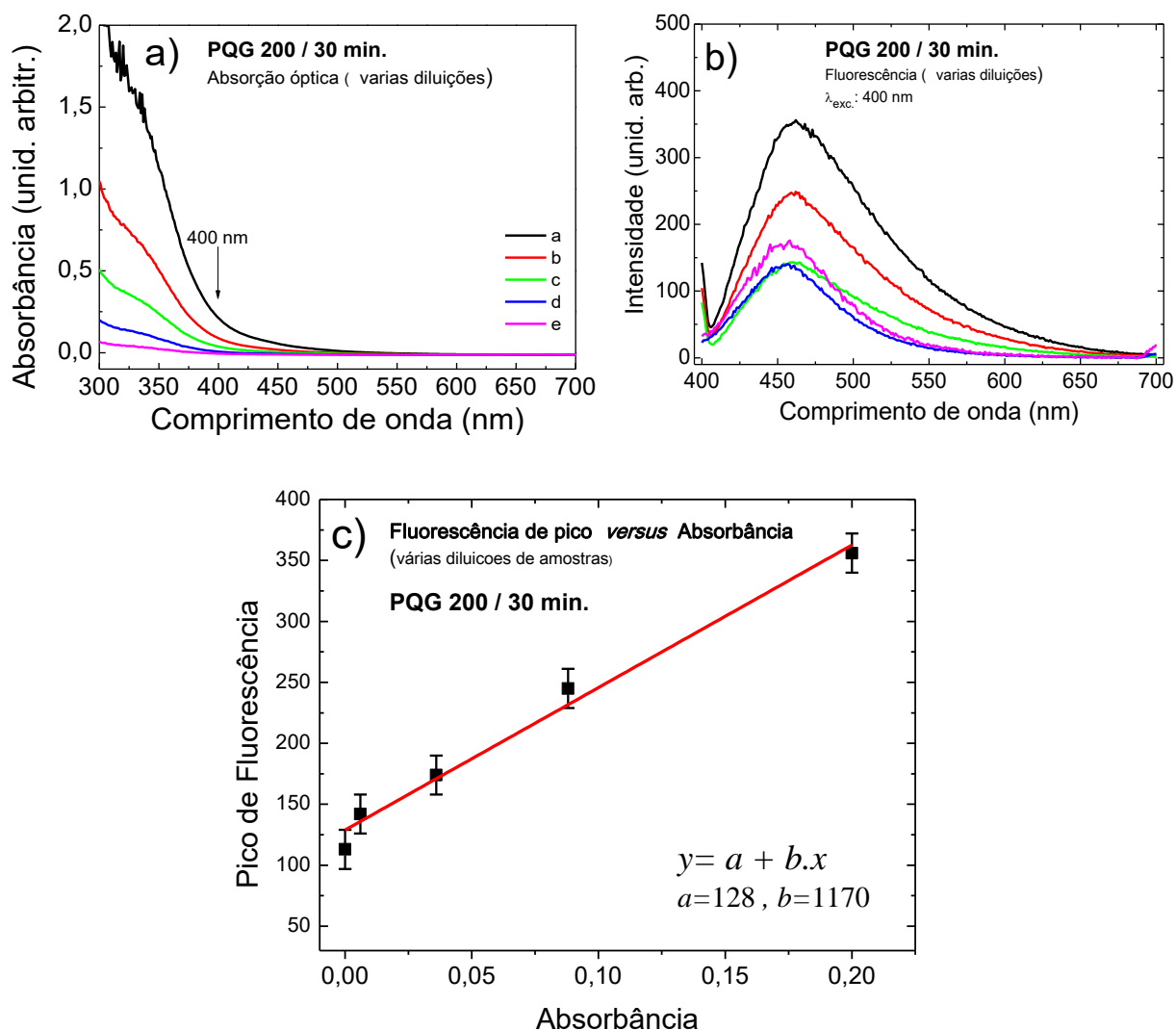
A independência do comprimento de onda do pico de emissão não é algo que pode ser visualizado com extrema precisão, entretanto é possível perceber que há menor variação no gráfico de posição de pico de emissão para comprimento de onda de excitação da amostra de 30 min (figura 14. b), o se encaixa dentro das barras de erros associadas, mesmo que a base de dados de múltipla emissão tenha sido realizada a uma velocidade de varredura alta, o que conferiria uma menor precisão, e mesmo que os picos sejam mais perceptíveis acima de 390 nm da excitação. A dependência do comprimento de onda do pico de emissão é então melhor visualizada nas amostras de 15, 45 e 60 min (figura 14. a,c,d), no caso a de 15 min os picos passam a ser perceptíveis a partir de 370 nm, e no caso das de 45 e 60 min os picos passam a ser perceptíveis acima de 400 nm, de modo a se ter uma direta dependência da posição do pico para com a excitação, de forma quase linear.



**Figura 14** - Posição do pico de emissão com relação ao comprimento de onda de excitação de PQG 200, a) 15 min, b) 30 min, c) 45 min e d) 60 min.

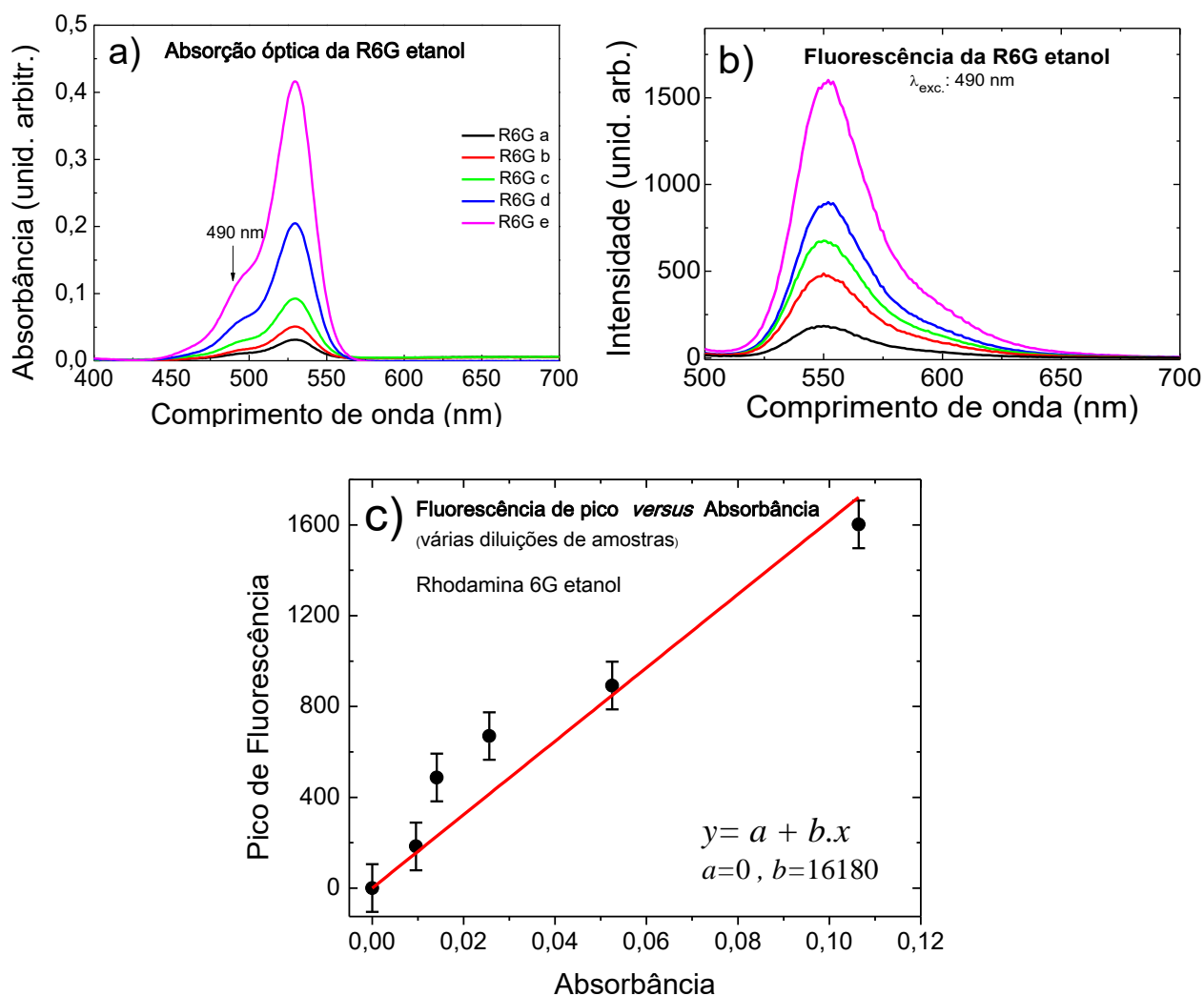
#### 4.1.3 Determinação da eficiência quântica da amostra PQG 200 -30.

Medidas de absorção óptica e fluorescência da amostra GQD200-30 (fig.15 a,b) em solução com diferentes concentrações (diluições) permitiram a determinação de sua eficiência quântica. As medidas consistem na determinação da inclinação da reta formada pelo gráfico do valor máximo de emissão (pico de fluorescência) em função do valor da absorbância da amostra no comprimento de onda de excitação usado para medida de fluorescência (Fig. 15.c).



**Figura 15** – Amostra PQG 200 -30, a) espectro de absorção para várias diluições, b) espectro de fluorescência para várias diluições, c) Fluorescência de pico vs Absorbância.

Usando uma amostra de referência com eficiência quântica conhecida, no caso a Rhodamina 6G em etanol que possui eficiência quântica de 95 %, obtivemos as mesmas curvas de absorbância e fluorescência (Fig.16 a,b) permitindo obter a inclinação da reta a partir do gráfico do valor máximo de emissão (pico de fluorescência) em função do valor da absorbância da amostra no comprimento de onda de excitação (Fig.16 c).



**Figura 16** – Amostra R6G em etanol, a) espectro de absorção para varias diluições, b) espectro de fluorescência para varias diluições, c) Fluorescência de pico vs Absorbância.

$$EQ_{amostra.} = EQ_{ref.} \left( \frac{S_{amostra.}}{S_{ref.}} \right)$$

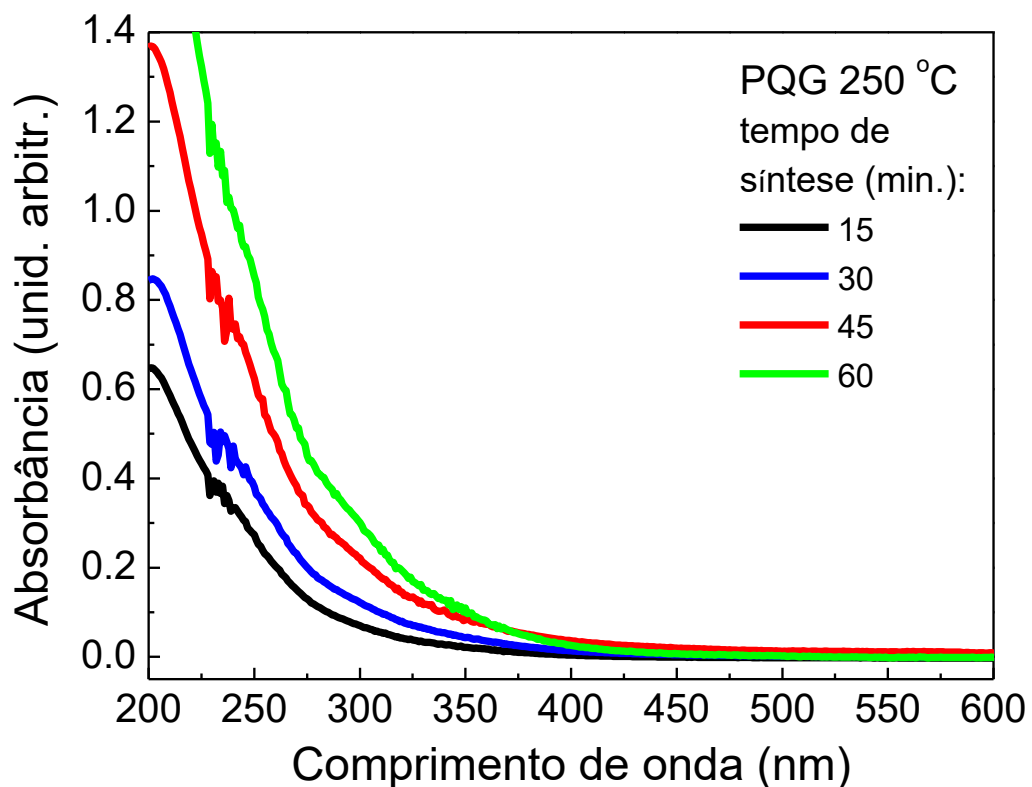
A eficiência quântica da amostra ( $EQ_{amostra.}$ ) é obtida a partir da eficiência quântica da referência ( $EQ_{ref.}$ ) (cujo valor é 0,95 para R6G em etanol), e dos valores de  $S_{amostra.}$  e  $S_{ref.}$  que são as inclinações das retas formadas pelos gráficos do valor máximo de emissão (pico de fluorescência) em função do valor da absorbância da amostra [22]. Com os cálculos obtivemos o valor de  $EQ_{amostra.} = 6,9 \%$  para a amostra GQD200-30 em solução de etanol, condizente com valores apresentados na literatura [14].



## 4.2. PQG 250

### 4.2.1 Absorção óptica UV-Vis

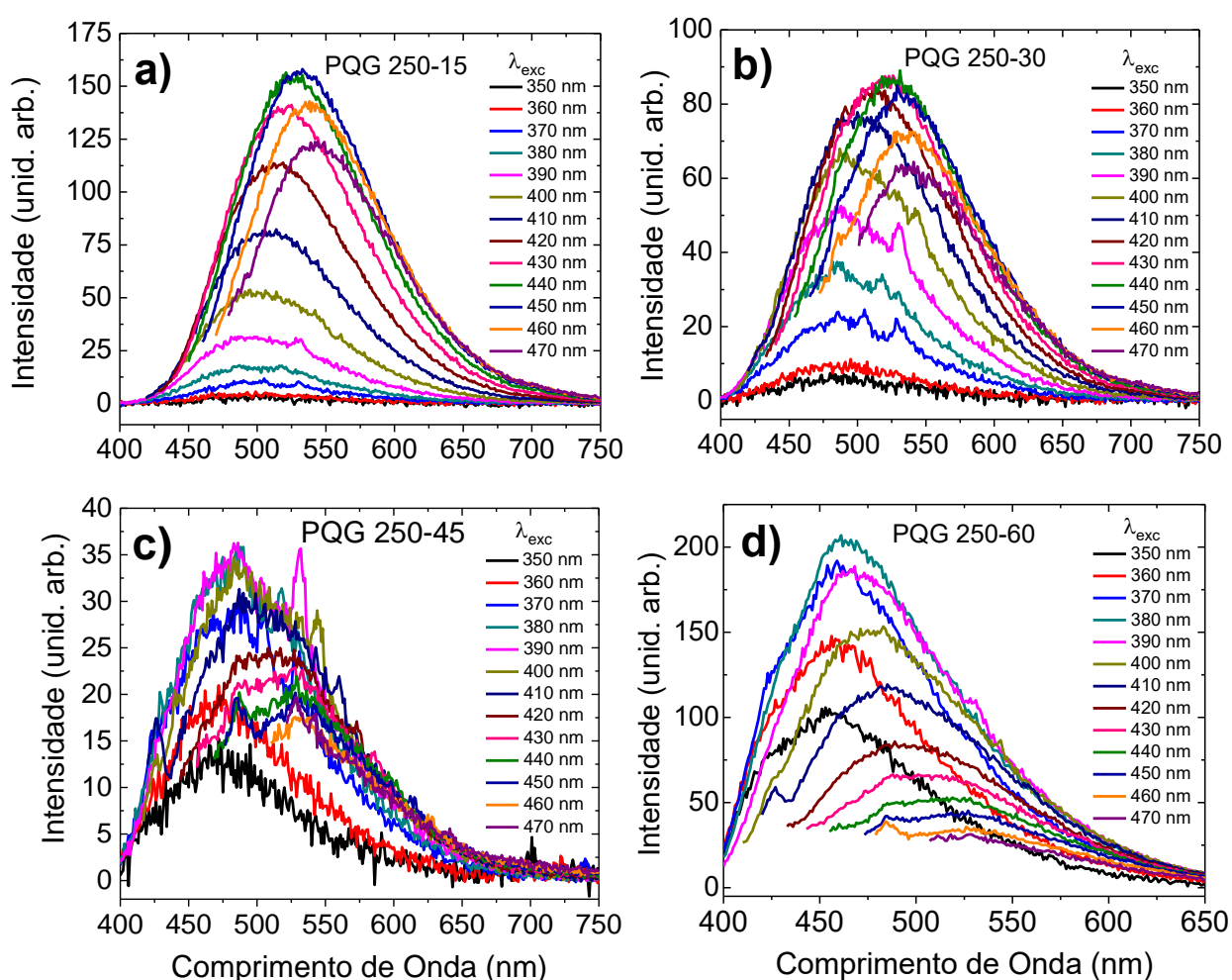
Do espectro de absorção (figura 17), as curvas apresentam um decaimento, apesar disso é perceptível a banda de absorção próximo a 300 nm. A formação de estruturas maiores e de tamanhos variados gera a atenuação dessa banda, o que condiz com os espectros de absorção de OG de [11]. Nota-se também que a banda é mais visível nas temperaturas de 45 e 60 min, o que provavelmente indica a homogeneidade do tamanho de alguma estrutura.



*Figura 17 – Espectro de absorção da amostra PQG 250.*

#### 4.2.2 Medidas de Fluorescência no UV-Vis

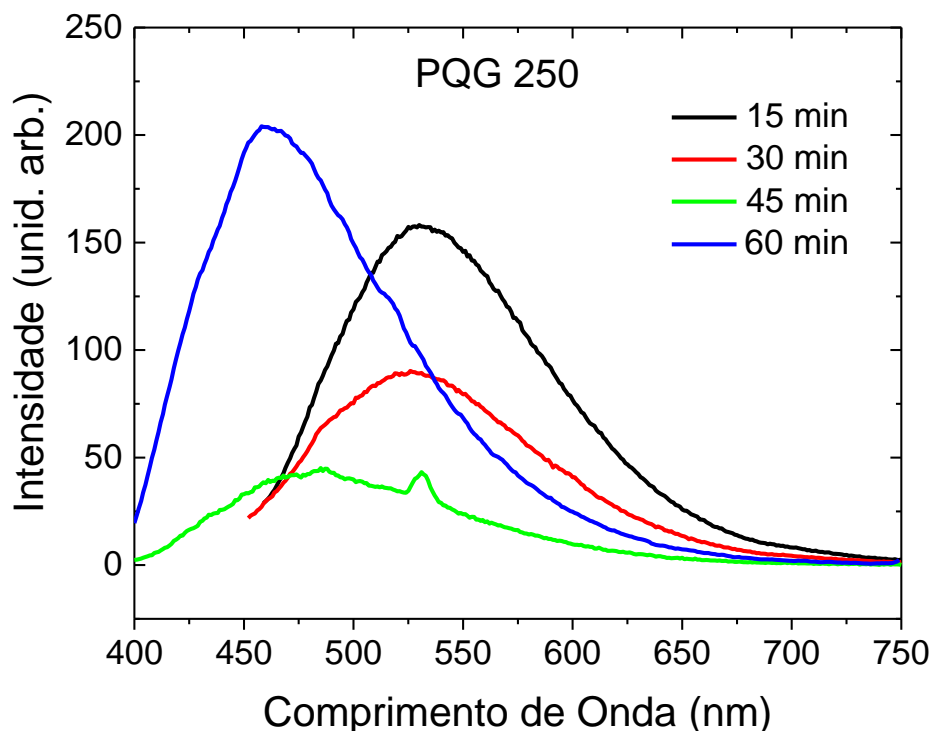
Para as amostras PQG 250 a múltipla varredura de emissão (figura 18) mostra a mesma característica de dependência do comprimento de onda do pico de emissão para com o comprimento de onda excitação, em todos os tempos, indicando a maior formação estruturas de tamanhos variados. Havendo uma queda na intensidade das amostras de 15 a 45 min. Entretanto com aumento do tempo há aumento em tamanho dessas estruturas resultando em provável homogeneidade, que também em maior quantidade geraria o aumento de intensidade no tempo de 60 min.



**Figura 18** – Múltipla varredura dos espectros de emissão PQG 250, a) 15 min, b) 30 min, c) 45 min, d) 60 min.

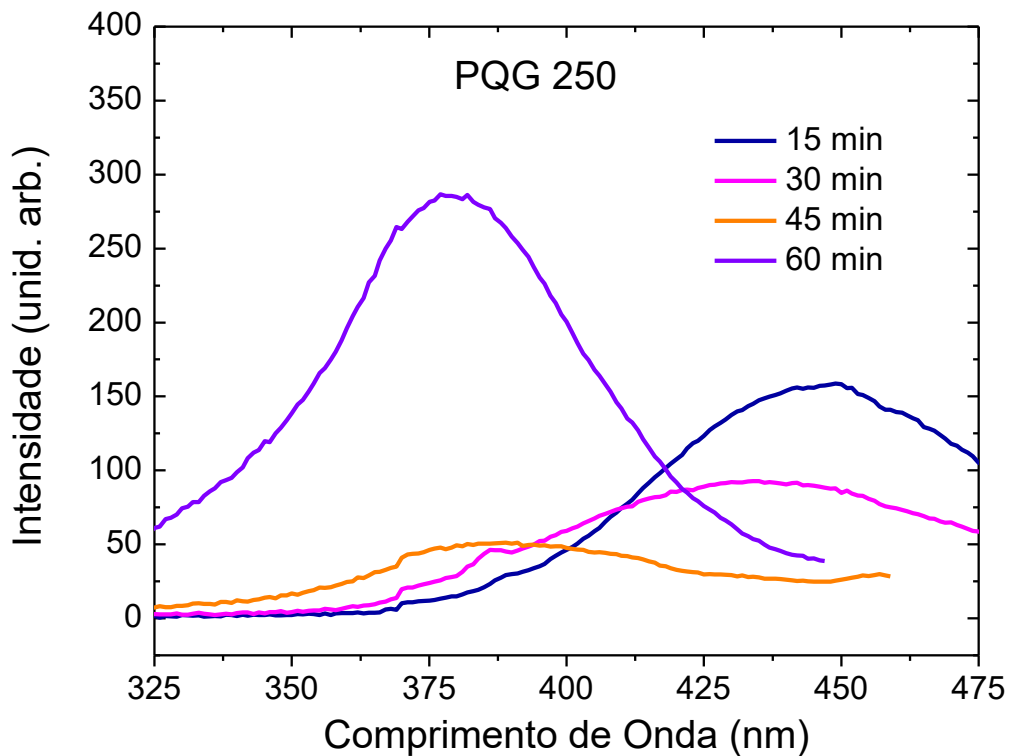
Considerando as curvas de máxima intensidade de emissão (figura 19) nota-se uma diminuição do comprimento de onda do pico de emissão dos tempos de 15 a

60 min. E aumento da intensidade com a queda da quantidade de PQG e aumento da quantidade de OG [1].



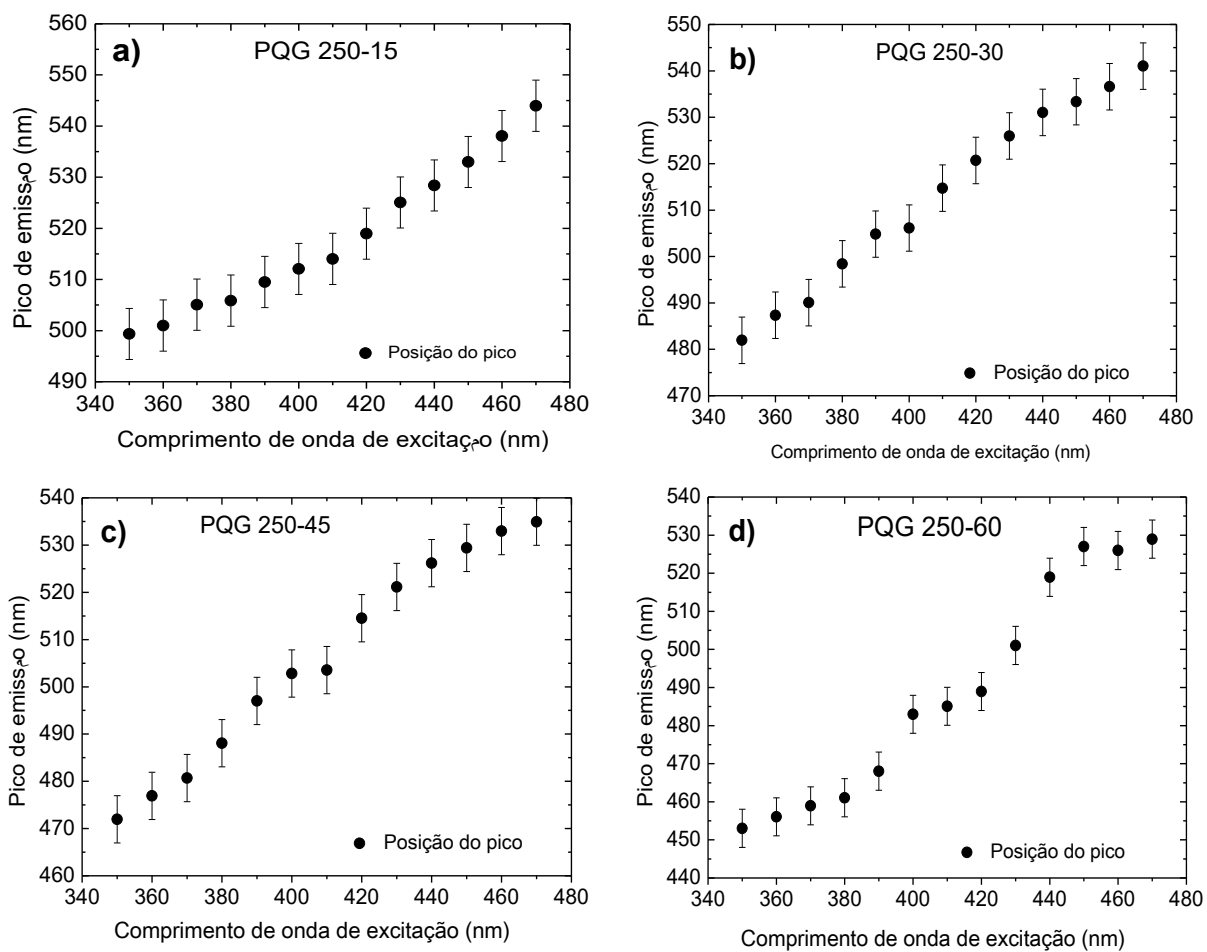
**Figura 19** – Espectros de emissão de máxima intensidade das amostra PQG 250

Para os espectros de excitação (figura 20) também ira se verificar que no tempo de 60 min há aumento da intensidade. Assim para as amostras de 15 e 30 min, a coloração é majoritariamente verde (picos 530 nm) com excitação no azul e violeta (picos 440 nm e 430 nm) [25], e para as de 45 e 60 min, a coloração é majoritariamente azul (picos 480 nm e 460 nm) com excitação no violeta/ultravioleta (pico 380 nm) [25] (condizente com os espectros de emissão de pico em torno de 460/470 nm para excitação em 360/380 mn [11]). Verificando uma queda tanto nos comprimentos de onda de emissão considerados quanto dos comprimentos de onda dos picos das curvas de excitação.



**Figura 20** – Espectros de excitação PQG 250 para os comprimentos de onda dos picos das curvas de emissão de maior intensidade.

A dependência do pico de emissão para com o comprimento de onda de excitação (figura 21) é unânime em todas as amostras, e assim como as amostras de 200 °C a dependência assume uma forma quase linear. As ressalvas da precisão são as mesmas do conjunto de dados múltipla emissão anterior, além disso, a amostra de 45 min. foi a que apresentou menor intensidade e maior ruído em seus dados, o que provavelmente implicou na forma peculiar de seu gráfico, a pesar da ser perceptível a questão da dependência da emissão com a excitação.

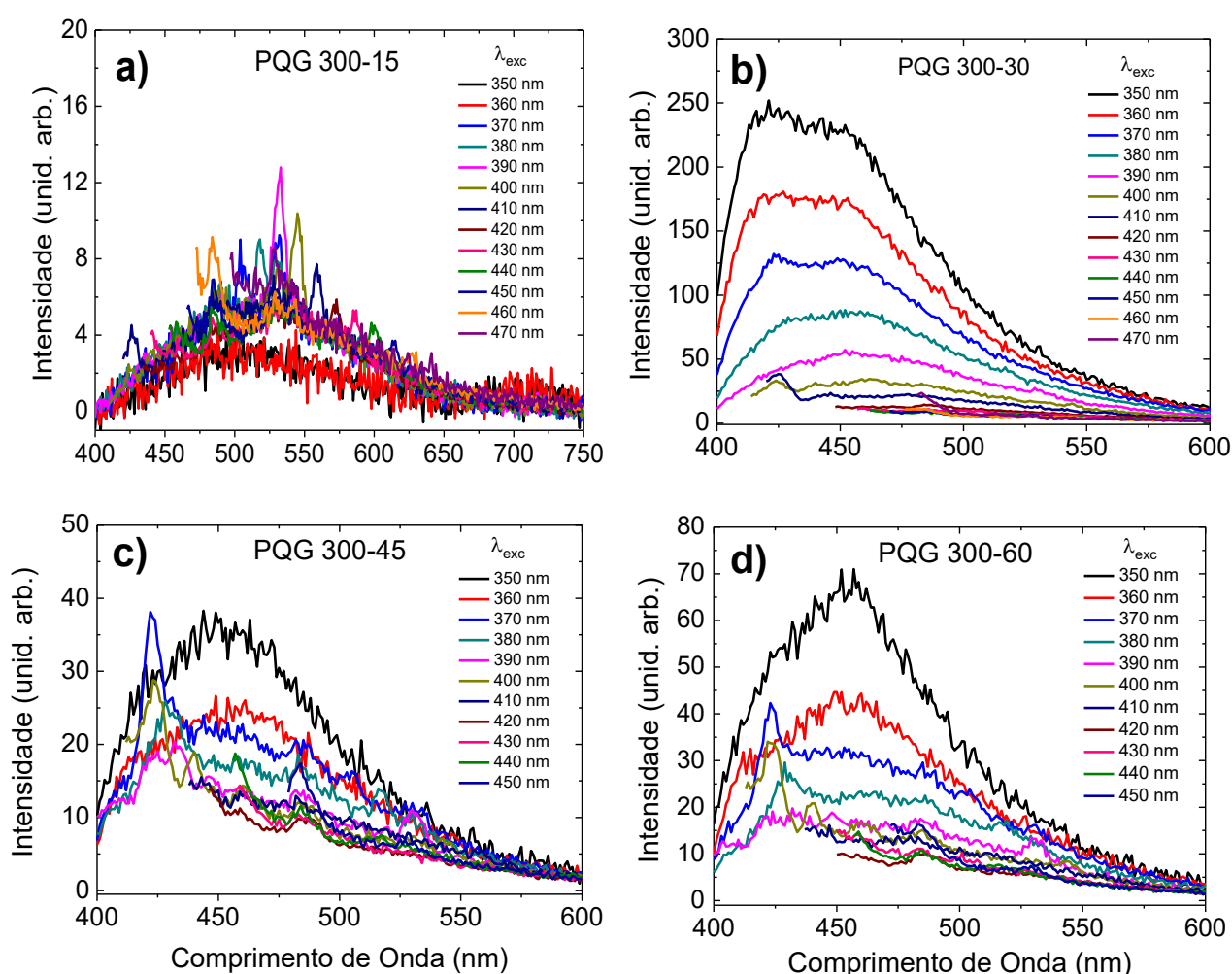


**Figura 21** - Posição do pico de emissão com relação ao comprimento de onda de excitação de PQG 250, a) 15 min, b) 30 min, c) 45 min e d) 60 min.

### 4.3. PQG 300

#### 4.3.1 Medidas de Fluorescência no UV-Vis

Para as amostras PQG 300, (figura 22) a alta temperatura e tempos associados resultaram, para a amostra de 15, 40, e 60 min uma baixíssima intensidade de emissão, e alta carbonização dos demais tempos. O resultado da pirolise das amostras de tempo 30, 45 e 60 min formaram a suspensão de pedaços carbonizados no solvente utilizado (água deionizada). A amostra de 30 min. apresentou alta intensidade, mas sua curva não se assemelha com os dos demais PQGs e OG.



**Figura 22** – Múltipla varredura dos espectros de emissão PQG 300, a) 15 min, b) 30 min, c) 45 min, d) 60 min.

## 5. CONCLUSÃO

O método *botum-up* para produção de pontos quânticos de grafeno, que utiliza ácido cítrico como precursor, se mostrou capaz de gerar PQGs mesmo em moderadas temperaturas de 200 °C a 250 °C, considerando também que as amostras não foram diluídas em nenhuma base, produzindo majoritariamente estruturas não homogêneas de OG devido ao alto grau de carbonização, que permite a junção dos componentes da pirolise e formação dessas estruturas. A variação dos tamanhos dessas estruturas em solução provavelmente é o responsável pela dependência da emissão com relação à excitação.

As amostras que apresentaram maior intensidade de emissão no UV-Vis foram as sintetizadas a 200 °C em 15 e 30 min, em que se destaca o tempo de 30 min. com sua independência do pico de emissão com relação aos comprimentos de onda de excitação, o que indica PQGs de tamanhos homogêneos. Além disso, a determinação da eficiência quântica para a amostra 200-30 min., apresentou um valor de rendimento quântico de 6,9 %.

Com relação à emissão, as amostras PQG 200 apresentaram espectros de emissão de 400 a 650 nm com máximo na região do azul (~475 nm) para os menores tempos de síntese (15 min.) e o pico de emissão se desloca para o verde 550 nm com o aumento do tempo de síntese (30 a 60 min.). Os espectros de excitação das amostras PQG 200 tem máximo em torno de 400 nm para menor tempo de síntese (15 min.), e desloca para 460 nm com o aumento do tempo de síntese (30 a 60 min.)

As amostras PQG250 e 300 tem espectros de emissão e excitação semelhantes à amostra sintetizada a 200 °C, porem o aumento do tempo de síntese reflete em um deslocamento dos espectros para menores comprimentos de onda (região do azul).

## 6. REFERÊNCIAS

---

- [1] Nelson Moreira de Andrade Junior. ***Propriedades fotoluminescentes de pontos quânticos de carbono sintetizados a partir da pirólise de ácido cítrico***, Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho" - Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro : s.n., 2020.
- [2] Lucjan Jacak, Pawel Hawrylak e Arkadiusz Wojs. ***"Quantum Dots"***, s.l. : Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [3] Gustavo Gimenez Parra, ***"Interação de pontos quânticos com fotossensibilizadores orgânicos na presença de estruturas nano-orgânicas"***, Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto : s.n., 2015.
- [4] Elena Iuliana Bîru e Horia Iovu. ***"Graphene Nanocomposites Studied by Ramam Spectroscopy"***, IntechOpen (2018) 179 - 201.
- [5] Edward P. Randviir, Dale A.C. Brownson e Craig E. Banks. ***"A decade of graphene research: production, applications and outlook"***, Mat.Today **17** (2014) 426 - 432.
- [6] Antonios Kelarakis, ***"Graphene quantumdots: In the crossroad of graphene, quantumdots and"***, Current Opinion in Colloid & Interf. Science **20** (2015) 354 - 361.
- [7] C. Liu, X. Huang, Yu-You Wu, X. Deng, Z. Zheng, Z. Xu, D. Hui, ***Advance on the dispersion treatment of graphene oxide and the graphene oxide modified cement based materials***, Nanotechnology Reviews **10** (2021) 34–49.
- [8] Daniel R. Dreyer, Sungjin Park, Christopher W. Bielawski e Rodney S. Ruoff. ***"The chemistry of graphene oxide"***, Royal Society of Chemistry **39** (2010) 228 - 240.
- [9] Anton Lerf, Heyong He, Michael Forster e Jacek Klinowski. ***"Structure of Graphite Oxide Revisited"***, The Journal of Physical Chemistry B **102** (1998) 4477 - 4482.
- [10] X. Ma, S. Li, V. Hessel, L. Lin, S. Meskers, F. Gallucci. ***"Synthesis of luminescent carbon quantum dots by microplasma process"***, Chemical Engineering & Processing: Process Intensification **140** (2019) 29 - 35.
- [11] Y. Dong, J. Shao, C. Chen, H. Li, R. Wang, Y. Chi, Xi. Lin, G. Chen. ***"Blue luminescent graphene quantum dots and graphene"***, Carbon **50** (2012) 4738 - 4743.
- [12] Bui Thi Hoan, Phuong Dinh Tam e Vuong-Hung Pham. ***"Green Synthesis of Highly Luminescent Carbon Quantum"***, Hindawi Journal of Nanotechnology (2019).
- [13] C. E. Machado, K. O. Vieira, J. L. Ferrari, M. A. Schiavon. ***"Pontos Quânticos de Carbono: Síntese, Propriedades e Aplicações"***, Rev. Virt. Quim. **7** (2015) 1306 - 1346.
- [14] S. Wang, Zhi-Gang Chen, I. Cole, Q. Li. ***"Structural evolution of graphene quantum dots during thermal decomposition of citric acid and the corresponding photoluminescence"***, Carbon **82** (2015) 304 - 313.



- 
- [15] Thaís Rosana Cugnier Machado. "**Síntese e Caracterização de Pontos Quânticos De Carbono e Produção de Nanocompósitos Poliméricos Fotoluminescentes**", Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal de Santa Catarina. Blumenau. 2019.
- [16] Deborah Mascaroz Ciriaco. "**Síntese e caracterização de óxido de grafeno a partir do açúcar de cana**", Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho" - Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro. 2020.
- [17] Sumeet Kumar, Animesh K. Ojha, Bilal Ahmed, Ashok Kumar, Jayanta Das e Arnulf Materny. "**Tunable (violet to green) emission by high-yield graphene quantum dots and exploiting its unique properties towards sun-light-driven driven photocatalysis and supercapacitor electrode materials**", Materials Today Communications **11** (2017) 76 - 86.
- [18] Fu Wang, Zheng Xie, Bing Zhang, Yun Liu, Wendong Yang and Chun-yan Liu. "**Down- and up-conversion luminescent carbon dot fluid: inkjet printing and gel glass fabrication**", Nanoscale **6** (2014) 3818 - 3823.
- [19] Xiaoqing Zheng, Miao Feng e Hongbing Zhan "**Giant optical limiting effect in Ormosil gel glasses doped with graphene oxide materials**". Journal of Materials Chemistry C **1** (2013) 6759 – 6766.
- [20] M. A. Omary, H. H. Patterson. "**Luminescence, Theory**". Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry **3** (2017) 636.
- [21] Yevgen Povrozin, Ewald Terpetschnig. "**Measurement of Fluorescence Quantum Yields on ISS Instrumentation Using Vinci**". ISS Technical Note 2008.
- [22] Bret Brandner, Matthew W. Graham. "**Implementation of a Comparative Method for Measuring Photoluminescence Quantum Yields of Novel Compounds in Solution**". Undergraduate Bachelor's Thesis, Oregon State University, 2016.
- [23] T. G. Mayerhöfer, S. Pahlow, J. Popp, "**The Bouguer-Beer-Lambert Law: Shining Light on the Obscure**, ChemPhysChem, **21** (2020) 2029 – 2046.
- [24] Luís Spencer Lima. "**Lei de Lambert–Beer**". Rev. de Ciência Elementar **1** (2013) 47-48.
- [25] HyperPhysics. "**Spectral Colors**". c2016. s.l. : Disponível em: <<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/vision/specol.html>>. Acessado em: 19 out. 2021.