

Trabalho de Mestrado
Curso de Pós-Graduação em Física

Propriedades fotoluminescentes de pontos quânticos de carbono sintetizados a partir da pirólise do ácido cítrico.

Nelson Moreira de Andrade Junior

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro - Sp

Julho de 2020

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

NELSON MOREIRA DE ANDRADE JUNIOR

**PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DE PONTOS QUÂNTICOS DE
CARBONO SINTETIZADOS A PARTIR DA PIRÓLISE DO ÁCIDO CITRICO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física, área de Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro - Sp

2020

A553p

Andrade Junior, Nelson Moreira de

Propriedades fotoluminescentes de pontos quânticos de carbono sintetizados a partir da pirólise do ácido cítrico. /

Nelson Moreira de Andrade Junior. -- Rio Claro, 2020

64 p. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Alexandre Mesquita

1. Pirólise Térmica. 2. Pontos Quânticos de Carbono. 3. Técnicas Espectroscópicas. 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.

NELSON MOREIRA DE ANDRADE JUNIOR

PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DE PONTOS QUÂNTICOS DE
CARBONO SINTETIZADOS A PARTIR DA PIRÓLISE DO ÁCIDO CITRICO

Dissertação de mestrado apresentada ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas do
Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual
Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre em
Física, área de Física Aplicada.

Aprovado em 14 de julho de 2020

Comissão Examinadora

Prof. Dr. ALEXANDRE MESQUITA (orientador)

Prof. Dr. FABIO SIMÕES DE VICENTE

Prof. Dr. JOSÉ DIRCEU VOLLET FILHO

Rio Claro - Sp

2020

Dedico esse trabalho à comunidade científica, meus professores, colegas e estudantes.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer as pessoas que tornaram a realização deste projeto de vida uma realidade, não foi fácil a caminhada até aqui. Agradeço o meu orientador Prof. Dr. Alexandre Mesquita por ter se dedicado e me apoiado durante estes anos de graduação e mestrado. Agradeço também aos professores do departamento de Física pelas disciplinas ministradas ao Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente por explicações e conversas interessantes durante dias estressantes com alguns problemas enfrentados.

Agradeço também a minha família por me apoiar em todas as minhas decisões, apoio em que muitas vezes veio através de um simples gesto de carinho, obrigado Pai, Mãe e irmãs. E de uma forma singela agradeço a pessoa que me acompanhou durante todos os dias de graduação e mestrado, estudando ao meu lado, realizando análises e mais análises no laboratório, obrigado por sempre estar ao meu lado, minha amiga, parceira e namorada (Luma).

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Enfim, Carpe Diem!

RESUMO

Nos últimos anos, com os avanços tecnológicos na área de nanomateriais, uma classe vem se destacando através de suas propriedades ópticas, os pontos quânticos. Por apresentarem tais características, podem ser aplicadas em dispositivos optoeletrônicos, fotovoltaicos e em aplicações biomédicas. Em sua história este material ficou conhecido como pontos quânticos (PQ); seus atributos estão relacionados ao éxciton, que ao sofrer um confinamento quântico nas três dimensões do espaço proporcionam uma forte dependência de emissão em função do tamanho da partícula (fotoluminescência). Contudo, a utilização de metais pesados em seu processo de síntese gera limitações para a sua utilização, deste modo, a busca por materiais que apresentem baixa toxicidade e propriedades similares se intensificaram nos últimos anos. Nesta conjuntura, os pontos quânticos de carbono (PQC) vem ganhando grande consideração por parte de pesquisadores com a finalidade de compreender e aprimorar suas propriedades. Neste trabalho, utilizou-se o método de preparação por pirólise conhecida como abordagem “bottom-up” juntamente com a adição das bases KOH, NaOH e NH₄OH; com o intuito de aprimorar suas propriedades fotoluminescentes. Através das técnicas convencionais de caracterização como espectroscopia de infravermelho, absorção e fotoluminescência, obteve-se informações primordiais para a obtenção dos pontos quânticos de carbono. Os espectros de luminescência em função do tempo e temperatura apresentam uma emissão larga e centralizada no azul em 475 nm. Para tempos superiores a 30 minutos a uma temperatura acima 170 °C exibem uma dependência do pico de emissão com o comprimento de onda de excitação, além de apresentar uma segunda emissão em torno de 420 nm que faz com que o pico seja alargado sendo uma característica de pontos quânticos de óxido de grafeno, o que difere-se dos pontos quânticos de carbono que apresentam um pico estreito e uma não dependência com o comprimento de onda de excitação. O óxido de grafeno diferente dos pontos quânticos de carbono apresenta ausência dos grupos funcionais como, grupos carboxila e hidroxila próximo a 3550 cm⁻¹ e 3500 cm⁻¹, estiramento de C-O-C e C-C. O estudo direcionado as bases, mostra que as bases nitrogenadas favorecem o aumento da intensidade de luminescência juntamente com o pH básico; o nitrogênio presente em certas bases possui características parecidas com a do carbono gerando um aumento dos sites sp³ além de formar uma estrutura pirrólica entre os grupos carboxila. Por meio da adição de bases obteve-se duas

possibilidades no aumento da luminescência dos pontos quânticos de carbono, que se encontram em pH neutro e básico possibilitando diferentes aplicações envolvendo estes materiais.

Palavras-chave: Pirólise Térmica. Pontos Quânticos de Carbono. Técnicas Espectroscópicas.

ABSTRACT

In recent years, with technological advances in the area of nanomaterials, a class has stood out through its optical properties, the quantum dots. As they have such characteristics, they can be applied in optoelectronic, photovoltaic and biomedical applications. In its history this material became known as quantum dots (QD); its attributes are related to the exciton, which, when undergoing quantum confinement in the three dimensions of space, provides a strong dependence on emission depending on the particle size (photoluminescence). However, the use of heavy metals in its synthesis process generates limitations for its use, thus, the search for materials that present low toxicity and similar properties have intensified in recent years. At this juncture, carbon quantum dots (CQD) have been gaining great consideration by researchers in order to understand and improve their properties. In this work, the pyrolysis preparation method known as the “bottom-up” approach was used together with the addition of KOH, NaOH and NH₄OH bases; in order to improve its photoluminescent properties. Through conventional characterization techniques such as infrared spectroscopy, absorption and photoluminescence, essential information was obtained to obtain the quantum carbon points. The luminescence spectra as a function of time and temperature show a wide, centralized emission in blue at 475 nm. For times greater than 30 minutes at a temperature above 170 °C, they exhibit a dependence on the emission peak with the excitation wavelength, in addition to having a second emission around 420 nm that causes the peak to be extended, being a characteristic of quantum dots of graphene oxide, which differs from quantum dots of carbon that have a narrow peak and a non-dependence on the excitation wavelength. Graphene oxide, different from the quantum carbon dots, presents absence of functional groups such as carboxyl and hydroxyl groups close to 3550 cm⁻¹ and 3500 cm⁻¹, C-O-C and C-C stretching. The study directed to the bases, shows that the nitrogenous bases favor the increase of the luminescence intensity together with the basic pH; the nitrogen present in certain bases has characteristics similar to that of carbon, generating an increase in sp³ sites in addition to forming a pyrrolic structure between the carboxyl groups. Through the addition of bases, two possibilities were obtained in increasing the luminescence of the quantum carbon dots, which are in neutral and basic pH, enabling different applications involving these materials.

Keywords: Thermal pyrolysis. Quantum Carbon Points. Spectroscopic techniques.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1.	MATERIAIS NANOESTRUTURADOS	3
2.2.	PONTOS QUÂNTIVOS	4
2.3.	PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO E GRAFENO	6
2.4.	LUMINESCÊNCIA	9
2.5.	FOTOLUMINCÊNCIA	11
2.6.	ÁCIDO CÍTRICO	13
3.	MÉTODOLOGIA EXPERIMENTAL	15
3.1.	PROCESSOS DE SINTESE.....	15
3.2.	TEMPERATURA E TEMPO DE QUEIMA.....	17
3.3.	PARAMETROS DE CONCENTRAÇÃO	18
3.4.	ADIÇÃO DE BASES.....	18
4.	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	19
4.1.	ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA	19
4.2.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA	21
4.3.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	24
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	26
5.1.	TEMPO DE QUEIMA E TEMPERATURA.....	26
5.2.	CONCENTRAÇÃO.....	30
5.2.1.	<i>FLUORESCÊNCIA</i>	30
5.2.2.	<i>DENSIDADE ÓPTICA</i>	32
5.3.	FTIR.....	34
5.4.	ESTUDOS EM FUNÇÃO DAS BASES.....	35
5.4.1.	<i>FLUORESCÊNCIA</i>	35
5.4.2.	<i>DENSIDADE ÓPTICA</i>	39
5.5.	HIDRÓXIDO DE AMÔNIA (NH ₄ OH)	42

6.	CONCLUSÃO.....	44
6.1.	TRABALHOS FUTUROS	45
7.	REFERÊNCIAS.....	46

FIGURAS

FIGURA 1- COMPARAÇÃO ENTRE O MUNDO MACROSCÓPICO A NANOESCALA, NESTA IMAGEM VEMOS A DIFERENÇA ENTRE OS COMPRIMENTOS DE CADA ESTRUTURA PASSANDO DO HOMEM AO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO, MOSTRANDO A REGIÃO QUE SE ENCONTRA OS PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO.....	4
FIGURA 2- (A) VOLUME DIMENSÃO 3D, (B) POÇO QUÂNTICO 2D, (C) FIO QUÂNTICO 1D E (D) PONTO QUÂNTICO, ADAPTADO [12]	5
FIGURA 3- COMPARAÇÃO DO ESPECTRO LUMINESCENTE PARA O SELENETO DE CÁDMIO (CdSe) VARIANDO O TAMANHO DO NANOCRISTAL [15].	6
FIGURA 4- ESTRUTURAS DERIVADAS DO GRAFENO, PARA A FORMAÇÃO (A) FULERENO, (B) NANOTUBO E (C) GRAFITE, ADAPTADA [19].	8
FIGURA 5- VERSÃO SIMPLIFICADA DO DIAGRAMA DE JABLONSKI DESCREVENDO OS PROCESSOS DE EXCITAÇÃO, ABSORÇÃO E CONVERSÃO DA ENERGIA PARA UMA MOLÉCULA AO SER EXCITADA [22].	10
FIGURA 6- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS ARRANJOS DE SPIN NOS ORBITAIS MOLECULARES, (A) ESTADO FUNDAMENTAL, SPINS NA CONFIGURAÇÃO SINGLETO, (B) MOLÉCULA COM SPIN AO SER EXCITADA APRESENTANDO A CONFIGURAÇÃO DO ESTADO SINGLETO, (C) MOLÉCULA COM SPIN AO SER EXCITADO APRESENTANDO A CONFIGURAÇÃO DE ESTADO TRIPLET, ADAPTADA [28].	12
FIGURA 7-REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO DIAGRAMA DE JABLONSKI ONDE A MOLÉCULA AO SER EXCITADA PODE ATINGIR DOIS NÍVEIS VIBRACIONAIS, S_1 E S_2 , POR MEIO DOS RELAXAMENTOS VIBRACIONAIS PARTE DESSA ENERGIA É DISSIPADA, FAZENDO COM QUE A MOLÉCULA CHEGUE AO PRIMEIRO ESTADO VIBRACIONAL PODEM OCORRER A DESATIVAÇÃO POR FLUORESCÊNCIA, PORÉM, SE HOVER DURANTE O PROCESSO DE RELAXAMENTO VIBRACIONAL O CRUZAMENTO ENTRE SISTEMAS DE DIFERENTES MULTIPLICIDADES HAVERÁ A DESATIVAÇÃO PELO PROCESSO DE FOSFORESCÊNCIA, ADAPTADA DE [28].	13
FIGURA 8-ESTRUTURA MOLECULAR DO ÁCIDO CÍTRICO.	13
FIGURA 9- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA PARA A SOLUÇÃO DO PROBLEMA DE INÉRCIA TÉRMICA DO FORNO, ONDE FOI INSERIDO SOBRE UM PEQUENO ORIFÍCIO DO FORNO UM TERMOPAR, FORNO UTILIZADO EDG-F300.	16

FIGURA 10- PROCESSO DE QUEIMA DE ÁCIDO CÍTRICO FORMANDO OS PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO QUANTO SUA CARBONIZAÇÃO É INCOMPLETA, E PONTOS QUÂNTICOS OXIDO DE GRAFENO QUANDO SUA CARBONIZAÇÃO É COMPLETA, ADAPTADA [9].	17
FIGURA 11-REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO NÚCLEO E DA ÁREA SUPERFICIAL DE UM PONTO QUÂNTICO DE CARBONO [32].	17
FIGURA 12- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ESPECTROFOTÔMETRO DE EMISSÃO UV/VIS VARIAN CARY ECLIPSE, ONDE MOSTRA O CAMINHO ÓPTICO DA LUZ EMITIDA PELA LÂMPADA DE XENÔNIO ATÉ CHEGAR À AMOSTRA. ADAPTADA DE [36].	20
FIGURA 13- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO FEIXE DE LUZ INCIDENTE SOBRE UMA AMOSTRA E O TRANSMITIDO POR ELA, ONDE I_0 É A INTENSIDADE DA LUZ INCIDENTE, I É A INTENSIDADE DA LUZ TRANSMITIDA, B CAMINHO ÓPTICO E C É A CONCENTRAÇÃO [38].	22
FIGURA 14- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO UV/VIS VARIAN CARY 50 SCAN, ONDE MOSTRA O CAMINHO ÓPTICO DA LUZ EMITIDA PELA LÂMPADA DE XENÔNIO ATÉ CHEGAR À AMOSTRA. ADAPTADA DE [36].	23
FIGURA 15- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ESPECTROFOTÔMETRO NICOLET IS10 THERMOFISHER, ONDE MOSTRA O CAMINHO ÓPTICO DA LUZ DE INFRAVERMELHO ATÉ CHEGAR À AMOSTRA. [40].	25
FIGURA 16- ESPECTRO DE EMISSÃO COM VARREDURA DO COMPRIMENTO DE EXCITAÇÃO, PARA OS TEMPOS DE QUEIMA DE (A) 15 MIN, (B) 30 MIN, (C) 60 MIN E (D) 120 MIN, FENDAS 2,5/10.	27
FIGURA 17- ESPECTROS PARA OS TEMPOS DE QUEIMA POR 15, 30, 60 E 120 MIN A UMA TEMPERATURA DE 170°C EMISSÃO E EXCITAÇÃO RESPECTIVAMENTE, FENDAS 2,5/5.	28
FIGURA 18- ESPECTRO DE EMISSÃO COM VARREDURA DO COMPRIMENTO DE EXCITAÇÃO PARA TEMPERATURAS DE 160 °C, 170 °C, 180 °C, 190 °C E 200 °C, COM COMPRIMENTO DE EXCITAÇÃO DE 250 NM, 300 NM, 350 NM E 400 NM, FENDAS 2,5/10.	29
FIGURA 19- ESPECTRO DE LUMINESCÊNCIA PARA DIFERENTES TEMPERATURAS COM O COMPRIMENTO DE ONDA DE EXCITAÇÃO DE 350 NM COM O TEMPO DE QUEIMA DE 30 MINUTOS, FENDAS 2,5/10.	30
FIGURA 20- ESPECTRO DE LUMINESCÊNCIA PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES 1MG/ML, 3MG/ML, 5MG/ML, 7MG/ML E 10 MG/ML, FENDA 2,5/10.	31
FIGURA 21-INTENSIDADE DE EMISSÃO INTEGRADA NAS CONCENTRAÇÕES DE 1 MG/ML, 3 MG/ML, 5 MG/ML, 7 MG/ML E 10 MG/ML.	32
FIGURA 22- ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES 1MG/ML, 3 MG/ML, 5MG/ML, 7MG/ML E 10 MG/ML.	33

FIGURA 23- DENSIDADE ÓPTICA EM 338 NM PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO CÍTRICO APÓS O PROCESSO DE PIRÓLISE COM SEUS RESPECTIVOS ERROS.	33
FIGURA 24- ESPECTRO DE FTIR PARA AMOSTRAS DE ÁCIDO CÍTRICO APÓS O PROCESSO DE PIRÓLISE TÉRMICA, PARA AS TEMPERATURAS DE 160 °C, 170 °C E 200 °C.	35
FIGURA 25- ESPECTRO DE EMISSÃO COM VARREDURA DO ESPECTRO DE EXCITAÇÃO (A) KOH, FENDAS 2,5/5 (B) NAOH, FENDAS 2,5/10 E (C) NH ₄ OH, FENDAS 2,5/10 EM PH NEUTRO.	36
FIGURA 26- ESPECTRO DE EMISSÃO COM VARREDURA DO ESPECTRO DE EXCITAÇÃO EM 250 NM, 300 NM, 350 NM, 400 NM E 450 NM, PARA BASES (A)KOH, (B) NAOH E (C) NH ₄ OH EM PH BÁSICO, FENDAS 2,5/5.	37
<i>FIGURA 27-ESPECTRO LUMINESCENTE DAS AMOSTRAS COM A ADIÇÃO DE BASES KOH, NAOH E NH₄OH COM VALORES DE PH PRÓXIMOS A NEUTRO (A) E BÁSICO (B), COM EXCITAÇÃO EM 400 NM COM FENDAS 2,5/5.</i>	<i>38</i>
FIGURA 28- INTENSIDADE DE EMISSÃO INTEGRADA EM RELAÇÃO AO PH PARA AMOSTRA DE ÁCIDO CÍTRICO, NAOH, KOH E NH ₄ OH.	39
FIGURA 29- ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA PARA AMOSTRAS DE (A)NH ₄ OH, (B) NAOH E (C) KOH, EM DOIS NÍVEIS DE PH 7 E PH 10 COM O ESPECTRO DE DENSIDADE ÓPTICA DO ÁCIDO CÍTRICO APÓS O PROCESSO DE PIRÓLISE.	40
FIGURA 30- ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA (A) PH 7, (B) PH 10 ENTRE AS AMOSTRAS NH ₄ OH, KOH, NAOH.	41
FIGURA 31- DENSIDADE ÓPTICA EM RELAÇÃO A ESCALA DE PH PARA AMOSTRAS COM ADIÇÃO DE BASES NAOH, KOH E NH ₄ OH.	41
FIGURA 32- ESPECTRO SINCRONIZADO DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO DA AMOSTRA DE NH ₄ OH COM VARREDURA DO ESPECTRO DE EXCITAÇÃO DE 250 NM A 450 NM, FENDAS 2,5/5.	42
FIGURA 33- ESPECTRO DE EXCITAÇÃO (388 NM) E EMISSÃO (461 NM) PARA NH ₄ OH, JUNTAMENTE COM A EMISSÃO NO AZUL, ATRAVÉS DE UMA FONTE DE EXCITAÇÃO ULTRAVIOLETA, FENDAS 2,5/5.	43

TABELAS

TABELA 1- INFORMAÇÕES REFERENTES AO ÁCIDO CÍTRICO.....	14
TABELA 2- REAGENTES UTILIZADOS PARA A PREPARAÇÃO DOS PONTOS QUANTICOS DE CARBONO	16

SÍMBOLOS E ACRÔNIMOS

b	Caminho óptico
Bulk	Volume, Magnitude, maior parte
c	Concentração
$C_6H_8O_7$	Ácido Cítrico Anidro
CdSe	Seleneto de Cádmio
CuCl	Cloreto de Cobre
D.O	Densidade Óptica
FEG-MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta resolução
FTIR	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada
de Fourier	
OG	Óxido de Grafeno (Graphene Oxide)
I	Intensidade de luz transmitida
I_0	Intensidade de luz incidente
IV	Infravermelho
KOH	Hidróxido de Potássio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NH_4OH	Hidróxido de Amônio
nm	Nanômetro
PQ	Ponto Quântico
PQC	Ponto Quântico de Carbono
UV-Vis	Ultravioleta Visível

1. INTRODUÇÃO

Atualmente estudos voltados ao termo “nano” estão se tornando cada vez mais frequentes ao nosso cotidiano, ou seja, materiais em que a sua escala atômica apresenta tamanhos de 1 a 100 nanômetros. De modo geral, a busca por estes materiais está diretamente ligada com o desenvolvimento da ciência e tecnologia. No âmbito tecnológico busca-se dispositivos nanoestruturados que proporcionem o desenvolvimento de materiais com aplicações que vão desde os campos da física, química, biologia e ciência dos materiais, a áreas como medicina e engenharia [1].

Uma área em desenvolvimento é o campo dos dispositivos luminescentes, que apresentam escalas de macro, micro e nano estruturas. Um exemplo são os materiais fosforosos a base de terras raras como európio e ítrio que podem ser sintetizados nas escalas nano e macro [2], [3] e atualmente pesquisas envolvendo as propriedades do carbono. Estes dispositivos luminescentes são produzidos a partir de materiais que possuem a propriedade de gerar energia radiativa, não térmica, através da absorção de energia proveniente de uma fonte externa. Há diversas possibilidades para obter a luminescência de materiais, que podem ocorrer por fotoluminescência, catodoluminescência, eletroluminescência etc. A luminescência ocorre em três etapas: *excitação*, *absorção* e a *conversão*. A fonte de *excitação*, pode ser provinda de raios X, bombardeamento de elétrons, ultravioleta-visível (UV-Vis) ou infravermelho (IV). Posteriormente, na *absorção* da energia de *excitação*, pode ocorrer a *conversão* da energia absorvida em uma ou mais formas, tais como: de energia luminosa, emissão de elétrons, processos térmicos, modificações químicas e estruturais [4].

Dentro da escala nano, existe a classe de semicondutores nanocristalinos, também conhecidos como pontos quânticos (PQ) que apresentam propriedades ópticas interessantes quando expostos a uma fonte de *excitação* por radiação eletromagnética: produzem um par elétron-buraco conhecido como *éxciton*. Este por sua vez sofre um forte confinamento quântico nas três dimensões do espaço, proporcionando uma forte dependência de emissão em função do tamanho das partículas. A propriedade mais importante dos PQ encontra-se em sua fotoluminescência, com isso, são usados em dispositivos optoeletrônicos, fotovoltaicos e em aplicações biomédicas [5]. Empregam-se no processo de síntese metais pesados como o cádmio, que por sua vez, apresenta uma grande toxicidade, representando assim sérias limitações para a sua utilização. Portanto,

a busca por substitutos que apresentem propriedades similares e baixa toxicidade é de extrema importância para a aplicação de tais propriedades [5].

Através das descobertas dos nanotubos de carbono por Lijima em conjunto com os fulerenos descobertos por Kroto, Smalley e Curl em 1985, abriu-se a uma nova fronteira das propriedades físicas e químicas do carbono [5], [6]. Deste modo, um substituto viável a essas limitações foi encontrado. Os nanomateriais de carbono, engloba uma nova classe, os pontos quânticos de carbono (PQC), cuja descoberta ocorreu de forma acidental em 2004 durante o processo de purificação de nanotubos de carbono de parede única por eletroforese [5], desde então estes materiais ficaram conhecidos como *carbon dots*, *carbono nanodots*, *quantum dots*. Pesquisadores vem estudando o seu comportamento fotofísico e as melhores rotas sintéticas, como é o caso do métodos *bottom-up* [7], [8] e *top-down* [9]–[11]. As rotas “*top-down*” que se referem a decompor materiais de carbono na forma de *bulk* em nanopartículas usando abordagens físicas ou químicas, como oxidação ácida, eletroquímica, hidrotermal etc. As rotas de “*bottom-up*” apresentam vantagens evidentes no ajuste da composição e propriedades físicas dos *quantum dots de grafeno* pela seleção cuidadosa de precursores orgânicos diversificados e condições de carbonização. Várias dessas rotas foram desenvolvidas, tais como uma simples pirólise térmica ou carbonização ou até mesmo a partir do processo de hidrotermalização.

Neste trabalho, teve-se por objetivo a síntese de pontos quânticos de carbono a partir da pirólise térmica do ácido cítrico. Este processo é realizado em temperaturas relativamente baixas, em geral até 200 °C, resultando na carbonização controlada e incompleta do ácido cítrico que apresenta um ponto de fusão em torno de 153 °C, resultando em clusters de grafeno, óxido de grafeno ou carbono com grupos carboxila e hidroxila na superfície. O material obtido em solução aquosa foi caracterizado opticamente a partir de espectros fotoluminescentes. Os *quantum dots* apresentam luminescência em geral na região do azul em decorrência do cluster com níveis sp^2 e grupos funcionais contendo oxigênio e atividades de emissão independentes da energia de excitação. No entanto, apresentam eficiência quântica fotoluminescente relativamente baixa. Assim, esforços são necessários, uma vez que a eficiência quântica pode ser obtida alterando a rota de preparação, como alteração do pH, ou alterando o tipo de base utilizada no processo de preparação. As propriedades estruturais das nanopartículas, bem como suas propriedades físicas e químicas, serão determinadas através de técnicas convencionais como, infravermelho, absorção e fotoluminescência.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para realizar um estudo sobre os pontos quânticos de carbono foi necessário dividir este capítulo em algumas seções, deste modo, será apresentado de forma introdutória os pontos importantes para a sua compreensão.

2.1. MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

Os materiais envolvidos nessa pesquisa fazem parte de uma escala atualmente conhecida como “nano” que se refere ao fator de escala 10^{-9} , usualmente utilizado para relacionar o comprimento, neste caso, o nanômetro. Os materiais presentes no intervalo de 1 a 100 nm são conhecidos como nanomateriais e nos últimos anos vem se tornando imprescindível ao desenvolvimento tecnológico.

Na história, a primeira descrição foi em 1959, através de uma palestra ministrada por Richard P. Feynman, onde descrevia que a utilização deste tipo de material seria aplicada sobre grandes dificuldades de manipulação e fabricação de dispositivos. Esta palestra representou o início para a visibilidade de materiais em nanoescala [12,13].

Este conceito permitiu o avanço em áreas como a Física, Química e Biologia a partir das propriedades presentes nestes materiais, permitindo, portanto, a utilização em campos como eletricidade, eletrônica, magnetismo, fotoluminescência, eletroluminescência, etc. [12]. Contudo, para compreender melhor tais propriedades foi necessário o desenvolvimento de equipamentos que pudessem realizar estudos das propriedades da matéria com uma resolução a nível atômico.

Para compreendermos melhor o tamanho que se encontra os nanomateriais será apresentado abaixo um exemplo de comparações entre os diferentes tamanhos, que vão desde o mundo macroscópico ao nanométrico Figura 1.

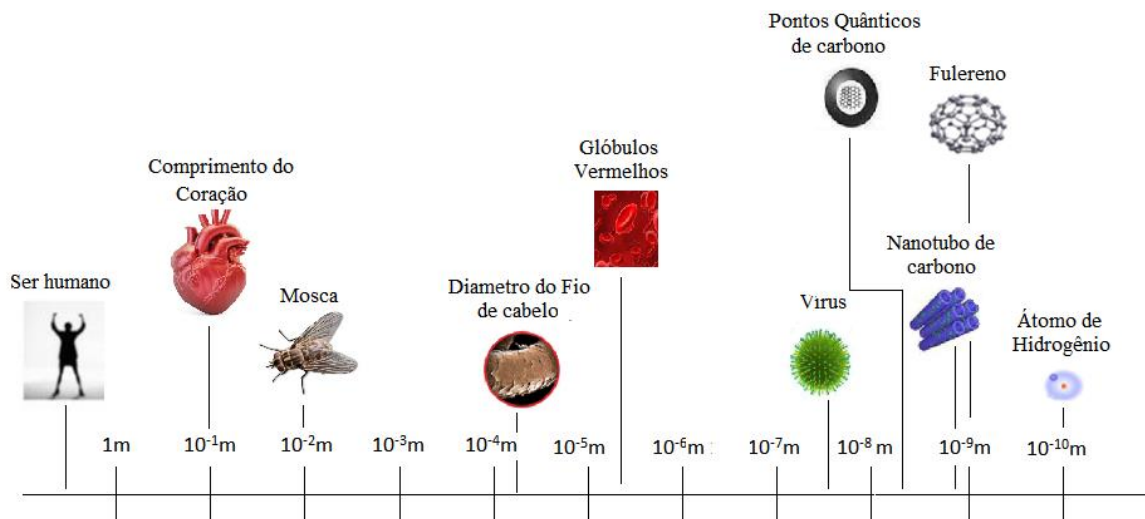


Figura 1- Comparação entre o mundo macroscópico a nanoescala, nesta imagem vemos a diferença entre os comprimentos de cada estrutura passando do homem ao átomo de Hidrogênio, mostrando a região que se encontra os Pontos Quânticos de Carbono..

As pesquisas voltadas a nanotecnologia iniciou nos anos 80, partindo de um pequeno avanço tecnológico necessário para os estudos de caracterização, tais como o microscópio de corrente de tunelamento e o microscópio de força atômica [12].

Atualmente equipamentos mais sofisticados facilitam a caracterização estrutural e das propriedades físicas e químicas dos nanomateriais, com isso, estes materiais vem ganhando cada vez mais atenção, devido a variação de suas propriedades, proporcionando um grande avanço da nanotecnologia.

2.2. PONTOS QUÂNTIVOS

Pontos quânticos (PQ), comumente conhecido como *quantum dot* (QD) refere-se a uma partícula que apresenta uma dimensão pontual se comparado a volume (3 dimensões, *bulk*), poço quântico (2 dimensões, *Quantum well*) e o fio quântico (1 dimensão, *Quantum wire*), Figura 2. Por apresentar esta característica, os pontos quânticos geram uma restrição de mobilidade, dos elétrons, buracos e éxcitons em todas as três direções, gerando o que é conhecido como confinamento quântico [14].

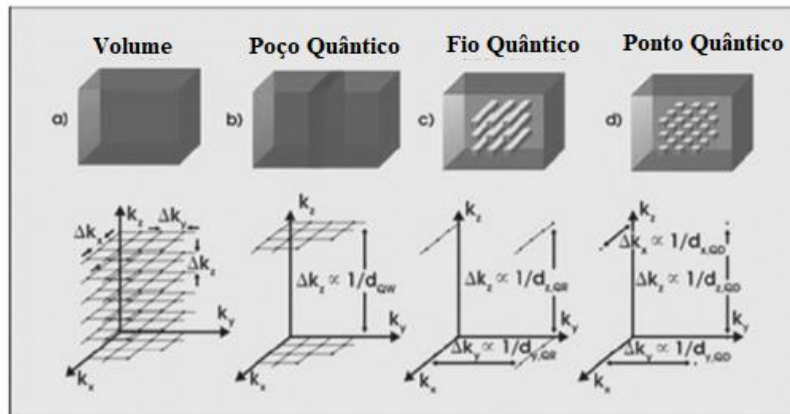


Figura 2- (a) Volume dimensão 3D, (b) Poço Quântico 2D, (c) Fio Quântico 1D e (d) Ponto Quântico, adaptado [15].

Devido as características os pontos quânticos apresentam uma forte quantização em seus níveis de energia proporcionando propriedades ópticas e eletrônicas distintas. A primeira menção ocorreu em 1981 por Ekimov *et al.*, ao descrever absorção óptica de pequenos cristais de cloreto de cobre (CuCl) em uma matriz vítrea [14]. Contudo o principal atributo dos PQ está relacionado a absorção e emissão de energia luminosa em uma ampla região espectral, que vai do ultravioleta ao infravermelho próximo [14]. A fluorescência deste material apresenta uma banda espectral estrita, onde a posição de máximo depende tanto do tamanho do nanocristal quanto o semiconductor empregado, estas propriedades são originadas a partir do confinamento quântico do par elétron-buraco conhecido como *éxciton* e do controle dimensional dos estados eletrônicos em semicondutores. O confinamento em um nanocristal de um semiconductor cujo o raio é menor que o raio de Bohr possui valores próximos a de dezenas de Angstroms.

Atualmente uma das principais aplicações dos PQ's está associada a optoeletrônica, dispositivos fotovoltaicos e em aplicações biomédicas. Como exemplo, citamos nanocristais de seleneto de cádmio (CdSe) empregados em painéis de pontos quânticos; o confinamento quântico dos éxcitons presentes neste material gera estados eletrônicos discretos cuja a dependência da energia com o tamanho da partícula se dá com o inverso do raio ao quadrado, ou seja, quanto menor o tamanho do nanocristal maior será a diferença entre os níveis de energia, assim gerando um deslocamento do espectro de emissão para menores comprimentos de onda, conseqüentemente o oposto acontece, quanto maior o tamanho do PQ maior será o deslocamento do espectro de emissão, encontrando-se na região do IV próximo [16], [17], como pode ser observado na Figura 3.

Podemos descrever o decaimento da luminescência dos pontos quânticos como multiexponencial e está ligado a decaimentos não radiativos para níveis fundamentais dos estados excitados formados pela aniquilação de pares elétron-buraco [14]. O elétron e/ou buraco podem ser atraídos para níveis de energia mais profundos devido a defeitos na superfície ou cristalinidade, conseqüentemente estes níveis estão associados aos tempos de vida de luminescência longos enquanto os curtos são atribuídos aos níveis de energia dos pares elétron-buraco criados no interior do ponto quântico [14].



Figura 3- Comparação do espectro luminescente para o Seleneto de Cádmio (CdSe) variando o tamanho do nanocrystal [18].

Porém a utilização de CdSe e suas rotas de preparação para obtenção empregam limitações a sua aplicação, devido a sua toxicidade e o potencial risco ambiental. Conseqüentemente a busca por matérias que substituem os PQ's a base de metais e que contenham propriedades similares tornou-se necessário [5].

2.3. PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO E GRAFENO

Com um grande interesse em nanomateriais de carbono devido as suas propriedades únicas, uma nova classe vem sendo explorada, os pontos quânticos de carbono [19,20,21], que de forma acidental foi descoberta em 2004 durante um processo de purificação de nanotubos de carbono de parede única por eletroforese. Estes materiais receberam nomes na literatura como *carbon dots*, *carbon nanodots*, *carbon quantum dots* e frequentemente são chamados de *C-dots*. A procura de uma melhor rota de síntese vários

pesquisadores buscam aprimorar suas propriedades fotofísicas, afim de buscar novas aplicações para estes nanomateriais emergentes [5].

Pontos a serem destacados dos PQC é que sua composição orgânica oferece atributos semelhantes aos PQ (inorgânicos), como fotoluminescência, tamanhos inferiores de 10 nm, emissão luminescente dependendo do comprimento de onda, resistência a fotodegradação e a facilidade de bioconjunção; outro fator se encontra em suas rotas sintéticas de baixo custo e menos exaustivas, estabilidade coloidal a longo prazo, abundância elementar além de uma baixa toxicidade ambiental e biológica.

Este material possui solubilidade em solvente polares, extensa absorção óptica em todo o comprimento de onda visível e regiões próximas ao infravermelho tornando os PQC sensibilizadores potencialmente úteis em diversas aplicações como dispositivos fotovoltaicos, sensores e fotocatalise [5].

Os PQC possuem forte intensidade de luminescência e são caracterizados pela dependência do comprimento de onda, além de propriedades ópticas como transferência eletrônica fotoinduzida, eletroquimioluminescência e uma boa eficiência quântica, por estas razões este nanomaterial é de grande interesse tecnológico. Atualmente a busca por compreender melhor a fotoluminescência destes materiais, leva a inúmeras pesquisas relacionadas a eles, acredita-se que suas propriedades estejam relacionadas ao efeito de confinamento quântico devido aos tamanhos nanométricos das partículas [5].

De forma estrutural os PQC são compostos por nanopartículas de grafite quase esférica, vindas de uma mistura base de carbonos sp^2 que se encontram em um confinamento no núcleo funcionalizado com uma variedade de grupos polares como hidroxila, carbonila, alquila e sulfonatos na superfície de nanopartícula. Outras características importantes se encontram em uma menor quantidade de carbono em relação ao oxigênio, deste modo, caracterizando os como nanopartículas de carbogênio, possuem em sua estrutura ácidos carboxílico na superfície que lhes conferem uma excelente solubilidade e adequação para subseqüente funcionalização com várias espécies orgânicas, poliméricas, inorgânicas e biológicas [5].

Para obter os PQC utiliza-se métodos que podem ser classificados em dois grupos principais, químico e físico. Os métodos químicos abrangem as sínteses eletroquímicas, combustão, oxidação ácida, hidrotérmico, pirólise térmica, destruição de fulerenos e nanotubos de carbono, etc. Os físicos por sua vez incluem descarga de arco voltaico, ablação a laser e tratamento de plasma [5].

Seguindo estes conceitos, grafite é base para a família dos alótropos de carbono, tais como os fulerenos, nanotubos de carbono e grafeno. O Grafeno é descrito como uma simples camada de Grafite, já quando está camada é enrolada sobre o próprio eixo temos a formação de um Nanotubo, e por fim, se a camada formar uma esfera temos o Fulerenos Figura 4, [22].

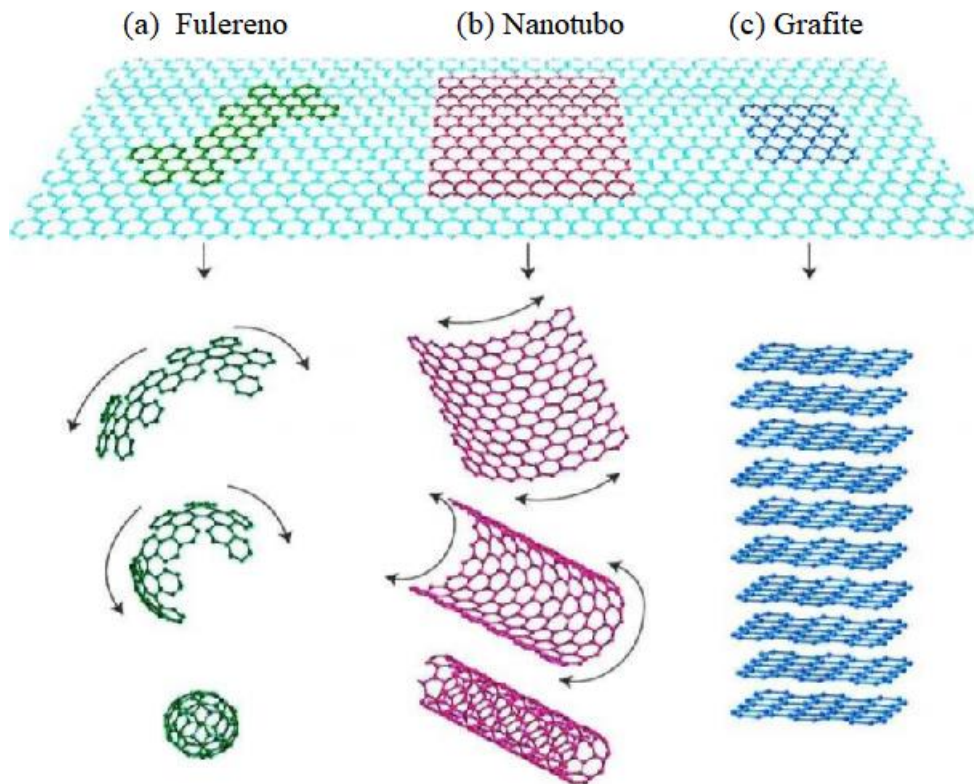


Figura 4- Estruturas derivadas do grafeno, para a formação (a) Fulereño, (b) Nanotubo e (c) Grafite, adaptada [22].

Um ponto quântico pode ser descrito com um objeto de tamanho nanométrico, onde os éxcitons estão confinados em três dimensões espaciais, portanto o ponto quântico de grafeno (PQG) ou graphene quantum dots são pequenos fragmentos de grafeno de tamanho suficiente para causar um confinamento de um éxciton e um efeito de tamanho quântico.

Normalmente os PQG possuem um diâmetro abaixo de 20 nm. Mas o que é de real interesse são as propriedades que este material possa fornecer; o grafeno por possuir um raio infinito de Bohr do éxciton [23], podem apresentar diferentes tamanhos e mesmo assim apresentar efeitos quânticos de confinamento, com isso é possível obter um intervalo de banda diferente de zero e luminosidade na excitação [24]. Esse intervalo de

banda pode ser ajustado, modificando o tamanho e a superfície dos PQG variando as técnicas de preparação, que por sua vez podem alterar suas propriedades espectroscópicas [24], o que torna o PQG atraente é o fato de ser um material a base de carbono, portanto, facilmente encontrado, baixa toxicidade, altamente solúvel e podem ser equipados com grupos funcionais nas bordas, tornando possível várias aplicações.

2.4. LUMINESCÊNCIA

A emissão de luz por um corpo conhecido como luminescência, isto ocorre quando um material é excitado por uma fonte externa, fornecendo energia suficiente para que os elétrons atinjam um estado de maior energia e ao retornarem para o estado fundamental, emite luz na região do visível (400-700nm).

Podemos dividir este fenômeno em três etapas: *excitação* onde a incidência por fontes como raios-X, ultravioleta-visível (UV-Vis) ou infravermelho (IV), *absorção*, no qual o material assimila parte desta energia e pôr fim a *conversão* onde a energia assimilada pode ser convertida em energia luminosa, emissão de elétrons e processos térmicos [4], etc.

Para exemplificarmos o que foi dito, vemos na Figura 5 a representação do que ocorre nos processos de excitação e emissão de um material. O elétron ao ser excitado, transiciona do seu estado fundamental (E_0) para um estado de maior energia (E_5), como o elétron tende a voltar ao estado inicial perdendo energia gradativamente (conhecido como processo de decaimento), ao transicionar até ao sub estado E_2 ocorrem os decaimento não radiativos (Fônons), devido a diferença entre as energias dos estados serem pequenas, neste decaimento temos a liberação de energia em forma de calor; ao transicionar de E_2 para E_1 o processo se torna diferente, temos o decaimento radiativo onde a diferença de energia é maior do que o valor crítico, emitindo radiação eletromagnética (emissão de fóton).

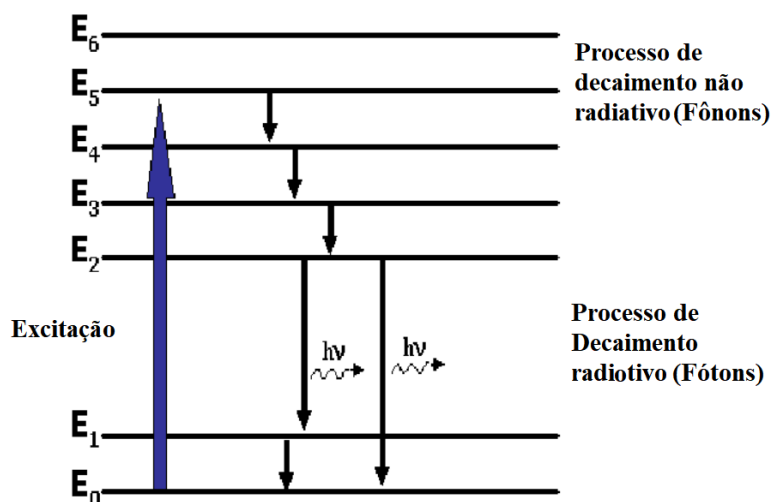


Figura 5- Versão simplificada do diagrama de Jablonski descrevendo os processos de excitação, absorção e conversão da energia para uma molécula ao ser excitada [25].

Podemos classificar a luminescência conforme o impulso que provoca este fenômeno como: quimiluminescência, mecanoluminescência, radioluminescência, termoluminescência, eletroluminescência, sonoluminescência e fotoluminescência.

a) A quimiluminescência descreve a radiação luminosa eletromagnética que provém de uma reação química, no qual há absorção pelos reagentes, onde esta energia é suficiente para a geração de um complexo ativado (estado de transição) tornando o material em um produto eletronicamente excitado, quando o complexo torna emissivo poderá emitir uma radiação direta, caso contrário, haverá uma transferência de energia do estado excitado para uma molécula aceptora apropriada resultando na emissão indireta de radiação [26].

b) A mecanoluminescência ou também conhecida como triboluminescência é nome dado ao fenômeno de libertação de energia sob a forma de radiação eletromagnética como uma consequência do movimento entre duas superfícies que se encontram em contato [27].

c) A radioluminescência é descrita pelo processo em que uma radiação de alta energia interage com a rede cristalina, ocorrendo muitos pares elétrons-buraco através da excitação dos átomos ou moléculas constituintes. Esses elétrons e buracos migram pelo material havendo a possibilidade de recombinarem e a energia ser transferida para íons luminescentes que foram promovidos para um estado excitado retornam ao estado fundamental emitindo luz visível [28].

d) A radioluminescência descreve o aprisionamento dos elétrons e buracos em defeitos pontuais da rede, desarmando assim o portador de carga que só será ativo quando houver uma recombinação através do aquecimento da amostra, este processo no qual a emissão

de luz é termicamente estimulada por um material no qual tenha sido previamente irradiado é conhecido como termoluminescência [28].

e) A eletroluminescência é o processo que descreve a emissão de luz gerada através de uma excitação eletrônica proveniente da passagem de uma corrente elétrica sobre um matéria, este tipo de processo normalmente ocorre em semicondutores inorgânicos, cristais orgânicos e polímeros orgânicos conjugados [29].

f) Sonoluminescência é o nome dado a emissão de luz excitada por cavitação acústica em meios aquosos e não aquosos, em ambos os casos a emissão de é o resultado da formação de espécies químicas reativas no estado eletrônico excitado causada pela alta temperatura local [30].

Para concluir os conceitos aqui abordados utilizaremos um tópico a parte sobre fotoluminescência, tornando de suma importância para compreensão dos estudos referentes a este trabalho.

2.5. FOTOLUMINCÊNCIA

O termo conhecido como fotoluminescência refere-se ao fenômeno no qual a excitação é estimulada por uma fonte de luz monocromática (fótons), e é dividido em outros dois casos: fluorescência e a fosforescência. Nos dois casos, os processos são similares, porém a diferença se encontra nas transições dos estados que implicam no tempo de vida do fenômeno [31].

Nos referimos a fluorescência quando o estado excitado singleto volta para o estado fundamental singleto, isso ocorre em tempo menor que 10^{-5} s. A fosforescência ocorre quando há uma transição de um estado excitado tripleto para o estado fundamental singleto este acontecimento dura entre 10^{-4} a 10^4 s [31]. Para facilitar a compreensão observe a Figura 6, os elétrons antes de serem excitados se encontram no estado singleto que se refere ao emparelhamento dos spins (sentido oposto) (*a*); quando a amostra é excitada um elétron transiciona para uma camada mais energética, podendo apresentar duas configurações de estado: o emparelhamento (singleto) (*b*) ou paralelo (tripleto) (*c*).

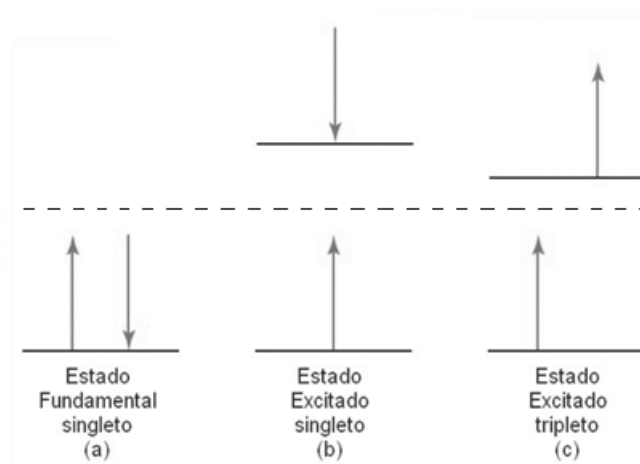


Figura 6- Representação esquemática dos arranjos de spin nos orbitais moleculares, (a) estado fundamental, spins na configuração singleto, (b) molécula com spin ao ser excitada apresentando a configuração do estado singleto, (c) molécula com spin ao ser excitada apresentando a configuração de estado tripleto, adaptada [31].

Com o objetivo de deixar mais claro as diferenças utilizaremos o diagrama de Jablonski Figura 7, para explicar os dois processos. Após a absorção podem haver processos não radiativos (pequenas setas azuis) que geram uma perda de energia, levando elétrons a subníveis vibracionais e a conversão interna para níveis eletrônicos de singleto com menor energia. A energia perdida neste processo alimenta outras moléculas no sistema. Outro processo que pode ocorrer após a absorção são os processos radiativos (emissão de luz), estas transições irradiantes entre os dois estados de mesma multiplicidade são chamadas de fluorescência [32]. Quando houver o cruzamento intersistemas devido aos processos de decaimento entre diferentes multiplicidades, temos a emissão de radiação por fótons conhecida como fosforescência.

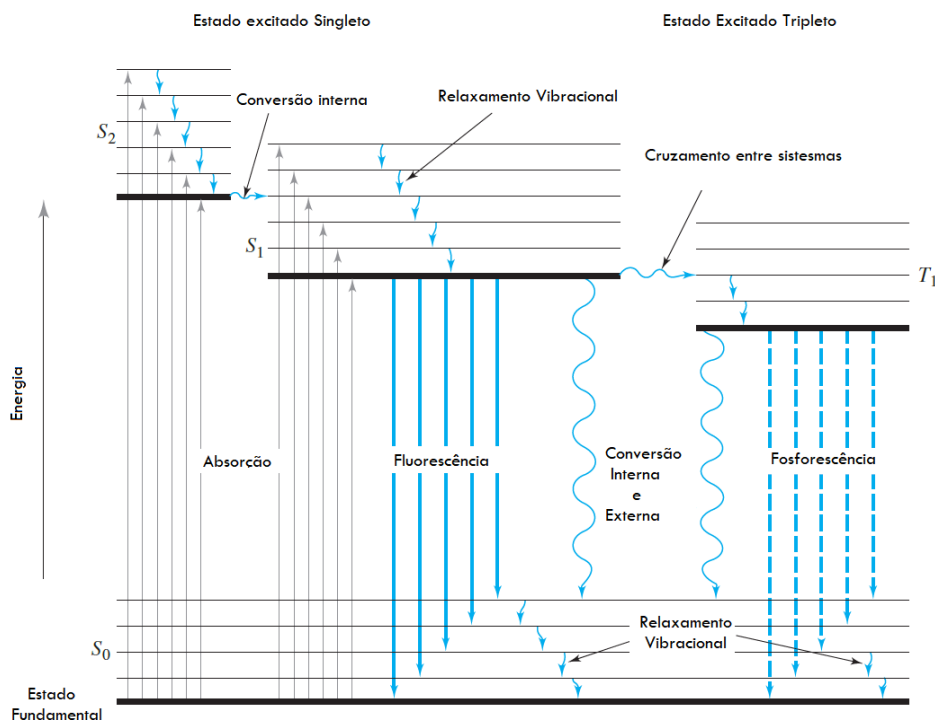


Figura 7-Representação esquemática do diagrama de Jablonski onde a molécula ao ser excitada pode atingir dois níveis vibracionais, S_1 e S_2 , por meio dos relaxamentos vibracionais parte dessa energia é dissipada, fazendo com que a molécula chegue ao primeiro estado vibracional podem ocorrer a desativação por fluorescência, porém, se houver durante o processo de relaxamento vibracional o cruzamento entre sistemas de diferentes multiplicidades haverá a desativação pelo processo de fosforescência, adaptada de [31].

2.6. ÁCIDO CÍTRICO

O principal componente para obtenção dos pontos quânticos de carbono neste trabalho consiste em ácido orgânico fraco, que possui a fórmula molecular $C_6H_8O_7$ conhecido como citrato de hidrogênio, ou simplesmente ácido cítrico, este componente em temperatura ambiente se encontra em estado sólido de cor branca ou translúcida, inodoro e de um sabor azedo [33]. Este componente é completamente solúvel em água, possui a seguinte estrutura molecular Figura 8.

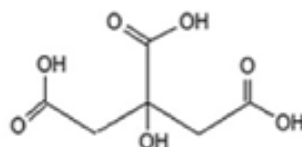


Figura 8-Estrutura molecular do ácido cítrico.

A obtenção deste material é através de produção industrial do citrato de cálcio obtido do limão. Outro método é através da fermentação da cana-de-açúcar ou beterraba, utilizando o fungo *Aspergillus niger*, sendo atualmente o principal processo de obtenção.

Tabela 1- Informações referentes ao ácido cítrico

Ácido Cítrico	
Formula molecular	$C_6H_8O_7$
Massa molar	192,123 g/mol
Aparência	Sólido branco cristalino
Densidade	1,665 g/cm ³
Ponto de Fusão	153 °C
Solubilidade em água	133 g/100 ml (20 °C)

3. MÉTODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este capítulo se reserva em apresentar os materiais utilizados para a síntese do PQC juntamente com os processos de preparação. O processo utilizado para a formação dos PQC foi a pirólise térmica, e por meio da rota de preparação espera-se aumentar a luminescência deste material, que serão investigados por meio das técnicas de caracterização descritas no capítulo 4.

3.1. PROCESSOS DE SINTESE

A síntese dos PQC apesar de ser simples, foram necessários considerar as características químicas e físicas que poderiam alterar o material, deste modo, exigiu-se um certo controle envolvendo os fatores como tempo de queima, temperatura, concentração dos reagentes e pH tornando-se de suma importância em toda a parte do processo.

Visando a parametrização dos processos descritos acima optou-se por utilizar um tópico referente a cada etapa realizada onde todas as informações estarão contidas no capítulo 5. Não menos importante, na *Tabela 2* estão presentes as informações dos reagentes utilizados.

O processo inicial da preparação dos PQC consiste na pesagem do ácido cítrico (béquer), após este procedimento inicia-se o processo pirólise térmica, seguindo da diluição do material em água destilada com a adição ou não de uma base.

A pirólise térmica (*botton-up*) é o processo em que o material é degradado em um ambiente com temperatura elevada na ausência de oxigênio, o termo vem do grego (*pyr*, *pyrós* = fogo + *lysis* = quebra, dissolução), ou seja, significa a quebra da estrutura da matéria sob o efeito de calor. Este processo ocorre através de uma fonte externa para aquecer a matéria sem que a mesma entre em combustão (queima) direta dos resíduos através de uma reação endotérmica.

Tabela 2- Reagentes utilizados para a preparação dos pontos quânticos de carbono.

Reagente	Fórmula	Fabricante	Pureza (%)
Hidróxido de Amônio	NH ₄ OH	Vetec	--
Hidróxido de Sódio Lentilhas P.A	NaOH	Vetec	97
Hidróxido de Potássio	KOH	Vetec	98
Ácido Cítrico Anidro PA	C ₆ H ₈ O ₇	Synth	99,5

Seguindo este conceito, utilizou-se um forno EDG- F3000 [34] , para realizar a queima do ácido cítrico, para solucionar um problema de inércia térmica do forno optou-se por utilizar um termopar sobre a amostra (Figura 9), a fim de garantir a temperatura desejada no processo.

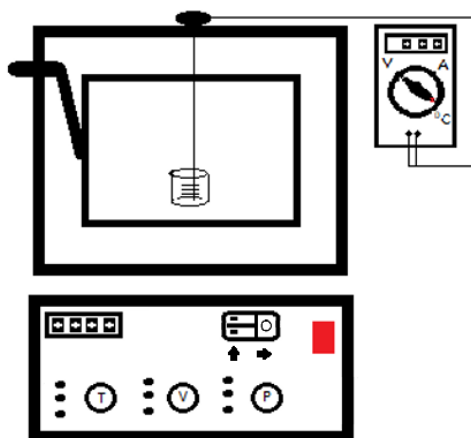


Figura 9- Representação esquemática do sistema para a solução do problema de inércia térmica do forno, onde foi inserido sobre um pequeno orifício do forno um termopar, forno utilizado EDG-F300.

Na Figura 10, vemos através do processo de pirólise a formação dos pontos quânticos de carbono quando sua carbonização é incompleta apresentando nanopartículas quase-esféricas, porém se houver a carbonização completa teremos a formação dos pontos quânticos óxido de grafeno (PQOG) Figura 11, com rede cristalina e dimensões menores que 100 nm, sua estrutura é formada basicamente por carbono, em sua superfície pode ser encontrado oxigênio e/ou nitrogênio/agregados poliméricos [35].

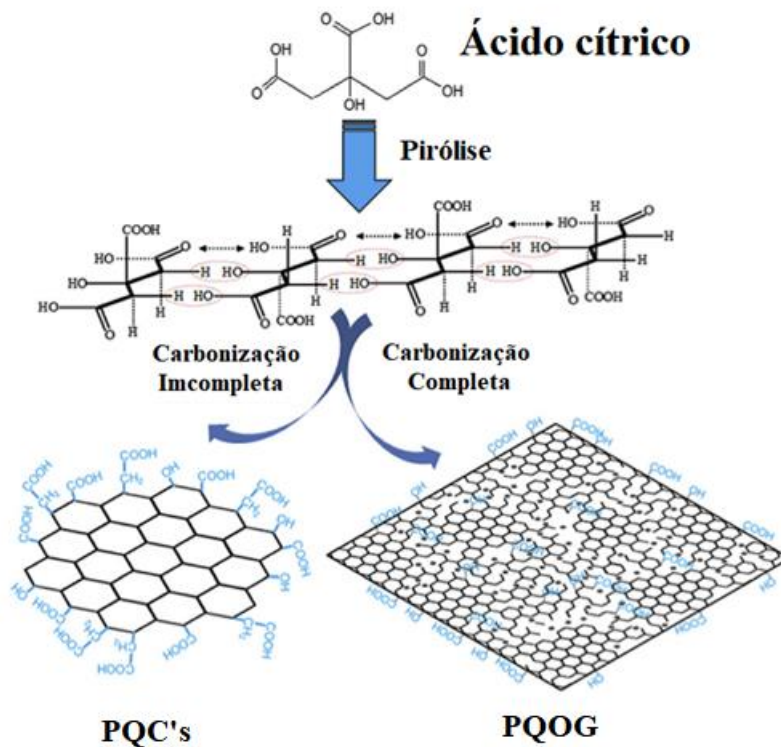


Figura 10- Processo de queima de ácido cítrico formando os pontos quânticos de carbono quanto sua carbonização é incompleta, e pontos quânticos oxido de grafeno quando sua carbonização é completa, adaptada [9].

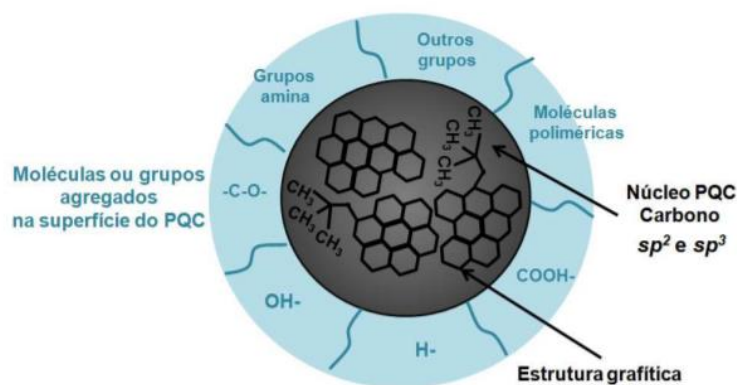


Figura 11-Representação esquemática da composição química do núcleo e da área superficial de um ponto quântico de carbono [35].

3.2. TEMPERATURA E TEMPO DE QUEIMA

Para obtermos as melhores amostras adotou-se alguns parâmetros de preparação, o primeiro processo adotado foi a escolha de temperatura do ácido cítrico seguindo do tempo de queima, para todos os parâmetros as amostras foram diluídas em água. Para obter os resultados presentes em 5.1 empregou-se os seguintes parâmetros:

- a) Para o tempo de queima foram adotados os tempos de 15, 30, 60 e 120 minutos a uma concentração de 5 mg/ml com a temperatura de queima de 170 °C.
- b) Para a temperatura foram adotados 160 °C, 170 °C, 180 °C, 190 °C, 200 °C, mantendo de 5 mg/ml, com o tempo de 30 minutos.

As amostras do parâmetro (a) foram analisadas pelas técnicas de espectroscopia de fluorescência e absorção. Na fluorescência foram adotadas as fendas 2,5/10, que representam a resolução espectral do equipamento, ainda sobre essa técnica foi realizado o espectro de excitação e emissão onde os comprimentos de onda são 380 nm e 480 nm respectivamente.

Para as amostras do parâmetro (b) foram adotadas as mesmas fendas de fluorescência, enquanto para o espectro de emissão utilizou-se o comprimento de onda de excitação de 350 nm.

3.3. PARAMETROS DE CONCENTRAÇÃO

Para a concentração foram preparadas cinco amostras com as seguintes concentrações, 1 mg/ml, 3 mg/ml, 5 mg/ml, 7 mg/ml e 10 mg/ml. As amostras foram pirolisadas pela temperatura de 170 °C por 30 minutos. O espectro de emissão dessas amostras utilizou o comprimento de onda de excitação de 390 nm, com fendas de 2,5/10. Para essas amostras foram realizadas as medidas de absorbância no intervalo de 200 a 800 nm.

3.4. ADIÇÃO DE BASES

Por fim, são apresentados os parâmetros utilizados para a preparação do ácido cítrico após o processo de pirólise com a adição de bases para as mostras termalizadas a 170 °C por 30 min, em que:

- para a base de NaOH preparou-se uma de 10 mg/ml diluído em água destilada;
- para a base de KOH, uma solução de 10 mg/ml;
- por fim dilui-se 1 ml de NH₄OH em 10 ml de água destilada.

Foram preparadas seis amostras, divididas em dois grupos, de pH neutro (7) e pH básico (10). O espectro de emissão para as amostras em pH neutro utilizaram as fendas 2,5/10 para KOH e 2,5/10 para amostras de NH₄OH e NaOH. Já para o pH básico utilizou-

se as fendas 2,5/5. Para todas amostras foram realizadas as medidas de absorbância no intervalo de 200 a 800 nm.

4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Nesta seção serão apresentados os conceitos envolvendo as técnicas de caracterização tais como espectroscopia de fluorescência, espectroscopia de absorção óptica e espectroscopia de infravermelho (FTIR).

De forma simples a técnica de espectroscopia de fluorescência consiste na análise da emissão gerado por elétrons que foram excitados e retornam ao seu estado fundamental, na segunda técnica consiste em uma análise comparativa entre as radiações absorvidas e emitidas pelo material. Já na técnica de espectroscopia FTIR o resultado é obtido através da absorção de luz pelas moléculas em seu estado vibracional.

4.1. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

Um material em condições normais tem em grande parte de suas moléculas níveis de energia do estado fundamental, que através de uma fonte energética pode ser alterado, ou seja, os elétrons ao absorverem energia de uma fonte externa e são promovidos a um estado mais energético e ao retornarem ao estado fundamental, parte de sua energia é absorvida e outra é reemitida, fenômeno conhecido como *luminescência* [36]. Porém se a emissão de luz for proveniente de um estado excitado singlete, no qual o elétron excitado não muda a orientação de spin (spins desemparelhados) estamos falando do fenômeno de *fluorescência* [37], este fenômeno é o processo inverso da absorção, já que a emissão de energia é gerada pelo nível mais baixo do primeiro estado excitado.

A espectroscopia de fluorescência envolve um feixe de luz (ultravioleta), que por sua vez excita os elétrons das moléculas de certos compostos e os faz emitir luz de menor energia, geralmente luz visível, e esta emissão de luz é provinda de um estado de mesma multiplicidade do estado fundamental (comumente, mas em sempre, singlete) em que o elétron excitado não altera a sua orientação de spin. Assim sendo, o retorno ao estado fundamental é permitido e ocorre rapidamente via emissão de um fóton; porém a radiação emitida cessa, quase que instantaneamente após a extinção da excitação [36,38].

Para geração das curvas de fluorescência, registramos três espectros: espectro de emissão, espectro de excitação e o espectro sincronizado. No primeiro caso a amostra é

irradiada com um comprimento de onda de excitação fixo e mede-se a intensidade da luz reemitida, em uma faixa espectral definida. Para obter-se o comprimento de excitação ideal é necessário registrar o espectro de emissão de um composto fluorescente determinado; neste caso utiliza-se o espectro de absorção da própria amostra. Para o espectro de excitação varia-se o comprimento de onda de excitação, enquanto o comprimento de onda de observação (emissão) é mantido constante, neste caso o comprimento de onda de observação ideal é correspondente a posição máxima do espectro de emissão do composto. E por fim, no espectro sincronizado temos a obtenção através da varredura simultânea de uma faixa espectral de comprimento de onda de excitação e de emissão apresentando um intervalo ($\Delta\lambda$) constante entre eles [36].

Para realizar a caracterização dos espectros de emissão ou fluorescência e de excitação, utilizou-se um espectrofotômetro de emissão UV/Vis Varian Carry Eclipse Figura 12.

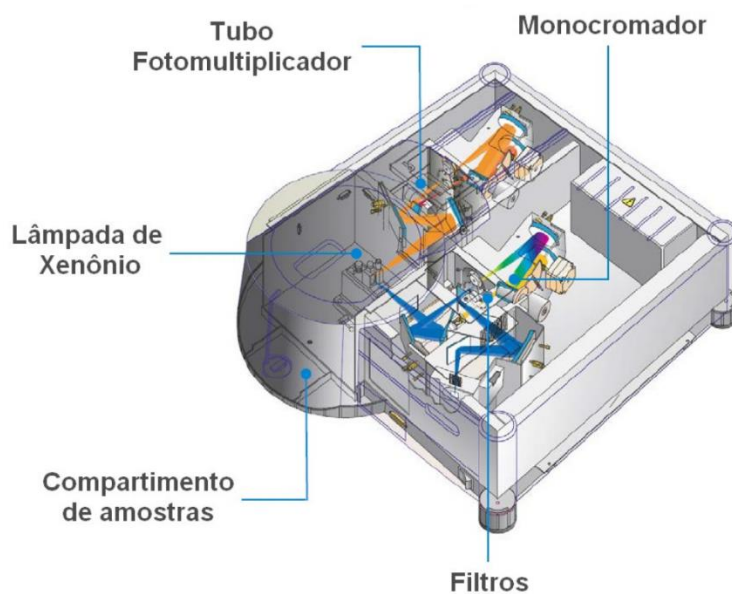


Figura 12- Representação esquemática do espectrofotômetro de emissão UV/Vis Varian Cary Eclipse, onde mostra o caminho óptico da luz emitida pela lâmpada de xenônio até chegar à amostra. Adaptada de [39].

Este equipamento utiliza dois monocromadores, um relativo à emissão e outro a excitação, além de sistema para realizar a excitação do material, um sistema de detecção e uma fonte de radiação (lâmpada de xenônio). Para realizar a aquisição de dados junto ao espectrofotômetro utiliza-se um computador, os dados obtidos para a luminescência

são apresentados a partir da intensidade (unidades arbitrárias) em função do comprimento de onda.

4.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA

A técnica de espectroscopia de absorção UV/Vis é utilizada para se comparar a radiação ultravioleta e visível absorvida ou transmitida por um material; o equipamento é nominalmente chamado por espectrofotômetro de absorção UV/Vis. A interação da luz com a matéria depende estritamente da estrutura química dos compostos, o espectro de absorção é uma forma que nos permite avaliar, proporcionalmente, como cada região do espectro é absorvida pelo composto avaliado [40].

O processo de caracterização da absorção depende de um feixe monocromático de radiação com intensidade inicial I_0 que é incidido sobre uma amostra, parte desta radiação pode ser absorvida, refletida e/ou espalhada pelo material. Se parte da energia incidente for absorvida, temos que, as moléculas da amostra foram de um estado estacionário para um estado excitado, ou seja, essa energia pode ser convertida em diferentes formas pelas moléculas do material, com exemplo temos a conversão em energia cinética, gerando calor alterando assim temperatura inicial do material ou em forma de emissão de fótons, gerando fluorescência [41].

Utilizando o conceito de conservação da energia no processo descrito acima, temos que a intensidade do feixe incidente deve ser igual a soma das intensidades do feixe transmitido I , do feixe refletido I_r , do feixe espalhado I_e e do feixe absorvido I_a , temos a seguinte equação:

$$I_0 = I_r + I_e + I_a + I \quad (2)$$

A lei que descreve a intensidade do feixe antes e depois da interação com o material da amostra é conhecida como Lei de Lambert-Beer:

$$I = I_0 * e^{-\alpha b}, \quad (3)$$

onde a intensidade do feixe transmitido é dada por I , e a intensidade do feixe incidente é I_0 , b é a espessura da amostra e α é o coeficiente de absorção óptica da amostra Figura

13. Utilizando esses conceitos pode-se determinar a densidade óptica do material, transmitância e o coeficiente de absorção.

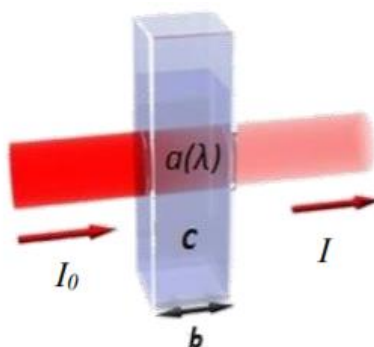


Figura 13- Representação esquemática do feixe de luz incidente sobre uma amostra e o transmitido por ela, onde I_0 é a intensidade da luz incidente, I é a intensidade da luz transmitida, b caminho óptico e c é a concentração [41].

A densidade óptica do material refere-se à capacidade intrínseca em que ele pode absorver radiações em uma determinada frequência de luz, isto é definido pelo logaritmo décimo do quociente entre as intensidades de luz incidente e da luz transmitida, deste modo, temos que a densidade óptica (D.O) ou absorbância é descrita por:

$$D.O = \text{Log} \frac{I_0}{I}. \quad (4)$$

Como sabemos α representa o coeficiente de absorção e através de algumas manipulações matemáticas podemos obter a expressão que relaciona o coeficiente de absorção em função da densidade óptica,

$$\alpha = \frac{\text{Log} \frac{I_0}{I}}{b \cdot \text{Log}(e)} \quad (5)$$

Por fim, temos:

$$\alpha = 1,303 \frac{D.O}{b}. \quad (6)$$

O coeficiente de absorção óptica α varia com o comprimento de onda incidente na amostra, visto que o material pode absorver frações diferentes de luz para cada comprimento de onda dependendo de suas características.

Para obtermos informações descritas acima utilizamos nesta pesquisa um equipamento espectrofotômetro de absorção UV/Vis Varian Cary 50 Figura 14.

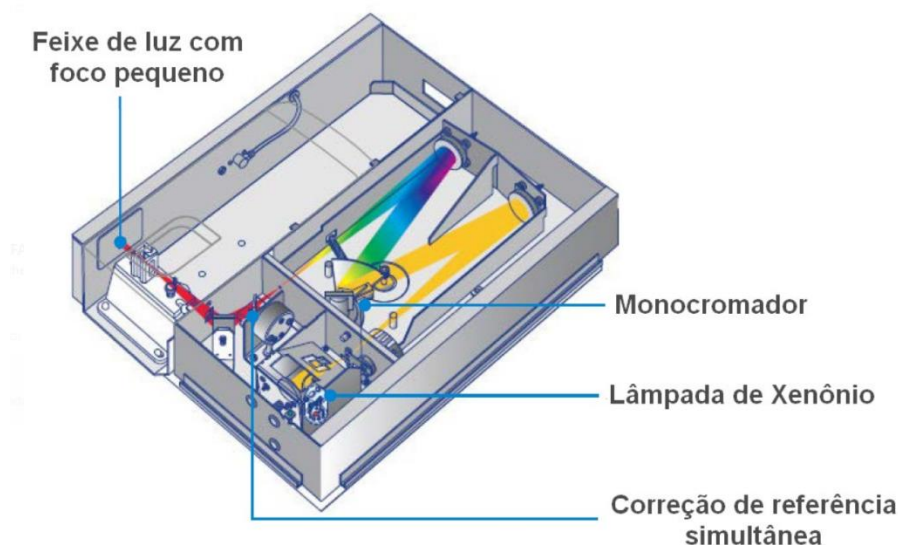


Figura 14- Representação esquemática do espectrofotômetro de absorção UV/Vis Varian Cary 50 scan, onde mostra o caminho óptico da luz emitida pela lâmpada de xenônio até chegar à amostra. Adaptada de [39].

Este equipamento utiliza uma lâmpada de Xenônio que é a fonte de radiação eletromagnética nas faixas do ultravioleta e da luz visível e através de um monocromador pode-se isolar um comprimento de onda por vez, ao termos o comprimento de onda específico o mesmo é direcionado por espelhos e incide sobre a amostra sólida ou líquida (em uma cubeta). O feixe que é transmitido pela amostra atinge o detector que mede a intensidade do feixe transmitido. Através dos valores das intensidades do feixe incidente e transmitido e utilizando a lei de Lambert-Beer obtemos o valor da densidade óptica para o comprimento de onda em questão. O processo é repetido para todos os comprimentos de onda no intervalo escolhido e um computador com um software é responsável por gráficar, determinando desta forma o espectro de absorção óptica da amostra [42]. Este equipamento foi utilizado para determinar a densidade óptica das soluções em diferentes concentrações de amostras de ácido cítrico após o processo de queima e diluído em água através de uma cubeta de lâmina de vidro com caminho óptico de 1,0 mm.

4.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A técnica conhecida como espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, consiste na radiação (IR) que passa através de uma amostra, parte desta radiação de infravermelho é absorvida pela amostra e parte dela é transmitida. O espectro gerado representa a absorção e a transmissão molecular, criando uma espécie de impressão digital molecular da amostra, devido a característica de duas estruturas moleculares únicas não produzirem o mesmo espectro de infravermelho [43].

Por trás do FTIR emprega-se o conceito do interferômetro de Michelson Morley, que produz um tipo único de sinal que possui todas as frequências infravermelhas “codificadas” nele; deste modo, o sinal pode ser medido rapidamente [43].

O interferômetro possui um divisor de feixe que pega o feixe de infravermelho de entrada e o divide em dois feixes ópticos. O feixe reflete-se em um espelho plano que é fixado no lugar. O outro feixe reflete-se em um espelho plano que está em um mecanismo que permite que esse espelho se mova a uma distância muito curta do divisor de feixe. Os dois feixes são refletidos em seus respectivos espelhos e são recombinados quando se encontram novamente no separador de feixes. Com um dos feixes tem comprimento fixo e o outro muda constantemente à medida que o espelho se move, o sinal que sai do interferômetro é o resultado desses dois feixes “interferindo” entre si. O sinal resultante é chamado de interferograma, que possui a propriedade exclusiva de todo o ponto de dados que o compõe, tendo informações sobre todas as frequências de infravermelho proveniente da fonte. Com isso, a medida em que o interferograma é medido, todas as frequências estão sendo medidas simultaneamente [43].

Como o sinal gerado do interferômetro não pode ser interpretado diretamente, foi necessário utilizar um meio de “decodificar” as frequências individuais, isto só foi possível através da ferramenta matemática conhecida como transformada de Fourier, gerando assim, um espectro que contém todas as informações desejadas para análise [43].

Para obter os resultados presentes neste trabalho utilizou-se o espectrofotômetro Nicolet IS10 da Thermofisher Figura 15. Este equipamento consiste do seguinte processo instrumental:

1. A fonte: A energia infravermelha é emitida a partir de uma fonte brilhante de corpo negro. Este feixe passa através de uma abertura que controla a quantidade de energia apresentada para a amostra e finalmente para o detector.
2. O interferômetro: O feixe entra no interferômetro onde ocorre a “codificação espectral”. O sinal do interferograma resultante sai então do interferômetro. O interferômetro possui um laser de referência para precisão da calibração do comprimento de onda, controle da posição do espelho e o tempo de aquisição de dados.
3. A amostra: O feixe entra no compartimento da amostra onde é transmitido ou refletido na superfície da amostra. É nesta etapa em que frequências específicas de energia, que são característica da amostra são absorvidas.
4. O detector: O feixe finalmente passa para o detector para a medição final. Os detectores utilizados são projetados especificamente para medir o sinal especial do interferograma
5. O computador: O sinal medido é digitalizado e enviado ao computador onde ocorre a transformação de Fourier.

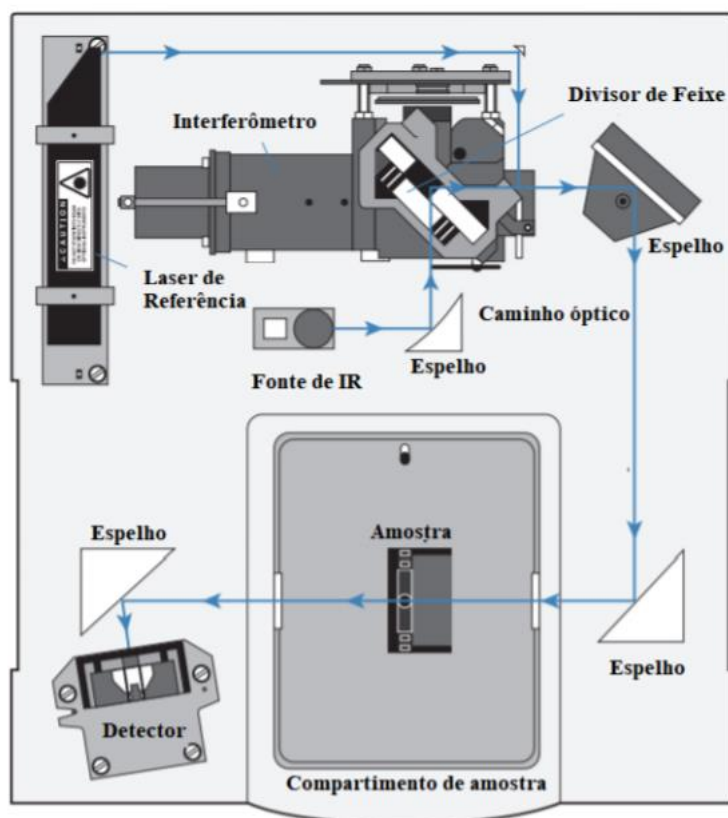


Figura 15- Representação esquemática do espectrofotômetro Nicolet IS10 Thermofisher, onde mostra o caminho óptico da luz de infravermelho até chegar à amostra. [43].

A fim de eliminar qualquer espectro que possua características instrumentais é necessário realizar um espectro de fundo, que geralmente é medida sem uma amostra, assim o único espectro obtido é exclusivamente da amostra [43].

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com o intuito de obter as melhores rotas de preparação dos pontos quânticos de grafeno, este capítulo reservou-se para obter parâmetros que possam servir como base para adquirir uma maior eficiência quântica, utilizando-se das técnicas de caracterização descritas no capítulo anterior.

5.1. TEMPO DE QUEIMA E TEMPERATURA

O material utilizado para a preparação dos PQC é o ácido cítrico, que apresenta um ponto de fusão em aproximadamente 150 °C. Tornou-se necessário determinar o tempo de queima e temperatura ideal do processo de pirólise utilizado neste trabalho.

Na Figura 16 são apresentados os espectros de emissão em vários comprimentos de onda de excitação para as amostras termalizadas à temperatura de 170 °C por 15, 30, 60 e 120 minutos. O valor utilizado de temperatura foi escolhido por ser um ponto intermediário entre os valores da temperatura investigados. Nesta Figura, observa-se para todas amostras uma emissão larga centrada na região do azul dependente do comprimento de onda de excitação. É possível observar também que para as amostras sintetizadas em 15 e 30 min o pico de emissão é mais estreito e a posição do centro não tem dependência com o comprimento de onda de excitação. Para as amostras sintetizadas a 60 e 120 min, há o alargamento do pico devido ao surgimento de emissões em torno de 420 nm, além de dependência da posição de máximo do pico com o comprimento de onda de excitação. De acordo com Dong *et al.* [44], picos centralizados independente do comprimento de onda de excitação são características que indicam a formação de PQC, que por sua vez, sugerem formações uniformes de *clusters* devido aos estados de superfície dos conjuntos de sp^2 , ao passo que *quantum dots* de óxido de grafeno originariam espectros com o centro do pico dependente do comprimento de onda de excitação pelo fato de que os cluster de sp^2 não seriam uniformes. Assim, a princípio, maior tempo de queima estaria permitindo maior carbonização do ácido cítrico.

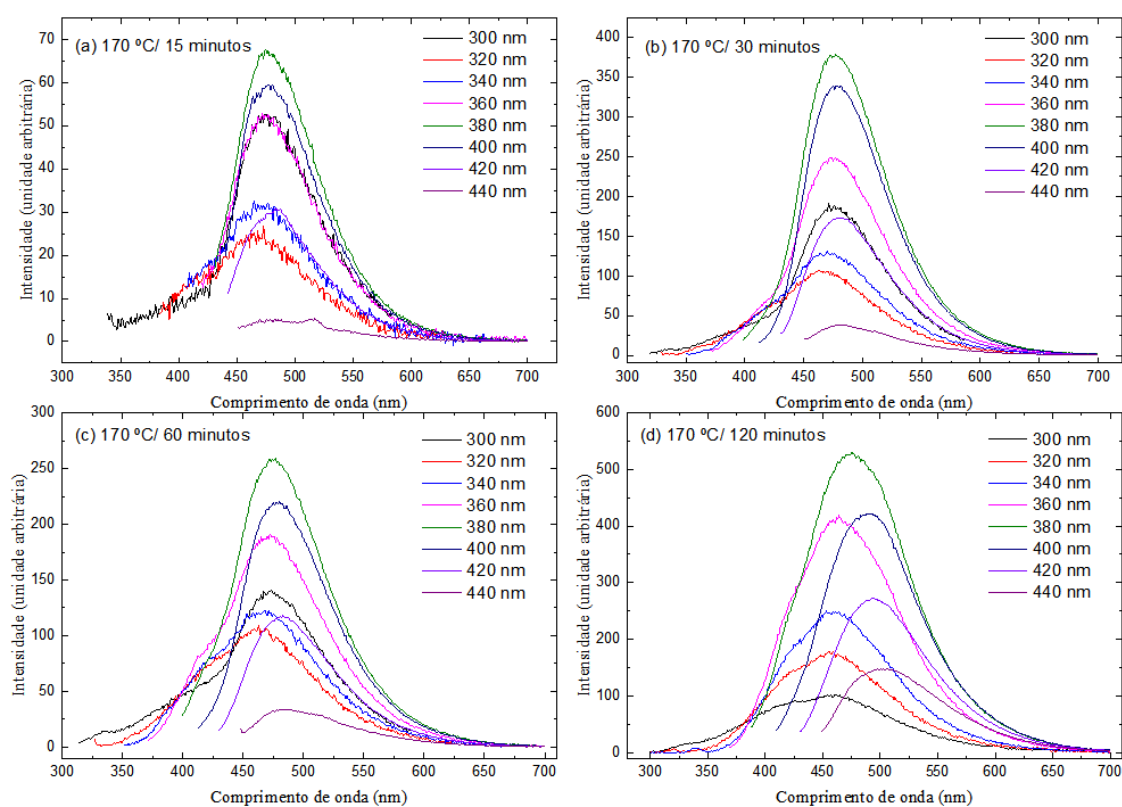


Figura 16- Espectro de emissão com varredura do comprimento de excitação, para os tempos de queima de (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 60 min e (d) 120 min, , fendas 2,5/10.

De modo a comparar a intensidade de emissão e excitação, são apresentados na Figura 17, espectros para as amostras pirolisadas termicamente a 170 °C em função do tempo de queima. Os comprimentos de onda de emissão e excitação foram 380 nm e 480 nm, respectivamente. Observa-se que há um aumento considerável na intensidade de emissão com o aumento do tempo de queima de 15 para 30 min, que pode estar associado com maior formação do material. No entanto, a amostra preparada por 60 min apresenta um decréscimo em relação à amostra preparada por 30 min. Como observado na Figura 17 e de acordo com Dong *et al.*, esse decréscimo estaria relacionado com a formação de *quantum dots* de óxido de grafeno. No entanto, como observado para a amostra preparada por 120 min, maior tempo permitiria a formação de mais clusters grafeno, resultando em maior emissão para esta amostra. Ainda em relação à Figura 17, observa-se que a emissão centrada em torno de 475 nm apresenta espectro de excitação com pelo menos dois picos centrados em torno de 300 e 380 nm para as amostras tratadas por 15, 30 e 60 min. Para a amostra termalizada por 120 min a excitação em torno de 300 nm tem uma diminuição na intensidade.

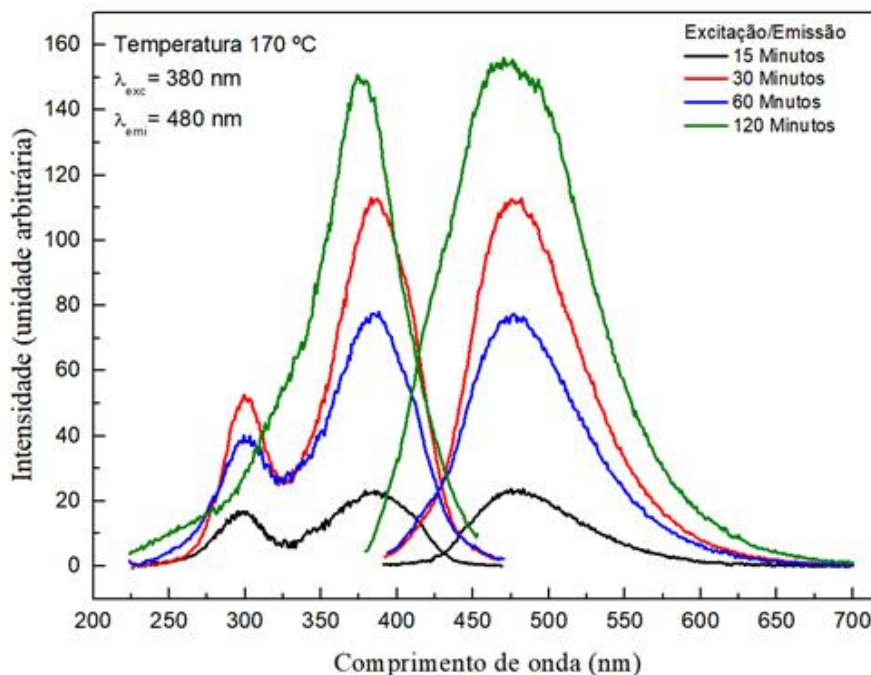


Figura 17- Espectros para os tempos de queima por 15, 30, 60 e 120 min a uma temperatura de 170°C Emissão e Excitação respectivamente, fendas 2,5/5.

Na Figura 18 são apresentados espectros de emissão para amostras termalizadas de 160 °C a 200 °C por 30 min com comprimentos de onda de excitação de 250 nm, 300 nm, 350 nm, 400 nm e 450 nm. Ao analisarmos a influência da temperatura vemos que ela causa o deslocamento do centro do pico de emissão em função do comprimento de onda de excitação em temperaturas acima de 170 °C. Como já descrito anteriormente, esse deslocamento está relacionado com a carbonização completa do ácido cítrico, o que indica a formação do óxido de grafeno [44]. Ademais, assim como com o aumento de tempo, o aumento da temperatura de queima origina emissões em torno de 420 nm, alargando o pico.

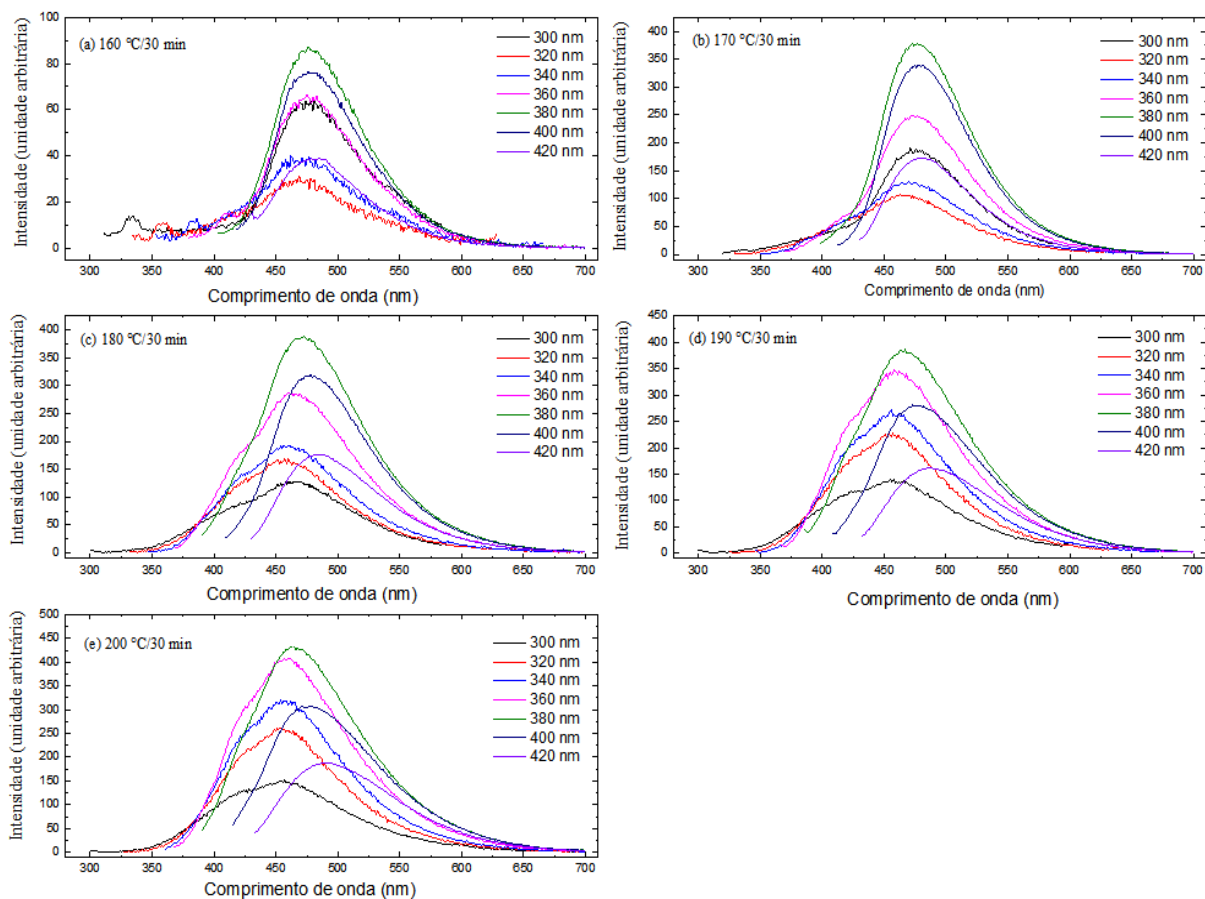


Figura 18- Espectro de emissão com varredura do comprimento de excitação para temperaturas de 160 °C, 170 °C, 180 °C, 190 °C e 200 °C, com comprimento de excitação de 250 nm, 300 nm, 350 nm e 400 nm, fendas 2,5/10.

Para conseguirmos comparar as intensidades das amostras realizou-se uma medida com um comprimento de onda de excitação de 350 nm, como mostrado Figura 19. Nota-se uma proporcionalidade entre temperatura e intensidade que apresentam um pico com máxima emissão em torno de 462 nm para as temperaturas de 200 °C, 190 °C e 180 °C, o que se difere para as temperaturas de 170 °C e 160 °C, onde temos a máxima emissão em torno de 475 nm. Assim, maior temperatura estaria permitindo maior carbonização do ácido cítrico e maior formação de *clusters* sp^2 .

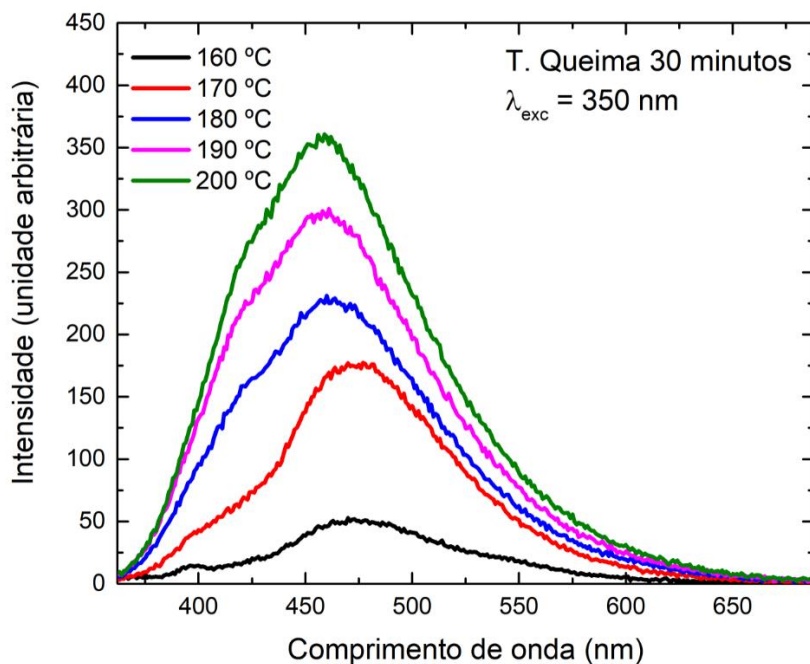


Figura 19- Espectro de luminescência para diferentes temperaturas com o comprimento de onda de excitação de 350 nm com o tempo de queima de 30 minutos, fendas 2,5/10.

5.2. CONCENTRAÇÃO

5.2.1. FLUORESCÊNCIA

Um fator importante a ser investigado encontra-se na relação da intensidade por concentração. Analisou-se a intensidade luminescente nas concentrações de 1 mg/ml, 3 mg/ml, 5 mg/ml, 7 mg/ml e 10 mg/ml de amostras de ácido cítrico após o processo de pirólise Figura 20.

Utilizando o recurso intensidade integrada (área sob o gráfico) obtemos os valores de máxima intensidade de cada uma das concentrações, utilizando estes valores obtemos o gráfico que relaciona a concentração e intensidade presente na Figura 21.

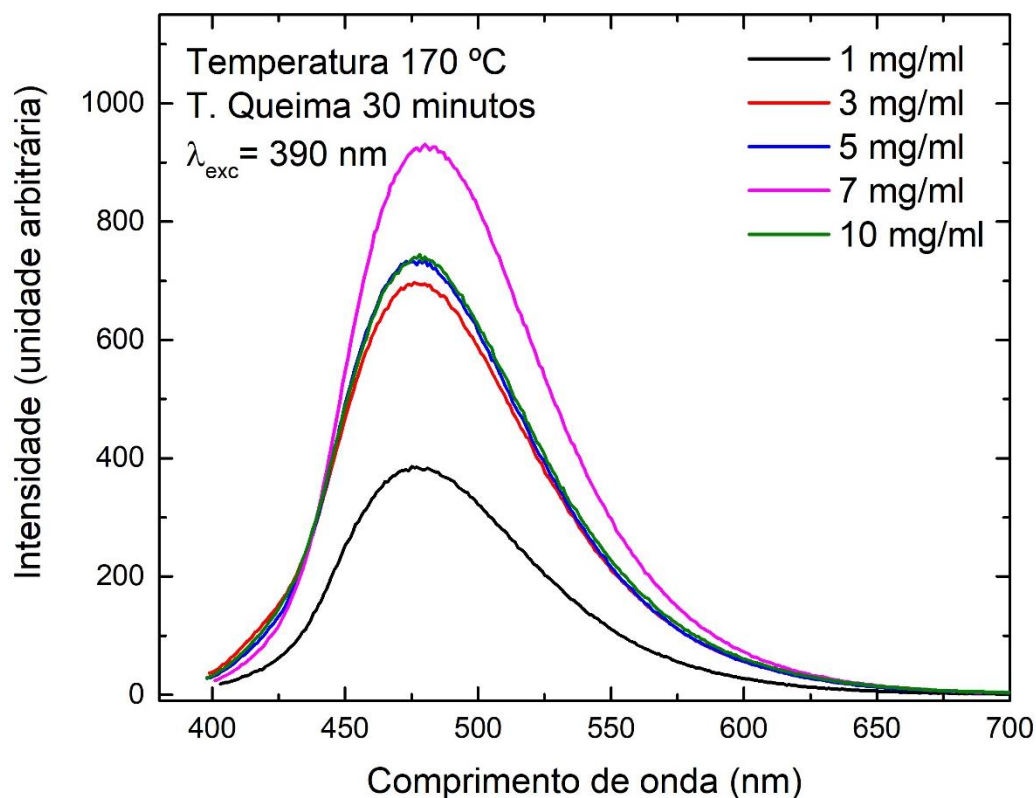


Figura 20- Espectro de luminescência para diferentes concentrações 1mg/ml, 3mg/ml, 5mg/ml, 7mg/ml e 10 mg/ml, fenda 2,5/10.

A relação entre concentração e intensidade é proporcional, ou seja, quanto maior a concentração maior será a intensidade até a concentração de 7 mg/ml. No entanto quando a quantidade de soluto chegar ao um certo nível a amostra irá absorver mais do que emite tendo uma perda em sua intensidade.

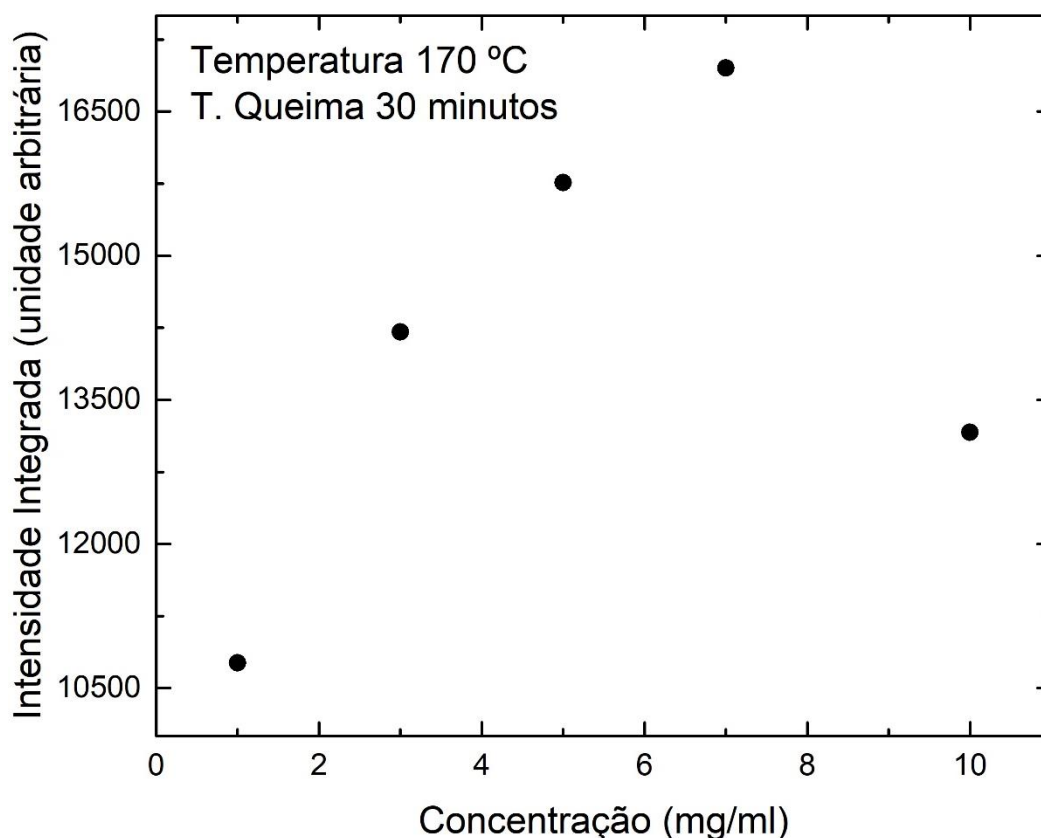


Figura 21-Intensidade de emissão integrada nas concentrações de 1 mg/ml, 3 mg/ml, 5 mg/ml, 7 mg/ml e 10 mg/ml.

5.2.2. DENSIDADE ÓPTICA

Como discutimos anteriormente, a absorvância ou densidade óptica é a capacidade intrínseca de um material em absorver radiações em uma frequência específicas, dito isto, utilizou-se desse fenômeno para compreender o comportamento do ácido cítrico após o processo de pirólise em diferentes concentrações, como mostrado na Figura 22.

Ao analisarmos a Figura 22, vemos que com o aumento da concentração há um aumento da densidade óptica que se encontra na região do visível, ou seja, vemos uma absorção que fica em torno de 300 nm a 350 nm, apesar de não apresentar um pico bem definido, de acordo com os resultados obtidos por Dong *et al.* [44], os resultados aqui apresentados possui características que confirmam que os clusters sp^2 contidos nos PQC's exibem um tamanho uniforme. Com as informações obtidas na Figura 22, pode-se construir o gráfico de densidade óptica no comprimento de onda de 338 nm em função da concentração Figura 23.

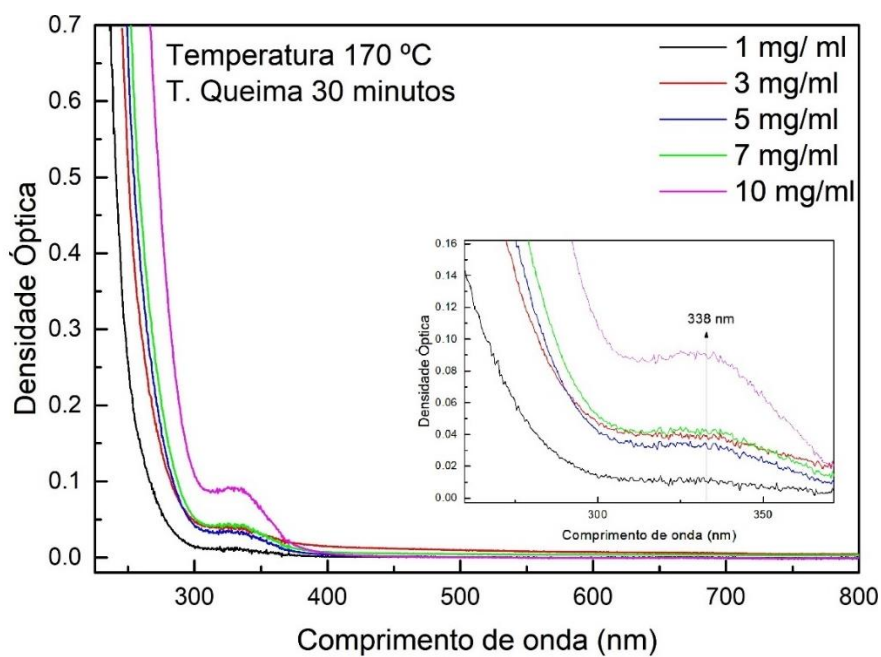


Figura 22- Espectro de absorção óptica para diferentes concentrações 1mg/ml, 3 mg/ml, 5mg/ml, 7mg/ml e 10 mg/ml.

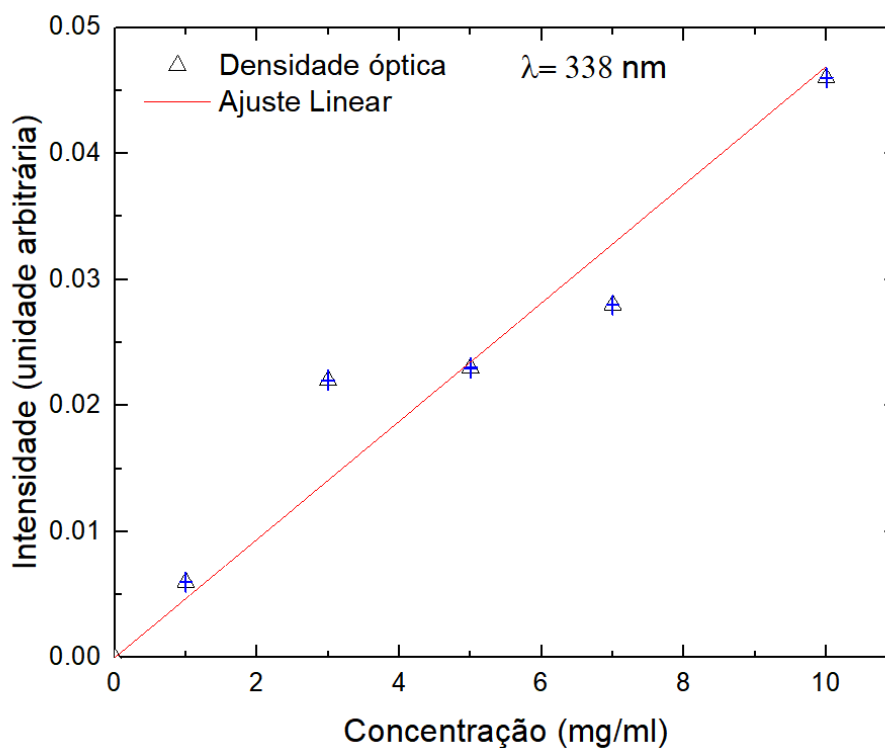


Figura 23- Densidade óptica em 338 nm para diferentes concentrações de ácido cítrico após o processo de pirólise com seus respectivos erros.

Ao realizar o ajuste linear dos valores experimentais pelo método dos mínimos quadrados, obtemos uma equação de reta que se ajusta aos dados experimentais que é dada por:

$$D.O(C) = 0 + (0.0046 \pm 0,0004) * C. \quad (7)$$

Através desta equação conseguimos comprovar a validade da lei de Lambert-Beer para o intervalo de 1 mg/ml à 10 mg/ml, possibilitando encontrar a densidade óptica em 338 nm para qualquer concentração dentro deste intervalo. Por meio da análise de densidade óptica conseguimos comprovar que a amostra com a concentração de 10 mg/ml apresenta uma maior absorção do que a de 7 mg/ml e conseqüentemente uma menor intensidade de luminescência, como mostrado 5.2.1.

5.3. FTIR

Utilizamos o FTIR para as amostras com temperatura de 160 °C, 170 °C e 200 °C, como mostrado na Figura 24. Utilizando a seguinte referência [44], obtemos a seguinte análise. Vemos a absorção do grupo carboxila e do grupo hidroxila próximo a 3550 cm⁻¹ e 3500 cm⁻¹ para as temperaturas de 170 °C e 180 °C, porém os mesmos grupos não são encontrados para a temperatura de 200 °C, efeito da carbonização. Segundo Dong *et al.* [44], na faixa de 1750 cm⁻¹ a 1450 cm⁻¹ não há uma banda de absorção de grupos aromáticos neste espectro de FTIR. Próximo a 1250 cm⁻¹ temos um *stretching* (estiramento) de C-OH para as três temperaturas. Em torno de 1100 cm⁻¹ temos um *stretching* C-O-C apenas para as temperaturas de 160 °C e 170 °C e a ausência em 200 °C é resultado da carbonização. Próximo a 980 cm⁻¹, temos para as três temperaturas um *stretching* de C-O. Novamente, vemos um grupo que foi completamente carbonizado para a temperatura de 200 °C próximo a 750 cm⁻¹ referente a um *stretching* de C-C e por fim para as três temperaturas temos um *twist* (torção) de OH [44], [45].

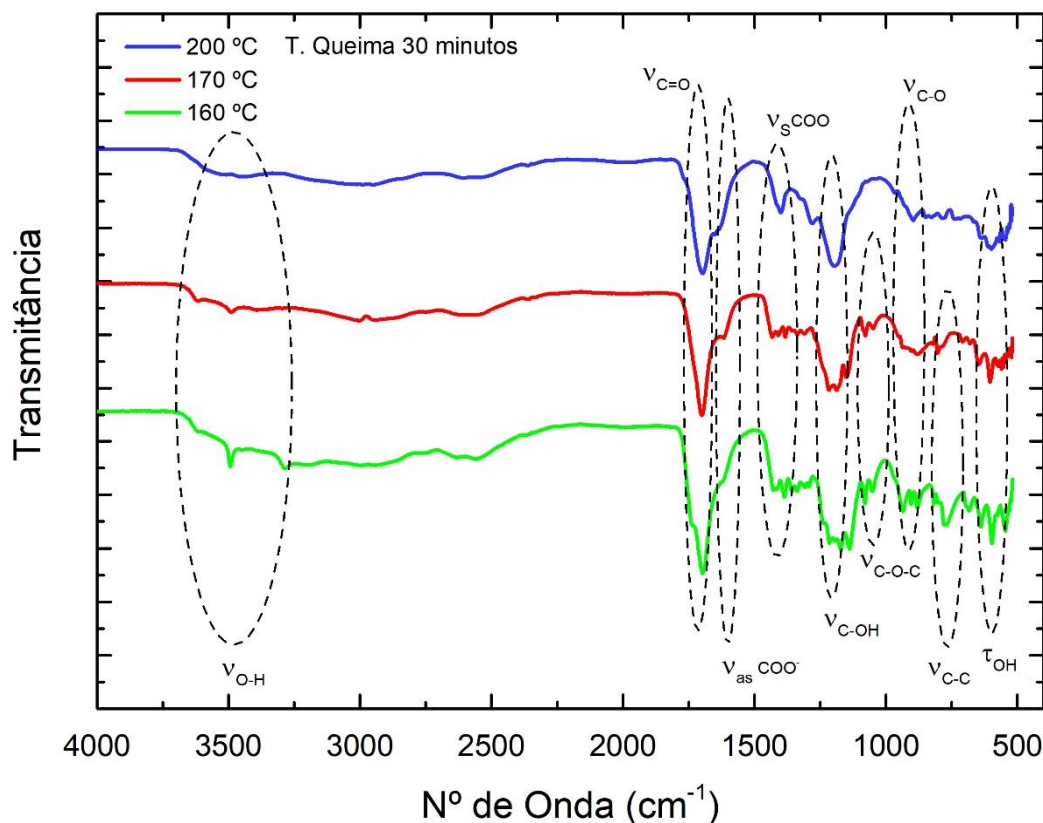


Figura 24- Espectro de FTIR para amostras de ácido cítrico após o processo de pirólise térmica, para as temperaturas de 160 °C, 170 °C e 200 °C.

5.4. ESTUDOS EM FUNÇÃO DAS BASES

5.4.1. FLUORESCÊNCIA

Utilizaremos dos parâmetros obtidos anteriormente para investigar a influência das bases com a luminescência dos PQC. Seguindo estes parâmetros do processo de preparação, serão adicionadas as bases hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de amônio (NH₄OH). Optou-se por fazer a análise com as bases em dois níveis da escala de pH neutro e básico.

Na Figura 25 vemos os gráficos de intensidade por comprimento de onda, para as bases em pH neutro. Por não apresentarem os mesmos parâmetros de fendas, não podemos comparar suas intensidades em relação ao pH neutro. Buscamos analisar qual o comportamento da curva de luminescência em relação as bases. De modo geral vemos que em todos os casos o deslocamento máximo dos picos não passa de 35 nm onde a menor diferença se encontra no KOH, nota-se que a base de nitrogênio apresenta alguma luminescência em torno de 410 nm. Em relação a intensidade vemos que todos apresentam maior luminescência quando sofrem uma excitação próximo a 410 nm.

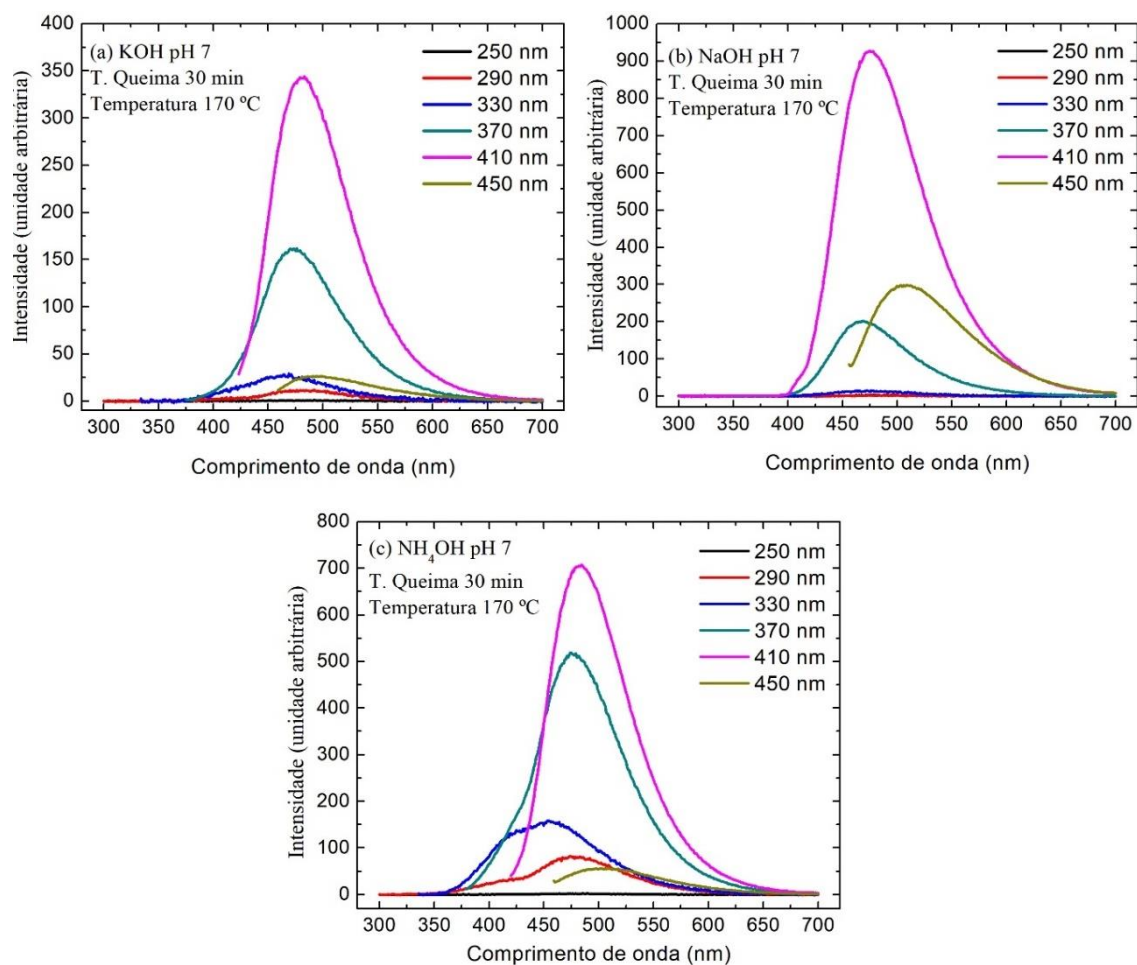


Figura 25- Espectro de emissão com varredura do espectro de excitação (a) KOH, fendas 2,5/5 (b) NaOH, fendas 2,5/10 e (c) NH₄OH, fendas 2,5/10 em pH neutro.

Para o pH básico Figura 26, vemos que o mesmo acontece em relação ao deslocamento dos picos e o comprimento de onda de excitação, que apresenta maior intensidade em 410 nm. A saliência presente em torno dos 400 nm para amostra de NH₄OH desaparece com o aumento da quantidade de base adicionada, isso deve estar relacionado à o aumento de concentração da base.

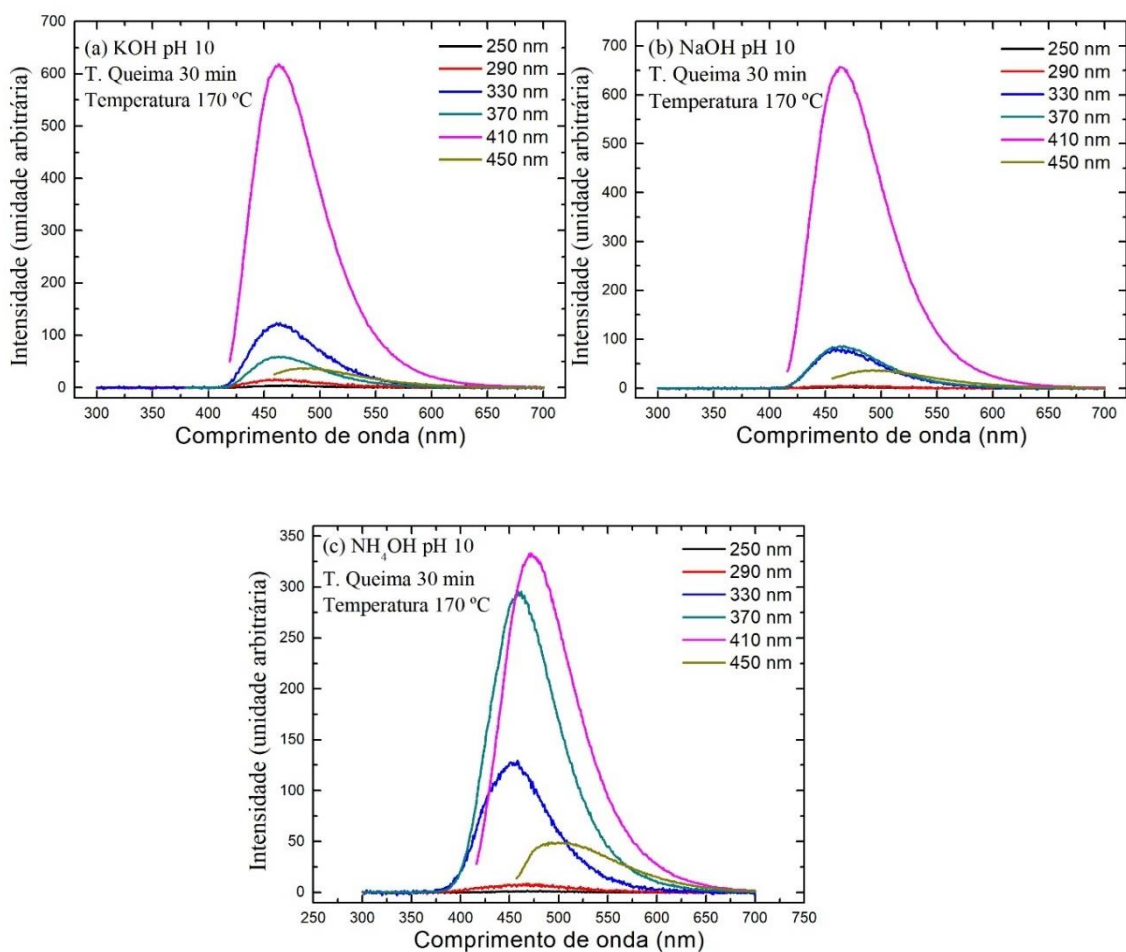


Figura 26- Espectro de emissão com varredura do espectro de excitação em 250 nm, 300 nm, 350 nm, 400 nm e 450 nm, para bases (a)KOH, (b) NaOH e (c) NH₄OH em pH básico, fendas 2,5/5.

Como buscamos obter a melhor relação de intensidade utilizando bases, será realizado uma comparação das intensidades no comprimento de onda de excitação de 400 nm, mantendo assim um fator de excitação próximo a todos, assim como as fendas utilizadas.

Na Figura 27 vemos os gráficos para bases de pH neutro e básico onde comparamos a intensidade das amostras, com isso podemos verificar se a adição de base alterando o nível de pH aumenta a intensidade de emissão das amostras, deste modo, temos uma relação entre o nível de pH e a intensidade.

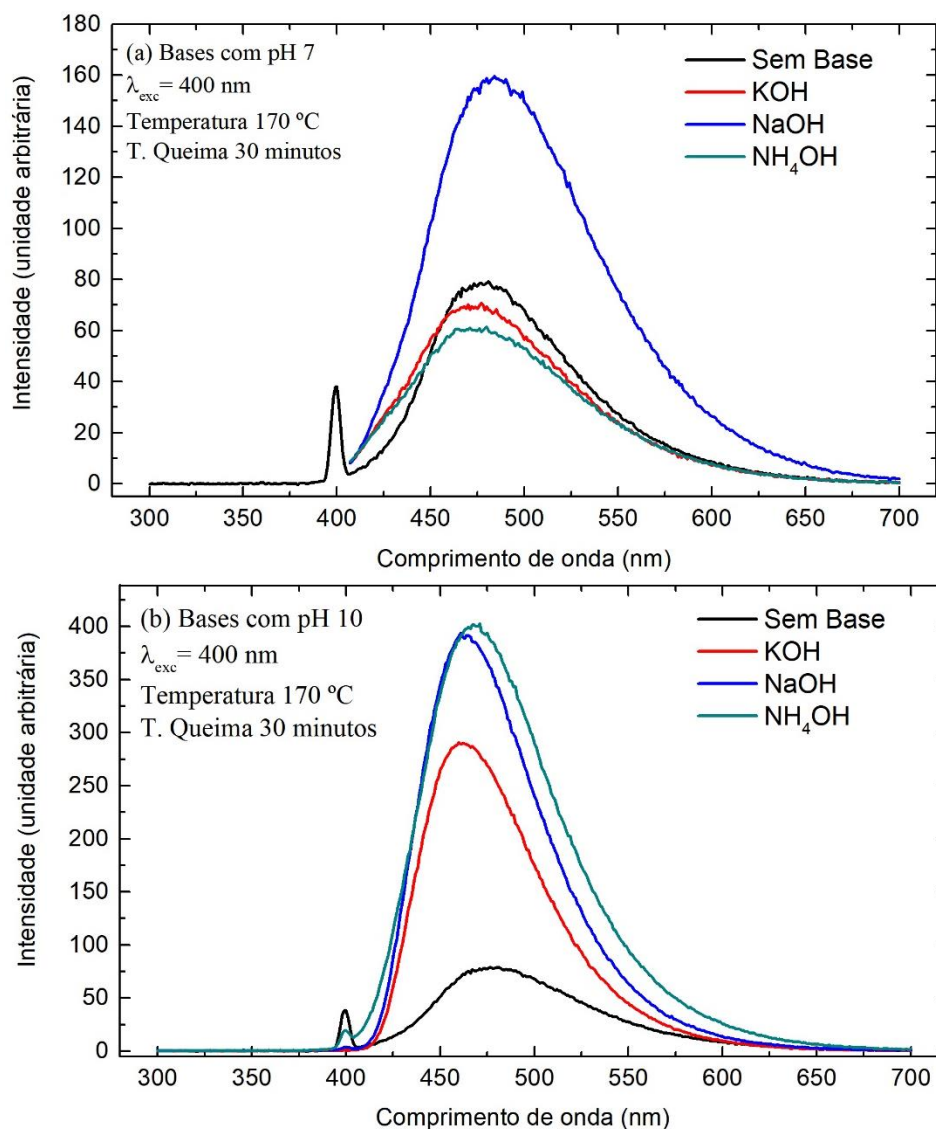


Figura 27-Espectro luminescente das amostras com a adição de bases KOH, NaOH e NH₄OH com valores de pH próximos a neutro (a) e básico (b), com excitação em 400 nm com fendas 2,5/5.

Em (A) vemos que a adição das bases KOH e NH₄OH em pH neutro ocasionou na diminuição da intensidade de luminescência o que se difere da base NaOH que apresentou um aumento em sua intensidade. Ao aumentarmos a concentração das bases (pH básico), vemos um aumento da intensidade de luminescência, onde a base que apresenta a maior intensidade é o NH₄OH, ou seja, existe uma influência entre o aumento da luminescência e o nível de pH. Outro fator evidente é que a adição de bases nitrogenadas, que apresentam maior eficiência, esse aumento na eficiência é explicado por Qu *et al.*[46], e está relacionado a algumas características do nitrogênio, tais como, eletronegatividade compacta e raio com dimensões parecidas ao do carbono, com isto, esta substância provoca um aumento de sítios sp³ além de formar uma estrutura pirrólica entre os grupos carboxila [46].

Graficando os valores da intensidade integrada (área sobre gráfico) conseguimos apresentar o gráfico que relaciona a intensidade e o valor do pH conforme a Figura 28, vale ressaltar que os valores de pH foram aproximados por apresentarem valores próximos aos referidos.

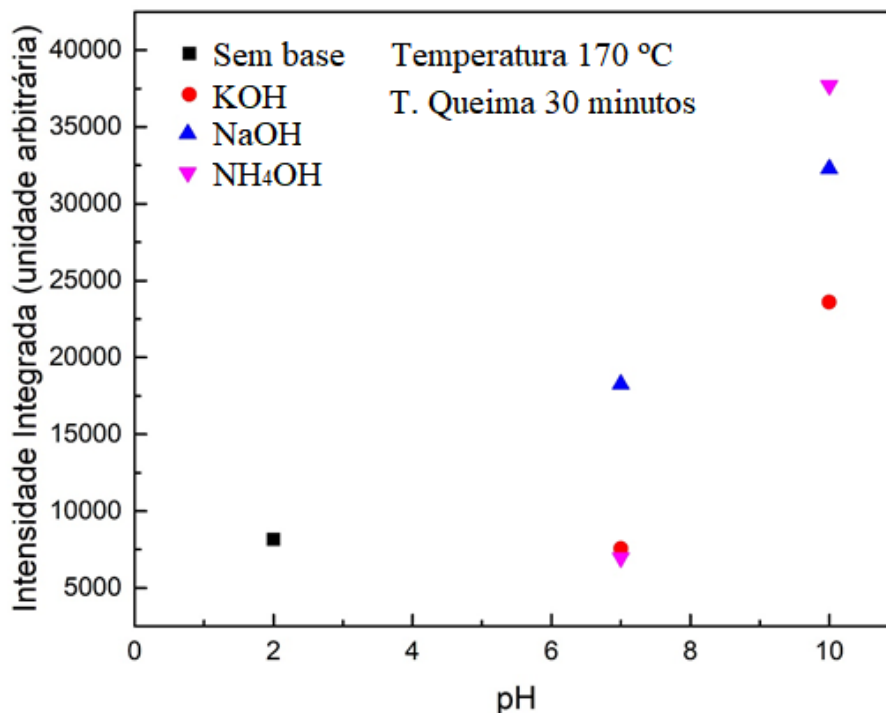


Figura 28- Intensidade de emissão integrada em relação ao pH para amostra de ácido cítrico, NaOH, KOH e NH₄OH.

5.4.2. DENSIDADE ÓPTICA

Veremos agora os dados obtidos de densidade óptica para as mostras KOH, NaOH e NH₄OH em dois níveis de pH juntamente com o ácido cítrico após o processo de pirólise sem a adição de base.

No gráfico (A) presente na Figura 29, vemos que com o aumento do pH obteve-se em um aumento no espectro de absorção, onde o mesmo apresentou maior absorbância entre 300 nm a 400 nm, Diferente do que vemos em (B) e (C), onde não houve um aumento no espectro de densidade óptica.

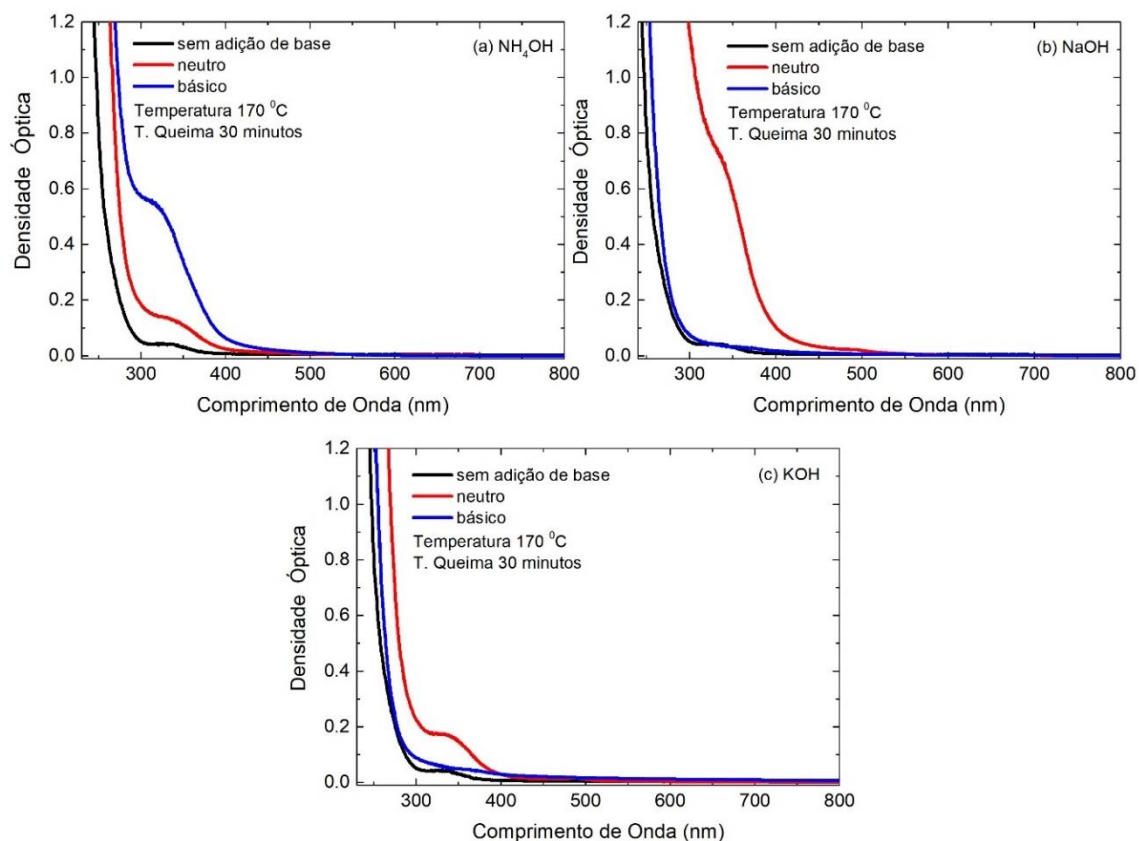


Figura 29- Espectro de absorção óptica para amostras de (A)NH₄OH, (B) NaOH e (C) KOH, em dois níveis de pH 7 e pH 10 com o espectro de densidade óptica do ácido cítrico após o processo de pirólise.

Com o intuito de compreender o comportamento da densidade óptica foi necessário comparar as amostras entre si, diferenciando-se apenas em seu pH, como pode observar a amostra que apresenta maior densidade óptica no pH 7 é o NaOH diferente do que vemos quando elevamos a escala do pH onde a amostra que apresentou maior densidade foi a do NH₄OH.

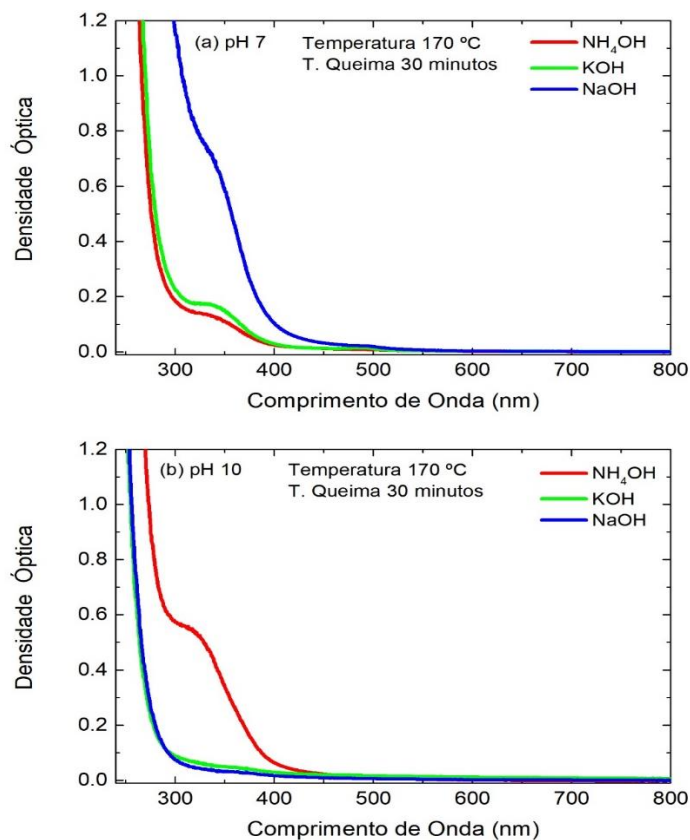


Figura 30- Espectro de absorção óptica (a) pH 7, (b) pH 10 entre as amostras NH_4OH , KOH , NaOH .

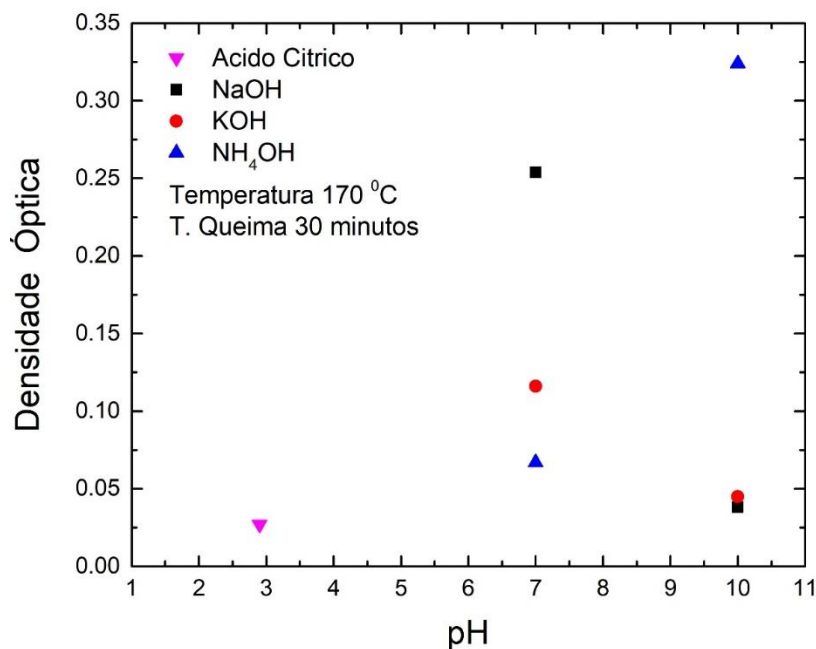


Figura 31- Densidade óptica em relação a escala de pH para amostras com adição de bases NaOH , KOH e NH_4OH .

Ao gráficar os valores da intensidade integrada (área sobre gráfico) para as amostras com a adição das bases, obtemos os valores da intensidade máxima das

absorbâncias referentes aos níveis de pH, do mesmo modo que o anterior, vemos as variações entre as melhores amostras conforme alteramos o pH, como mostrado na Figura 31.

5.5. HIDRÓXIDO DE AMÔNIA (NH₄OH)

Como vimos nas seções anteriores após todos os processos vemos que a maior intensidade de emissão está presente na amostra de NH₄OH com pH 10, como dito anteriormente os átomos de nitrogênio substituem os átomos de carbono justificando o aumento da luminescência. Neste material, realizou-se uma varredura do comprimento de excitação de 250 a 450 para vermos como se comporta a amostra para vários comprimentos de onda.

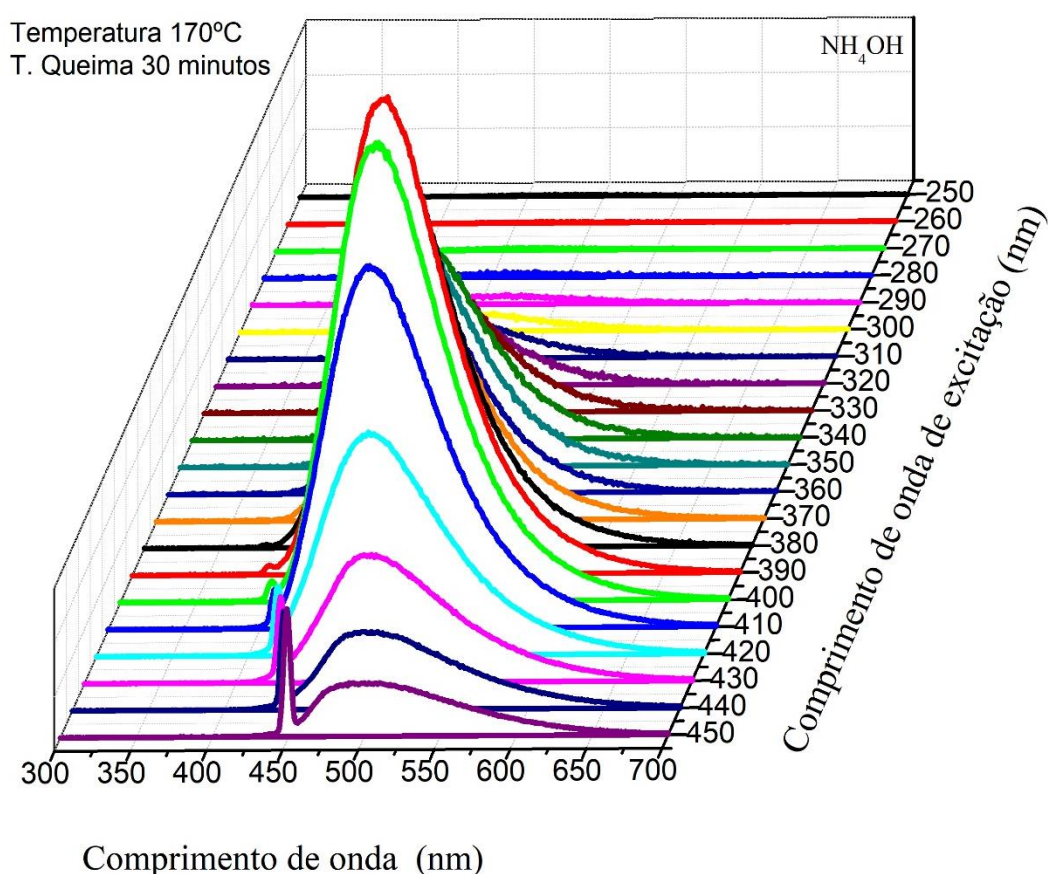


Figura 32- Espectro sincronizado de emissão e excitação da amostra de NH₄OH com varredura do espectro de excitação de 250 nm a 450 nm, fendas 2,5/5.

Na Figura 32 vemos um deslocamento de 50 nm nos picos de emissão para a amostra NH_4OH que apresenta sua máxima intensidade ao ser excitada em 390 nm e a partir deste comprimento de onda vemos a maior variação até 450 nm.

Como vimos na seção 4.1 no gráfico presente na Figura 17 vemos que sem a adição de base a curva de emissão e excitação apresenta intensidades próximas, por este fator é interessante verificar se o mesmo acontece ao adicionarmos o NH_4OH . Através do gráfico de emissão e excitação (Figura 33), não vemos uma diferença significativa entre a intensidade de emissão e excitação e por meio dele podemos confirmar que o hidróxido de amônia apresenta maior emissão em 462 nm ao ser excitado a um comprimento de onda de 388 nm. O que condiz com os resultados obtidos anteriormente.

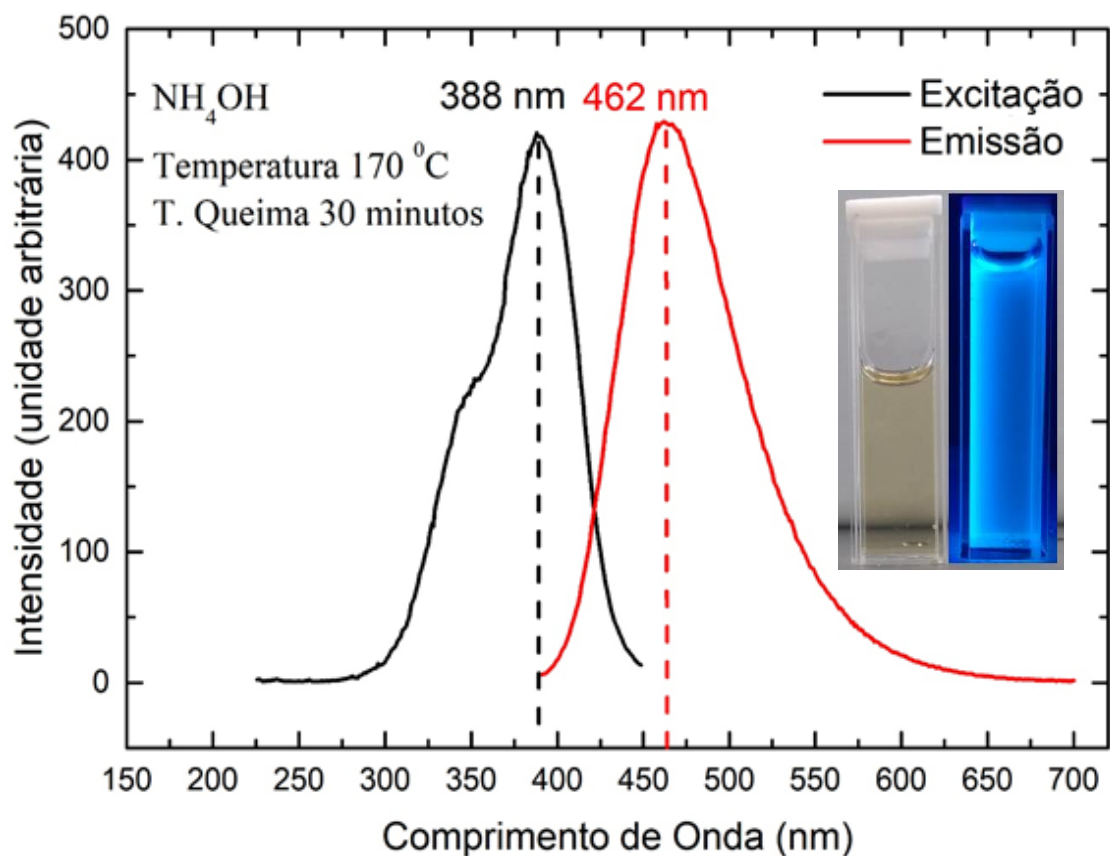


Figura 33- Espectro de excitação (388 nm) e emissão (461 nm) para NH_4OH , juntamente com a emissão no azul, através de uma fonte de excitação ultravioleta, fendas 2,5/5.

6. CONCLUSÃO

Segundo a literatura, ao utilizar a rota de preparação bottom-up (pirolise térmica), é possível obter os pontos quânticos de grafeno, com o objetivo de aprimorar as propriedades luminescentes, optou-se por verificar os efeitos gerados ao adicionar bases ao material, porém ao utilizar um forno de fundição como precursor tornou-se necessários obter parâmetros para o processo de preparação.

Sobre o tempo de queima observou-se que para todas as amostras existe uma emissão larga e centralizada na região do azul em torno de 475 nm, onde as amostras de 15 e 30 minutos apresentam um pico mais estreito se comparado aos de 60 e 120 minutos, este alargamento dos picos está relacionado ao surgimento de mais um fator de emissão, além de apresentar uma dependência do pico com o comprimento de onda de excitação. Segundo a literatura picos independentes do comprimento de onda de excitação, como é o caso dos tempos de 15 e 30 minutos são características que indicam a formação dos pontos quânticos de carbono, o que difere-se de picos com dependência que são características dos *quantum dots* de óxido de grafeno que surgem a partir da carbonização do ácido cítrico. Quando comparado as intensidades de emissão notou-se um ganho de luminescência quando o tempo foi de 15 para 30 minutos, porém o mesmo ganho não foi observado de 30 para 60 minutos, esse decréscimo é resultado da aparição dos primeiros clusters de *quantum dots* de óxido de grafeno, quando o tempo é suficiente para o aumento destes clusters, temos uma aumento da emissão.

Em relação a temperatura constatou-se um deslocamento do centro do pico e o surgimento de uma emissão em 420 nm, gerando um alargamento do mesmo para temperaturas acima de 170 °C, como dito anteriormente, isto é resultado da carbonização do ácido cítrico gerando clusters de óxido de grafeno, ainda sobre o que foi observado, ouve uma proporcionalidade entre o aumento de temperatura e a intensidade de emissão.

Outro fator determinante para obter o objetivo proposto, encontra-se em determinar a melhor concentração, através da intensidade integrada dos espectros de emissão aplicados nas concentrações que variou de 1 a 10 mg/ml, constatou que a concentração de 7 mg/ml apresenta maior intensidade se comparada aos demais. Ao analisarmos os espectros de densidade óptica vemos que para todas as concentrações a absorvância fica em torno de 300 a 350 nm, com o seu máximo em torno de 338 nm, segundo a literatura, esta absorção bem definida é referente ao tamanho uniforme dos clusters sp^2 contidos nos pontos quânticos de carbono.

Através da técnica de FTIR aplicada para as temperaturas de 160 °C 170 °C e 200 °C, vemos a ausência de grupos funcionais para a temperatura de 200°C; tais como, grupos carboxila e hidroxila próximo a 3550 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} , estiramento de C-O-C e C-C, isto ocorre devido a carbonização do ácido cítrico.

O estudo realizado em função das bases mostrou que existe uma influência da intensidade de luminescência quando existe uma alteração do tipo de base e o nível de pH. Como visto nos resultados apresentados, ao sair de um meio neutro para básico a um aumento significativo na intensidade de luminescência. Porém, ao compararmos as bases, vemos que as bases nitrogenadas favorecem este aumento na intensidade de luminescência, isto ocorre, devido as características do nitrogênio que apresenta um raio com dimensões parecidas com o carbono, gerando um aumento de sítios sp^3 além de formar uma estrutura pirrólica entre os grupos carboxila.

Por fim, concluímos que através dos resultados obtidos e comparando-os com a literatura, chegamos a uma rota de preparação dos pontos quânticos de grafeno, onde obtivemos um aumento da sua intensidade de luminescência ao adicionarmos bases nitrogenadas como NH_4OH e NaOH , onde os resultados comprovam que a amostra que apresenta maior luminescência em pH 7 é a base de NaOH enquanto para o pH 10 é a base NH_4OH .

6.1. TRABALHOS FUTUROS

Para corroborar as informações aqui apresentadas pretende-se realizar nestes materiais as análises de espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura e análise termogravimétrica, a fim de, compreender estados de vibração das moléculas, os aspectos topográficos e as variações de massa em função da temperatura. E por fim, aplicar este material em matrizes híbridas de sílica orgânica a base de GPTS/TEOS preparados pelo método sol gel.

7. REFERÊNCIAS

- [1] R. Vaz, K. O. Vieira, C. E. Machado, J. L. Ferrari, and M. A. Schiavon, “Preparação de pontos de carbono e sua caracterização óptica: Um experimento para introduzir nanociência na graduação,” *Quimica Nova*, vol. 38, no. 10, pp. 1366–1373, 2015.
- [2] M. A. Biscuola, “Desenvolvimento e Caracterização de Dispositivos Luminescentes Híbridos,” Dissertação (mestrado)- Unesp, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2006.
- [3] I. G. N. da Silva, “Nanomateriais luminescentes de terras raras utilizando complexos de benzenotricarboxilatos como precursores,” Tese (doutorado)- USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- [4] O. de S. Santos, “Desenvolvimento e caracterização de dispositivos de visualização eletroluminescentes,” Dissertação (mestrado)- Unesp, Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2008.
- [5] C. E. Machado, K. O. Vieira, J. L. Ferrari, and M. A. Schiavon, “Pontos Quânticos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e Aplicações,” *Rev. Virtual Quim.*, vol. 7, no. 4, pp. 1306–1346, 2015.
- [6] U. Baruah, N. Gogoi, G. Majumdar, and D. Chowdhury, “Capped fluorescent carbon dots for detection of hemin: Role of number of -OH groups of capping agent in fluorescence quenching,” *Sci. World J.*, vol. 2013, 2013.
- [7] R. Liu, D. Wu, X. Feng, and K. Müllen, “Bottom-up fabrication of photoluminescent graphene quantum dots with uniform morphology,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 39, pp. 15221–15223, 2011.
- [8] S. Essig *et al.*, “Phonon-assisted electroluminescence from metallic carbon nanotubes and graphene,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 5, pp. 1589–1594, 2010.
- [9] D. Pan, J. Zhang, Z. Li, and M. Wu, “Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 6, pp. 734–738, 2010.
- [10] Y. Li *et al.*, “An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 6, pp. 776–780, 2011.
- [11] J. Peng *et al.*, “Graphene quantum dots derived from carbon fibers,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 2, pp. 844–849, 2012.

- [12] A. L. Curcio, “Síntese e caracterização de materiais semicondutores nanoestruturados luminescentes à base ZnS,” Universidade Estadual Paulista, 2016.
- [13] R. P. Feynman, “There’s Plenty of Room at the Bottom,” *Eng. Sci.*, vol. 23 (5), no. ISSN 0013-7812, pp.22-36, 1960.
- [14] G. G. Parra, “Interação de pontos quânticos com fotossensibilizadores orgânicos na presença de estruturas nano-organizadas,” Tese (doutorado)- USP, Universidade Estadual de São Paulo, 2015.
- [15] S. Hoogland, “The fuss about quantum dots,” *Photonics Spectra*, vol. 42, pp. 80-86, Jan. 2008.
- [16] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, “Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes,” *Chem. Rev.*, vol. 105, no. 4, pp. 1025–1102, Apr. 2005.
- [17] X. Michalet, “Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics,” *Science (80-.)*, vol. 307, no. 5709, pp. 538–544, Jan. 2005.
- [18] C. Tavolaro, “TV de Pontos Quânticos: A Física na Tela da sua Casa,” 2019, 2019. [Online]. Available: <https://spotsoci.com/2019/08/29/tv-de-pontos-quanticos-a-fisica-na-tela-da-sua-casa/>. [Accessed: 17-Nov-2019].
- [19] J. Shen, Y. Zhu, X. Yang, and C. Li, “ChemComm Graphene quantum dots : emergent nanolights for bioimaging , sensors , catalysis and photovoltaic devices,” pp. 3686–3699, 2012.
- [20] S. N. Baker and G. A. Baker, “Luminescent Carbon Nanodots : Emergent Nanolights Angewandte,” 2010.
- [21] K. A. Ritter and J. W. Lyding, “The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons,” *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 3, pp. 235–242, 2009.
- [22] K. A. De Jesus, E. Freire, and M. J. O. C. Guimarães, “Grafeno: Aplicações e Tendências Tecnológicas,” *Departamento de processos orgânicos*, Rio de Janeiro, pp. 14–19, 2012.
- [23] P. Tian, L. Tang, K. S. Teng, and S. P. Lau, “Graphene quantum dots from chemistry to applications,” *Mater. Today Chem.*, vol. 10, pp. 221–258, 2018.
- [24] M. Bacon, S. J. Bradley, and T. Nann, “Graphene quantum dots,” *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 31, no. 4, pp. 415–428, 2014.
- [25] L. Ravaro and Scalvi, “Influência do pH da suspensão coloidal nas propriedades

- ópticas e elétricas de filmes finos de SnO₂ obtidos via técnica sol-gel-dip-coating,” Dissertação (mestrado)-Unesp, Universidade Estadual Paulista, 2009.
- [26] E. C. Ferreira and A. V. Rossi, “A quimiluminescência como ferramenta analítica: do mecanismo a aplicações da reação do luminol em métodos cinéticos de análise,” *Quim. Nova*, vol. 25, no. 6a, pp. 1003–1011, Nov. 2002.
- [27] M. Freire and T. De Eloy, “Desenvolvimento de uma fonte de raios-X baseada no princípio da triboluminescência,” Dissertação (mestrado)- FTC, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2017.
- [28] Z. S. M. Novais, Suellen M. V, R.S. da Silva, “Caracterização da Radioluminescência e da Termoluminescência do CdWO₄,” *Sci. Plena*, vol. 6, pp. 3–7, 2010.
- [29] F. J. Quites, “Fotofísica e eletroluminescência de dispositivos poliméricos emissores de luz branca: uma nova estratégia para a produção de luz branca,” Tese (doutorado), UNICAMP, Universidade Estadual de Campinas, 2013.
- [30] M. M. Zheng *et al.*, “Ultrasonic pretreatment for lipase-catalyzed synthesis of phytosterol esters with different acyl donors,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 19, no. 5, São Paulo, pp. 1015–1020, 2012.
- [31] S. H. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 7^o Ed. Boston: CENGAGE Learning, 2018.
- [32] D. de Souza, “Estudo de Fluorescência em organo-gel,” Dissertação (mestrado)-UFSC, Universidade Federal de Santa Catarina, 1997.
- [33] E. Scopel, P. P. Conti, C. J. Dalmaschio, and V. C. Da Silveira, “Citric acid extraction from lemon and its use for removal of hard water: An alternative method for chemistry classes,” *Rev. Virtual Quim.*, vol. 9, no. 3, pp. 912–923, 2017.
- [34] Equipamentos, *Manual de Instruções F3000*. São Carlos, SP. Disponível em: <<http://edg.com.br/wp-content/uploads/2015/12/WEB-MANUAL-EDG-F3000-Espanhol.pdf>>. Acesso em: 20 de jan. de 2020.
- [35] T. Rosana and C. Machado, “Síntese e caracterização de pontos quânticos de carbono e produção de nanocompósitos poliméricos fotoluminescentes,” Trabalho de conclusão de curso (TCC), UFSC, Universidade Federal de Santa Catarina, 2019.
- [36] O. F. X. D. e C. B. M.M de Souza Sierra e M. Giovalea, “A utilização da espectroscopia de fluorescência no estudo da matéria orgânica dissolvida nas águas naturais: evolução e perspectivas,” *Quim.Nova*, vol. 19, pp. 294–301, Oct. 1995.

- [37] C. A. Parker, "Photoluminescence of Solutions," 1st Edit., E. S. Ltd, Ed. Amsterdam-London-New, 1986, p. 544.
- [38] V. L. Filardi, "Espectrotopógrafo De Fluorescência Uv-Vis Fluorescentes Homogêneos Ou Não - Spectratomus-Uvis," Tese (doutorado)- UFBA, Universidade Federal da Bahia, 2016.
- [39] A. Technologies, *Cary 50 UV-vis Spectrophotometer*. Australia, 2016.
- [40] C. K. G. and M. Gratzel *et al.*, "Chemical Nature of Redox-Controlled Photoluminescence of Graphene Quantum Dots by Post-Synthesis Treatment," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 45, pp. 26004–26011, 2012.
- [41] L. Spencer Lima, "Lei de Lambert–Beer," *Rev. Ciência Elem.*, vol. 1, no. 1, Dec. 2013.
- [42] L. M. Rodrigues, "Estudo da luminescência e eficiência quântica de materiais híbridos de Sílica/orgânico dopados com Rodamina 6G," Universidade Estadual Paulista, 2017.
- [43] T. Scientific, "Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy." [Online]. Available: <http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/BR50555_E_0513M_H_1.pdf> . Acesso; 20 de jan. 2020.
- [44] Y. Dong *et al.*, "Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 12, pp. 4738–4743, 2012.
- [45] F. B. Juliato, "Síntese e caracterização de compósito areia/ácido cítrico aplicado na filtragem de água," Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)- Universidade Estadual Paulista, 2019.
- [46] D. Qu *et al.*, "Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots," *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 1–11, 2014.