

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

**FOTOPOLIMERIZAÇÃO DE ESTRUTURAS ACRÍLICAS FUNCIONALIZADAS COM  
COMPOSTOS OPTICAMENTE ATIVOS: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E  
POTENCIAIS APLICAÇÕES.**

Rafael Elias Bredda

Prof. Dr. Adriano José Galvani Otuka

Rio Claro (SP)

2024

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

RAFAEL ELIAS BREDDA

**FOTOPOLIMERIZAÇÃO DE ESTRUTURAS ACRÍLICAS  
FUNCIONALIZADAS COM COMPOSTOS OPTICAMENTE ATIVOS:  
PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E POTENCIAIS APLICAÇÕES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como requisito parcial para a obtenção do grau de Licenciado em Física.

Orientador(a): Adriano José Galvani Otuka

Rio Claro - SP  
2024

B831f Bredda, Rafael Elias  
Fotopolimerização de estruturas acrílicas funcionalizadas com compostos opticamente ativos: preparação, caracterização e potenciais aplicações. / Rafael Elias Bredda. -- Rio Claro, 2024  
36 p. : il., tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura - Física) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro  
Orientador: Adriano José Galvani Otuka

1. Fotopolimerização. 2. Estruturas opticamente ativas. 3. Matrizes acrílicas. I. Título.

RAFAEL ELIAS BREDDA

Fotopolimerização de estruturas acrílicas funcionalizadas com compostos opticamente ativos: preparação, caracterização e potenciais aplicações.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como requisito parcial para a obtenção do grau de Licenciado em Física.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Adriano José Galvani Otuka (orientador)

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Prof. Dr. Makoto Yoshida

Aprovado em: 19 de novembro de 2024

Assinatura do discente

Assinatura do(a) orientador(a)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, pela saúde e capacitação para superar os desafios da vida acadêmica.

À minha família, que é minha base. Grato pelos conselhos, pelo amor e por toda paciência.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Multifuncionais e Aplicações (MMA), em especial aos que me ajudaram de forma direta ou indireta neste trabalho: Paulo, que me ajudou e ensinou muito durante o processo, Leonardo, Thiago e Roberta.

Grato ao Nelson Junior e à Luma, amigos de trabalho, pelas palavras motivacionais, pela força e por todo o conhecimento compartilhado durante esse processo.

Ao Prof. Dr. Alexandre Mesquita pela enorme disposição em me auxiliar e pelos significantes ensinamentos no laboratório.

Ao Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente por toda atenção, conversas e ensinamentos durante essa jornada.

Agradeço especialmente ao meu orientador, Prof. Dr. Adriano José Galvani Otuka, pela amizade, por ter acreditado em mim, por todas as longas conversas, pela paciência e dedicação comigo e com o trabalho. Grato por ter me acompanhado desde o início no laboratório, ensinando o fundamental para o trabalho.

Agradeço também ao Departamento de Física da Unesp Rio Claro e às agências de fomento à pesquisa (CNPq, CAPES, FAPESP e Pró-Reitoria de Pesquisa da Unesp) pela infraestrutura disponibilizada e por todos os recursos concedidos.

Agradeço a todos que fizeram parte dessa trajetória e que, de alguma forma, colaboraram para a produção deste projeto.

## RESUMO

Estruturas poliméricas opticamente ativas são, frequentemente, objeto de diversos estudos visando potenciais aplicações em dispositivos. A grande vantagem desses materiais está relacionada ao fácil e rápido processo de preparação das amostras, quando comparada à preparação de outros materiais opticamente ativos. Por exemplo, a funcionalização seletiva de monômeros acrílicos possibilita propriedades peculiares aos futuros dispositivos que serão confeccionados. Dispositivos miniaturizados são facilmente confeccionados utilizando técnicas de polimerização fotoinduzida, possibilitando formas com resolução micrométrica, característica importante para muitas aplicações tecnológicas. Contudo, ainda é frequente e necessária a busca por dispositivos emissores de luz, que possuam dimensão miniaturizada, mas preservando as propriedades ópticas, que são comparáveis com as de estruturas macroscópicas. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é preparar resinas fotopolimerizáveis que, após solidificada, apresente um espectro de emissão largo, similar ao espectro de emissão de uma lâmpada branca comercial. Nesse trabalho, foram preparados discos macroscópicos e microestruturas utilizando como fonte de excitação, respectivamente, uma lâmpada de luz UV (com comprimento de onda central em 365 nm) e um laser contínuo (405 nm), para posteriormente avaliar suas propriedades físico-químicas, como por exemplo, resistência mecânica e propriedades ópticas. As amostras são inicialmente preparadas a partir da igual proporção de dois monômeros acrílicos, que posteriormente foram misturados com um fotoiniciador característico. Finalmente a resina hospedeira é funcionalizada com três compostos opticamente ativos, sendo um deles o ácido cítrico termicamente modificado, e outros dois, corantes orgânicos, comumente conhecidos como fluoresceína dissódica B e rodamina B. Cada composto emite em uma faixa bem definida do espectro de cores (azul, verde e vermelho, respectivamente), e, portanto, ajustando as concentrações, foi possível obter uma emissão similar ao branco de lâmpadas comerciais.

**Palavras-chave:** Monômeros acrílicos; fotopolimerização; estruturas opticamente ativas.

## ABSTRACT

Optically active polymeric structures are often the subject of several studies aiming potential applications in technological devices. The great advantage of these materials is that they are easily prepared, when compared to the preparation of other optically active materials. For example, the selective functionalization of acrylate monomers allows specific properties for the future fabricated devices. Miniaturized devices can be produced using photoinduced polymerization techniques, enabling shapes with micrometric resolution, an important feature for many technological applications. However, the search for light-emitting devices with miniaturized dimensions while preserving optical properties comparable to those of macroscopic structures is still frequent and necessary. The aim of this work is to prepare light-curing resins, which have a broad emission spectrum after the polymerization, similar to the emission spectrum of a commercial white device. In this work, macroscopic bulks and microstructures were prepared using a UV lamp (with a central wavelength of 365 nm) and a CW laser (405 nm) as the excitation source, respectively, in order to evaluate their physicochemical properties, such as mechanical resistance and optical properties. The samples are prepared from a mixture of two acrylate monomers together with a commercial photoinitiator. Finally, the host resin is functionalized with three optically active compounds, one of which is thermally modified citric acid, and the other two, organic dyes, commonly known as disodium fluorescein B and rhodamine B. Each compound have emission in a well-defined range of the color spectrum (blue, green and red, respectively), and therefore, by adjusting the concentrations, it was possible to obtain an emission similar to the white of commercial lamps.

**Keywords:** Acrylate monomers; photopolymerization; optically active dyes.

## Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura molecular do monômero SR368.....	12
Figura 2: Estrutura molecular do monômero SR499.....	12
Figura 3: Estrutura molecular do Lucirin TPO-L.....	13
Figura 4: Formação de radical para fotoiniciador do Tipo I.....	13
Figura 5: Formação de radicais após a quebra da ligação Carbono-Fósforo.	14
Figura 6: Fórmula estrutural da rodamina B. ....	15
Figura 7: Fórmula estrutural da fluoresceína dissódica B.....	16
Figura 8: Fórmula estrutural do ácido cítrico.....	17
Figura 9: Diagrama de cromaticidade CIE 1931 contendo a curva do corpo negro. ....	18
Figura 10: Espectro de absorção (linha preta) e espectro de emissão (linha vermelha) da rodamina B na concentração de 0,025 mmol/l. Amostra sob luz normal comercial à esquerda; sob luz UV (365 nm) à direita. ....	19
Figura 11: Espectro de absorção (linha preta) e espectro de emissão (linha verde) da fluoresceína dissódica B na concentração de 2,5 mmol/l. Amostra sob luz normal comercial à esquerda; sob luz UV (365 nm) à direita. ....	20
Figura 12: Espectro de absorção (linha preta) e espectro de emissão (linha azul) do ácido cítrico na concentração de 1,98 mg/ml. Amostra sob luz normal comercial à esquerda; sob luz UV (365 nm) à direita. ....	21
Figura 13: Espectro de emissão de uma lâmpada comercial do próprio laboratório. ....	25
Figura 14: Diagrama de cromaticidade CIE contendo a curva do corpo negro, associado à emissão de uma lâmpada comercial. ....	25
Figura 15: a) Estrutura fotopolimerizada funcionalizada com rodamina B; b) estrutura fotopolimerizada funcionalizada com fluoresceína dissódica B; c) estrutura fotopolimerizada funcionalizada com ácido cítrico; d) estrutura fotopolimerizada funcionalizada com os três compostos opticamente ativos. Sob luz UV (365 nm)....	26
Figura 16: Espectro de absorção (a) e espectro de emissão (b) da estrutura fotopolimerizada funcionalizada com os três compostos ativos. ....	27
Figura 17: Diagrama CIE com a curva do corpo negro para a estrutura fotopolimerizada com os três compostos. ....	28

Figura 18: Espectros de emissão dos compostos ativos em solução e da estrutura final fotopolimerizada funcionalizada com o ácido cítrico (AC), fluoresceína dissódica B (FdB) e rodamina B (RdB). .....	29
Figura 19: Diagrama CIE para uma: a) solução de ácido cítrico (AC) na concentração de 1,98 mg/ml; b) solução de fluoresceína dissódica B (FdB) na concentração de 2,5 mmol/l; c) solução de rodamina B (RdB) na concentração de 0,025 mmol/l. d) Diagrama CIE contendo as três soluções (AC, FdB e RdB) e a estrutura fotopolimerizada (Pol.WE) com a mistura dos três compostos ativos. ....	30
Figura 20: Imagens de fluorescência das estruturas fotopolimerizadas (logotipo da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp) adaptado). a) Estrutura funcionalizada com ácido cítrico; b) estrutura funcionalizada com fluoresceína dissódica B; c) estrutura funcionalizada com rodamina B; d) estrutura funcionalizada com uma mistura dos três compostos opticamente ativos. ....	31
Figura 21: Resina polimerizada via laser em lâmina. Representação de um display de números. ....	32
Figura 22: Resina polimerizada via laser em lâmina. Sequência de zeros simulando a representação de um display de calculadora. ....	33

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>11</b>
2.1 POLIMERIZAÇÃO .....	11
2.2 MONÔMEROS ACRÍLICOS E FOTOINICIADOR.....	11
2.3 RODAMINA B .....	14
2.4 FLUORESCÉINA DISSÓDICA B .....	15
2.5 ÁCIDO CÍTRICO.....	16
2.6 DIAGRAMA DE CROMATICIDADE (CIE-XYZ 1931).....	17
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>18</b>
3.1 PREPARO DAS AMOSTRAS .....	18
3.2 TESTES PARA EMISSÃO BRANCA .....	21
3.3 FUNCIONALIZAÇÃO DA RESINA ACRÍLICA.....	22
3.4 FOTOPOLIMERIZAÇÃO DE ESTRUTURAS MACROSCÓPICAS.....	23
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>24</b>
<b>5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b> .....	<b>33</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>34</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A luz é um fenômeno essencial para a vida e percepção humana. Seu entendimento passou por diversas transformações ao longo do tempo, devido aos avanços teóricos e ao desenvolvimento de novos métodos experimentais. O estudo da luz foi fundamental para a compreensão de diversos fenômenos ópticos, além de ter sido um fator que colaborou para o progresso científico e tecnológico. Na Física, ela é definida como uma onda eletromagnética que pode, também, se comportar como partícula, o que evidencia o seu caráter dual [1]. Em particular, dentre as variações de luz que olho humano capta, a luz branca destaca-se como uma combinação equilibrada de diferentes comprimentos de onda que abrangem todo o espectro visível. Esse espectro, apesar de se manifestar como uma luz branca aos olhos humanos, é constituído de uma combinação de diferentes frequências de luz [1].

Apesar da luz branca ser comumente associada ao Sol, sua obtenção pode ocorrer de outras formas (fontes artificiais, como lâmpadas e LEDs), com características variadas, dependendo da fonte de emissão. Ou seja, como ela pode ser produzida de diferentes maneiras e com distribuições espectrais distintas, pode haver variações nos tipos de emissão branca da luz. Em algumas tecnologias, a luz branca pode ser obtida a partir de diferentes combinações de luzes vermelha, verde e azul (RGB). Essas variações resultam em diferentes tipos de branco, que comumente são denominados de “branco quente” (que possui tom amarelado), até o “branco frio” (que possui tonalidade azulada) [3]. Esses diferentes tipos de luz branca são normalmente descritos em termos de temperatura de cor correlacionada (TCC, medida em Kelvins) e está relacionada à aparência da cor. Uma luz é considerada “quente” se estiver na faixa de temperatura de 2500-3500 K, enquanto uma luz “fria” tem uma temperatura de cor correlacionada acima de 5000 K [3]. A utilização de materiais poliméricos emissores de luz branca tem atraído a atenção, devido a potencial aplicação destes em dispositivos com emissão controlada. Esses materiais podem ser projetados de forma a emitir luz branca a partir da combinação de diferentes cores, como azul, verde e vermelho. A capacidade de poder controlar a composição, a estrutura e outras propriedades desses materiais orgânicos, permite uma personalização livre a respeito da cor e da eficiência do material, abrindo portas para diversas aplicações que envolvem iluminação, displays e controle de cores em geral [1-3].

Dessa forma, o principal objetivo deste trabalho é justamente focar na utilização de compostos orgânicos (ácido cítrico, fluoresceína dissódica B e rodamina B) para conseguir uma estrutura final que tenha uma emissão de luz próxima ao branco de dispositivos comerciais (lâmpadas), caracterizando assim a temperatura associada à cor e identificando o tipo de branco emitido pela amostra produzida.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 POLIMERIZAÇÃO**

A polimerização é o processo de formação dos polímeros a partir de monômeros, que podem se ligar para formar cadeias maiores. Existem diferentes técnicas de polimerização, como a polimerização por adição e a polimerização por condensação [REF] A fotoindução é um mecanismo interessante para dar início a um processo de polimerização, já que faz uso de uma luz para quebrar moléculas de um fotoiniciador, gerando assim radicais livres de extrema importância para o sucesso da reação. Dessa forma, técnicas de fotopolimerização se destacam pela precisão da polimerização, permitindo o crescimento de estruturas com formas controladas e específicas. Enquanto uma luz UV cobre uma área maior e é utilizada em situações em que não há necessidade de controle de forma, a polimerização via laser permite um processamento localizado, possibilitando a confecção de estruturas com dimensões na escala micrométrica [4]. Nas amostras fotopolimerizáveis, um importante composto é o fotoiniciador, componente responsável por absorver a energia fornecida pelo laser, gerando a formação de radicais livres e reagindo com centros ativos, conduzindo assim a polimerização. A utilização desse tipo de polimerização tem ampla aplicabilidade, principalmente em áreas de pesquisa e tecnologia, como a impressão 3D e a confecção de microestruturas para dispositivos [4-5].

### **2.2 MONÔMEROS ACRÍLICOS E FOTOINICIADOR**

Os monômeros Tris (2-hidroxi etil) isocianurato triacrilato e triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (6) vendidos comercialmente pela empresa *Sartomer* como SR368 e SR499, respectivamente, são amplamente utilizados em processos de polimerização induzida a laser, em que os monômeros se unem para formar uma longa cadeia polimérica. A utilização de dois monômeros de base acrílica é importante

devido às funcionalidades de cada um: enquanto o SR368 oferece dureza ao polímero devido aos três grupos acrilatos ligados à estrutura central do isocianurato, o SR499 ajuda a reduzir o encolhimento que acontece durante a polimerização, evitando que a amostra final fique quebradiça [6]. As fórmulas estruturais dos monômeros estão apresentadas na Fig. 1 e Fig. 2.

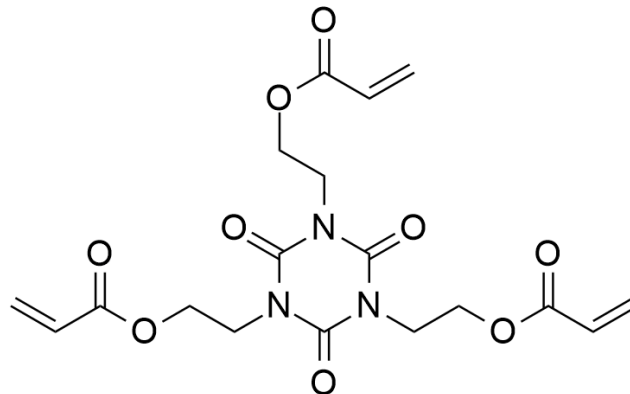


Figura 1: Estrutura molecular do monômero SR368.

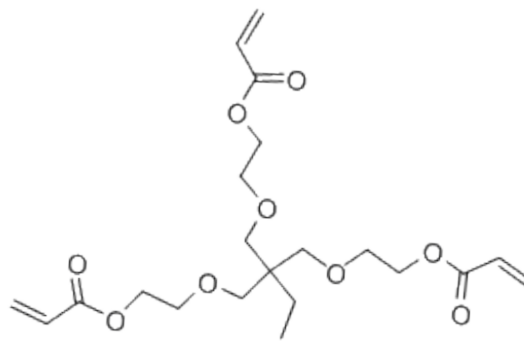


Figura 2: Estrutura molecular do monômero SR499.

Como fotoiniciador, foi utilizado o Etil fenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfinato, mais conhecido como Lucirin TPO-L (BASF), que possui alta eficiência de polimerização [7] e pode ser facilmente incorporado junto as resinas. A Fig. 3 ilustra a fórmula estrutural do fotoiniciador Lucirin TPO-L.

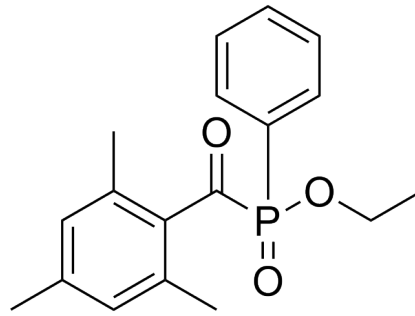


Figura 3: Estrutura molecular do Lucirin TPO-L.

Ao serem excitados, fotoiniciadores podem desencadear polimerização por radical livre (onde a molécula, após a absorção de luz, é clivada, gerando diferentes radicais, que iniciarão o processo de polimerização) ou polimerização catiônica (onde a reação de crescimento em cadeia ocorre na presença de um forte ácido de Lewis) [8-10].

Na polimerização radicalar (por radical livre), os fotoiniciadores são divididos em dois tipos, de acordo com o mecanismo de ativação (reação unimolecular ou bimolecular). Os que sofrem reação unimolecular (Tipo I) absorvem a radiação e se decompõem com a quebra homolítica de uma ligação, formando dois radicais livres, de modo que pelo menos um deles iniciará a polimerização; já na reação bimolecular (Tipo II) o fotoiniciador reage com um segundo composto (um co-iniciador) para formar as espécies ativas [9].

O Lucirin TPO-L é um fotoiniciador que sofre reação unimolecular e, portanto, gera radical livre a partir da fragmentação da molécula. A Fig. 4 ilustra o processo de formação de radicais para fotoiniciadores deste tipo.

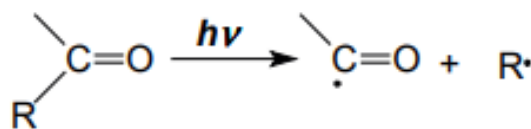


Figura 4: Formação de radical para fotoiniciador do Tipo I.

Com o Lucirin TPO-L, a formação dos radicais se dá a partir da clivagem homolítica da ligação Carbono-Fósforo (após à excitação da molécula). A Fig. 5 mostra os radicais gerados.

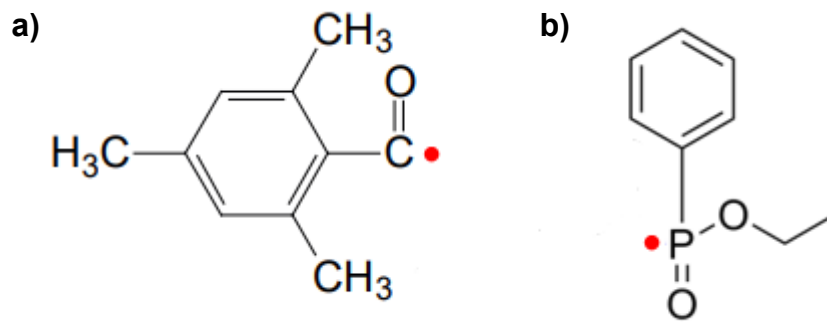


Figura 5: Formação de radicais após a quebra da ligação Carbono-Fósforo.

Após a quebra homolítica da ligação Carbono-Fósforo, os radicais ficam com um elétron desemparelhado: um no átomo de Fósforo, no radical fosfinoil (Fig. 5-b), e outro no átomo de Carbono, no outro radical (Fig. 5-a), podendo dar início à polimerização. O radical fosfinoil é quem vai reagir com as duplas ligações dos monômeros e iniciar o processo de propagação da cadeia polimérica, pois é o radical mais reativo [11].

### 2.3 RODAMINA B

A rodamina B é um corante orgânico pertencente à classe dos xantenos (composto orgânico heterocíclico que possui como estrutura básica um anel central com um átomo de oxigênio e dois anéis aromáticos fundidos a ele), caracterizados por suas excelentes propriedades ópticas. Sua fórmula molecular é  $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$  e sua massa molar é 479,02 g/mol [12]. Devido às suas propriedades, o corante é amplamente utilizado em diversas áreas como biotecnologia, fotônica, ciência dos materiais; em aplicações como coloração de pedras semi-preciosas, fabricação de impressoras a jato e a laser, traçadores para determinação de vazão e outros [12]. A rodamina B é muito utilizada na espectroscopia por conta de seu alto rendimento quântico (entre 69% e 97%) [13] e comprimento de onda de absorção e emissão bem definidos [12,14]. A fórmula estrutural do corante é mostrada na Fig. 7. Algumas informações referentes à rodamina B estão indicadas na Tab. 2.

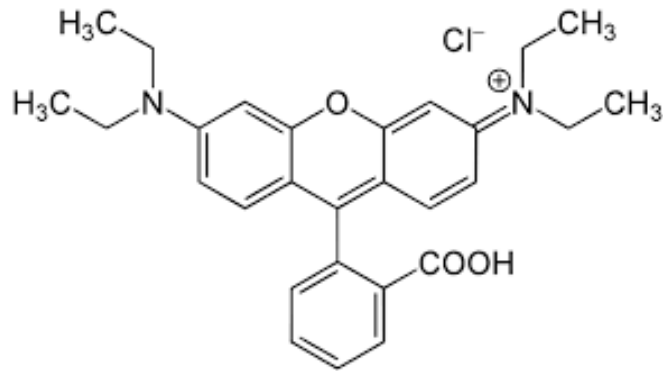


Figura 6: Fórmula estrutural da rodamina B.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas da rodamina B.

<b>Rodamina B</b>	
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl
<b>Densidade</b>	0,79 g/cm <sup>3</sup>
<b>Massa molar</b>	479,02 g/mol
<b>Ponto de fusão</b>	199 – 201 °C
<b>Aspecto</b>	Sólido, pó esverdeado

#### 2.4 FLUORESCEÍNA DISSÓDICA B

A fluoresceína dissódica B (Uranina), ou ainda, dissódico;2-(3-oxido-6-oxoxanten-9-il)benzoato também é um derivado do xanteno, apresentando absorção na faixa visível do espectro eletromagnético e alta emissão na faixa de 520 nm.. Sua fórmula molecular é C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua massa molar é 376,3 g/mol [15]. Ultimamente, esse corante tem sido utilizado devido ao seu alto rendimento quântico (entre 79% e 92%) [16] e à sua alta versatilidade para aplicações em ciência e medicina, como por exemplo: análise de processos biológicos, identificação de lesões na superfície ocular, detecção de vazamento em sistemas hidráulicos e tubulações, sensores e outros [15]. A Fig. 8 ilustra a estrutura molecular do corante. A Tab. 3 apresenta algumas propriedades físico-químicas a respeito do composto.

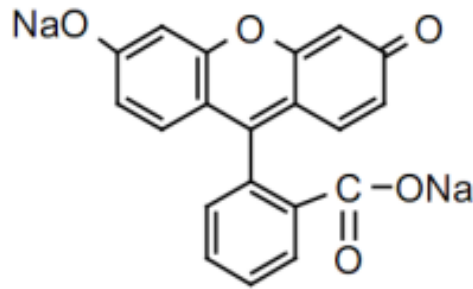


Figura 7: Fórmula estrutural da fluoresceína dissódica B.

Tabela 3: Propriedades físico-químicas da fluoresceína dissódica B.

<b>Fluoresceína Dissódica B</b>	
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>20</sub> H <sub>10</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>Densidade</b>	1,601 g/cm <sup>3</sup>
<b>Massa molar</b>	376,3 g/mol
<b>Ponto de fusão</b>	315 – 395 °C
<b>Aspecto</b>	Sólido, pó vermelho alaranjado

## 2.5 ÁCIDO CÍTRICO

O ácido cítrico, também conhecido como citrato de hidrogênio, ou ainda ácido 2-hidroxiopropano-1,2,3-tricarboxílico, é um ácido orgânico amplamente encontrado na natureza e utilizado em diversas aplicações [17-18]. Sua fórmula molecular é C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> e sua massa molar é 192,124 g/mol [17-18]. Atualmente, a obtenção experimental desse composto ocorre por meio da utilização de fungos e leveduras, em um processo de fermentação. Ele tem sido utilizado para sintetizar materiais fluorescentes e para a obtenção de pontos quânticos de carbono através de processos de tratamento térmico [19]. Geralmente, após ter sido termicamente modificado para a formação dos pontos quânticos de carbono, apresenta emissão fluorescente na região azul do espectro eletromagnético, com pico máximo entre 420 nm e 450 nm. Entretanto, o comprimento de onda de emissão pode variar dependendo das condições específicas do processo de síntese utilizado [17-20]. A fórmula estrutural do composto é apresentada na Fig. 6. Algumas propriedades químicas e físicas referentes ao ácido estão indicadas na Tab. 1.

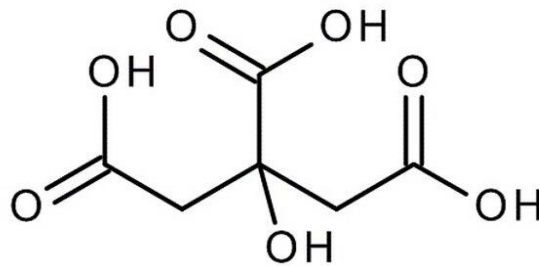


Figura 8: Fórmula estrutural do ácido cítrico.

Tabela 2: Propriedades físico-químicas do ácido cítrico.

<b>Ácido Cítrico</b>	
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
<b>Densidade</b>	1,665 g/cm <sup>3</sup>
<b>Massa molar</b>	192,124 g/mol
<b>Ponto de fusão</b>	153 °C
<b>Aspecto</b>	Sólido cristalino branco ou incolor

## 2.6 DIAGRAMA DE CROMATICIDADE (CIE-XYZ 1931)

A Colorimetria é a ciência que estuda a cor, visando quantificá-la numericamente e investigar como os seres humanos a enxerga. A comissão CIE (Comissão Internacional de Iluminação) desenvolveu, em 1931, um sistema de definição e padronização para descrever a percepção de cores pelo olho humano. O diagrama foi desenvolvido em meio a um processo que se baseou na utilização de experimentos psicofísicos (equiparação cromática), que mediam a resposta do olho humano para diferentes comprimentos de onda [21]. Os experimentos de Wright e Guild [21] consistiam em fazer com que voluntários olhassem para uma determinada cor de teste (monocromática) e tentassem reproduzi-la ajustando a intensidade de três cores primárias (vermelho, verde e azul). Com base nos dados coletados pelos cientistas, a CIE definiu, em 1931, três curvas chamadas de Funções de Correspondência de Cores, que mostram como as cores primárias contribuem para criar qualquer cor visível e, a partir disso, criaram o gráfico bidimensional que representa o sistema de cores CIE 1931 (XYZ) [22]. A Fig. 9 mostra um diagrama de cromaticidade.

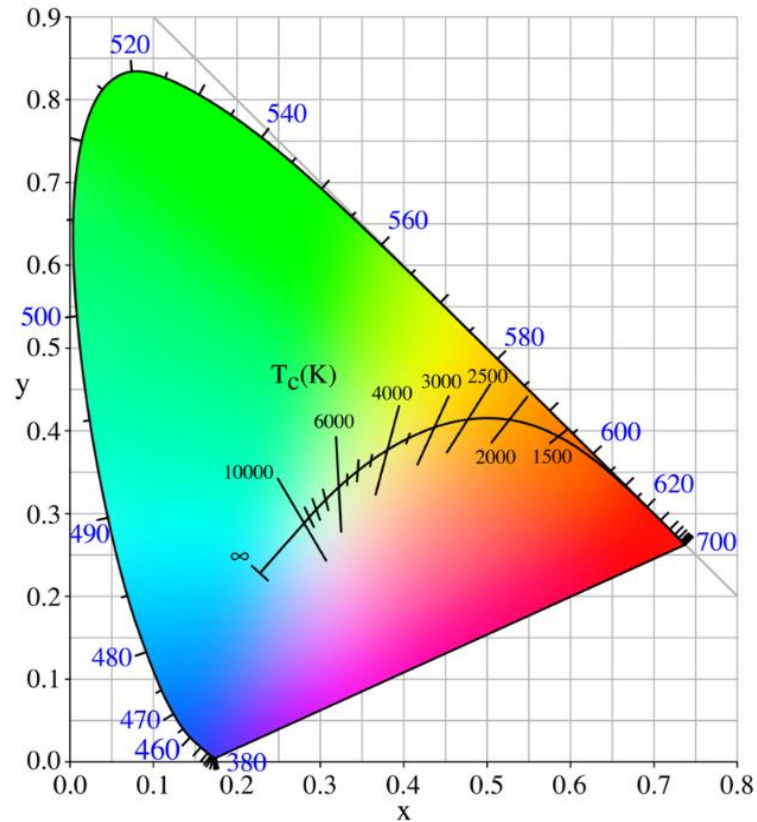


Figura 9: Diagrama de cromaticidade CIE 1931 contendo a curva do corpo negro.

A curva do corpo negro (em destaque na Fig. 9) é uma linha no diagrama que indica como as cores da luz emitida por corpo negro ideal mudam conforme a temperatura vai aumentando. Essa curva é traçada a partir do cálculo das equações da distribuição espectral da radiação do corpo negro para cada valor de temperatura. Com as coordenadas de cromaticidade para uma faixa de temperatura, os pontos são colocados sobre o diagrama e é feita a curva contínua (locus do corpo negro) [21].

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Será descrita, detalhadamente, nesta seção, a metodologia utilizada para a preparação e caracterização das amostras.

#### 3.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

Foi preparada uma solução de rodamina B na concentração de 0,025 mmol/l. Para isso, pesou-se aproximadamente 0,30 g do corante em pó, que posteriormente foi diluído em 250 ml de etanol puro. Depois, foi separado 1 ml dessa solução em um béquer e acrescentado 100 ml de etanol puro, com a ajuda de uma proveta. A fim de

caracterizar a solução, foram coletados os espectros de absorção e de fluorescência da amostra. Para essas análises utilizou-se, respectivamente, um espectrofotômetro de absorção UV/Vis Varian Cary 50 Scan e também um espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse. A Fig. 10 mostra os espectros mencionados da rodamina B.

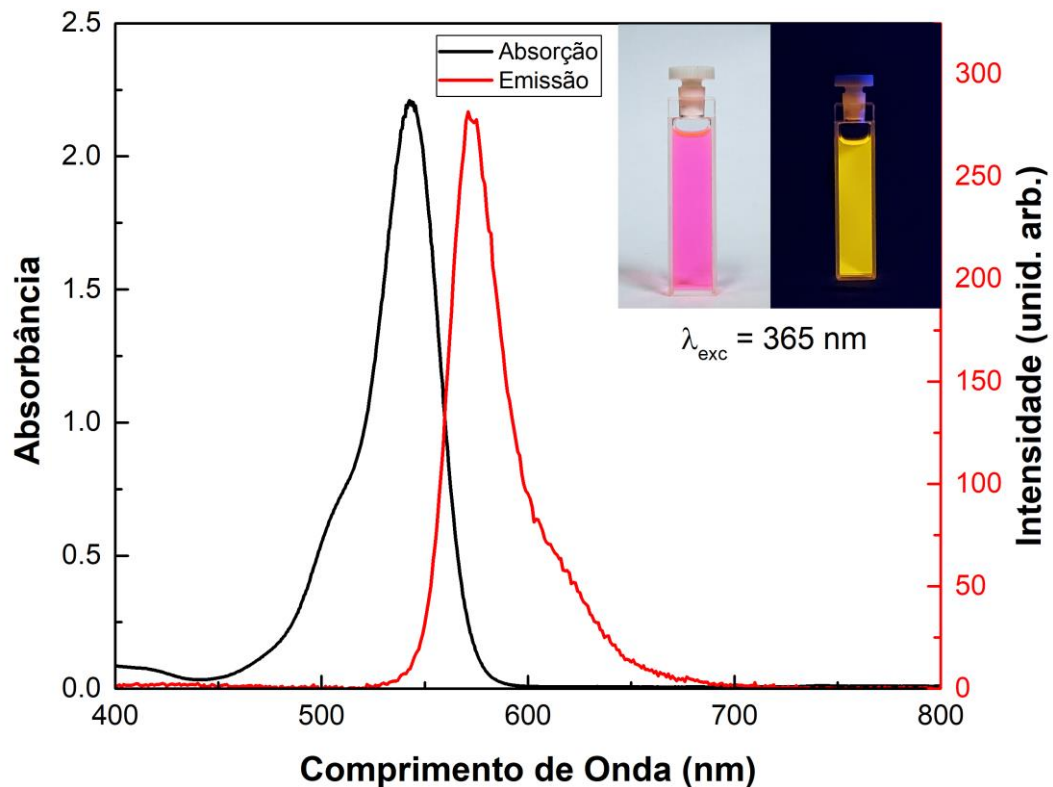


Figura 10: Espectro de absorção (linha preta) e espectro de emissão (linha vermelha) da rodamina B na concentração de 0,025 mmol/l. Amostra sob luz normal comercial à esquerda; sob luz UV (365 nm) à direita.

Uma concentração 100 vezes maior, ou seja, 2,5 mmol/l, foi utilizada para preparar a solução de fluoresceína dissódica B. Pesou-se aproximadamente 0,20 g do corante em pó e diluiu-se em 250 ml de etanol puro. A Fig. 11 apresenta os espectros de absorção e de emissão da fluoresceína dissódica B.

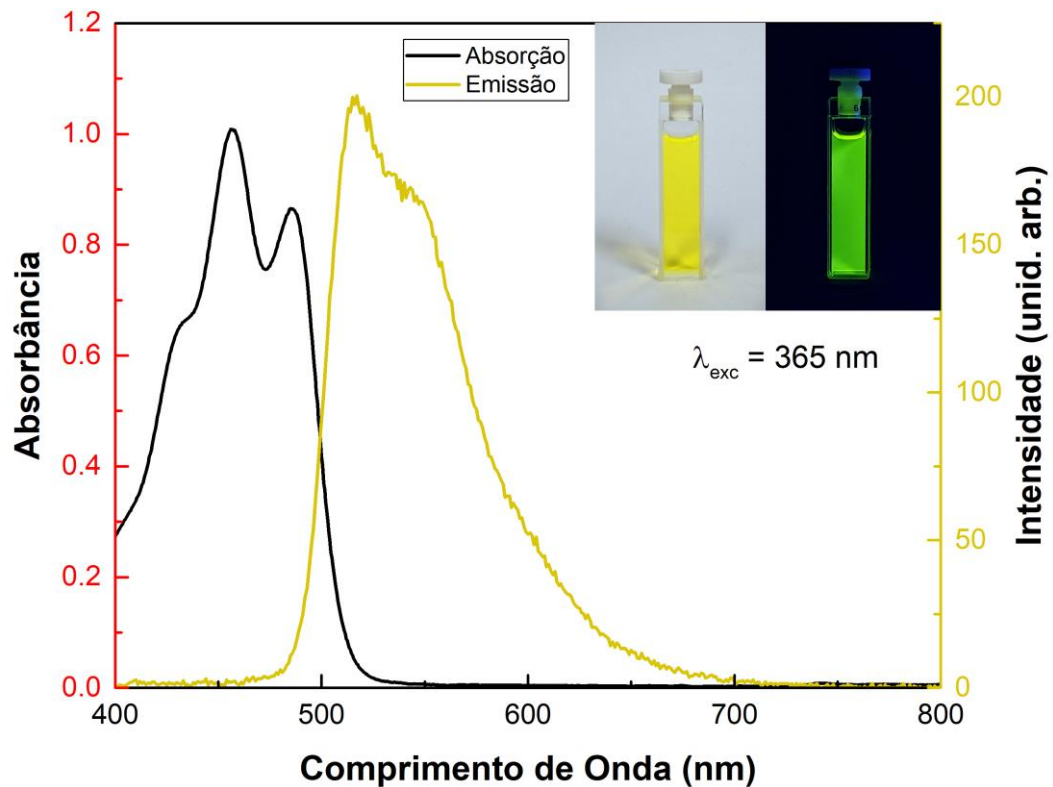


Figura 11: Espectro de absorção (linha preta) e espectro de emissão (linha verde) da fluoresceína dissódica B na concentração de 2,5 mmol/l. Amostra sob luz normal comercial à esquerda; sob luz UV (365 nm) à direita.

O ácido cítrico primeiramente foi termicamente modificado, através de uma preparação no micro-ondas. Somente após a conclusão dessa etapa, preparou-se a solução em etanol. Primeiramente, pesou-se 500 mg do ácido em um béquer, que foi levado ao micro-ondas em meio a um arranjo de placas de alumina (material cerâmico que ajuda a obter um aquecimento mais homogêneo da amostra e resiste a altas temperaturas) e carvão de silício (material que permite um aquecimento rápido e uniforme). O ácido é aquecido durante 3 minutos, a uma temperatura de 200 °C. Após esse tempo, espera-se a temperatura abaixar até 80 °C para abrir o micro-ondas, retirar o béquer e manusear a amostra. Depois, é adicionado 10 ml de etanol com uma micropipeta, para misturar todo o conteúdo do béquer. Vale ressaltar que, ainda são acrescentados 62 ml de etanol, no entanto, a mistura é feita aos poucos para retirar qualquer resquício de ácido que possa ter ficado no béquer. É normal que fique um pouco de corpo de fundo na solução, tendo em vista que nem todas as partículas do soluto ficam completamente dissolvidas no etanol após o tratamento. Por fim, tem-se

uma solução de 500 mg de ácido cítrico em 72 ml de etanol PA, com uma concentração de 6,94 mg/ml. A Fig. 12 mostra os espectros de absorção e de emissão do ácido cítrico.

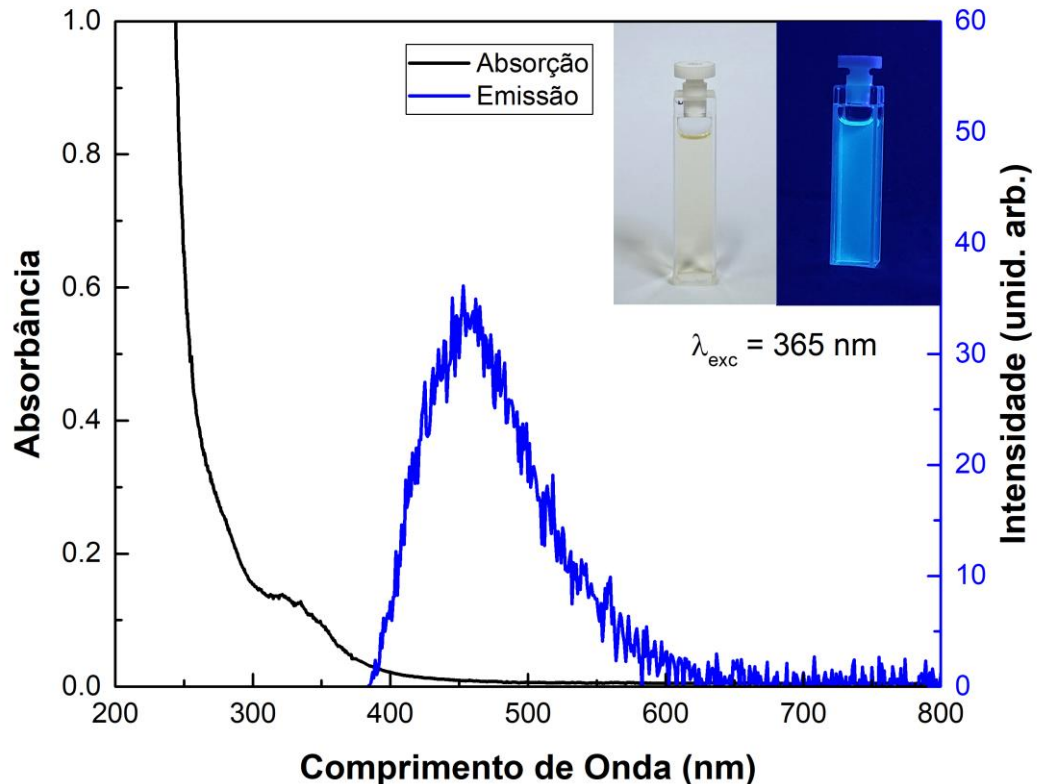


Figura 12: Espectro de absorção (linha preta) e espectro de emissão (linha azul) do ácido cítrico na concentração de 1,98 mg/ml. Amostra sob luz normal comercial à esquerda; sob luz UV (365 nm) à direita.

### 3.2 TESTES PARA EMISSÃO BRANCA

Com o objetivo de obter uma emissão branca a partir dos três compostos orgânicos (ácido cítrico, fluoresceína dissódica B e rodamina B), testes foram feitos variando a concentração do ácido e a quantidade dos corantes, na tentativa de conseguir um espectro largo parecido com a emissão branca de uma lâmpada comercial.

Os testes eram feitos em solução, acrescentando-se aos poucos as dosagens em ml para tentar ajustar a curva de emissão ao espectro que se tinha como objetivo. A proporção e as quantidades de cada composto foram previamente estudadas com base na curva de emissão de uma lâmpada comercial utilizada no próprio laboratório.

As tentativas e ajustes da curva foram feitas medindo-se o espectro de emissão da amostra por meio da espectroscopia de fluorescência, utilizando um espectrofluorímetro, em uma cubeta de quartzo. A solução era ajustada conforme o resultado do espectro de emissão obtido no equipamento, baseando-se no espectro que se tinha como objetivo. Com o auxílio do diagrama de cromaticidade CIE 1931 [4], verificava-se as coordenadas que descreviam a cor, e a partir disso, estudava-se melhor as adições dos corantes e do ácido cítrico para atingir a emissão desejada. Desse modo, ajustou-se as proporções e concentrações finais para que se obtivesse a melhor curva com um espectro de emissão similar ao branco.

Após diversos testes, conseguiu-se o preparo de uma solução que se aproximasse ao espectro de emissão desejado. Do ácido cítrico termicamente modificado (solução em etanol com concentração de 6,94 mg/ml) foi pipetado 2 ml dessa amostra e acrescentado 5 ml de etanol puro em um béquer separado, que ficou com 7 ml de solução. Após agitar levemente a solução contendo 7 ml, foi separado 5 ml em outro recipiente, onde serão acrescentados os outros dois compostos ativos. Por fim, nesse béquer contendo 5 ml de ácido cítrico e etanol puro, foram adicionados os dois corantes na seguinte proporção: 0,25 ml da solução de fluoresceína dissódica B em etanol (com concentração de 2,5 mmol/l) e 1,5 ml da solução de rodamina B em etanol (com concentração de 0,025 mmol/l).

### 3.3 FUNCIONALIZAÇÃO DA RESINA ACRÍLICA

Primeiramente, para preparar a resina polimérica, pesou-se os monômeros triacrilatos (SR499 e SR368). A quantidade de resina a ser feita é de 1 g para a quantidade de solução que será dopada. Para isso, utiliza-se uma proporção de 50% para cada monômero.

Após preparar a solução de dopantes (1,5 ml de rodamina B; 0,25 ml de fluoresceína dissódica B; 5 ml de ácido cítrico), esta foi adicionada a um béquer, que continha 1 g da resina hospedeira. Com os dopantes adicionados na resina, foi necessário colocar o recipiente em um agitador magnético e deixar o conjunto agitando na placa magnética por volta de 25 minutos para misturar a solução de dopantes junto à matriz. Dado esse tempo, a solução é colocada em uma estufa a 50 °C por 24 horas. Esse processo de repouso da amostra visa a evaporação total do solvente utilizado (etanol PA), para que, ao final do processo, haja apenas a resina e os compostos funcionalizantes. Após o tempo necessário para a evaporação do

solvente, retira-se a solução da estufa para acrescentar o fotoiniciador (Lucirin TPO-L).

A quantidade de fotoiniciador a ser colocada corresponde a 3% em peso da massa de resina, de tal modo que o 1 g da base acrílica corresponde a 97% da amostra final. Seguindo essa lógica, soube-se a massa necessária de fotoiniciador a ser acrescentada na matriz (aproximadamente 31 mg). Depois, com uma pipeta Pasteur, o Lucirin TPO-L foi adicionado ao béquer que continha a resina com os corantes e o ácido, com a ajuda de uma balança de precisão. A mistura novamente ficou no agitador magnético por volta de 30 minutos, com o intuito de homogeneizar o fotoiniciador na matriz polimérica.

De maneira análoga, preparou-se resinas funcionalizadas com cada composto individualmente, na intenção de realizar estudos comparativos, como será discutido na Seção 4.

### 3.4 FOTOPOLIMERIZAÇÃO DE ESTRUTURAS MACROSCÓPICAS

Finalizado o preparo de todas as resinas misturadas com o fotoiniciador, iniciou-se a confecção de discos funcionalizados com cada dopante individualmente e também com a solução que obtivemos a emissão branca mais conveniente para esse estudo. O processo de confecção das estruturas macroscópicas foi feito a partir de um molde de silicone. O molde é feito com uma tira de silicone de 5 cm com 4 furos de aproximadamente 6 mm de diâmetro, espaçados igualmente entre si. O procedimento consistiu em colocar o molde sobre uma lâmina de microscopia óptica para depositar a resina sobre os furos, a fim de moldá-la na forma de discos e realizar as medidas necessárias no espectrofotômetro, além de realizar outras análises de interesse.

Para isso, aqueceu-se uma placa metálica entre 30 °C e 40 °C para evitar a formação de bolhas na hora de gotejar a resina sobre a lâmina. Com a lâmina em cima da placa, a resina foi colocada cuidadosamente sobre os furos (com o auxílio de uma pipeta Pasteur) fazendo com que a gota preenchesse todo o espaço. Após repetir o procedimento para os outros furos, 2 lamínulas de 24 mm x 24 mm foram colocadas sobre a lâmina e a resina, de modo que cada uma delas cobrissem dois furos de uma só vez, tendo em vista que isso era possível devido ao espaçamento entre eles.

O próximo passo se resumiu em levar a amostra para o processo de fotopolimerização. O material ficou exposto a uma lâmpada UV (365 nm) de 40 W por

30 minutos de cada lado. Vale ressaltar que a lâmpada foi colocada sobre uma bancada, e através de um suporte, foi possível deixá-la horizontalmente à amostra, a uma altura de aproximadamente 10 cm. Esse posicionamento tinha como objetivo irradiar de maneira equivalente todos os discos confeccionados. Dado o tempo necessário, os discos são retirados do molde da lâmina e guardados para a realização de análises. Dessas estruturas macroscópicas, foram coletados os espectros de absorção e emissão, além de imagens de microscopia óptica.

Além das estruturas polimerizadas por meio da lâmpada UV (365 nm), foi utilizada uma técnica de polimerização via laser para a confecção de estruturas com resolução micrométrica. Para o processo de microfabricação, utilizamos um laser contínuo CW ( $\lambda=405$  nm, energia máxima de  $\sim 500$  mW), empregando apenas 0,1 % de sua potência máxima, ou seja, 0,5 mW, com velocidade de varredura do feixe em torno de 5 mm/s. O sistema foi focalizado através de uma lente objetiva, com um aumento de 60x e abertura numérica de 0,85. Após o término do processo, a lâmina é lavada levemente com etanol P.A, e a resina que não foi polimerizada (onde o feixe do laser não interagiu) é removida, restando somente a parte polimerizada, ou seja, a estrutura de interesse.

#### **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Com o intuito de associar a emissão de cada uma das soluções anteriormente descritas na Seção 3 às coordenadas de cromaticidade do diagrama CIE, foram coletados seus espectros de emissão por meio do espectrofluorímetro anteriormente mencionado. No entanto, antes de iniciarmos essas análises, vamos discutir sobre o espectro de emissão da luz branca, a qual nos baseamos para obter a solução composta mais apropriada para nossos estudos.

A Fig. 13 apresenta o espectro de emissão de uma lâmpada comercial (do próprio laboratório), que foi utilizado como referência durante a metodologia do trabalho.

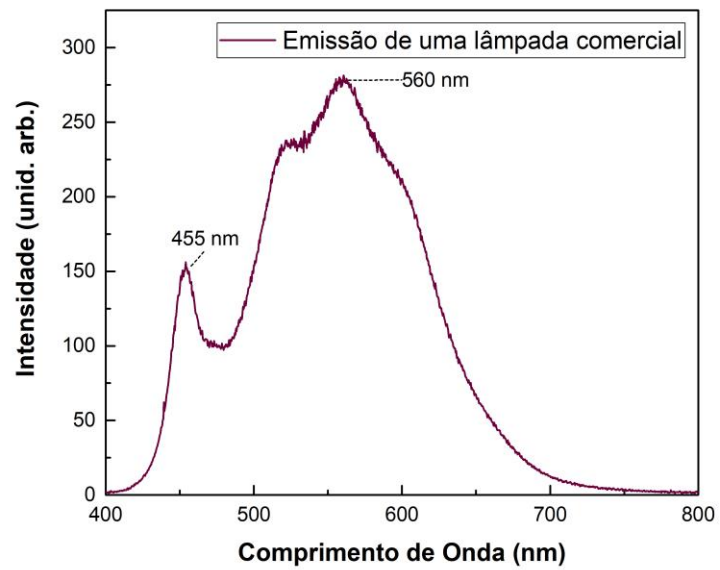


Figura 13: Espectro de emissão de uma lâmpada comercial do próprio laboratório.

A Fig. 14 mostra o diagrama de cromaticidade CIE associado à emissão da lâmpada apresentada na Fig. 13.

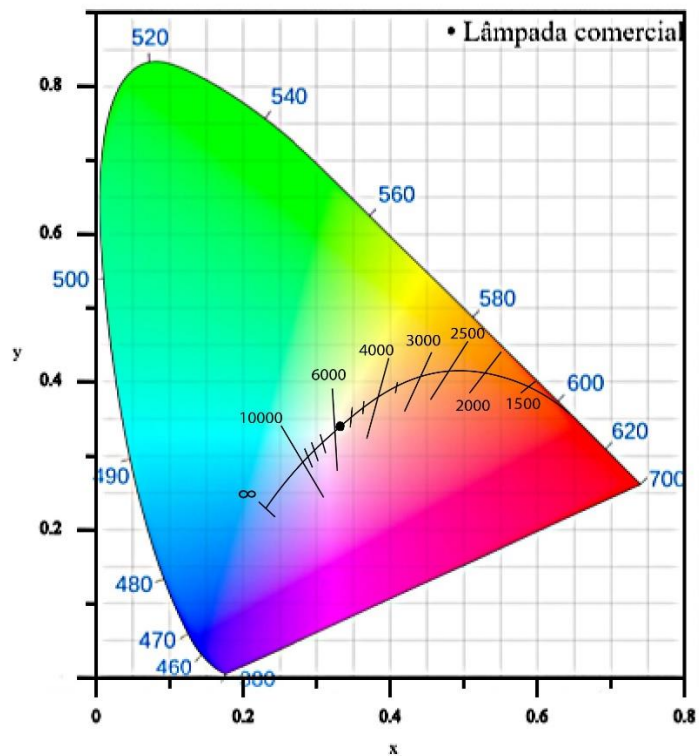


Figura 14: Diagrama de cromaticidade CIE contendo a curva do corpo negro, associado à emissão de uma lâmpada comercial.

A temperatura de cor correlata (TCC) se refere à tonalidade percebida da luz, ou seja, é a “aparência da cor” [3]. Ao associar uma temperatura de cor à emissão da lâmpada comercial, por meio da própria plataforma onde se obteve o diagrama de cromaticidade CIE (*SciApps*), tem-se um valor de aproximadamente 5330 K, que, por ser maior que 5300 K é considerada uma “fonte de luz” fria [3]. Cabe ressaltar, ainda, que, temperaturas de cor de até 5300 K estão associadas a uma fonte intermediária ou neutra, tendo em vista que a TCC associada à emissão da amostra não foi muito superior ao valor de 5300 K, que caracteriza uma fonte neutra.

Primeiramente, foram confeccionadas estruturas macroscópicas fotopolimerizadas com lâmpada UV (365 nm), as quais eram dopadas com cada composto opticamente ativo separadamente. Também foi confeccionada uma estrutura macroscópica funcionalizada com os três compostos ativos juntos, seguindo a proporção ideal que foi estabelecida após os testes visando a obtenção da emissão branca (5 ml de ácido cítrico (AC); 0,25 ml de fluoresceína dissódica B (FdB) e 1,5 ml de rodamina B (RdB) em suas devidas concentrações). A Fig. 15 mostra as quatro estruturas fotopolimerizadas, sendo três delas com os compostos separados (rodamina B, fluoresceína dissódica B, ácido cítrico) e a outra que contém a proporção dos três dopantes.

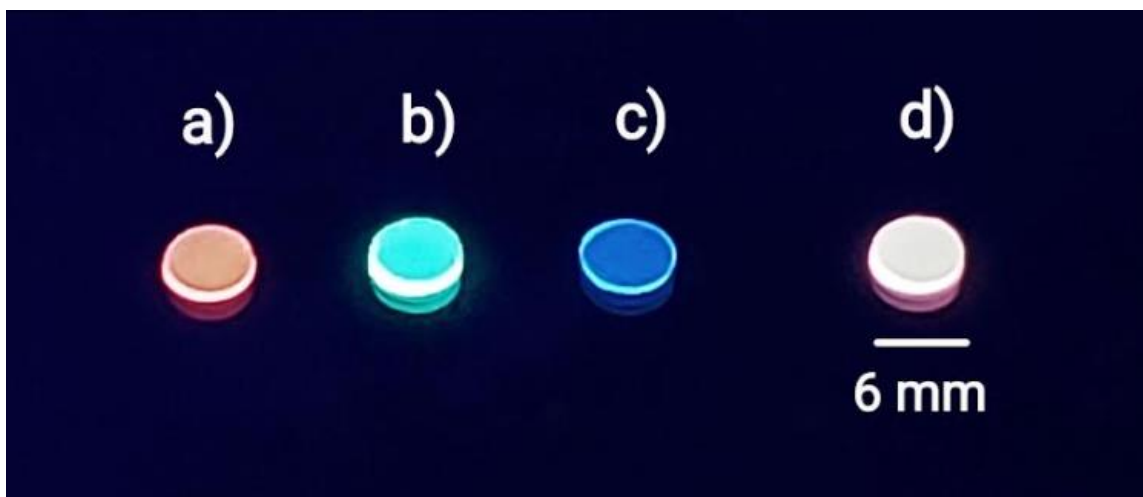


Figura 15: a) Estrutura fotopolimerizada funcionalizada com rodamina B; b) estrutura fotopolimerizada funcionalizada com fluoresceína dissódica B; c) estrutura fotopolimerizada funcionalizada com ácido cítrico; d) estrutura fotopolimerizada funcionalizada com os três compostos opticamente ativos. Sob luz UV (365 nm).

Excitando as amostras com uma lâmpada UV, pôde-se notar a emissão característica de cada composto, os quais mantiveram suas propriedades ópticas mesmo quando incorporados à matriz polimérica. Já o último disco (Fig. 15-d), notou-se uma intensa emissão similar ao branco frio de uma lâmpada comercial, cujo diagrama de cromaticidade CIE será apresentado posteriormente.

A Fig. 16 apresenta o espectro de absorção e de emissão da estrutura fotopolimerizada com os três compostos funcionalizantes incorporados simultaneamente junto à resina.

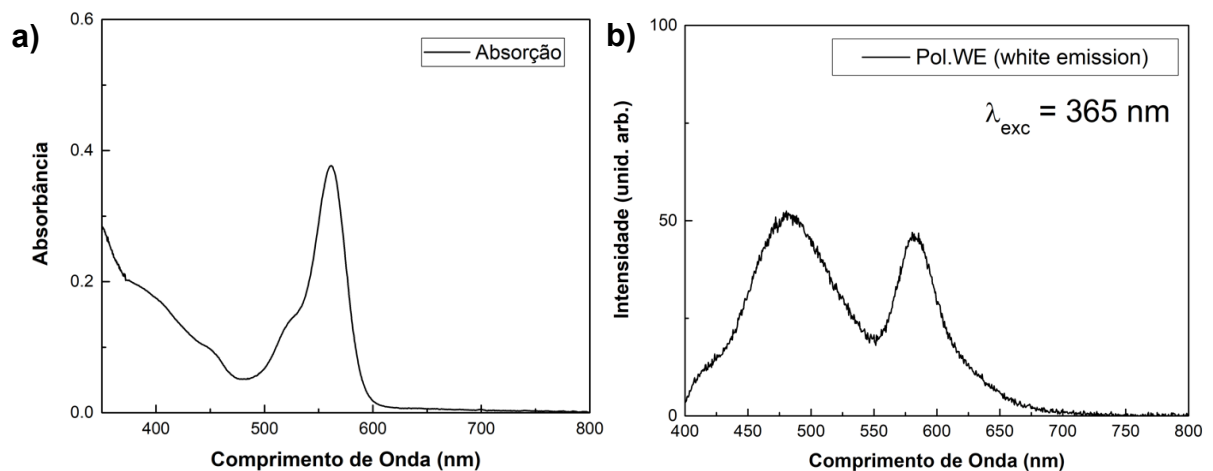


Figura 16: Espectro de absorção (a) e espectro de emissão (b) da estrutura fotopolimerizada funcionalizada com os três compostos ativos.

Como observado na Fig. 16 (b), o espectro de emissão da estrutura mostra a contribuição de cada composto para gerar uma emissão ampla e combinada. O primeiro pico, variando entre 450-550 nm está associado à emissão do ácido cítrico e da fluoresceína; enquanto o outro, em torno de 580-650 nm está relacionado à emissão da rodamina B. A emissão proveniente da fluoresceína fica inserida ao longo do espectro resultante. A interação entre esses compostos opticamente ativos, juntamente com a matriz polimérica, resulta em uma banda larga com características similares de uma emissão branca.

A Fig. 17 apresenta o diagrama CIE com a curva do corpo negro para a estrutura macroscópica fotopolimerizada funcionalizada com os três compostos (Fig. 15-d), cujo espectro de absorção e emissão foi apresentado na Fig. 16.

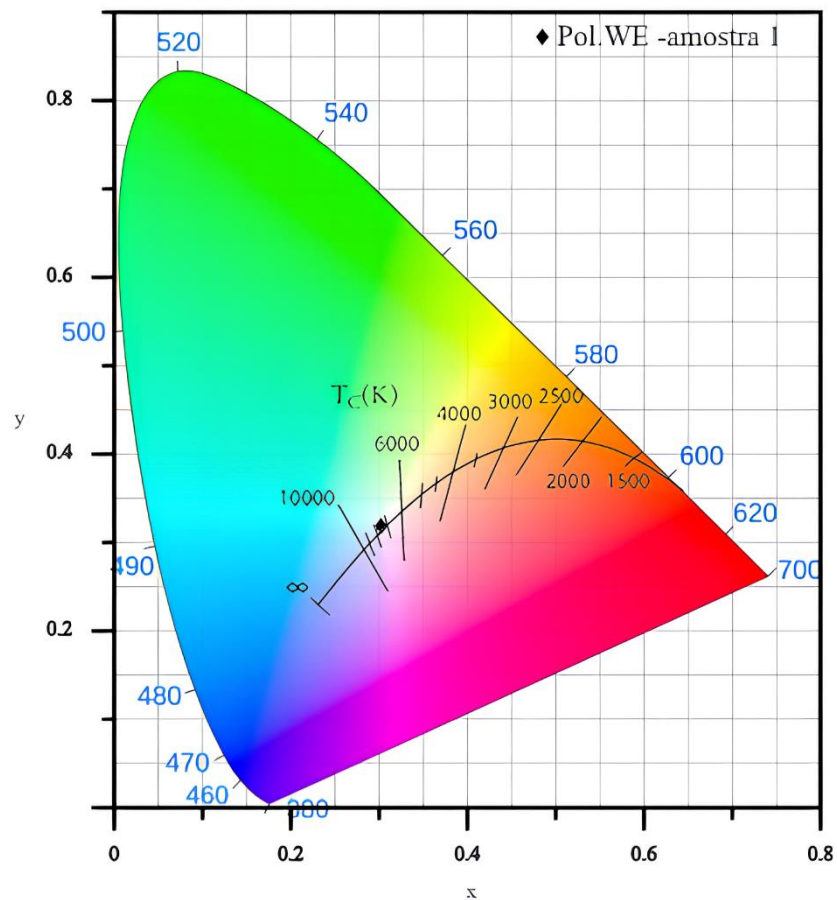


Figura 17: Diagrama CIE com a curva do corpo negro para a estrutura fotopolimerizada com os três compostos.

Para a amostra analisada, foi associada, através do *SciApps*, uma temperatura de 7218 K, que, por ser maior que 5000 K, é considerada uma luz fria e possui tom levemente azulado.

A temperatura de cor correlata à amostra em questão (Pol.WE) permite uma comparação em relação TCC apresentada pela lâmpada comercial do laboratório, cujo diagrama de cromaticidade já foi apresentado (Fig. 14). Apesar da diferença de temperatura de cor, ambas são classificadas como fontes frias, por terem uma TCC maior que 5000 K. No entanto, como a temperatura de cor associada à lâmpada é menor, a tonalidade de branco entre elas se diferencia, de modo que a amostra feita a partir dos compostos ativos (que apresenta temperatura de cor de 7218 K) possua um tom mais azulado. Analisando agora os espectros de emissão (da lâmpada, apresentada na Fig. 13 e da estrutura fotopolimerizada com os compostos ativos (Pol.WE), apresentada na Fig. 16-b), pode-se ver os dois picos de emissão característicos em ambas situações: o primeiro, em torno de 450 nm e o segundo, na

faixa de 560-580 nm. Ambos possuem um espectro largo com picos em faixas de comprimento de onda semelhantes (que diferem apenas em intensidades), que determina uma emissão próxima ao branco.

A Fig. 18 relaciona a emissão dos compostos ativos em solução com a emissão da estrutura final, ou seja, apresenta os espectros de emissão das soluções de cada um dos compostos utilizados (ácido cítrico, fluoresceína dissódica B e rodamina B) e o espectro de emissão da estrutura fotopolimerizada com a proporção característica que obteve a emissão mais conveniente (próxima ao branco).

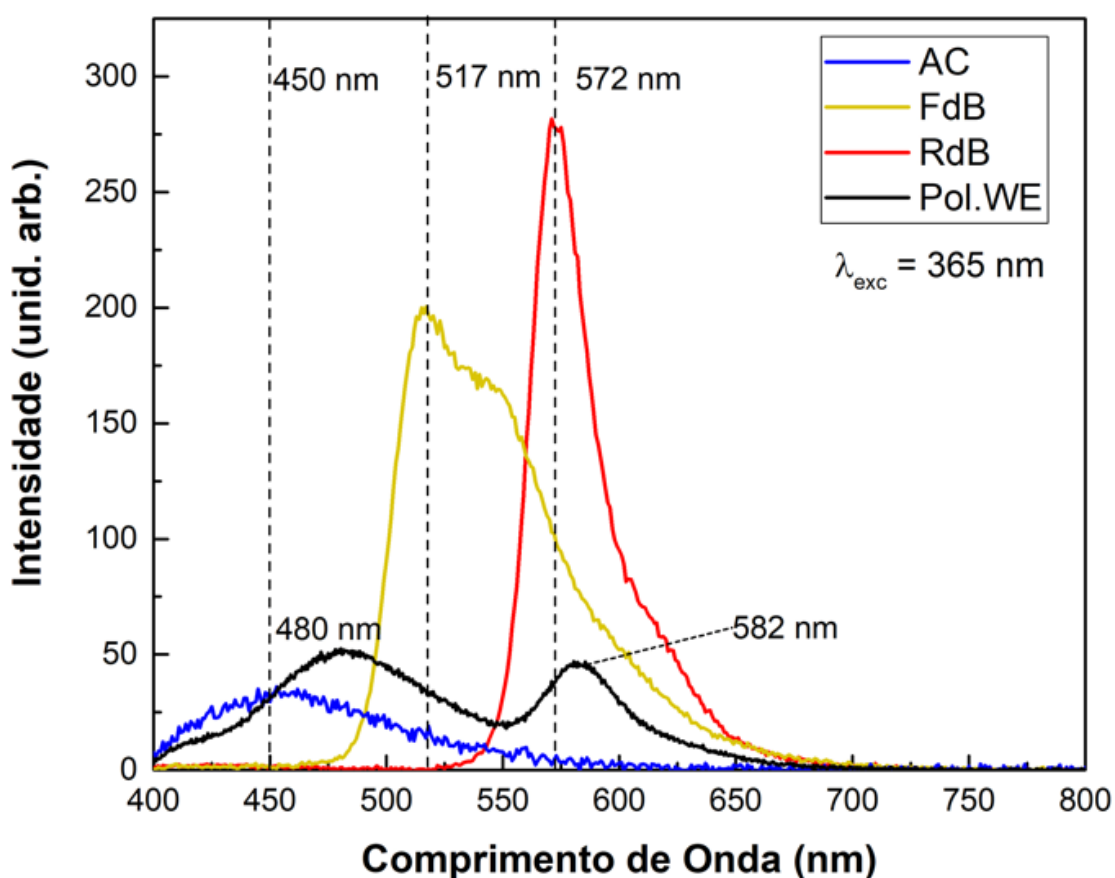


Figura 18: Espectros de emissão dos compostos ativos em solução e da estrutura final fotopolimerizada funcionalizada com o ácido cítrico (AC), fluoresceína dissódica B (FdB) e rodamina B (RdB).

As linhas pontilhadas na Fig. 18 indicam os valores de comprimento de onda associados às intensidades máximas em cada um dos compostos ativos em solução de etanol. Dessa forma, a linha de 450 nm está relacionada com a emissão do ácido cítrico; a de 517 nm com a emissão da fluoresceína dissódica B, e a de 572 nm com a emissão da rodamina B. Já para o espectro da estrutura fotopolimerizada com os

três compostos ativos (Pol.WE), os valores de 480 nm e 582 nm estão associados, respectivamente, aos dois picos principais de emissão.

A Fig. 19 apresenta o diagrama de cromaticidade CIE para cada um dos compostos opticamente ativos em solução, associando uma cor à sua emissão característica.

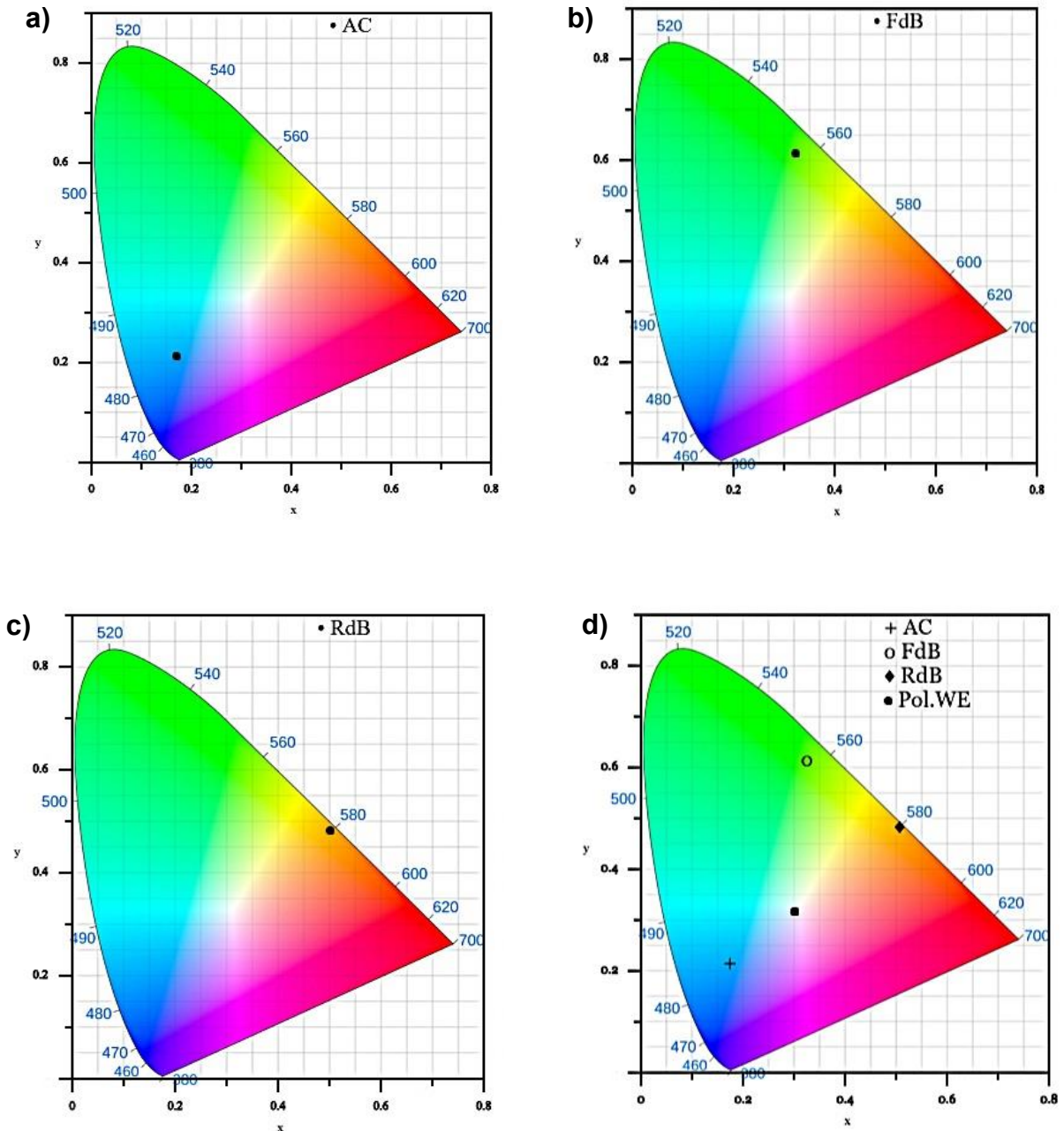


Figura 19: Diagrama CIE para uma: a) solução de ácido cítrico (AC) na concentração de 1,98 mg/ml; b) solução de fluoresceína dissódica B (FdB) na concentração de 2,5 mmol/l; c) solução de rodamina B (RdB) na concentração de 0,025 mmol/l. d) Diagrama CIE contendo as três soluções (AC, FdB e RdB) e a estrutura fotopolimerizada (Pol.WE) com a mistura dos três compostos ativos.

Além das estruturas macroscópicas fotopolimerizadas utilizando a lâmpada UV (apresentadas na Fig. 15), as resinas dopadas individualmente e com os três compostos simultaneamente, estruturas miniaturizadas foram fotopolimerizadas utilizando um laser CW (contínuo). Com a resina líquida sobre a lâmina, o processo de polimerização é iniciado a partir da irradiação da amostra pelo laser.

As imagens a seguir (Fig. 20 a Fig. 22) mostram diferentes estruturas que foram fotopolimerizadas utilizando o laser (405 nm). A Fig. 20 mostra quatro imagens de fluorescência de estruturas fotopolimerizadas via laser. As estruturas confeccionadas são uma adaptação do logotipo da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp). A Fig. 20 (a) mostra uma estrutura funcionalizada com ácido cítrico; a Fig. 20 (b) mostra uma estrutura funcionalizada com fluoresceína dissódica B, enquanto a Fig. 20 (c) mostra uma estrutura funcionalizada com rodamina B. A Fig. 20 (d), mostra uma imagem de fluorescência de uma estrutura funcionalizada com a mistura de todos os compostos anteriormente citados.

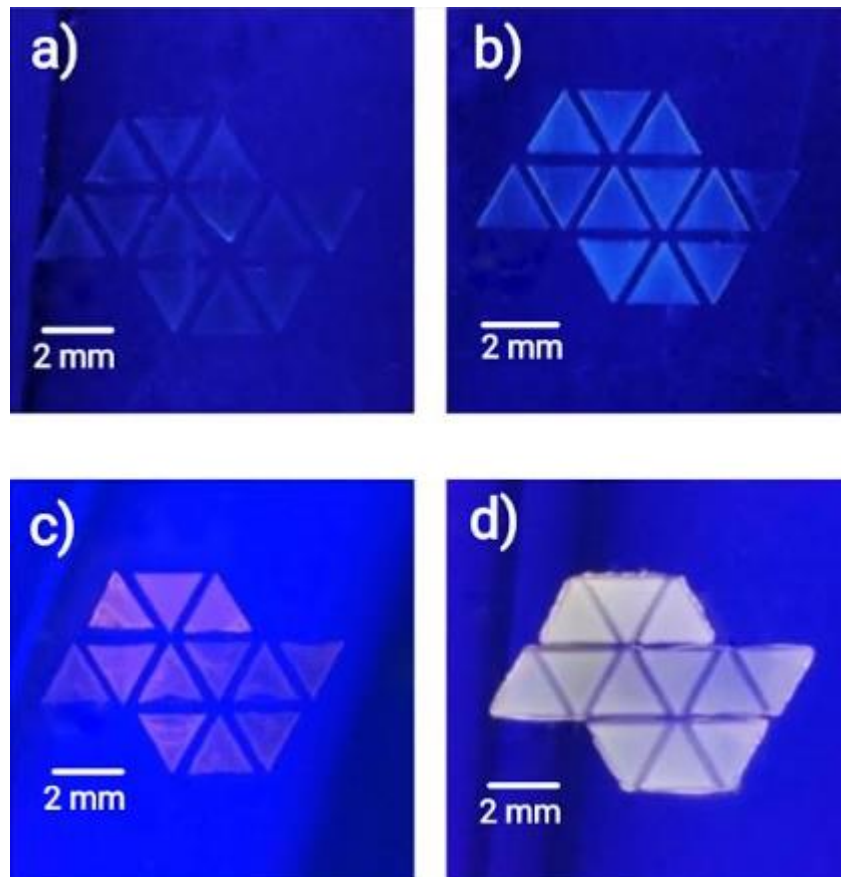


Figura 20: Imagens de fluorescência das estruturas fotopolimerizadas (logotipo da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp) adaptado). a) Estrutura funcionalizada com ácido cítrico; b) estrutura funcionalizada com fluoresceína dissódica B; c) estrutura funcionalizada com rodamina B; d) estrutura funcionalizada com uma mistura dos três compostos opticamente ativos.

É possível observar que cada estrutura está visualmente emitindo uma fluorescência semelhante às características ópticas das macroestruturas. Esse resultado é importante pois evidencia que não há degradação dos compostos funcionalizantes após a irradiação via laser da resina preparada. Pode-se notar (Fig. 20 a) que a emissão da estrutura funcionalizada com ácido cítrico é bem menos intensa, fato que corrobora com o espectro de emissão da solução, quando comparada com a emissão dos corantes xantenos individuais. Já no caso da última amostra (Fig. 20 d), que envolve a mistura dos três compostos opticamente ativos, nota-se uma intensa emissão da amostra, devido à combinação de todas as emissões individuais, resultando em uma fluorescência da amostra similar ao de um branco “frio” de lâmpadas comerciais.

A Fig. 21 mostra a confecção de estruturas polimerizadas via laser, simulando um display de números com resolução micrométrica. As estruturas foram preparadas em um mesmo substrato a partir das três resinas funcionalizadas individualmente com cada composto (os números 1,2,3 estão funcionalizados com rodamina B; 4,5,6 funcionalizados com fluoresceína dissódica B; 7,8,9 funcionalizados com ácido cítrico). O atrativo desse resultado se dá pelo fato de que as amostras resistem aos procedimentos de lavagem e possuem boa adesão ao substrato, mantendo-se integras após repetidos procedimentos de fotopolimerização.



Figura 21: Resina polimerizada via laser em lâmina. Representação de um display de números.

Por fim, a Fig. 22 mostra a confecção de estruturas com resolução micrométrica polimerizadas via laser, preparadas a partir da resina funcionalizada simultaneamente com os três compostos opticamente ativos. É possível notar que visualmente a emissão da estrutura micrométrica é similar a emissão do disco macroscópico,

indicando uma preservação das propriedades ópticas dos três compostos mesmo após a irradiação a laser da resina.



Figura 22: Resina polimerizada via laser em lâmina. Sequência de zeros simulando a representação de um display de calculadora.

Cabe dizer que todas as amostras mantiveram suas fluorescências equivalentes mesmo após repetitivos processos de excitação com lâmpada UV (20 ciclos com exposição aproximada por 3 min.), indicando uma potencial conservação dos funcionalizantes quando incorporados na matriz polimérica.

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O estudo mostrou que foi possível obter um material com emissão similar de uma lâmpada branca comercial, partindo de compostos orgânicos de fácil acesso. A confecção de uma amostra com um espectro de emissão largo permitiu associar uma temperatura de cor correlata (TCC) à emissão da estrutura (7218 K) e assim, identificar qual tipo de branco se aproximava (branco frio com tom levemente azulado). Os testes realizados para conseguir uma emissão branca, partindo da mistura dos compostos, mostrou que é possível adequar o espectro de emissão com a curva de emissão de, por exemplo, uma lâmpada comercial, já que as concentrações e quantidades utilizadas ajustam as intensidades e os picos da curva, podendo originar diferentes intensidades de branco, dependendo da proporção final entre os compostos opticamente ativos. Também notamos que existe uma significativa influência da matriz polimérica na emissão final das estruturas.

Com o processamento a laser, foi possível produzir estruturas com resolução micrométrica. Pôde-se, portanto, comparar a emissão de estruturas polimerizadas por lâmpada UV e também fotopolimerizadas via laser, obtendo resultados similares. Tais resultados são importantes pois mostram que a incidência do laser na resina funcionalizada não degrada os compostos opticamente ativos.

Os resultados experimentais reforçam a relevância e o potencial desses materiais poliméricos para as inúmeras tecnologias, pois oferecem uma combinação de propriedades únicas, o que possibilita sua adaptação para uma ampla gama de aplicações em dispositivos.

Como perspectiva, pretende-se aumentar a resolução das estruturas confeccionadas e produzir formas tridimensionais. Além disso, é de interesse avaliar a emissão das amostras em função de longos períodos de exposição a luz UV, visando obter informações sobre sua eficiência e durabilidade como futuro dispositivo.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MARTINS, R. de A.; SILVA, C. C. As pesquisas de Newton sobre a luz: Uma visão histórica. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 37, n. 4, p. 4202–1–4202–32, 2015.
- [2] NARDELLI, A.; DEUSCHLE, E.; AZEVEDO, L. D.; PESSOA, J. L. N.; GHISI, E. Assessment of Light Emitting Diodes technology for general lighting: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 75, p. 368–379, 2017.
- [3] BIGONI, Silvia. Luminárias LED e sua relação com a temperatura ambiente e umidade relativa do ar. *Arte 21*, v. 20, p. 44–62, 2024.
- [4] MENDONÇA, Cleber; ALMEIDA, Gustavo; CARVALHO DOS SANTOS, Sabrina; TASSO DE PAULA, Kelly; TOMAZIO, Nathália; OTUKA, Adriano; BONI, Leonardo. *Processamento de Materiais Poliméricos com Laser de Pulsos Ultracurtos*.
- [5] OTUKA, A. J. G.; TRIBUZI, V.; CORRÊA, D. S.; MENDONÇA, C. R. Emission features of microstructures fabricated by two-photon polymerization containing three organic dyes. *Opt. Mater. Express*, v. 2, p. 1803–1808, 2012.
- [6] BALDACCHINI, T.; LaFRATTA, C. N.; FARRER, R. A.; TEICH, M. C.; SALEH, B. E. A.; NAUGHTON, M. J.; FOURKAS, J. T. Acrylic-based resin with favorable properties for three-dimensional two-photon polymerization. *Journal of Applied Physics*, v. 95, n. 11, p. 6072–6076, 2004.

- [7] MENDONCA, C. R.; CORREA, D. S.; BALDACCHINI, T.; TAYALIA, P.; MAZUR, E. Two-photon absorption spectrum of the photoinitiator Lucirin TPO-L. *Applied Physics A*, v. 90, n. 4, p. 633–636, 2007.
- [8] FLORENZANO, F. H. Perspectivas atuais para a obtenção controlada de polímeros e sua caracterização. *Polímeros*, v. 18, n. 2, p. 100–105, 2008.
- [9] HONG, C.-Y.; YOU, Y.-Z.; BAI, R.-K.; PAN, C.-Y.; BORJIHAN, G. Controlled polymerization of acrylic acid under  $^{60}\text{Co}$  irradiation in the presence of dibenzyl trithiocarbonate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 39, n. 22, p. 3934–3939, 2001.
- [10] RODRIGUES, M. R.; NEUMANN, M. G. Fotopolimerização: princípios e métodos. *Polímeros*, v. 13, n. 4, p. 276–286, 2003.
- [11] FERREIRA, Giovana Chimello. Fotopolimerização iniciada por tioxantona e outros indicadores - Estudos fundamentais e aplicações. 2006. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- [12] PASSOS, Willian. Desenvolvimento de metodologia analítica para a quantificação de água em etanol: utilização da Rodamina B como sensor óptico. 2021. 145 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2021.
- [13] JASCO. Quantum yield of Rhodamine B. *JASCO Applications*. Disponível em: <https://jascoinc.com/applications/quantum-yield-of-rhodamineb/>. (Acesso em NOV/2024).
- [14] FERREIRA, C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. The application of photoelectrocatalysis in the degradation of rhodamine B in aqueous solutions: a review. *RSC Advances*, v. 12, n. 40, p. 24663–24680, 2022.
- [15] KHADEM SADIGH, Mahsa. Environment Polarity Effects on Spectral Properties and Dipole Moments of Fluorescein Disodium. *International Journal of Optics and Photonics*, v. 17, p. 11–20, 2023.
- [16] PhotochemCAD. Fluorescein. Optical Molecular Spectra Database. Disponível em: <https://omlc.org/spectra/PhotochemCAD/html/010.html>. (Acesso em NOV/2024).

- [17] FANG, Q.; DONG, Y.; CHEN, Y.; LU, C.-H.; CHI, Y.; YANG, H.-H.; YU, T. Luminescence origin of carbon based dots obtained from citric acid and amino group-containing molecules. *Carbon*, v. 118, p. 319–326, 2017.
- [18] KHAN, S.; JAIN, S.; NANDI, C. K. Towards Understanding Citric Acid Derived High Quantum Yield Molecular Fluorophores: From Carbon Dots to Spherical Organic Nanocrystals. *Journal of Material Science & Engineering*, v. 7, n. 5, 2018.
- [19] KUMAR, Pawan; DUA, Shweta; KAUR, Ravinder; KUMAR, Mahesh; BHATT, Geeta. A review on advancements in carbon quantum dots and their application in photovoltaics. *RSC Advances*, v. 11, n. 35, p. 21356–21365, 2021
- [20] AMATO, Alessia; BECCI, Alessandro; BEOLCHINI, Francesca. Citric acid bioproduction: the technological innovation change. *Critical Reviews in Biotechnology*, v. 40, p. 1–14, 2020.
- [21] YAMAHATA, Christophe. Human vision and the CIE chromaticity diagram. 2024.
- [22] SANTOS, L. F.; PEREIRA, C. J. Composição de cores através da calibração radiométrica e fotométrica de LEDs: teoria e experimento. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 35, n. 2, 2013.