

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ÁREA DE FÍSICA APLICADA

**FILMES POLIMÉRICOS DE ÁCIDO CÍTRICO E ETILENOGLICOL : SÍNTESE
E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA.**

NELSON MOREIRA DE ANDRADE JUNIOR

**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
RIO CLARO
2025**

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

NELSON MOREIRA DE ANDRADE JUNIOR

**FILMES POLIMÉRICOS DE ÁCIDO CÍTRICO E ETILENOGLICOL: SÍNTESE E
CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA.**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, campus Rio Claro, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutorado em Física.

Orientador: Alexandre Mesquita.

Coorientador: Adriano José Galvani
Otuka

Rio Claro-SP

2025

A553f

Andrade Junior, Nelson Moreira de

Filmes poliméricos de ácido cítrico e etilenoglicol: : Síntese e caracterização estrutural e óptica. / Nelson Moreira de Andrade Junior. -- Rio Claro, 2025

143 p. : il., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientadora: Alexandre Mesquita

Coorientadora: Adriano José Galvani Otuka

1. Filmes luminescentes. 2. Óxido de grafeno. 3. Escrita a laser. 4. Microfabricação. 5. Caracterização estrutural e óptica. I. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

NELSON MOREIRA DE ANDRADE JUNIOR

**FILMES POLIMÉRICOS DE ÁCIDO CÍTRICO E ETILENOGLICOL: SÍNTESE E
CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA.**

Tese de Doutorado 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 Doutor em
Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. ALEXANDRE MESQUITA (DF- UNESP- Rio Claro)

Prof. Dr. FABIO SIMÕES DE VICENTE (DF- UNESP- Rio Claro)

Prof. Dr. ANTONIO CARLOS ROVEDA JUNIOR (IQSC-USP -São Carlos)

Prof. Dr. VALMOR ROBERTO MASTELARO (IFSC-USP - São Carlos)

Prof. Dr. CAIO BRUNO WETTERICH (IFSP- Barretos)

Conceito: Aprovado

Rio Claro, SP 13 de outubro de 2025.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, gostaria de expressar minha profunda gratidão a todos que tornaram possível a realização deste projeto de vida, cuja caminhada foi desafiadora, sendo cada apoio recebido fundamental. Agradeço, primeiramente, ao meu orientador, Prof. Dr. Alexandre Mesquita, por sua inestimável dedicação, apoio e paciência ao longo dos anos de graduação e mestrado. Estendo meus agradecimentos aos professores do Departamento de Física pelas valiosas disciplinas ministradas, em especial ao Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente.

Sou grato às pessoas que colaboraram diretamente nas análises e na preparação das amostras, a saber: o aluno de doutorado Paulo Colli, do Grupo de Materiais Multifuncionais e Aplicações; o Prof. Dr. Adriano José Galvani Otuka, também do Grupo de Materiais Multifuncionais e Aplicações; o Prof. Dr. Antônio Carlos Roveda Junior; o Prof. Dr. Ulisses Ferreira Kaneko; e a aluna Larissa Moreira.

Meu sincero agradecimento também é direcionado à minha família, que sempre me apoiou em todas as decisões, muitas vezes por meio de simples, mas significativos, gestos de carinho. Obrigado, pai (Nelson Andrade), mãe (Maria Eloiza), e minhas irmãs Patrícia e Bruna, por todo o suporte incondicional. Gostaria de fazer um agradecimento especial ao Hospital Regional de Piracicaba, que me salvou durante a pandemia da COVID-19, permitindo que eu pudesse continuar lutando pelos meus objetivos.

Além disso, expresso minha profunda gratidão a uma pessoa que esteve ao meu lado em toda essa jornada, estudando comigo, realizando inúmeras análises no laboratório e sempre me apoiando: minha amiga, parceira e esposa, Luma. Obrigado por estar comigo em cada passo desse caminho e por me proporcionar o maior amor do mundo (nossa filha Bia). O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

RESUMO

Os materiais luminescentes à base de carbono têm recebido crescente atenção nas últimas décadas devido à sua combinação singular de baixo custo, estabilidade química, abundância de matéria-prima e versatilidade de propriedades ópticas. Entre as rotas de síntese promissoras, destacam-se os processos que utilizam precursores orgânicos simples, como o ácido cítrico e o etilenoglicol, capazes de originar polímeros de natureza poliéster que, quando submetidos a tratamento térmico controlado, dão origem a estruturas carbonosas contendo domínios sp^2 e centros de emissão associados a estados de superfície. Tais materiais representam uma alternativa sustentável aos compostos metálicos convencionais empregados em dispositivos optoeletrônicos e emissores de luz branca.

Neste trabalho, investigou-se a formação e a modificação estrutural de filmes híbridos de carbono produzidos pela reação entre ácido cítrico e etilenoglicol, seguida de tratamento térmico a 230°C por 30 minutos, com taxa de aquecimento de 1°C/min. Os filmes foram obtidos pelo método de *dip-coating*, variando-se a velocidade de deposição entre 1,02 cm/min, 15,88 cm/min e 31,75 cm/min, a fim de avaliar os efeitos da espessura e da homogeneidade na resposta óptica e estrutural. Posteriormente, as amostras foram submetidas à escrita a laser utilizando fontes de 532 nm e 405 nm em diferentes potências, com o objetivo de induzir transformações locais, promover a redução do óxido de grafeno e modular a formação de domínios grafíticos.

As análises espectroscópicas Raman permitiram identificar as bandas D ($\sim 1325\text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) e 2D ($\sim 2650\text{--}2670\text{ cm}^{-1}$), características de materiais carbonosos. A evolução das razões $I(D)/I(G)$, $I(D')/I(G)$ e $I(D'')/I(G)$ possibilitou correlacionar o grau de desordem e a hibridização do carbono com a potência de escrita e a velocidade de deposição. Em potências mais elevadas, observou-se predominância da banda G, indicando maior organização e presença de domínios sp^2 , compatível com a formação de óxido de grafeno parcialmente reduzido (rGO), conforme descrito por López-Díaz et al.¹. Em potências intermediárias, a intensificação da banda D e o desaparecimento parcial da 2D indicaram aumento da desordem e da oxigenação, resultando em estruturas do tipo GO, de acordo com Sadezky et al.² e Wu et al.³. Já em potências mais baixas, o reaparecimento discreto da banda 2D e a redução de $I(D)/I(G)$ sugeriram a reorganização de regiões sp^2 , indicando o início de processos de reestruturação e redução parcial.

A escrita com o laser de 532 nm favoreceu a reorganização das redes de carbono e a diminuição dos grupos oxigenados, formando regiões grafíticas mais ordenadas. As amostras

irradiadas com esse comprimento de onda apresentaram menores valores de $I(D'')/I(G)$ e $I(D^*)/I(G)$, além de bandas G mais estreitas, evidenciando maior proporção de carbono sp^2 e caráter de rGO. Por outro lado, o laser de 405 nm produziu efeitos mais oxidantes e desordenados, resultando em maiores razões $I(D)/I(G)$ e presença significativa das bandas D'' e D^* , associadas a grupos C–O, C=O e C–OH, o que indica formação de GO funcionalizado com alta densidade de defeitos. Essa diferença de comportamento foi atribuída à maior energia dos fótons de 405 nm, capazes de romper ligações C–C e C–O e promover reações de oxidação local.

As análises de fotoluminescência complementaram os resultados Raman, evidenciando emissões intensas no intervalo de 420–600 nm, relacionadas à recombinação radiativa em centros de emissão de natureza carbonílica e em nanodomínios semelhantes a pontos quânticos de carbono (CQDs). Os filmes tratados em torno de 240°C e escritos com potências intermediárias exibiram emissão branca sob excitação UV-vis, resultado da superposição de múltiplos centros emissivos e da combinação balanceada entre regiões sp^2 emissoras e grupos oxigenados. Esse comportamento demonstra o papel crucial da energia de escrita na modulação dos estados eletrônicos e na engenharia de emissões contínuas no espectro visível.

A variação da velocidade de deposição também mostrou impacto significativo: filmes obtidos a 1,02 cm/min apresentaram maior uniformidade e resposta espectral mais intensa, enquanto velocidades mais altas (15,88 cm/min e 31,75 cm/min) resultaram em filmes com heterogeneidade estrutural mais acentuada, refletindo em maior dispersão dos valores de $I(D)/I(G)$ e menor intensidade de emissão.

Em conjunto, os resultados confirmam que a combinação entre o tratamento térmico e a escrita a laser constitui uma rota eficaz e controlável para ajustar o grau de oxidação, o ordenamento estrutural e as propriedades ópticas dos filmes à base de carbono. O entendimento detalhado dos processos de redução, oxidação e reorganização induzidos pelo laser permite direcionar a síntese de materiais luminescentes com características ajustáveis, explorando diferentes regimes de energia e morfologia.

Os filmes obtidos apresentam potencial para aplicações em dispositivos optoeletrônicos e fotônicos, como LEDs brancos, sensores e revestimentos emissores sustentáveis, destacando-se pelo baixo custo e caráter ambientalmente amigável do método.

PALAVRAS-CHAVE: Filmes luminescentes; óxido de grafeno, escrita a laser.

ABSTRACT

Carbon-based luminescent materials have gained increasing attention over the past decades due to their unique combination of low cost, chemical stability, abundance of raw materials, and versatile optical properties. Among the promising synthesis routes, those employing simple organic precursors such as citric acid and ethylene glycol stand out, as they can form polyester-type polymers that, when subjected to controlled thermal treatment, give rise to carbonaceous structures containing sp^2 domains and emissive centers associated with surface states. These materials represent a sustainable alternative to conventional metal-based phosphors used in optoelectronic and white-light-emitting devices.

In this work, the formation and structural modification of hybrid carbon films produced by the reaction between citric acid and ethylene glycol were investigated. The films were obtained through controlled thermal treatment at 230°C for 30 minutes, with a heating rate of 1°C/min. Deposition was performed by the *dip-coating* method at three different speeds 1.02 cm/min, 15.88 cm/min, and 31.75 cm/min, in order to assess the effects of film thickness and homogeneity on the optical and structural response. Subsequently, the samples were subjected to laser writing using 532 nm and 405 nm excitation sources at varying power levels to induce local transformations, promote partial reduction of graphene oxide (GO), and modulate the formation of graphitic domains.

Raman spectroscopy revealed the characteristic D ($\sim 1325\text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$), and 2D ($\sim 2650\text{--}2670\text{ cm}^{-1}$) bands of carbon-based materials. The evolution of the $I(D)/I(G)$, $I(D')/I(G)$, and $I(D'')/I(G)$ ratios allowed the correlation between the degree of structural disorder and carbon hybridization as a function of the writing power and deposition speed. At higher laser powers, the predominance of the G band indicated greater order and the presence of sp^2 domains, consistent with the formation of partially reduced graphene oxide (rGO), as described by López-Díaz et al ¹. At intermediate powers, the enhancement of the D band and the partial disappearance of the 2D band suggested increased disorder and oxidation, leading to structures consistent with GO, in agreement with Sadezky et al ² and Wu et al ³. At lower powers, the reappearance of a weak 2D band and the decrease of $I(D)/I(G)$ indicated partial reorganization of sp^2 regions, suggesting the onset of structural reduction and rearrangement.

The laser writing process using the 532 nm source promoted greater carbon network reorganization and partial removal of oxygen-containing groups, leading to more ordered graphitic regions. Samples irradiated with this wavelength exhibited narrower G bands and lower $I(D'')/I(G)$ and $I(D^*)/I(G)$ ratios, confirming a higher proportion of sp^2 carbon and the

formation of rGO-like regions. Conversely, the 405 nm laser produced more oxidized and disordered structures, characterized by higher I(D)/I(G) ratios and stronger D'' and D* contributions, associated with C–O, C=O, and C–OH groups evidence of functionalized GO formation with a high density of structural defects. This behavior was attributed to the higher photon energy at 405 nm, capable of breaking C–C and C–O bonds and promoting local oxidation reactions.

Photoluminescence analyses complemented the Raman results, revealing intense emissions in the 420–600 nm range, attributed to radiative recombination in carbonyl-related surface states and nanodomains resembling carbon quantum dots (CQDs). Films treated near 240°C and written at intermediate power levels exhibited white-light emission under UV-vis excitation, resulting from the superposition of multiple emissive centers and the balanced coexistence of emissive sp^2 domains and oxygenated groups. This behavior highlights the crucial role of laser energy in modulating electronic states and enabling tunable broadband visible emission.

Deposition speed also influenced the resulting structure and emission. Films prepared at 1.02 cm/min were more uniform and exhibited stronger spectral responses, while those produced at higher speeds (15.88 and 31.75 cm/min) displayed increased structural heterogeneity, reflected in broader I(D)/I(G) dispersion and reduced photoluminescence intensity.

Overall, the combined use of thermal treatment and laser writing proved to be an effective and controllable route for tuning the oxidation degree, structural order, and optical properties of carbon-based films. Understanding the interplay between laser-induced reduction, oxidation, and carbon reorganization enables the rational design of luminescent carbon materials with tailored emission properties and structural configurations.

The obtained films show potential for applications in optoelectronic and photonic devices, such as white LEDs, sensors, and sustainable emissive coatings, standing out for the low cost and environmentally friendly nature of the synthesis method.

KEYWORDS: Luminescent films; graphene oxide; laser writing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Processo de polimerização do poliéster de ácido cítrico (AC) e etilenoglicol (EG): ocorre por condensação entre grupos carboxila do AC e hidroxila do EG, formando ligações éster e liberando água como subproduto.	22
Figura 2- Diagrama de Jablonski esquematizado: Quando uma molécula é excitada, ela pode alcançar os níveis vibracionais S1 e S2. Durante os relaxamentos vibracionais, parte da energia é dissipada, fazendo com que a molécula se estabilize no primeiro estado vibração.....	25
Figura 3-Diagrama de Níveis de Energia HOMO e LUMO em Pontos Quânticos de Grafeno, Mostrando Excitação Eletrônica e Estados de Superfície	26
Figura 4- Estruturas obtidas a partir do grafeno: (a) Fulereno: moléculas esféricas formadas por átomos de carbono. (b) Nanotubo: cilindros ocos de átomos de carbono com propriedades únicas. (c) Grafite: empilhamento de camadas de grafeno mantidas por forças fracas intermoleculares (Van der Waal) entre as camadas.	28
Figura 5- Principais métodos usados em LEDs emissores de luz branca: À esquerda, LEDs emissores de luz ultravioleta (UV) são combinados com fósforos que emitem luz RGB. À direita, LEDs emissores de luz azul irradiam um fósforo amarelo, resultando em luz branca.	30
Figura 6- Esquema ilustrativo da configuração de um laser de diodo CW. Nesse arranjo, os diodos laser atuam como fonte de bombeamento elétrico, injetando corrente no meio ativo (Laser Host). O feixe gerado pode passar por um cristal não linear (NLO Crystal), responsável pela conversão ou ajuste do comprimento de onda, além de componentes ópticos e revestimentos que controlam e estabilizam o feixe. Por fim, a janela de saída (Window) permite a emissão controlada do feixe laser, que apresenta alta direcionalidade e intensidade ⁷⁵	32
Figura 7-Técnica de dip-coating: Método de deposição de filmes finos, onde o substrato é imerso e retirado de uma solução viscosa, permitindo o controle preciso da espessura do filme.	35
Figura 8- Representação esquemática dos defeitos típicos em filmes dip-coating, incluindo deposição uniforme, listras, bandas, falhas de cobertura e escorrimento.....	36
Figura 9- Espectro das funções de correspondências de cores CIE XYZ para um campo de 2	37
Figura 10- Diagrama de cromaticidade, mostrando cores para todas as combinações de coordenadas de cromaticidade (x,y) na medida em que pertencem às cores perceptíveis, com a curva referente a radiação de corpo negro ⁸³	39

Figura 11- Processos de formação do poliéster: (A) Diluição de ácido cítrico em etilenoglicol. (B) Mistura de etilenoglicol a ácido cítrico diluído. (C) Evaporação do solvente a 80°C. (D) Formação do poliéster de ácido cítrico e etilenoglicol.	40
Figura 12- Representação esquemática do processo de obtenção de filmes utilizando o Dip Coater Construmaq.	41
Figura 13- Aparato experimental para o processo de escrita a laser.	44
Figura 14- Representação esquemática do espectrofotômetro de emissão UV/Vis Varian Cary Eclipse: Ilustra o caminho óptico da luz emitida pela lâmpada de xenônio, passando pelos componentes ópticos, até alcançar a amostra para análise.	47
Figura 15- Diagrama esquemático mostrando o feixe de luz incidente e o feixe transmitido por uma amostra, onde I_0 representa a intensidade da luz incidente, I é a intensidade da luz transmitida, b é o caminho óptico e c é a concentração.	48
Figura 16- Diagrama esquemático do espectrofotômetro de absorção UV/Vis Varian Cary 50 Scan, mostrando o caminho óptico da luz desde a lâmpada de xenônio até a amostra. Adaptada	48
Figura 17- Diagrama ilustrando os níveis de energia associados aos processos de dispersão de Rayleigh e Raman, destacando as diferenças entre os estados energéticos iniciais e finais envolvidos em cada tipo de dispersão.	49
Figura 18- Diagrama de um equipamento de análise termogravimétrica (TGA), destacando os componentes principais utilizados na medição da perda de massa de um material em função da temperatura.	50
Figura 19- Diagrama de um equipamento de análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), mostrando os componentes principais utilizados para medir a diferença de fluxo de calor entre uma amostra e uma referência em função da temperatura	50
Figura 20- Análise de termogravimétrica do ácido cítrico em atmosfera de N ₂ a uma taxa de aquecimento 10°C/min e análise termogravimétrica derivada do ácido cítrico.	53
Figura 21- Calorimetria diferencial exploratória do ácido cítrico em atmosfera de N ₂ com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.	54
Figura 22- Análise de termogravimétrica do etilenoglicol em atmosfera de N ₂ a uma taxa de aquecimento 10°C/min e análise termogravimétrica derivada do etilenoglicol.	55
Figura 23- Calorimetria diferencial exploratória do etilenoglicol em atmosfera de N ₂ com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.	56

Figura 24- Análise de termogravimétrica e análise termogravimétrica derivada do ácido cítrico misturado com etilenoglicol em atmosfera de N ₂ com uma taxa de aquecimento de 10°C/min	57
Figura 25- Calorimetria diferencial exploratória da mistura ácido cítrico e etilenoglicol em atmosfera de N ₂ com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.	58
Figura 26- Análise de termogravimétrica e análise termogravimétrica derivada do poliéster de ácido cítrico com etilenoglicol na proporção 60/40 após tratamento térmico.....	59
Figura 27- Calorimetria diferencial exploratória do poliéster de ácido cítrico e etilenoglicol na proporção 60/40 em atmosfera de N ₂ com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.	60
Figura 28- Espectro de emissão com $\lambda_{Exc} = 380\text{ nm}$ com fendas 2,5/2,5, para temperaturas de 210°C, 220°C, 230°C, 240°C e 250°C com tempo de queima de 15 minutos.	61
Figura 29- Espectro de emissão com varredura do comprimento de onda de excitação, para as temperaturas de (A) 210°C, (B) 220°C, (C) 230°C, (D) 240°C, (E) 250°C, para o tempo de 15 minutos com fendas 2,5/2,5.....	64
Figura 30- Amostras para o tempo de 15 minutos, (A) amostras sendo excitadas por uma lâmpada ultravioleta $\lambda \sim 370\text{ nm}$, (B) amostras em luz ambiente.	65
Figura 31- Espectro de emissão e excitação com fendas 2,5/5, para temperatura de 220°C com tempo de queima de 15 minutos	65
Figura 32- Espectro de emissão com $\lambda_{Exc} = 380\text{ nm}$, para as temperaturas de 210°C, 220°C, 230°C, 240°C e 250°C com tempo de queima de 30 minutos, com fendas 2,5/5.	66
Figura 33- Amostras para o tempo de 30 minutos, (A) amostras sendo excitadas por uma lâmpada ultravioleta, (B) amostras em luz ambiente.	69
Figura 34- Espectro de emissão com varredura do comprimento de onda de excitação, para as temperaturas de (A) 210°C, (B) 220°C, (C) 230°C, (D) 240°C (E) 250°C para o tempo de 30 minutos com fendas 2,5/2,5.....	70
Figura 35- Espectro de emissão e excitação com fendas 2,5/2,5, para temperatura de 220°C com tempo de queima de 30 minutos.....	71
Figura 36- Espectro de emissão com $\lambda_{Exc} = 380\text{ nm}$, para as temperaturas de 210°C, 220°C, 230°C, 240°C e 250°C com tempo de queima de 45 minutos, fendas 2,5/2,5.....	72
Figura 37- Amostras para o tempo de 45 minutos, (A) amostras sendo excitadas por uma lâmpada ultravioleta, (B) amostras em luz ambiente.	74
Figura 38- Espectro de emissão com varredura do comprimento de onda de excitação, para as temperaturas de (A) 210°C, (B) 220°C, (C) 230°C, (D) 240°C e (E) 250°C, para o tempo de 45 minutos com fendas 2,5/2,5.....	75

Figura 39- Espectro de emissão e excitação com fendas 2,5/5, para temperatura de 220°C com tempo de queima de 45 minutos.	76
Figura 40- Espectro de emissão e excitação com fendas 2,5/2,5, para temperatura de 220°C variando o tempo de queima.....	77
Figura 41-Comparação entre as intensidades máximas de emissão em função do comprimento de onda de excitação.....	78
Figura 42- Espectro de absorção óptica das amostras nas temperaturas de 210°C, 220°C, 230°C, 240°C e 250°C, com tempos de (A) 15 minutos, (B) 30 minutos e (C) 45 minutos.	80
Figura 43- Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para o tempo de 15 minutos com excitação de 380 nm.	81
Figura 44-Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para o tempo de 30 minutos com excitação de 380 nm.	82
Figura 45- Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para o tempo de 45 minutos com excitação de 350 nm.	83
Figura 46- (A) Comparação dos espectros de emissão obtidos sob excitação por laser de 455 nm e por lâmpada de LED branca convencional. (B) Espectro de emissão de uma lâmpada de LED branca convencional.	84
Figura 47- Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para os espectros da Figura 46, com as amostras excitadas a um comprimento de onda de 455 nm.	85
Figura 48- Espectros Raman para a amostra AM7_220°C_30m, com os comprimentos de onda $\lambda = 473$ nm, $\lambda = 633$ nm e $\lambda = 785$ nm.	86
Figura 49- Espectros Raman para a amostra AM7_220°C_30m, AM8_230°C_30m, AM13_230°C_45m e AM14_240°C_45m, com o comprimento de onda $\lambda = 785$ nm.....	87
Figura 50- Espectros Raman com laser 785 nm para a amostra AM7_220°C_30m_PÓ.....	88
Figura 51- Espectro de emissão com $\lambda_{Exc} = 380$ nm, para as velocidade de 31,75 cm/min a 0,51 cm/ min com temperatura de 230°C com tempo de queima de 30 minutos, com fendas 2,5/5.....	92
Figura 52- Amostras para as velocidade de 31.75 cm/min a 0,51 cm/min, (A) amostras sendo excitadas por uma lâmpada ultravioleta, (B) amostras em luz ambiente.	93
Figura 53- Correlação linear entre a espessura dos filmes e a velocidade de retirada na deposição por dip-coating.....	94
Figura 54- A imagem acima mostra o processo de escrita a laser com laser de 532 nm, variando a potência de 150 a 80 mW.....	95

Figura 55- Espectro Raman normalizados obtidos para diferentes potências do laser 532 nm em filmes preparados pelo método dip-coating a uma velocidade de 1,02 cm/min, destacando as bandas D, G e 2D.....	95
Figura 56- Variação das razões de intensidade Raman $I_{(D)}/I_{(G)}$, $I_{(D')}/I_{(G)}$, $I_{(D'')}/I_{(G)}$, $I_{(D^*)}/I_{(G)}$ em função da potência do laser 532 nm para filmes preparados a 1,02 cm/min.	97
Figura 57- Deconvolução dos picos D e G para as amostras com velocidade 1,02 cm/min com escrita a laser 532 nm. (A) 150 mW, (B) 145 mW, (C) 140 mW, (D) 130 mW, (E) 120 mW e (F) 105 mW.....	98
Figura 58- Espectros Raman normalizados obtidos para diferentes potências do laser de 532 nm em lâmina preparada pelo método dip-coating a 15,88 cm/min, destacando as bandas D, G e 2D.	99
Figura 59- Variação das razões de intensidade Raman $I_{(D)}/I_{(G)}$, $I_{(D')}/I_{(G)}$, $I_{(D'')}/I_{(G)}$, $I_{(D^*)}/I_{(G)}$ em função da potência do laser 532 nm para filmes preparados a 15,88 cm/min.	101
Figura 60- Deconvolução dos picos D e G para as amostras com velocidade 15,88 cm/min com escrita a laser de 532 nm. (A) 150 mW, (B) 145 mW, (C) 140 mW, (D) 130 mW, (E) 120 mW e (F) 105 mW.....	102
Figura 61- Espectros Raman normalizados obtidos para diferentes níveis de potência do laser de 532 nm utilizando a lâmina preparada pelo método dip-coating a uma velocidade de 31,75 cm/min, destacando as bandas características D, G e 2D.....	103
Figura 62- Variação das razões de intensidade Raman $I_{(D)}/I_{(G)}$, $I_{(D')}/I_{(G)}$, $I_{(D'')}/I_{(G)}$ e $I_{(D^*)}/I_{(G)}$ em função da potência do laser de 532 nm para filmes preparados a 31,75 cm/min.	105
Figura 63-Deconvolução dos picos D e G para as amostras com velocidade 31,75 cm/min com escrita a laser 532 nm. (A) 150 mW, (B) 145 mW, (C) 140 mW, (D) 130 mW, (E) 120 mW e (F) 105 mW.....	106
Figura 64- Espectros Raman normalizados obtidos para diferentes níveis de potência do laser de 405 nm na lâmina preparada por dip-coating a 1,02 cm/min, destacando as bandas características do óxido de grafeno.	107
Figura 65- Variação das razões de intensidade Raman $I_{(D)}/I_{(G)}$, $I_{(D')}/I_{(G)}$, $I_{(D'')}/I_{(G)}$ e $I_{(D^*)}/I_{(G)}$ em função da potência do laser de 405 nm para filmes preparados a 1,02 cm/min.	109
Figura 66- Variação das áreas relativas das bandas D e G em função da potência do laser de 405 nm para a lâmina preparada a 1,02 cm/min.....	110
Figura 67- Espectros Raman normalizados obtidos para diferentes potências do laser de 405 nm utilizando a lâmina preparada pelo método dip-coating a uma velocidade de 15,88 cm/min, destacando as bandas características do óxido de grafeno.	112

Figura 68-Variação das razões de intensidade Raman $I_{(D)}/I_{(G)}$, $I_{(D')}/I_{(G)}$, $I_{(D'')}/I_{(G)}$, $I_{(D^*)}/I_{(G)}$ em função da potência do laser 405 nm para filmes preparados a 15,88 cm/min.	114
Figura 69-Deconvolução dos picos D e G para as amostras com velocidade 1,02 cm/min. (A) 210 mW, (B) 180 mW, (C) 150 mW, (D) 130 mW, (E) 110 mW e (F) 90 mW.	115
Figura 70-Espectro Raman normalizados obtidos para diferentes níveis de potência do laser de 405 nm utilizando a lâmina preparada pelo método dip-coating a uma velocidade de 31,75 cm/min, destacando as bandas características do óxido de grafeno.	116
Figura 71- Variação das razões de intensidade Raman $I_{(D)}/I_{(G)}$, $I_{(D')}/I_{(G)}$, $I_{(D'')}/I_{(G)}$, $I_{(D^*)}/I_{(G)}$ em função da potência do laser 405 nm para filmes preparados a 15,88 cm/min.	118
Figura 72- Deconvolução dos picos D e G para as amostras com velocidade 31,75 cm/min. (A) 210 mW, (B) 180 mW, (C) 150 mW, (D) 130 mW e (E) 110 mW.	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Reagentes utilizados para a preparação dos filmes de ácido cítrico e etilenoglicol.	40
Tabela 2- Parâmetros utilizados para o tratamento térmico dos filmes de ácido cítrico com etilenoglicol.	42
Tabela 3- Velocidade de puxamento para variação da espessura dos filmes de poliéster a base de ácido cítrico e etilenoglicol tratados na temperatura de 230°C.	43
Tabela 4- Parâmetros para potências aplicadas no estudo de escrita a laser utilizando $\lambda = 405 \text{ nm}$ e $\lambda = 532 \text{ nm}$	44
Tabela 5- Solventes utilizados para o teste de resistência química	45
Tabela 6- Resumo das características de emissão fluorescente das amostras tratadas por 15 minutos em diferentes temperaturas.	62
Tabela 7- Resumo das características de emissão fluorescente das amostras tratadas por 30 minutos em diferentes temperaturas.	67
Tabela 8- Resumo das características de emissão fluorescente das amostras tratadas por 30 minutos em diferentes temperaturas.	73
Tabela 9- Resumo dos picos de absorção e faixas espectrais para as amostras tratadas em diferentes temperaturas e tempos.	79
Tabela 10- Estudo de variação massa em função do tempo do poliéster de ácido cítrico e etilenoglicol utilizando o etanol.	89
Tabela 11- Estudo de variação massa em função do tempo do poliéster de ácido cítrico e etilenoglicol utilizando ácido clorídrico puro.....	89
Tabela 12- Estudo de variação massa em função do tempo do poliéster de ácido cítrico e etilenoglicol utilizando acetona.	90
Tabela 13- Estudo de variação massa em função do tempo do poliéster de ácido cítrico e etilenoglicol utilizando ácido sulfúrico a 4 molar.	90
Tabela 14- Razões de intensidade obtidas dos espectros Raman para diferentes potências do laser de escrita ($\lambda = 532 \text{ nm}$, velocidade = 1,02 cm/min, T = 230°C / 30 min). As informações completas sobre posição, área e FWHM estão apresentadas no Apêndice A.....	96
Tabela 15- Razões de intensidade obtidas dos espectros Raman para diferentes potências do laser de escrita ($\lambda = 532 \text{ nm}$, velocidade = 15,88 cm/min, T = 230°C / 30 min). As informações completas sobre posição, área e FWHM estão apresentadas no Apêndice A.....	100

Tabela 16- Razões de intensidade obtidas dos espectros Raman para diferentes potências do laser de escrita ($\lambda = 532$ nm, velocidade = 31,75 cm/min, T = 230°C / 30 min). As informações completas sobre posição, área e FWHM estão apresentadas no Apêndice A.....	104
Tabela 17- Razões de intensidade obtidas dos espectros Raman para diferentes potências do laser de escrita ($\lambda = 405$ nm, velocidade = 1,02 cm/min, T = 230°C / 30 min). As informações completas sobre posição, área e FWHM estão apresentadas no Apêndice B.....	108
Tabela 18- Razões de intensidade obtidas dos espectros Raman para diferentes potências do laser de escrita ($\lambda = 405$ nm, velocidade = 15,88 cm/min, T = 230°C / 30 min). As informações completas sobre posição, área e FWHM estão apresentadas no Apêndice B.....	113
Tabela 19- Posições, FWHM, área e razões de intensidade $I(D)/I(G)$, $I(D')/I(G)$, $I(D'')/I(G)$, $I(D^*)/I(G)$ das bandas Raman obtidas por deconvolução com ajuste Voigt para amostra de velocidade 31,75 cm/min com laser 405 nm variando a potência do laser de 210 a 110 mW.	117
Tabela 20- Posições, FWHM, área e razões de intensidade $I(D)/I(G)$, $I(D')/I(G)$, $I(D'')/I(G)$ e $I(D^*)/I(G)$ das bandas Raman obtidas por deconvolução com ajuste Voigt para a amostra preparada a 1,02 cm/min e escrita com laser de 532 nm em diferentes potências (150 a 105 mW).....	135
Tabela 21- Posições, FWHM, áreas e razões de intensidade $I(D)/I(G)$, $I(D')/I(G)$, $I(D'')/I(G)$ e $I(D^*)/I(G)$ das bandas Raman obtidas por deconvolução com ajuste Voigt para amostra preparada a 15,88 cm/min e escrita com laser de 532 nm em diferentes potências (150 a 105 mW).....	136
Tabela 22- Posições, FWHM, área e razões de intensidade $I(D)/I(G)$, $I(D')/I(G)$, $I(D'')/I(G)$ e $I(D^*)/I(G)$ das bandas Raman obtidas por deconvolução com ajuste Voigt para a amostra preparada a 31,75 cm/min, com laser de 532 nm em potências de 150 a 105 mW.	137
Tabela 23- Posições, FWHM, área e razões de intensidade $I(D)/I(G)$, $I(D')/I(G)$, $I(D'')/I(G)$ e $I(D^*)/I(G)$ das bandas Raman obtidas por deconvolução (ajuste Voigt) para a amostra de velocidade 1,02 cm/min, escrita com laser de 405 nm em potências de 240 a 30 mW.....	138
Tabela 24- Posições, FWHM, área e razões de intensidade $I(D)/I(G)$, $I(D')/I(G)$, $I(D'')/I(G)$ e $I(D^*)/I(G)$ das bandas Raman obtidas por deconvolução com ajuste Voigt para a amostra preparada a 15,88 cm/min com laser de 405 nm em potências variando de 210 a 90 mW....	139
Tabela 25- Posições, FWHM, área e razões de intensidade $I(D)/I(G)$, $I(D')/I(G)$, $I(D'')/I(G)$ e $I(D^*)/I(G)$ das bandas Raman obtidas por deconvolução com ajuste Voigt para amostra de velocidade 31,75 cm/min com laser 405 nm variando a potência do laser de 210 a 110 mW.	140

SUMÁRIO

<u>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO</u>	<u>19</u>
<u>CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</u>	<u>21</u>
2.1 CONCEITOS TEÓRICOS E SÍNTESE DE FILMES LUMINESCENTES: CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES.	21
2.1.1 POLIÉSTER À BASE DE ÁCIDO CÍTRICO E ETILENOGLICOL: SÍNTESE, ESTRUTURA E PROPRIEDADES.	21
2.1.2 FILMES LUMINESCENTES	23
2.1.3 LUMINESCÊNCIA E FOTOLUMINESCÊNCIA	24
2.1.4 FOTOLUMINESCÊNCIA DE MATERIAIS À BASE DE CARBONO	26
2.1.5 EMISSORES DE LUZ BRANCA	29
2.1.6 ESCRITA A LASER DE ONDA CONTÍNUA	31
<u>CAPÍTULO 3: METODOLOGIA EXPERIMENTAL</u>	<u>34</u>
3.1 SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E MICROFABRICAÇÃO DE FILMES LUMINESCENTES	34
3.1.1 DIP-COATING	34
3.1.2 DIAGRAMA DE CROMATICIDADE CIE 1931	37
3.1.3 FILMES LUMINESCENTES	39
3.1.4 PROCESSOS DE MICROFABRICAÇÃO A LASER	44
3.1.5 RESISTÊNCIA QUÍMICA	45
<u>CAPÍTULO 4: TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</u>	<u>46</u>
4.1 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS E TERMOANALÍTICAS APLICADAS À CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS LUMINESCENTES	46
<u>CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES DE FILMES LUMINESCENTES.</u>	<u>52</u>
5.1 PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES DE POLIÉSTER DERIVADOS DE ÁCIDO CÍTRICO E ETILENOGLICOL,	52
5.1.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL.	52
5.1.2 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS FILMES	60
5.1.3 ESTUDOS ASSOCIADOS A ESTRURA DO POLIÉSTER AC/EG	85
5.1.4 RESISTÊNCIA QUÍMICA	88

CAPÍTULO 6: RESULTADOS E DISCUSSÕES SOBRE MICROFABRICAÇÃO **91**

6.1 CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLIÉSTER DE ÁCIDO CÍTRICO APÓS A MICROFABRICAÇÃO. **91**

6.1.1 VARIAÇÃO DE ESPESSURA **91**

CAPÍTULO 7 **122**

7.1 CONCLUSÃO **122**

7.2 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA **124**

APÊNDICE A- TABELAS COMPLETAS DE DECONVOLUÇÃO RAMAN (LASER 532 NM)
135

APÊNDICE B- TABELAS COMPLETAS DE DECONVOLUÇÃO RAMAN (LASER 405 NM)
138

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

O carbono é um elemento químico fundamental para a vida e amplamente utilizado na indústria, devido à sua versatilidade e diversidade estrutural. Sua capacidade de formar ligações químicas estáveis com diversos elementos possibilita a formação de inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos. Além disso, suas diferentes formas alotrópicas, como o diamante, o grafite, o grafeno e os fulerenos, conferem propriedades únicas exploradas em diversas aplicações tecnológicas e científicas ⁴. Por ser um dos elementos mais abundantes na natureza, o carbono é essencial em inúmeros campos científicos e tecnológicos.

Materiais baseados em carbono, como o grafeno e os nanotubos de carbono, têm sido amplamente estudados devido às suas propriedades elétricas, mecânicas e térmicas excepcionais, permitindo aplicações em dispositivos eletrônicos flexíveis, sensores, baterias de alta capacidade e armazenamento de energia ⁵⁻⁷. As fibras de carbono, por sua vez, são valorizadas por sua alta resistência à tração e são empregadas em materiais compósitos estruturais ⁸. No campo biomédico, nanotubos e nanopartículas de carbono são utilizados em diagnósticos por imagem e liberação controlada de fármacos, evidenciando o avanço da nanotecnologia aplicada à saúde ^{9,10}.

Entre as novas abordagens de obtenção de estruturas grafiticas, destaca-se o grafeno induzido por laser (*Laser Induced Graphene – LIG*), uma técnica inovadora que permite a fabricação direta de estruturas de grafeno poroso em substratos poliméricos e cerâmicos ^{11,12}. O LIG apresenta alta condutividade elétrica, porosidade e baixo custo, sendo aplicado em eletrônica flexível, sensores, supercapacitores e biossensores ^{6,13,14}. Sua síntese ocorre por irradiação a laser, dispensando processos químicos complexos e permitindo a produção controlada de nanodispositivos condutivos.

Outra vertente relevante no estudo de materiais de carbono envolve o óxido de grafeno (*GO*) e seus derivados, cujas propriedades dependem do teor de oxigênio e dos grupos funcionais presentes. O método de Hummers e suas modificações são amplamente utilizados para sintetizar GO de alta pureza ¹⁵. Devido à presença de grupos carboxílicos e hidroxílicos, o GO exibe alta dispersibilidade em meio aquoso e facilidade de funcionalização, sendo aplicado em sensores, supercapacitores e sistemas de liberação controlada de fármacos ¹⁶. A integração de GO a biopolímeros tem resultado em nanocompósitos biodegradáveis e eletricamente condutivos, com potencial em eletrônica flexível e dispositivos sustentáveis ¹⁷.

No campo óptico e luminescente, os pontos quânticos de carbono (CQDs) se destacam por apresentarem alta estabilidade fotoluminescente, biocompatibilidade e métodos de síntese simples. Esses materiais são empregados em LEDs de estado sólido, sensores ópticos, bioimagem e células solares ¹⁸⁻²⁰. Suas propriedades luminescentes dependem do confinamento quântico de elétrons, da presença de grupos funcionais e de defeitos estruturais ²¹⁻²³.

Nos últimos anos, pesquisas têm explorado a combinação de polímeros biocompatíveis e precursores orgânicos simples, como o ácido cítrico e o etilenoglicol, para obtenção de materiais híbridos funcionais. Copolímeros contendo poliácido cítrico (PCA) e polietilenoglicol (PEG) demonstraram autoagregação em solução aquosa, formando nanopartículas e fibras capazes de encapsular moléculas fluorescentes, com baixa citotoxicidade e boa compatibilidade hemática ²⁴. De forma semelhante, o ácido cítrico atua como agente reticulante em filmes envolvendo PEG e derivados de celulose, promovendo ligações éster e aumentando o número de grupos carboxílicos na matriz, resultando em maior estabilidade térmica e controle de liberação de fármacos ^{25,26}.

Assim, a combinação entre ácido cítrico e etilenoglicol, associada ao potencial do carbono e de suas estruturas grafiticas, oferece um caminho promissor para o desenvolvimento de filmes luminescentes e condutores com propriedades ajustáveis. O tratamento térmico desses precursores leva à formação de poliésteres ricos em grupos funcionais, que atuam como sítios emissores e favorecem a formação de estruturas grafiticas sob irradiação laser.

Dessa forma, este trabalho investigou a síntese e caracterização de filmes poliméricos luminescentes à base de carbono, obtidos a partir do tratamento térmico do ácido cítrico com etilenoglicol. Os filmes apresentaram boa transparência e luminescência intrínseca, dependentes das condições de pirólise e excitação óptica. A técnica LIG promoveu a formação de óxido de grafeno, devido à quebra de ligações e oxidação do carbono em altas temperaturas, resultando em grupos funcionais hidroxila e carboxila característicos desse material.

CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CONCEITOS TEÓRICOS E SÍNTESE DE FILMES LUMINESCENTES: CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES.

Neste capítulo iremos abordar os principais conceitos teóricos envolvendo a pesquisa de filmes luminescentes. Os materiais a base de carbono se mostram promissores, devido as características únicas, sobretudo as propriedades luminescentes. A fotoluminescência de materiais emissores de luz branca será destacada, assim como seu comportamento no diagrama de cromaticidade. Além disso abordaremos a síntese de filmes obtidos através do poliéster de ácido cítrico com etilenoglicol, produzidos por dip-coating e tratamento térmico, destacando as propriedades luminescentes resultantes desse processo. A técnica de escrita a laser, é apresentada como uma forma de modificar as características dos filmes obtidos. Portanto, este capítulo apresenta as principais ideias que sustentam o desenvolvimento de novos materiais associados a esta pesquisa.

2.1.1 POLIÉSTER À BASE DE ÁCIDO CÍTRICO E ETILENOGLICOL: SÍNTESE, ESTRUTURA E PROPRIEDADES.

A palavra “*polímero*” tem origem no grego “*poli*” (muitos) e “*mero*” (parte ou unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por múltiplas unidades de repetição, ligadas por ligações covalentes. Os polímeros são formados a partir de monômeros, moléculas que contêm apenas uma unidade de repetição. Podemos classificar os polímeros em três grandes categorias: plásticos, borrachas e fibras. Essa classificação está diretamente relacionada ao tipo de monômero (estrutura química), ao número médio de *meros* por cadeia e ao tipo de ligação covalente presente na estrutura polimérica ²⁷.

Quando analisamos a estrutura química desses polímeros por meio de seus meros, podemos observar duas subdivisões principais: polímeros de cadeia carbônica e polímeros de cadeia heterogênea. Dentro do grupo de polímeros de cadeia carbônica, encontramos diversas categorias, incluindo poliolefinas, polímeros de dienos, polímeros estirênicos, polímeros clorados, polímeros fluorados, polímeros acrílicos, polivinil ésteres e poli(fenol-formaldeído).

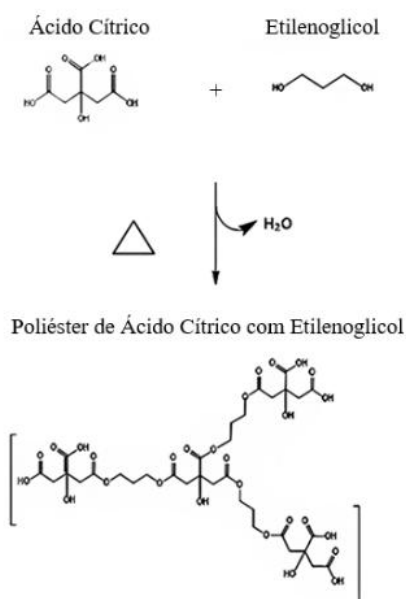
Por outro lado, os polímeros de cadeia heterogênea incluem poli éteres, policarbonatos, poliamidas, poliuretanos, amino plásticos, derivados da celulose, siliconas e, finalmente, poliésteres. Essa classificação reflete as diferentes estruturas e tipos de ligações presentes nos polímeros, influenciando suas propriedades e aplicações. ²⁷.

Os poliésteres, possui uma ligação característica que é do tipo éster $-\text{CO}-\text{O}-$ podendo gerar cadeias saturadas (termoplásticos) ou insaturadas (termofixos). Na classe dos termoplásticos, temos o polietileno tereftalato, que é utilizado para fiação (PET), confecções de vasilhames descartáveis soprados (PETG) e produção de filmes biorientados (PETF). Na segunda classe, temos os poliésteres insaturados normalmente empregados e reforçados com fibra de vidro (PRFV), utilizados para confecções de cascos de barcos, pranchas de *surf*, estrutura externa de carros e caminhões etc.

Para determinar a classe de um poliéster, devemos analisar a sua estrutura química, verificando a presença de ligações duplas ou triplas na sua cadeia principal. Em uma cadeia saturada, haverá apenas ligações simples entre os átomos de carbono. Porém, se houver ligações duplas ($\text{C}=\text{C}$) ou triplas ($\text{C}\equiv\text{C}$) entre os átomos de carbono na cadeia principal, o poliéster é considerado insaturado ^{27,28}.

De acordo com recente estudo sobre polimerização por condensação, a reação entre ácido cítrico e etilenoglicol, sob condições de aquecimento, promove a formação de ligações éster, dando início ao processo de polimerização. Contudo, a limitada reatividade do etilenoglicol, que possui apenas dois grupos hidroxila, restringe a formação de ligações éster a no máximo dois pontos por molécula, conforme evidenciado na Figura 1 ²⁸.

Figura 1- Polimerização do poliéster de ácido cítrico (AC) e etilenoglicol (EG): ocorre por condensação entre grupos carboxila do AC e hidroxila do EG, formando ligações éster e liberando água como subproduto.



Fonte: Adaptada, Olarte, Paredes A (2021) ²⁸.

Ao analisarmos a estrutura química resultante da polimerização por condensação entre ácido cítrico e etilenoglicol, observamos a formação de uma cadeia principal saturada, composta por ligações simples carbono-carbono. Essa estrutura confere ao poliéster obtido propriedades como rigidez, durabilidade e boa resistência química. A ausência de insaturações na cadeia principal distingue esse poliéster dos poliésteres insaturados convencionais, como os obtidos a partir de ácidos carboxílicos insaturados. Consequentemente, o mecanismo de cura e a formação de redes tridimensionais típicas dos poliésteres insaturados não ocorrem nesse caso ²⁸.

Apesar de não ser um poliéster insaturado, o material sintetizado a partir de ácido cítrico e etilenoglicol apresenta um conjunto interessante de propriedades, tornando-o potencialmente adequado para diversas aplicações, como em revestimentos, adesivos e matrizes para compósitos ²⁸.

2.1.2 FILMES LUMINESCENTES

A crescente demanda por dispositivos ópticos eficientes, sensores inteligentes e tecnologias de iluminação sustentável impulsiona o desenvolvimento de filmes luminescentes. Esses materiais, caracterizados pela capacidade de emitir luz após excitação por radiação eletromagnética, destacam-se por sua versatilidade, estabilidade e elevado potencial de interação com diversos substratos ^{29,30}.

A literatura demonstra que filmes dopados com íons de terras raras, como Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} , quando produzidos por técnicas como *sol-gel*, *spin-coating* e *dip-coating*, apresentam emissões intensas e seletivas na região do espectro visível. Essas técnicas são vantajosas por permitirem um controle preciso sobre a morfologia, espessura e distribuição dos dopantes ³¹⁻³³.

Materiais luminescentes são essenciais na fabricação de LEDs brancos, pois transformam luz azul em luz branca. A utilização de filmes finos obtidos pela técnica de montagem camada por camada (*Layer-by-Layer*, *LBL*) proporciona um controle mais preciso da distribuição dos luminóforos, evitando aglomerações e processos de autoaniquilação que comprometem a eficiência da emissão luminosa. Essa técnica também facilita a incorporação de componentes orgânicos e inorgânicos, originando materiais híbridos com propriedades ópticas ajustáveis e elevada resistência térmica. Dessa forma, tais avanços permitem o desenvolvimento de LEDs mais eficientes, duráveis e de melhor desempenho ^{29,34}.

Esses sistemas são amplamente empregados em bioimagem, sensores, dispositivos de segurança e aplicações fotônicas ^{35,36}. A luminescência persistente, por exemplo, permite a

emissão de luz mesmo após a cessação da excitação, sendo especialmente vantajosa em ambientes com pouca iluminação ou para marcação biológica ^{35,36}. Para essa aplicação, filmes luminescentes contendo nanopartículas de ZnGa_2O_4 demonstram alta durabilidade e capacidade de manter a emissão por períodos prolongados, facilitando a detecção e o rastreamento eficientes ³⁵. Além disso, técnicas de imagem luminescente, como a *luminescence printing*, permitem uma visualização detalhada da distribuição de analitos, com aplicações em áreas biomédicas e ambientais ^{35,36}. Tais propriedades ressaltam o grande potencial desses materiais em bioimagem, sensores, aplicações de segurança e dispositivos fotônicos.

Em contrapartida, os filmes luminescentes à base de carbono vêm sendo estudados devido às suas propriedades ópticas únicas, elevada estabilidade química e potencial de funcionalização superficial ^{37,38}. Materiais como nanofibras de carbono, grafeno oxidado e estruturas amorfas carbonáceas têm demonstrado capacidade de emissão luminosa sob excitação UV, com espectros de emissão amplos e ajustáveis conforme o tratamento térmico ou químico aplicado ^{37,38}. A simplicidade de síntese, aliada à abundância do carbono e à possibilidade de integração com substratos flexíveis, torna esses filmes especialmente promissores para aplicações em sensores ambientais, dispositivos de segurança e sistemas de marcação inteligente ^{36,38,39}. Estudos recentes indicam que a presença de defeitos estruturais e grupos funcionais oxigenados desempenha papel crucial na geração da luminescência, permitindo o desenvolvimento de materiais com emissão modulável e elevada eficiência ^{37,38}.

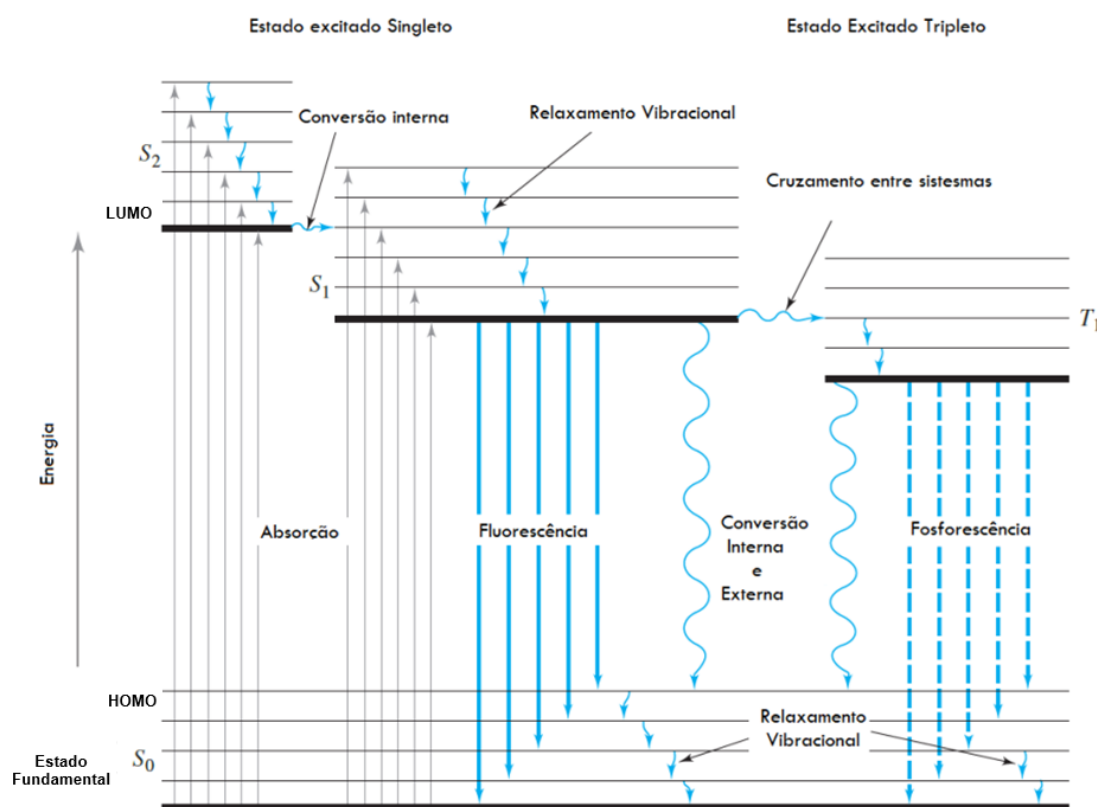
2.1.3 LUMINESCÊNCIA E FOTOLUMINESCÊNCIA

A luminescência consiste na emissão de luz por um material após a absorção de energia proveniente de uma fonte externa, como radiação ultravioleta ou visível. Esse fenômeno ocorre quando elétrons do material são promovidos a estados excitados e, posteriormente, retornam ao estado fundamental, liberando parte da energia absorvida na forma de fótons. O processo envolve três etapas principais: excitação, relaxamentos não radiativos (dissipação de energia vibracional) e decaimentos radiativos (emissão de luz). Dentre as diferentes formas de luminescência, a fotoluminescência é o processo na qual a excitação é causada por fótons apresentando uma grande relevância em pesquisas sobre materiais luminescentes, sensores ópticos e dispositivos optoeletrônicos ^{40,41}.

O diagrama de Jablonski Figura 2, ilustra os processos de absorção, relaxação e emissão radiativa. Após a absorção de um fóton, o elétron é promovido do estado fundamental (S_0) para um estado excitado (S_1 ou S_2). Em seguida, ocorrem relaxações vibracionais e conversões

internas até o nível mais baixo de S_1 . A partir desse ponto, podem ocorrer dois processos principais: fluorescência ou fosforescência.

Figura 2- Diagrama de Jablonski esquematizado: Quando uma molécula é excitada, ela pode alcançar os níveis vibracionais S_1 e S_2 . Durante os relaxamentos vibracionais, parte da energia é dissipada, fazendo com que a molécula se estabilize no primeiro estado vibração



Fonte: Adaptada, Crouch SH (2017) ⁴².

A fluorescência ocorre quando o elétron retorna diretamente do estado excitado singlete (S_1) para o estado fundamental (S_0), preservando a multiplicidade de spin. Trata-se de um processo extremamente rápido, com tempo de vida característico variando entre 10^{-9} e 10^{-7} segundos (faixa de nanossegundos a poucas centenas de nanossegundos), cessando quase imediatamente após a interrupção da fonte de excitação ⁴⁰.

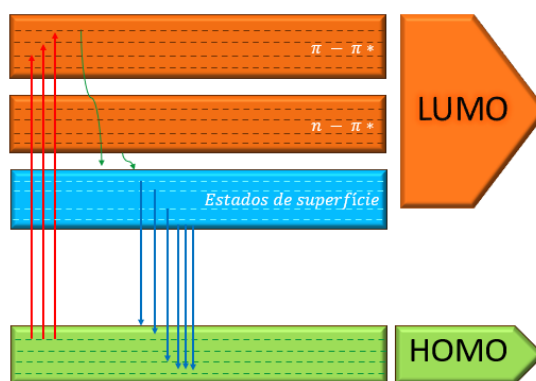
A fosforescência, por sua vez, envolve uma conversão intersistemas, na qual o elétron é transferido do estado singlete excitado (S_1) para um estado tripleto (T_1). O retorno subsequente ao estado fundamental ($T_1 \rightarrow S_0$) é uma transição proibida por spin, o que torna o processo consideravelmente mais lento. Os tempos de vida típicos da fosforescência situam-se entre 10^{-6} e 10^0 segundos, podendo, em certos materiais, prolongar-se por minutos ou até horas, dependendo da estrutura eletrônica e da presença de armadilhas de energia ⁴⁰. Essa diferença

temporal explica por que a fosforescência pode ser observada mesmo após o término da excitação, enquanto a fluorescência é praticamente instantânea ⁴².

De forma geral, a fluorescência ocorre em intervalos extremamente curtos, na ordem de nanossegundos a microssegundos, enquanto a fosforescência apresenta tempos de vida mais longos, variando de microssegundos a segundos ou mais, conforme as propriedades do material.

Nos materiais à base de carbono, como os pontos quânticos de grafeno (GQDs), a fotoluminescência está associada às transições eletrônicas entre os orbitais HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), conforme ilustrado na . A excitação promove elétrons do HOMO para o LUMO, e o retorno pode ocorrer de forma radiativa (com emissão de luz) ou não radiativa (com dissipação de energia). As transições $\pi \rightarrow \pi^*$, típicas de sistemas conjugados como C=C e C=O, geralmente estão relacionadas a emissões mais intensas, enquanto as transições $n \rightarrow \pi^*$, provenientes de orbitais não ligantes, tendem a gerar emissões deslocadas para comprimentos de onda maiores, conhecidas como deslocamento de Stokes ^{43,44}.

Figura 3-Diagrama de Níveis de Energia HOMO e LUMO em Pontos Quânticos de Grafeno, Mostrando Excitação Eletrônica e Estados de Superfície



Fonte: Adaptada, Zhu S (2017) ⁴³.

2.1.4 FOTOLUMINESCÊNCIA DE MATERIAIS À BASE DE CARBONO

Os nanomateriais de carbono têm ganhado notoriedade devido a propriedades únicas, destacando-se os pontos quânticos de carbono (CQDs), caracterizados por alta fluorescência, excelente biocompatibilidade e propriedades eletrônicas e ópticas ajustáveis. Esses atributos tornam os CQDs promissores para diversas aplicações, como biomedicina, sensores, energia e eletrônica ^{38,45,46}. Descobertos acidentalmente na Universidade de Clemson, EUA, durante a purificação de nanotubos de carbono, os CQDs apresentaram propriedades fluorescentes

únicas. Desde então, diversas rotas de síntese e aprimoramento de suas propriedades fotofísicas têm sido exploradas ^{47,48}.

A luminescência dos CQDs atrai grande interesse devido a características como dimensões inferiores a 10 nm, fotoluminescência ajustável por comprimento de onda, resistência à degradação luminosa e facilidade de bioconjugação. Com estabilidade coloidal e rotas de síntese econômicas, esses nanomateriais são abundantes e apresentam baixa toxicidade ^{49,50}. A estrutura dos CQDs, com defeitos de superfície como vacâncias de carbono e grupos funcionais, impacta diretamente suas propriedades ópticas. Vacâncias atuam como centros de recombinação não radiativa, enquanto grupos como carboxilas e hidroxilas influenciam os níveis de energia e ampliam o espectro de emissão ⁴⁸. A introdução de heteroátomos, como nitrogênio e boro, ajusta a estrutura eletrônica, aumentando a flexibilidade de aplicações ópticas.

Durante a síntese hidrotermal de ácido cítrico e etilenodiamina, rotas como a carbonização direta e mediada por polímero suportam a formação de uma mistura de centros de emissão nos CQDs ou uma combinação heterogênea de CQDs com diferentes emissões ⁴⁸. Além disso, o confinamento quântico impacta a luminescência ao aumentar o espaçamento entre níveis de energia em partículas menores, resultando em emissões de maior energia. O ambiente ao redor dos CQDs, como solventes polares, também influencia a luminescência ao interagir com grupos funcionais, alterando a intensidade de emissão conforme parâmetros de pH e força iônica, aspectos essenciais para aplicações biológicas e catalíticas ⁴⁸.

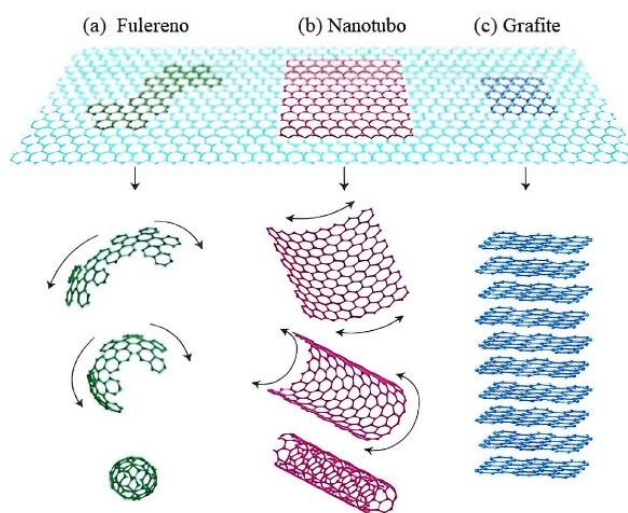
Uma das propriedades recentemente descobertas dos CQDs é a fosforescência, observada em dispersões de CQDs em álcool polivinílico (PVA) excitadas pela luz UV. O PVA (*polyvinyl alcohol*) é um polímero sintético solúvel em água, obtido a partir da hidrólise do acetato de polivinila, que apresenta boa formação de filmes, transparência, biocompatibilidade e grupos hidroxila (–OH) capazes de interagir com outras moléculas. Estudos indicam que grupos C=O na superfície dos CQDs fornecem estados tripletos excitados, responsáveis pela fosforescência ⁴⁸. A matriz de álcool polivinílico (PVA) protege esses estados tripletos, aumentando a fosforescência ao evitar perdas rotacionais ou vibracionais. Em 2012, Dong et al. observaram fosforescência com pico em 500 nm e uma vida útil média de 380 ms. Li et al. (2018) ⁵¹, no artigo, demonstram que a água pode induzir fosforescência de longa duração em pontos quânticos de carbono (CDs) à temperatura ambiente. Os autores explicam que a água forma redes de ligações de hidrogênio com o ácido cianúrico (CA), alterando as ligações C=O e reduzindo as perdas não radiativas. O sistema CD–CA em meio aquoso apresentou tempo de vida de 687 ms sob excitação em 373 nm, superior ao material seco (253 ms). Eles também

observaram que a fosforescência é sensível ao pH, mas pouco afetada pelo oxigênio dissolvido. Por fim, o estudo destaca aplicações em sensores ópticos, como a detecção seletiva de íons Fe^{3+} em soluções aquosas.

Outra característica interessante dos CQDs é a solubilidade em solventes polares e a extensa absorção óptica em espectro visível e infravermelho próximo, tornando-os úteis em dispositivos fotovoltaicos, sensores e fotocatalisadores ⁴⁷. Com alta intensidade luminosa dependente do comprimento de onda, os CQDs demonstram propriedades ópticas como transferência eletrônica induzida pela luz, eletroquimioluminescência e alta eficiência quântica. Estudos associam a luminescência ao confinamento quântico devido às dimensões nanométricas das partículas ⁴⁷.

A estrutura dos CQDs é baseada em nanopartículas com carbono sp^2 , confinadas em um núcleo funcionalizado por grupos polares na superfície, como hidroxila, carbonila e sulfonatos. A relação carbono-oxigênio resulta em nanopartículas carbogênicas com ácidos carboxílicos na superfície, conferindo boa solubilidade e permitindo funcionalização com espécies orgânicas, poliméricas, inorgânicas e biológicas ^{47,52}. Os CQDs são obtidos por processos físicos e químicos, incluindo descarga de arco voltaico, escrita a laser, tratamento de plasma, processos eletroquímicos, combustão, oxidação por ácidos, métodos hidrotérmicos e pirólise térmica ⁴⁷. A grafite é fundamental para o grupo de alótropos de carbono, como fulerenos, nanotubos de carbono e grafeno. O grafeno, uma camada única de grafite, forma nanotubos ao ser enrolado e fulerenos ao ser moldado em esferas como mostrado na Figura 4.

Figura 4- Estruturas obtidas a partir do grafeno: (a) Fulereo: moléculas esféricas formadas por átomos de carbono. (b) Nanotubo: cilindros ocos de átomos de carbono com propriedades únicas. (c) Grafite: empilhamento de camadas de grafeno mantidas por forças fracas intermoleculares (Van der Waal) entre as camadas.



Fonte: Jesus, K A De *et al.* (2012) ⁵².

Os Quantum dots, como os pontos quânticos de grafeno (GQDs), são descritos como nanomateriais onde éxcitons estão confinados nas três dimensões. Com diâmetro abaixo de 20 nm, os GQDs permitem o confinamento quântico devido ao raio de Bohr do éxciton no grafeno, exibindo luminosidade e intervalo de banda na excitação ^{53,54}. Alterações no tamanho e superfície dos GQDs ajustam seu intervalo de banda, influenciando suas propriedades espectroscópicas e aumentando a versatilidade em aplicações como biomedicina, energia e eletrônica. Em biossensores, a funcionalização da superfície dos CQDs com biomoléculas permite a detecção precisa de moléculas-alvo, ideal para diagnósticos e monitoramento de doenças ⁴⁸.

2.1.5 EMISSORES DE LUZ BRANCA

A luz está presente em praticamente todos os aspectos de nossas vidas. Desde os tempos antigos, a humanidade busca formas cada vez mais eficientes e versáteis de gerar e controlar a luz, passando pela descoberta do fogo, lamparinas a óleo e chegando às complexas tecnologias atuais. Os emissores de luz branca, em particular, desempenham um papel fundamental nas tecnologias modernas, abrangendo desde a iluminação tradicional até os displays avançados de smartphones.

Por definição, a luz branca é uma combinação de todos os comprimentos de onda do espectro visível. Nas tecnologias tradicionais, a luz branca foi obtida a partir de diferentes fontes. Lâmpadas fluorescentes, por exemplo, contêm vapor de mercúrio que, ao ser excitado por uma descarga elétrica, emite radiação ultravioleta. Essa radiação, por sua vez, excita um revestimento de fósforo no interior do tubo, cuja composição determina a cor final da luz branca ⁵⁵. Às lâmpadas incandescentes produzem luz ao fazer a corrente elétrica passar por um filamento metálico, que emite luz em um espectro contínuo ao ser aquecido ⁵⁵.

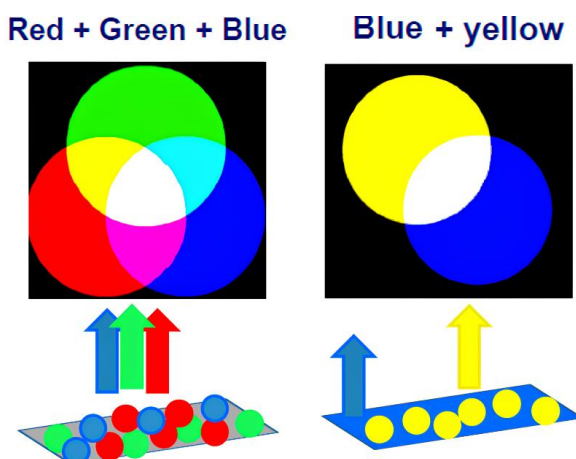
A busca por fontes de luz e dispositivos de estado sólido alternativos tem atraído grande interesse na pesquisa científica, levando ao desenvolvimento de LEDs, especialmente dos diodos emissores de luz branca, ou WLEDs (*White Light-Emitting Diodes*). Para alcançar uma emissão de luz branca ideal — que, segundo o sistema colorimétrico de 1931, corresponde às coordenadas colorimétricas (0,333; 0,333) e a uma temperatura de cor entre 2500 e 6000 K, necessário que a emissão cubra todo o espectro visível, de 400 a 700 nm ⁵⁶.

Uma das abordagens para gerar luz branca em LEDs envolve a combinação de LEDs azuis com fósforos amarelos, geralmente fosfatos de ítrio dopados com európio (YAG:Ce³⁺). Embora esses materiais apresentem uma eficiência luminosa interessante, essa técnica tem limitações, como um baixo índice de reprodução de cor (CRI), que pode resultar em cores

pálidas ou distorcidas, além de apresentar potenciais riscos à saúde devido à emissão excessiva de luz azul. Para contornar esses problemas, pesquisadores têm explorado materiais à base de carbono ⁵⁷⁻⁶⁰. Quando excitados por LEDs azuis, esses materiais emitem luz em diferentes regiões do espectro, possibilitando a criação de WLEDs com cores mais naturais e uma emissão reduzida de luz azul, o que torna esses dispositivos mais seguros e visualmente agradáveis. Assim, a utilização desses materiais pode revolucionar o campo da iluminação, oferecendo soluções mais eficientes, sustentáveis e confortáveis para os olhos ⁶¹⁻⁶³.

Outra forma de obter WLEDs é por meio da recombinação RGB (vermelho, verde e azul). No entanto, a conversão espectral com fósforo inorgânicos ainda apresenta limitações, como baixa eficiência quântica, e isso ocorre devido à reabsorção da luz entre os componentes e à degradação fotoluminescente, o que acaba gerando uma redução do brilho ao longo do tempo ^{57,58}. Materiais à base de carbono, como os pontos quânticos de carbono (*carbon dots*), tornam-se alternativas promissoras por combinarem baixa toxicidade, síntese mais sustentável e alta estabilidade química e fotoluminescência, além disso, possibilitam um ajuste fino da emissão e maior estabilidade cromática ^{59,60}. Portanto, oferecendo melhor durabilidade e estabilidade de cor em WLEDs, superando assim, parte das limitações dos dispositivos a base de fósforo. Na Figura 5, observa-se como a luz branca é obtida utilizando os dois métodos descritos abaixo ⁵⁶.

Figura 5- Principais métodos usados em LEDs emissores de luz branca: À esquerda, LEDs emissores de luz ultravioleta (UV) são combinados com fósforos que emitem luz RGB. À direita, LEDs emissores de luz azul irradiam um fósforo amarelo, resultando em luz branca.



Fonte: Cesaria M, Bartolo B Di, (2019) ⁶².

De acordo com *Shi-da Hou et. al* ⁵⁶, os materiais emissores de luz em estado sólido à base de carbono apresentam um grande potencial para aplicação em sensores de temperatura.

Isso se deve ao fato desse material possuir uma alta sensibilidade a variações térmicas, que ocorre por meio de alterações em suas propriedades luminescentes. Ao submetê-los a diferentes temperaturas, o material pode apresentar uma variação na intensidade e no espectro de emissão, permitindo a detecção precisa e rápida de mudanças térmicas. Essa característica torna esses materiais promissores para aplicações em diversos campos, como medicina (monitoramento de temperatura corporal), indústria (controle de processos) e pesquisa científica ⁵⁶.

Com a evolução das tecnologias de emissão de luz branca trouxe avanços em eficiência energética, sustentabilidade e inovação. Os Dispositivos como LEDs brancos, especialmente os baseados em materiais de carbono, destacam-se como alternativas seguras e eficientes às fontes de luz tradicionais, proporcionando uma menor emissão de luz azul e maior durabilidade menor consumo de energia e aplicações versáteis, desde iluminação pública até usos médicos e industriais, esses LEDs representam uma solução tecnológica compatível com as demandas de sustentabilidade e qualidade.

2.1.6 ESCRITA A LASER DE ONDA CONTÍNUA

Nos últimos anos, as tecnologias de processamento a laser têm ganhado destaque devido à sua capacidade de promover modificações estruturais controladas em diferentes materiais, possibilitando aplicações avançadas em eletrônica, biomedicina e óptica. Essas tecnologias oferecem vantagens relevantes, como maior precisão energética e redução de danos térmicos periféricos, além de elevada produtividade ⁶⁴.

Diversos tipos de lasers podem ser empregados em tais processos, incluindo lasers de gás, de estado sólido e de semicondutor (diodo). Os lasers de gás, como CO₂ e He-Ne, são amplamente utilizados em corte e marcação; os lasers de estado sólido, como o Nd:YAG, se destacam pela robustez operacional e maior estabilidade de potência; enquanto os lasers semicondutores apresentam elevada eficiência energética, dimensões reduzidas e facilidade de integração em arquiteturas optoeletrônicas, podendo operar tanto em modo contínuo quanto pulsado ⁶⁵⁻⁶⁷ Essa versatilidade contribui para sua adoção crescente em ambientes industriais compactos.

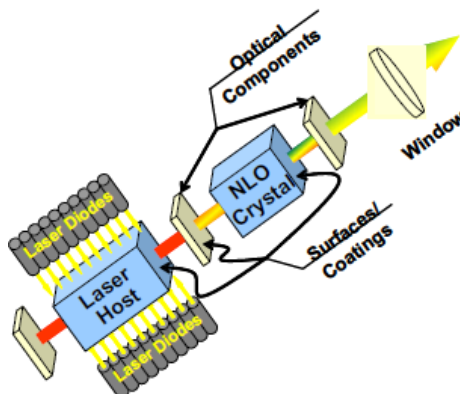
Comparando os modos de operação pulsado e de onda contínua (CW, do inglês *Continuous Wave*), nota-se que ambos apresentam vantagens distintas. O laser pulsado oferece elevada resolução temporal e espacial, permitindo controle refinado de microestruturas, sendo adequado para microfabricação e processos que exigem extrema precisão ⁶⁸. Entretanto, sua

aplicação pode resultar em gradientes térmicos acentuados, aumentando o risco de micro trincas em materiais sensíveis.

Por outro lado, o laser CW emite radiação constante ao longo do tempo, garantindo densidade de energia estável sobre o material. Essa característica favorece aquecimento homogêneo, taxas de ablação mais controladas e menor ocorrência de micro trincas decorrentes de gradientes térmicos abruptos ⁶⁹. Além disso, lasers CW apresentam eficiência energética superior, simplicidade operacional e elevada repetibilidade, tornando-os adequados para soldagem, corte contínuo, fototermólise e tratamentos termo-ópticos ^{70,71}. Em níveis de potência adequados, a exposição contínua pode promover modificações químicas na superfície do material, envolvendo grafitação, oxidação, decomposição térmica de grupos funcionais e reorganização da rede carbonosa, resultando em alterações estruturais permanentes ^{72,73}. Apesar dessas vantagens, seu uso prolongado pode induzir expansão térmica excessiva, afetando a integridade dimensional de substratos poliméricos.

O laser de diodo CW emite fótons de maneira estável e contínua por meio da excitação direta de elétrons na junção p-n do semicondutor ^{74,75}. Quando uma corrente elétrica é aplicada, elétrons e lacunas se recombinam na região ativa, liberando fótons. O equilíbrio entre a taxa de injeção de corrente e os processos de emissão garante uma saída de luz contínua, coerente e monocromática. O comprimento de onda obtido depende diretamente da composição do semicondutor empregado, permitindo adequações para diferentes regimes ópticos ⁷⁴. A Figura 6 ilustra os principais componentes de um laser de diodo CW.

Figura 6- Esquema ilustrativo da configuração de um laser de diodo CW. Nesse arranjo, os diodos laser atuam como fonte de bombeamento elétrico, injetando corrente no meio ativo (Laser Host). O feixe gerado pode passar por um cristal não linear (NLO Crystal), responsável pela conversão ou ajuste do comprimento de onda, além de componentes ópticos e revestimentos que controlam e estabilizam o feixe. Por fim, a janela de saída (Windows) permite a emissão controlada do feixe laser, que apresenta alta direcionalidade e intensidade ⁷⁶.



Fonte: Loisel, L *et al* (2005) ⁷⁶.

Na microfabricação, lasers são utilizados para remover, modificar ou agregar material em escalas micro- e nanométricas. A técnica é amplamente empregada em eletrônica, MEMS, biomedicina e na fabricação de dispositivos fotônicos. A escrita a laser possibilita a alteração local de propriedades químicas, morfológicas e ópticas dos materiais, ampliando o escopo de aplicações ⁷⁷.

Uma aplicação inovadora é a produção de grafeno induzido por laser (LIG, do inglês Laser-Induced Graphene) ^{20,78}. Esse método representa alternativa mais sustentável ao método de Hummers, que utiliza reagentes corrosivos, e à deposição química de vapor, que requer altas temperaturas e gases reativos. A síntese via LIG reduz resíduos químicos, apresenta baixo custo energético e permite obtenção de grafeno a partir de diversos substratos carbonáceos. Os materiais resultantes exibem alta condutividade e são promissores em sensores flexíveis, supercapacitores, células solares e biossensores. No entanto, a qualidade cristalina do grafeno obtido pode ser inferior à de métodos tradicionais, apresentando maior densidade de defeitos.

Diferentemente dos lasers pulsados, o laser CW opera por emissão constante de energia, provocando alterações graduais no material ao longo do tempo. A depender da intensidade e do tempo de exposição, a energia pode induzir fusão localizada, recristalização ou transições de fase ^{79,80}. O controle inadequado desses parâmetros pode favorecer oxidação indesejada e degradação superficial.

Polímeros são particularmente versáteis nesse contexto. A escrita a laser em polímeros depende do tipo de material e dos mecanismos envolvidos: o PMMA sofre despolimerização sob irradiação, enquanto o poliestireno se decompõe em fragmentos menores ⁸¹. Como limitação, polímeros termossensíveis podem sofrer carbonização imprevisível, comprometendo a resolução espacial do padrão gravado.

O laser CW proporciona aquecimento gradual e controlado, facilitando fusão, recristalização e ajustes finos nas propriedades físico-químicas dos materiais. Essa característica torna a escrita a laser com lasers CW uma técnica promissora em eletrônica, biomedicina e microfabricação, onde precisão e controle térmico são essenciais para modificações em escalas micro e nanométricas. Apesar do potencial, a otimização de parâmetros ainda é desafiadora, demandando estudos adicionais para mitigar efeitos térmicos residuais.

CAPÍTULO 3: METODOLOGIA EXPERIMENTAL

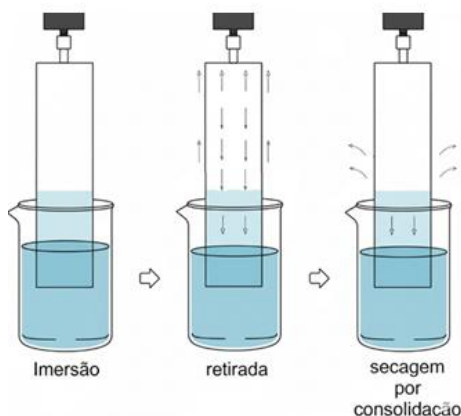
3.1 SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E MICROFABRICAÇÃO DE FILMES LUMINESCENTES

Neste capítulo, descrevemos os métodos empregados na síntese e caracterização dos filmes luminescentes, os procedimentos de microfabricação aplicados ao estudo desses materiais. A metodologia foi dividida em duas etapas: a primeira abrange a síntese e caracterização dos filmes luminescentes à base de ácido cítrico e etilenoglicol; a segunda trata do processo de microfabricação, com ênfase na análise dos parâmetros de superfície e na variação dos parâmetros de fabricação. Em cada seção, serão apresentados os parâmetros utilizados para a realização das caracterizações.

3.1.1 DIP-COATING

A técnica de dip-coating, ou revestimento por imersão, é amplamente utilizada devido à sua simplicidade operacional, baixo custo e capacidade de gerar filmes finos de alta uniformidade e qualidade. Introduzida na indústria por volta de 1940, essa técnica foi inicialmente empregada em aplicações como a produção de espelhos retrovisores e instrumentos ópticos, mas rapidamente se expandiu para setores como eletrônica, óptica, sensores, biomedicina e fotônica, devido à sua versatilidade e à possibilidade de controlar a espessura e as propriedades do filme depositado. O princípio básico do dip-coating consiste na imersão de um substrato em uma solução líquida contendo os precursores do filme, seguida pela retirada controlada do substrato, processo no qual se forma um filme líquido coeso que se solidifica gradualmente durante a secagem. A solidificação do filme ocorre por meio de fenômenos como drenagem, evaporação do solvente e, em alguns casos, reações de hidrólise ou polimerização, que são essenciais para garantir uniformidade e integridade do revestimento final ⁸². A técnica está ilustrada na Figura 7, mostrando a deposição do filme e o controle da espessura obtida.

Figura 7-Tecnica de dip-coating: Método de deposição de filmes finos, onde o substrato é imerso e retirado de uma solução viscosa, permitindo o controle preciso da espessura do filme.

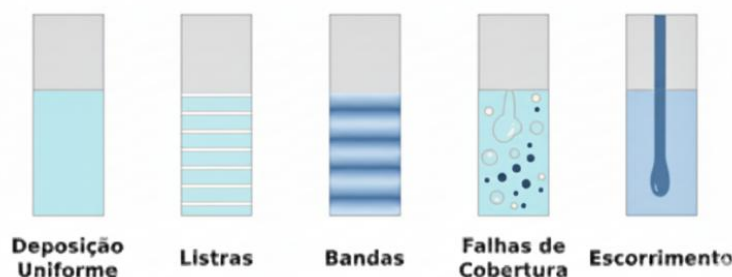


Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

A eficiência e qualidade do dip-coating dependem de diversos parâmetros físicos e químicos. Entre eles, destacam-se a velocidade de retirada do substrato, viscosidade da solução, tensão superficial, tipo de solvente e temperatura ambiente. Alterações nesses fatores podem influenciar significativamente a formação do filme, tanto em termos de espessura quanto de homogeneidade. A velocidade de retirada, por exemplo, determina a quantidade de líquido que permanece aderida ao substrato e influencia diretamente a ocorrência de defeitos como listras, bandas e escorrimento. Solventes de alto ponto de ebulição podem reduzir a evaporação prematura, enquanto temperaturas controladas minimizam gradientes térmicos que poderiam provocar rachaduras ou condensação de água no filme.

Durante o processo de deposição, a formação de defeitos nos filmes finos é uma questão crítica, podendo comprometer a funcionalidade do revestimento. Defeitos típicos incluem listras originadas de efeitos capilares, falhas de cobertura devido à presença de partículas ou impurezas, opacidade relacionada à evaporação endotérmica do solvente e condensação de água, bandas irregulares, rachaduras e escorrimento do material. Esses defeitos estão representados na Figura 8, que mostra as formas mais comuns de falhas em filmes dip-coating. A compreensão das causas desses defeitos é fundamental para otimizar o processo, pois cada tipo de falha apresenta mecanismos distintos, exigindo cuidados específicos para mitigação.

Figura 8- Representação esquemática dos defeitos típicos em filmes dip-coating, incluindo deposição uniforme, listras, bandas, falhas de cobertura e escorrimento



Fonte: Adaptada de Pazinato, Adriana (2024) ⁸².

No presente estudo, as lâminas utilizadas como substrato passaram por um processo de limpeza rigoroso para minimizar a presença de impurezas. Elas foram imersas em solução de NaOH 4 M por 24 horas, seguidas de lavagem em água deionizada, banho ultrassônico em água deionizada e secagem em estufa a 80 °C por 24 horas. Este procedimento garantiu a remoção de contaminantes superficiais que poderiam interferir na aderência e uniformidade do filme. Após a limpeza, os substratos foram utilizados em um ambiente climatizado, garantindo condições controladas durante a deposição. O tratamento térmico aplicado posteriormente seguiu uma taxa de aquecimento controlada de 2 °C/min, com o objetivo de reduzir gradientes térmicos e minimizar a ocorrência de rachaduras ou deformações na película formada.

Além das condições de preparo do substrato, a composição da solução de revestimento e a viscosidade desempenham papel crítico. Soluções mais viscosas podem gerar filmes mais espessos, mas aumentam o risco de escorrimento, enquanto soluções menos viscosas tendem a formar filmes muito finos, potencialmente irregulares. A combinação entre a escolha do solvente, controle da temperatura, viscosidade e velocidade de retirada permite otimizar o processo, atingindo um equilíbrio entre espessura desejada e qualidade superficial do filme.

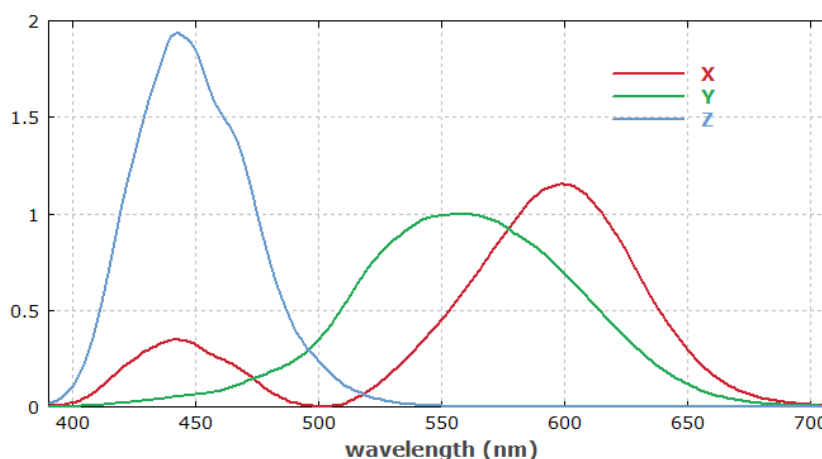
A técnica de dip-coating permanece como uma opção confiável e eficiente para a aplicação de filmes finos sobre diversos substratos, sendo valorizada por sua capacidade de produzir revestimentos uniformes em grande escala com baixo custo. Apesar de exigir atenção rigorosa aos parâmetros do processo para evitar defeitos, suas vantagens, incluindo a facilidade de implementação, versatilidade em diferentes materiais e controle sobre a espessura do filme, superam amplamente as limitações. O constante desenvolvimento científico e tecnológico nesta área tem permitido a melhoria do método, ampliando suas aplicações em campos como sensores, dispositivos eletrônicos, fotônica e biomateriais, tornando o dip-coating uma técnica moderna e estratégica para a fabricação de filmes finos de alta qualidade.

3.1.2 DIAGRAMA DE CROMATICIDADE CIE 1931

O estudo voltado à quantificação numérica das cores conforme é percebido pelo sistema visual humano foi proposto em 1931 pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE), resultando na padronização do Observador Padrão CIE 1931 (2°). Nesse contexto, foram definidos três estímulos cromáticos primários correspondentes a cores espectrais: vermelho ($\lambda \approx 700$ nm, faixa de 625–740 nm), verde ($\lambda \approx 546,1$ nm, faixa de 500–565 nm) e azul ($\lambda \approx 435,8$ nm, faixa de 440–485 nm). A sensibilidade dos fotorreceptores do tipo cone varia conforme o ângulo de observação; assim, o Observador Padrão CIE 1931 considera uma percepção média correspondente a um campo de visão de aproximadamente 2°, representando a resposta visual humana sob condições fotópicas.^{83,84}

Além do modelo CIE XYZ, que é uma transformação linear do espaço LMS (Long, Medium, Short), utilizado para descrever a resposta dos três tipos de cones presentes na retina humana, o modelo LMS se baseia diretamente nas sensibilidades dos cones: L (longos, mais sensíveis ao vermelho), M (médios, mais sensíveis ao verde) e S (curtos, mais sensíveis ao azul). Esse espaço serve como um ponto de partida fisiológico para a criação de outros espaços de cor, como o XYZ. As transformações entre LMS e XYZ permitem descrever a percepção de cor em termos tanto de fisiologia quanto de padrões universais de cores^{84,85}.

Figura 9- Espectro das funções de correspondências de cores CIE XYZ para um campo de 2



Fonte: Datacolor (2019)⁸⁴.

O diagrama de cromaticidade CIE 1931 é uma representação bidimensional das cores visíveis pelo olho humano, baseado nas respostas dos cones a diferentes comprimentos de onda de luz, definindo o espaço de cores XYZ. Nesse modelo, a luminância é representada pelo valor

Y, enquanto as coordenadas X e Z estão relacionadas às respostas aos comprimentos de onda curtos e longos, respectivamente. As relações entre essas coordenadas podem ser visualizadas, por exemplo, na Figura 9.

Para simplificar a análise, o CIE introduziu as coordenadas normalizadas x , y e z , obtidas pela divisão dos valores X, Y e Z pela soma $(X+Y+Z)$. Dessa forma, as coordenadas x e y podem ser usadas como coordenadas de cromaticidade, definindo os tons de cor para uma determinada luminância. Esse sistema é conhecido como xyY , onde a cor é definida pelas coordenadas de cromaticidade x e y , juntamente com a luminância Y. As equações para calcular as coordenadas normalizadas são:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (1)$$

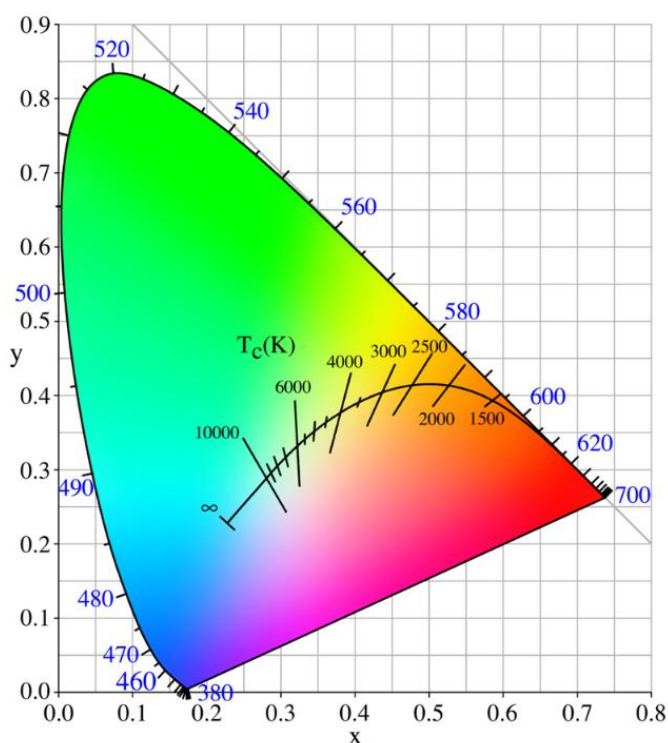
$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (2)$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (3)$$

As coordenadas obtidas podem ser inseridas no diagrama de cromaticidade CIE, como mostrado na Figura 10, representando a cor correspondente. No entanto, as cores primárias definidas pelo modelo CIEM são cores "imaginárias", ou seja, não podem ser fisicamente reproduzidas, pois não correspondem a cores obtidas diretamente de fontes luminosas reais. As cores para luz monocromática estão localizadas no "locus espectral" do diagrama de cromaticidade, que corresponde ao limite curvo da gama de cores representadas. Esse limite abrange as cores puras do espectro visível, e no ponto onde o vermelho e o violeta se encontram (no chamado "locus púrpura"), as cores não podem ser obtidas por luz monocromática.

A luz branca está localizada no diagrama de cromaticidade em coordenadas próximas a $(0,33; 0,33)$, que corresponde à distribuição equilibrada de todas as cores. No entanto, é importante notar que diferentes tonalidades de branco, como o branco quente e o branco frio, podem ser representadas no diagrama. Essas variações estão associadas às temperaturas de cor relacionadas à radiação de corpo negro, que variam conforme a faixa de temperatura, produzindo diferentes tons de branco.

Figura 10- Diagrama de cromaticidade, mostrando cores para todas as combinações de coordenadas de cromaticidade (x,y) na medida em que pertencem às cores perceptíveis, com a curva referente a radiação de corpo negro ⁸⁴.



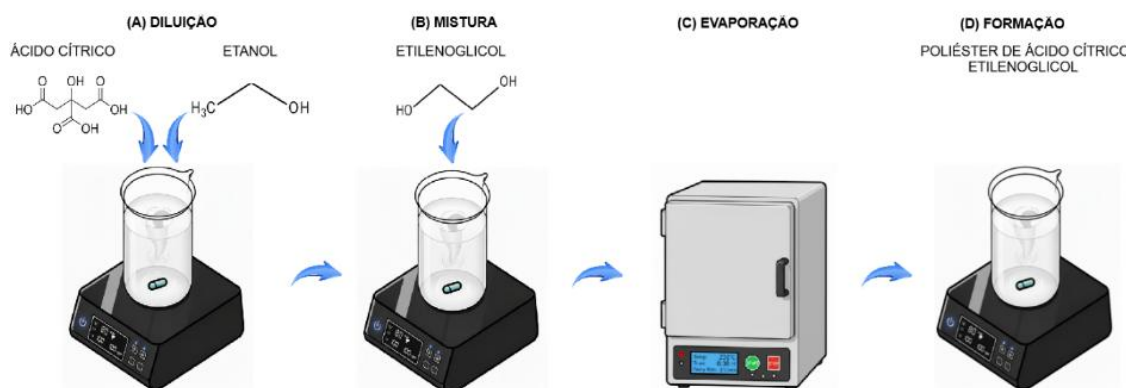
Fonte: Paschotta, R. Color Spaces (2019) ⁸⁴.

3.1.3 FILMES LUMINESCENTES

3.1.3.1 PROCESSO DE PREPARAÇÃO DO POLIÉSTER A BASE DE ÁCIDO CÍTRICO E ETILENOGLICOL

O material de base utilizado nos estudos apresentados neste trabalho foi obtido por meio da mistura de ácido cítrico com etilenoglicol, seguindo um procedimento que visava à obtenção de um produto homogêneo. Inicialmente, 30 g de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) foram pesados e dissolvidos em 33 mL de etanol (C_2H_5OH) com o auxílio de um agitador magnético, em um béquer de 500 mL. Em seguida, 20 g de etilenoglicol ($C_2H_6O_2$) foram adicionados à solução. Após alguns minutos de agitação, para assegurar a completa homogeneização, a mistura foi colocada em estufa a 80°C por 24 horas, conforme ilustrado na Figura 11.

Figura 11- Processos de formação do poliéster: (A) Diluição de ácido cítrico em etilenoglicol. (B) Mistura de etilenoglicol a ácido cítrico diluído. (C) Evaporação do solvente a 80°C. (D) Formação do poliéster de ácido cítrico e etilenoglicol.



Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

Esse controle térmico é essencial para evitar a decomposição dos reagentes e garantir a formação eficiente do produto AC/EG, seguindo uma proporção de 60/40 em massa (ácido cítrico/etilenoglicol), já estabelecida na literatura como uma rota eficaz para a obtenção de materiais com alta pureza e homogeneidade ⁸⁶. Não menos importante, na Tabela 1 estão presentes as informações dos reagentes utilizados.

Tabela 1- Reagentes utilizados para a preparação dos filmes de ácido cítrico e etilenoglicol.

REAGENTES	FÓRMULA	FABRICANTE	PUREZA (%)
Ácido cítrico anidro P.A.	$C_6H_8O_7$	Synth	99,5
Etilenoglicol puro	$C_2H_6O_2$	Synth	99,7
Álcool etílico absoluto P.A.	C_2H_6O	Dinâmica	99,5

Após a etapa de evaporação do etanol, obteve-se uma mistura viscosa e transparente, resultado da interação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol. A viscosidade desse material é crucial para a fabricação de filmes em substratos de vidro, pois influencia diretamente na aderência, uniformidade e resistência do filme. Uma viscosidade adequada permite a aplicação uniforme da mistura sobre o substrato, garantindo uma distribuição homogênea do material.

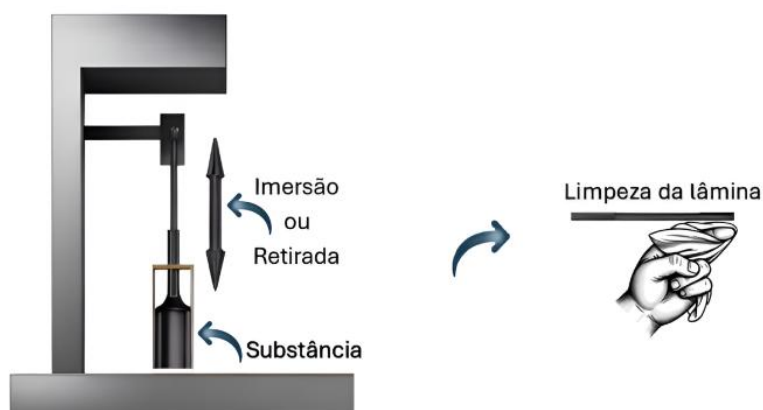
Essa característica é particularmente importante, uma vez que o filme passará por um tratamento térmico subsequente, no qual a cor do filme pode ser alterada. Portanto, a obtenção de uma mistura viscosa é um passo essencial no processo de fabricação de filmes a partir do produto AC/EG, proporcionando as propriedades necessárias para sua aplicação em substratos de vidro com qualidade e eficiência.

3.1.3.2 PROCESSO DE PREPARAÇÃO DOS FILMES POLIÉSTER A BASE DE ÁCIDO CÍTRICO E ETILENOGLICOL PARA O ESTUDO DE LUMINESCÊNCIA EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA E O TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO.

O material obtido na síntese descrita na seção 3.1.3.1, resultante da interação entre o ácido cítrico (AC) e o etilenoglicol (EG), apresentou-se como uma mistura viscosa e foi cuidadosamente transferido para uma cubeta de acrílico de 11 mL (25 mm x 9 mm x 50 mm), adequada para o processo de deposição de filmes.

A deposição dos filmes foi realizada pelo método de *dip-coating* em uma lâmina de vidro para microscopia convencional (25,4 mm × 76,2 mm × 1 mm). Após a imersão e retirada da lâmina, a face traseira foi limpa para assegurar que apenas uma das superfícies permanecesse recoberta com o material Figura 12.

Figura 12- Representação esquemática do processo de obtenção de filmes utilizando o Dip Coater Construmaq.



Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

O estudo compreendeu a análise de 15 amostras, cujo processo de fabricação incluiu uma fase de deposição com velocidade de puxamento controlado a 1,02 cm/min para assegurar a consistência morfológica inicial. A etapa subsequente e definidora do estudo envolveu o tratamento térmico conduzido em uma mufla elétrica. Para investigar o efeito das condições de cura o regime térmico foi otimizado mediante a variação controlada de dois parâmetros essenciais a temperatura e o tempo de exposição mantido sob essa condição como descritos na Tabela 2.

Tabela 2- Parâmetros utilizados para o tratamento térmico dos filmes de ácido cítrico com etilenoglicol.

TEMPO	TRATAMENTO TÉRMICO (°C)	NOMENCLATURA
15 MINUTOS	210	AM1_210°C_15m
	220	AM2_220°C_15m
	230	AM3_230°C_15m
	240	AM4_240°C_15m
	250	AM5_250°C_15m
30 MINUTOS	210	AM6_210°C_30m
	220	AM7_220°C_30m
	230	AM8_230°C_30m
	240	AM9_240°C_30m
	250	AM10_250°C_30m
45 MINUTOS	210	AM11_210°C_45m
	220	AM12_220°C_45m
	230	AM13_230°C_45m
	240	AM14_240°C_45m
	250	AM15_250°C_45m

3.1.3.3 FILMES PARA O ESTUDO DE VARIAÇÃO DE ESPESSURA

Os filmes utilizados neste estudo seguiram o mesmo procedimento descrito em 3.1.3.2. Para o estudo sobre a variação de espessura foram produzidos 11 filmes com diferentes velocidades de retirada, como mostrado na Tabela 3. A variação da velocidade está diretamente relacionada à espessura do filme, conforme discutido no Capítulo 2, seção 3.1.1.

O tratamento térmico utilizado para estudo foi realizado a 230°C, com uma taxa de aquecimento de 2°C/min. A amostra foi mantida a essa temperatura por 30 minutos e, em seguida, o forno foi deixado resfriar até atingir a temperatura ambiente, o equipamento utilizado foi um forno EDG-F3000 ⁸⁷.

Tabela 3- Velocidade de puxamento para variação da espessura dos filmes de poliéster a base de ácido cítrico e etilenoglicol tratados na temperatura de 230°C.

Nome	AM 1	AM 2	AM 3	AM 4	AM 5	AM 6	AM 7	AM 8	AM 9	AM 10	AM 11
Velocidade cm/min	0,51	1,02	1,51	2,02	3,02	5,08	9,77	12,70	15,88	21,17	31,75

3.1.3.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

A análise de TGA (Análise Termogravimétrica) e DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) foi realizada em amostras de ácido cítrico, etilenoglicol, na mistura de ácido cítrico com etilenoglicol e, por fim, em um pó obtido a partir do poliéster formado após o tratamento térmico do filme de ácido cítrico com etilenoglicol. O pó foi obtido por meio da raspagem do poliéster formado a partir do tratamento térmico a 220°C por 30 minutos.

A análise termogravimétrica foi conduzida utilizando um equipamento modelo TGA-50 SHIMADZU. A amostra raspada foi colocada em um cadinho apropriado e inserida no equipamento de TGA. A análise foi realizada em uma faixa de temperatura de 28 °C a 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, sob uma atmosfera de nitrogênio, assim como as amostras de ácido cítrico, etilenoglicol e na mistura de ácido cítrico com etilenoglicol.

Os dados de perda de massa foram registrados continuamente durante o aquecimento; em seguida, foi realizada a interpretação detalhada das curvas termogravimétricas obtidas de modo a compreender os processos de degradação térmica dos materiais analisados.

Já para a análise calorimétrica diferencial foi utilizado as mesmas amostras do TGA, utilizando um equipamento DSC-50 SHIMADZU. A análise foi realizada em uma faixa de temperatura de 40 °C a 700 °C, com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, sob uma atmosfera de nitrogênio.

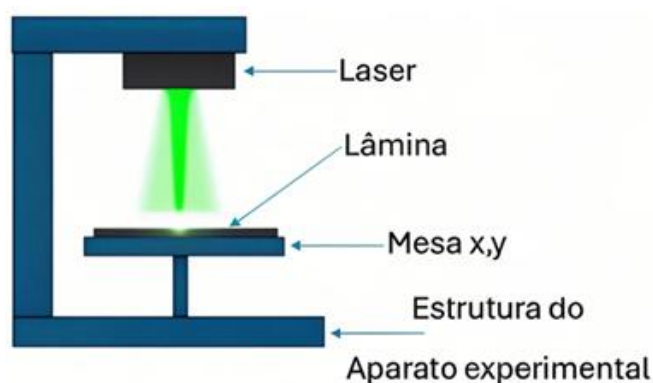
Os dados de fluxo de calor foram registrados continuamente durante o aquecimento e analisados utilizando um software gráfico. Este software permitiu a interpretação detalhada dos termogramas obtidos, facilitando a compreensão dos processos térmicos, como transições de fase e estabilidade térmica dos materiais analisados.

3.1.4 PROCESSOS DE MICROFABRICAÇÃO A LASER

Para este estudo, foram preparadas três amostras distintas por meio da técnica de dip-coating, utilizando velocidades de retirada de 1,02 cm/min, 15,88 cm/min e 31,75 cm/min. Cada velocidade resultou em um filme de espessura diferente, sendo fino, intermediário e espesso, permitindo avaliar a influência da espessura no comportamento dos filmes durante o processo de escrita a laser. A variação da velocidade de retirada afeta diretamente a espessura e a uniformidade dos filmes, o que impacta suas propriedades ópticas e térmicas na interação com o feixe laser.

O processo de escrita foi realizado utilizando dois lasers de diodo, um com $\lambda = 532$ nm e outro com $\lambda = 405$ nm (*Changchun New Industries Optoelectronics Technology Co., Ltd. - CNI*). Foram produzidos quadrados com área de 1 mm², e a potência foi medida com um medidor de potência Thor Labs modelo PM100A. O diâmetro do feixe foi de aproximadamente 30 μ m, variando-se a potência do laser conforme mostrado na Figura 13.

Figura 13- Aparato experimental para o processo de escrita a laser.



Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

Em cada amostra foram gravados 10 quadrados com diferentes potências, conforme apresentado na Tabela 4, permitindo a comparação entre as condições de deposição e a resposta do material.

Tabela 4- Parâmetros para potências aplicadas no estudo de escrita a laser utilizando $\lambda = 405$ nm e $\lambda = 532$ nm.

ESCRITA A LASER VARIANDO A POTÊNCIA EM (mW)										
405 nm	30	50	60	90	110	130	150	180	210	240
532 nm	2	22	50	80	105	120	130	140	145	150

3.1.5 RESISTÊNCIA QUÍMICA

Com o objetivo de compreender melhor a capacidade do poliéster de resistir a degradações químicas, foram preparadas cinco amostras utilizando uma velocidade de 31,75 cm/min durante o processo de dip-coating, garantindo assim a formação de um filme mais espesso. Após a síntese, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 230°C durante 30 minutos.

Os solventes utilizados para testar a resistência química do poliéster estão listados na Tabela 5. Cada amostra foi submersa em recipientes individuais contendo as diferentes soluções de solventes. O procedimento de imersão foi conduzido em vários intervalos de tempo: 30 minutos, 1 hora, 2 horas, 4 horas e 6 horas, para avaliar a resistência do material em diferentes períodos de exposição.

Tabela 5- Solventes utilizados para o teste de resistência química

SOLVENTES			
NOME	FÓRMULA QUÍMICA	MARCA	PUREZA (%)
Álcool etílico (C ₂ H ₆ O)	C ₂ H ₆ O	Êxodo científica	99,5
Acetona (CH ₃ (CO)CH ₃)	C ₃ H ₆ O	Quemis	99,5
Ácido clorídrico (HCL)	HCL	Quemis	37
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	H ₂ SO ₄	Synth	98
Hidróxido de sódio (NaOH)	NaOH	Synth	100

Em cada intervalo de tempo, as amostras foram removidas dos recipientes, lavadas e secas em uma mufla, para serem cuidadosamente pesadas em uma balança de precisão. Em seguida, foram recolocadas na solução para dar continuidade à exposição ao solvente. Esse procedimento de pesagem permitiu monitorar variações na massa das amostras, indicando possíveis perdas decorrentes de degradação química provocada pelos solventes.

CAPÍTULO 4: TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4.1 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS E TERMOANALÍTICAS APLICADAS À CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS LUMINESCENTES

Neste capítulo, apresentamos as técnicas experimentais utilizadas para caracterizar os filmes luminescentes. Foram aplicadas espectroscopia de fluorescência e absorção óptica para estudar as propriedades luminescentes e a interação da luz com os materiais. A espectroscopia Raman foi utilizada para analisar a estrutura molecular, enquanto a análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC) avaliaram a estabilidade térmica e as transições de fase.

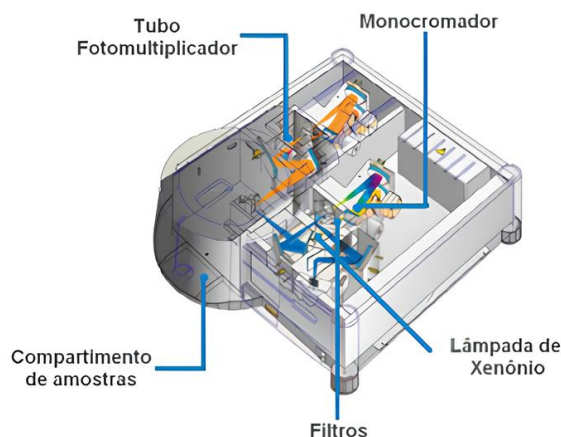
- ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

Sob condições usuais, a maioria das moléculas encontra-se no estado eletrônico fundamental. Entretanto, quando irradiadas por uma fonte energética externa, seus elétrons podem ser promovidos a estados excitados de maior energia. O retorno ao estado fundamental ocorre por relaxação eletrônica, liberando energia na forma de luz — fenômeno denominado luminescência ⁸⁸. Especificamente, quando a transição ocorre entre estados singleto sem inversão de spin, denomina-se fluorescência, caracterizada por emissão rápida (escala de nanossegundos) e pela imediata cessação após interrupção da excitação ⁸⁹.

A espectroscopia de fluorescência é realizada, em geral, com excitação na região ultravioleta ou visível. Para gerar curvas completas, registram-se três tipos de espectros: emissão, excitação e sincronizado. No espectro de emissão, fixa-se o comprimento de onda de excitação e monitora-se a radiação reemitida. No espectro de excitação, o comprimento de onda de observação é fixo no máximo emissivo e varia-se a excitação. Já o espectro sincronizado realiza varredura simultânea mantendo um intervalo $\Delta\lambda$ constante, útil para resolução de bandas sobrepostas ⁸⁸.

Neste estudo, empregou-se o espectrofotômetro de emissão UV/Vis Varian Cary Eclipse (Figura 14), equipado com lâmpada de xenônio, monocromadores independentes para excitação e emissão, detector sensível e interface computacional para geração de espectros intensidade $\times$ comprimento de onda. A Figura 14 apresenta o caminho óptico do equipamento, destacando a distribuição da radiação até a interação com a amostra.

Figura 14- Representação esquemática do espectrofotômetro de emissão UV/Vis Varian Cary Eclipse: Ilustra o caminho óptico da luz emitida pela lâmpada de xenônio, passando pelos componentes ópticos, até alcançar a amostra para análise.



Fonte: Adaptada de Parker CA (1986) ⁹⁰.

Apesar de sua sensibilidade e seletividade, esta técnica pode apresentar limitações, como ocorrência de supressão de luminescência por agregação, auto absorção e fotodegradação em tempos prolongados de exposição, exigindo controle rigoroso de potência e concentração.

- ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA (UV-VIS)

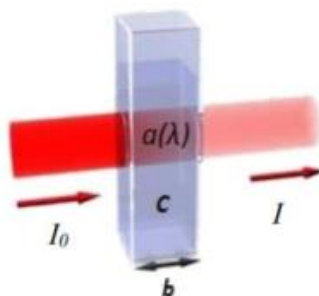
A espectroscopia de absorção óptica UV/Vis é amplamente utilizada para investigar transições eletrônicas, inferir estruturas químicas, estimar concentrações e avaliar processos fotofísico ⁹¹. A técnica consiste em irradiar a amostra com um feixe incidente (I_0) e medir a intensidade transmitida (I). Parte da radiação é absorvida (I_a), podendo ainda ocorrer reflexão especular (I_e) e difusa (I_r) ⁹².

O cálculo da absorção segue a Lei de Lambert-Beer:

$$I = I_0 * e^{-\alpha b} , \quad (4)$$

em que α é o coeficiente de absorção e b é o caminho óptico da amostra. A partir desta relação, derivam-se transmitância, densidade óptica e coeficiente de absorção, parâmetros essenciais para análise quantitativa. A Figura 15 ilustra esquematicamente o processo óptico.

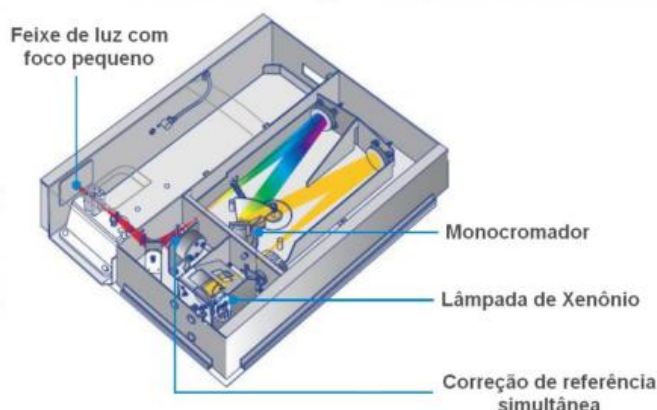
Figura 15- Diagrama esquemático mostrando o feixe de luz incidente e o feixe transmitido por uma amostra, onde I_0 representa a intensidade da luz incidente, I é a intensidade da luz transmitida, b é o caminho óptico e c é a concentração.



Fonte: Spencer, Lima L (2013) ⁹².

O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro UV/Vis Varian Cary 50 (Figura 16), com lâmpada de xenônio, monocromador para seleção espectral e detector fotossensível.

Figura 16- Diagrama esquemático do espectrofotômetro de absorção UV/Vis Varian Cary 50 Scan, mostrando o caminho óptico da luz desde a lâmpada de xenônio até a amostra. Adaptada



Fonte: Adaptada de Technologies A. (2016) ⁹³.

Embora robusta, a técnica pode ser influenciada por turbidez, espalhamento de fundo, efeitos de matriz e saturação de absorbância, exigindo preparo criterioso das amostras.

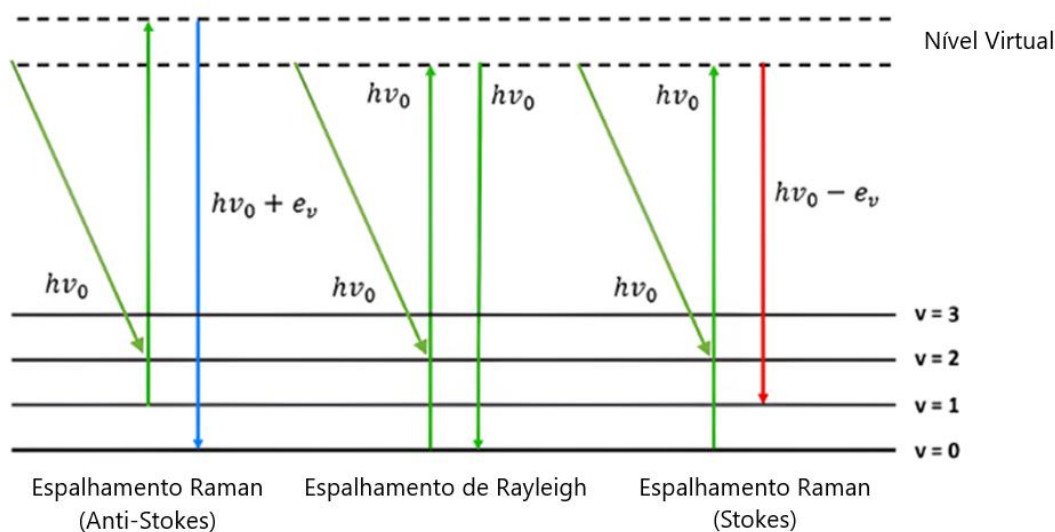
- ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman investiga modos vibracionais, rotacionais e transições de baixa frequência, fornecendo informações acerca da estrutura molecular, composição química e interações intermoleculares ⁹⁴. O princípio baseia-se na dispersão inelástica da luz: quando um fóton interage com uma molécula, sua energia pode sofrer alteração, gerando espalhamento

Stokes (energia menor) ou Anti-Stokes (energia maior) ⁹⁴⁻⁹⁶. A diferença energética reflete níveis vibracionais característicos da molécula.

A Figura 17 apresenta os caminhos eletrônicos associados à dispersão Rayleigh (elástica) e Raman (inelástica). Este diagrama auxilia na compreensão da origem das bandas observadas experimentalmente, destacando as diferenças de energia envolvidas em cada tipo de espalhamento.

Figura 17- Diagrama ilustrando os níveis de energia associados aos processos de dispersão de Rayleigh e Raman, destacando as diferenças entre os estados energéticos iniciais e finais envolvidos em cada tipo de dispersão.



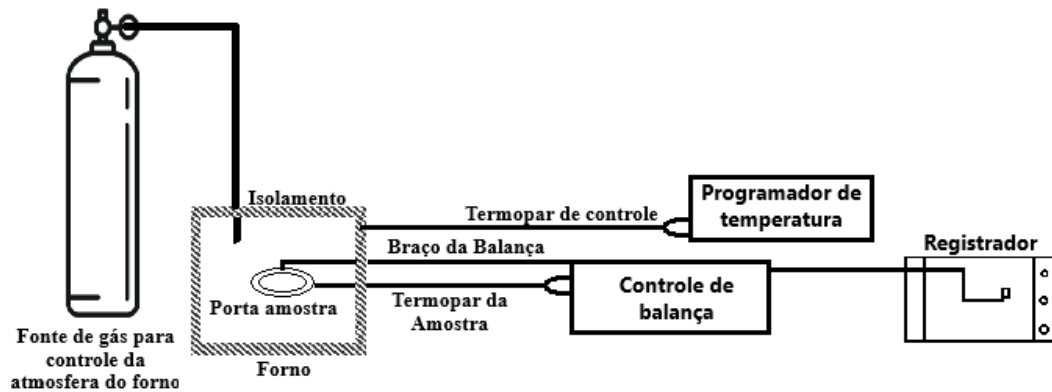
Fonte: Adaptada de Haack, M (2015) ⁹⁴.

A intensidade das linhas Anti-Stokes é tipicamente menor devido à menor população em estados vibracionais excitados, conforme distribuição de Boltzmann. Apesar de extremamente informativa, a técnica apresenta limitações como fluorescência parasita, aquecimento local e necessidade de ajustes finos no laser.

- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A Análise Termogravimétrica (TGA) monitora variações de massa com temperatura ou tempo, sendo essencial para identificar decomposições, oxidações, desidratações e estabilidade térmica ⁹⁷. Sua versão derivativa (DTG) destaca eventos térmicos sobrepostos por meio da derivada da massa em função do tempo $\left(\frac{dm}{dt}\right)$. A Figura 18 apresenta o esquema geral de um equipamento TGA, que inclui forno, termobalança, controlador de atmosfera e sistema registrador.

Figura 18- Diagrama de um equipamento de análise termogravimétrica (TGA), destacando os componentes principais utilizados na medição da perda de massa de um material em função da temperatura.



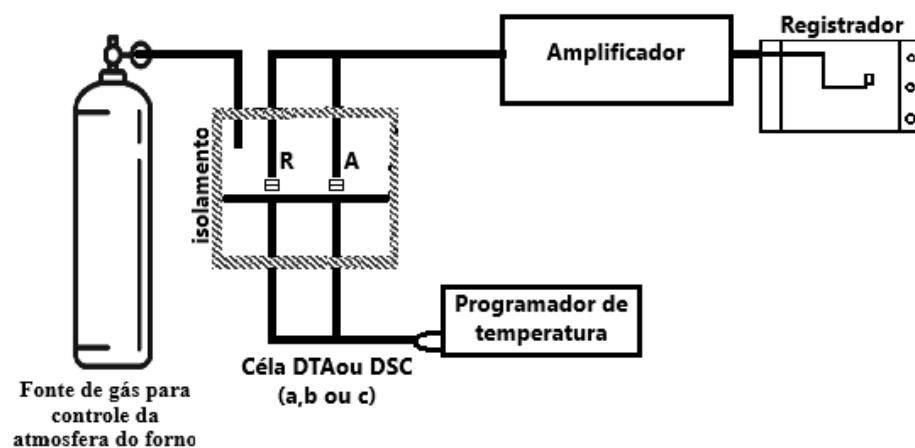
Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

Os resultados podem ser influenciados por taxa de aquecimento, atmosfera, granulometria, empacotamento da amostra e condutividade térmica, podendo levar a interpretações equivocadas se não controlados adequadamente.

- CALORIMETRIA EXPLORA DIFERENCIAL (DSC)

A DSC mede diferenças de fluxo de calor entre a amostra e uma referência inerte, permitindo identificar fusão, cristalização, transições vítreas e reações exotérmicas ou endotérmicas. A Figura 19 ilustra o funcionamento do equipamento.

Figura 19- Diagrama de um equipamento de análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), mostrando os componentes principais utilizados para medir a diferença de fluxo de calor entre uma amostra e uma referência em função da temperatura



Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

Trata-se de técnica versátil, sensível e rápida. No entanto, pode apresentar sobreposição de eventos térmicos e depender fortemente das condições atmosféricas, justificando análises complementares com TGA.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES DE FILMES LUMINESCENTES.

5.1 PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES DE POLIÉSTER DERIVADOS DE ÁCIDO CÍTRICO E ETILENOGLICOL,

Os materiais base utilizados para a preparação de filmes luminescentes são o ácido cítrico e o etilenoglicol. O ácido cítrico apresenta um ponto de fusão aproximado de 150°C, enquanto o etilenoglicol tem um ponto de fusão de aproximadamente 197°C. Um estudo prévio sobre o tratamento térmico do ácido cítrico indicou que tempos de 15 e 30 minutos resultaram em picos mais estreitos em seu espectro de emissão ⁹⁸. Com base nesse estudo, esses valores de tempo serão utilizados para investigar o efeito do tempo de tratamento. Além disso, devido à adição do etilenoglicol, as temperaturas adotadas para o estudo foram de 210°C, 220°C, 230°C, 240°C e 250°C.

5.1.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL.

- TGA E DSC DO COMPOSTO QUÍMICO: ÁCIDO CÍTRICO.

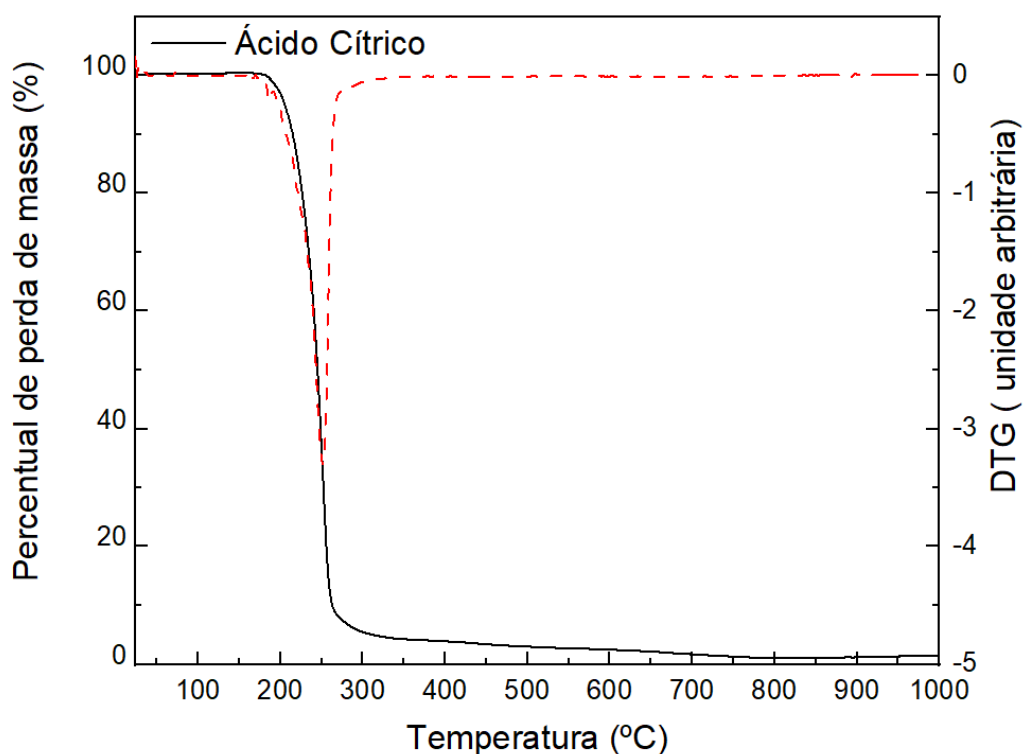
As curvas de TGA (preta) e DTG (vermelha) do ácido cítrico são apresentadas na Figura 20, permitem analisar o comportamento térmico do material e identificar as principais etapas de perda de massa durante o aquecimento. Observa-se que não há variação significativa de massa até aproximadamente 180°C, indicando a ausência de água adsorvida ou de cristalização na amostra analisada, característica esperada para o ácido cítrico anidro. Esse comportamento inicial está em concordância com resultados descritos por Wyrzykowski *et al.* (2011) e Marcilla *et al.* (2001) que reportam estabilidade térmica do ácido cítrico até cerca de 175–180°C, faixa na qual se inicia a sua decomposição ^{99–101}.

A partir de 180°C até aproximadamente 280°C, observa-se uma acentuada perda de massa, correspondente a cerca de 91 % do total inicial. Essa faixa é atribuída ao processo principal de decomposição térmica, que ocorre de forma complexa e envolve, em sequência, reações de desidratação intramolecular e reações de descarboxilação. Na etapa de desidratação, o ácido cítrico sofre eliminação de moléculas de água, favorecendo a formação de ácido aconítico e de anidridos intermediários. Em seguida, as reações de descarboxilação promovem a liberação de dióxido de carbono (CO₂), levando à redução drástica da massa e à formação de

resíduos carbonáceos. Esse conjunto de transformações representa o colapso estrutural da molécula de ácido cítrico e caracteriza sua principal etapa de degradação.

A curva DTG apresenta um pico acentuado próximo de 250°C, indicando a maior taxa de perda de massa, que corresponde ao evento de fusão do ácido cítrico, seguido pela decomposição mais intensa. Esse comportamento é característico de compostos orgânicos poli carboxílicos, que fundem antes de iniciar a degradação térmica. Segundo a literatura, a fusão do ácido cítrico normalmente ocorre entre 153°C e 161°C, podendo deslocar-se para valores mais altos, próximos de 250°C em condições de aquecimento mais rápido, como observado neste estudo ⁹⁹⁻¹⁰¹.

Figura 20- Análise de termogravimétrica do ácido cítrico em atmosfera de N₂ a uma taxa de aquecimento 10°C/min e análise termogravimétrica derivada do ácido cítrico.



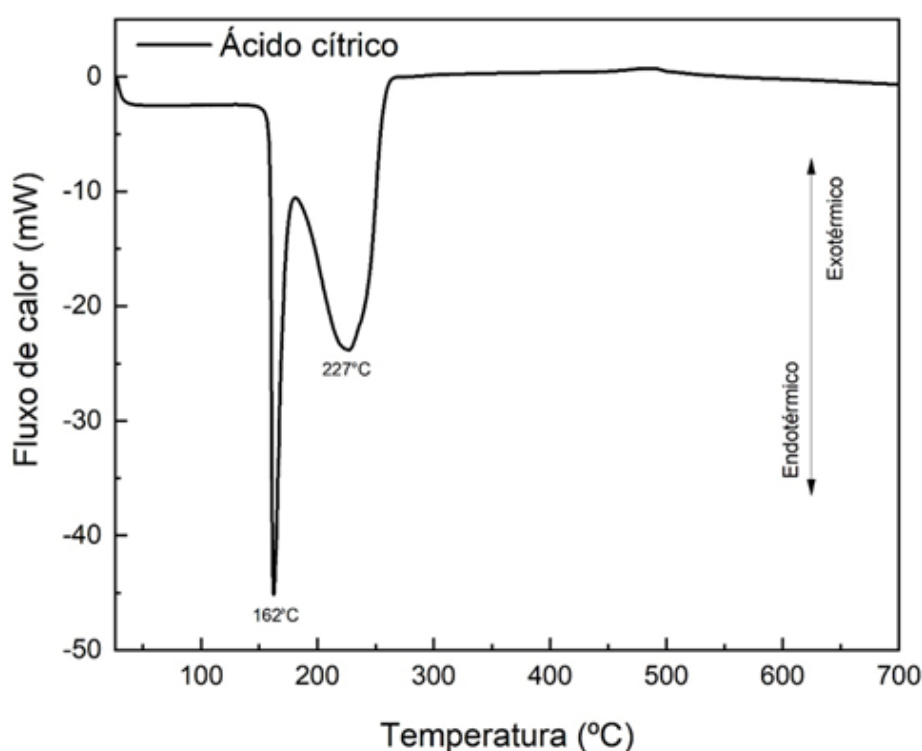
Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

Já a Figura 21, vemos a análise de DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) do ácido cítrico apresenta dois eventos endotérmicos principais, localizados em aproximadamente 162°C e 227°C, que refletem transformações físicas e químicas distintas do composto. O primeiro pico endotérmico, próximo de 162°C, está associado ao processo de fusão do ácido cítrico anidro. Nessa etapa ocorre a transição de fase do estado sólido para o líquido, sem perda de massa detectável pela TGA, indicando que o material apenas funde sem sofrer degradação química.

Essa fusão é compatível com valores relatados na literatura (entre 153°C e 161°C) e depende da taxa de aquecimento e da pureza da amostra ⁹⁹⁻¹⁰¹.

O segundo pico endotérmico, observado em torno de 227°C, corresponde ao início da decomposição térmica do ácido cítrico fundido. Esse evento endotérmico está relacionado à absorção de energia necessária para romper ligações químicas, permitindo o avanço das reações de desidratação intramolecular e formação de intermediários anidridos. Embora seja o ponto inicial da decomposição, o processo ainda é endotérmico, pois envolve a quebra de ligações e reorganização estrutural antes da liberação de gases como CO₂, que só ocorre de forma mais acentuada em temperaturas superiores (acima de 250°C), conforme evidenciado pela curva TGA ⁹⁹⁻¹⁰¹.

Figura 21- Calorimetria diferencial exploratória do ácido cítrico em atmosfera de N₂ com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.



Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

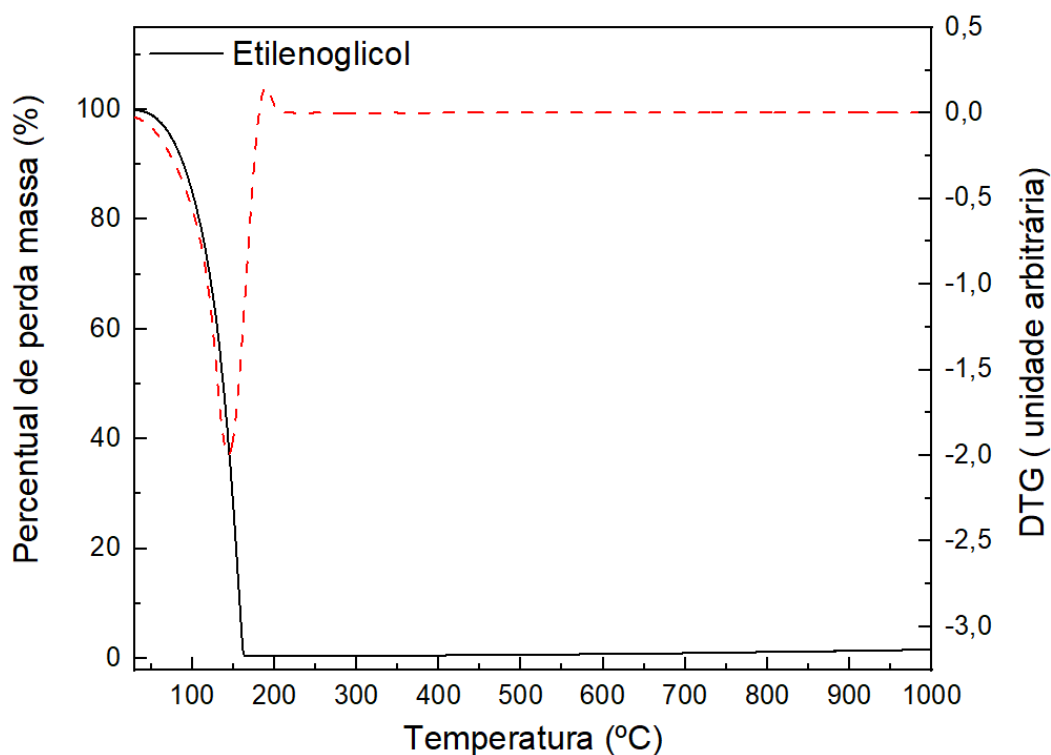
- TGA E DSC DO COMPOSTO QUÍMICO: ETILENOGLICOL

Analisando a Figura 22, vemos as curvas de TGA do etilenoglicol (EG) foram coletadas para avaliar o comportamento térmico do EG puro. A primeira perda de massa, observada em torno de 80 °C, é atribuída à eliminação de moléculas de água remanescentes ou absorvidas

pelo EG. Uma segunda perda significativa, próxima de 145 °C, corresponde à máxima taxa de perda de massa (DTG), relacionada principalmente à volatilização e decomposição do etilenoglicol. A perda de massa praticamente completa até 160 °C indica que quase todo o EG foi removido antes do início de qualquer decomposição química mais intensa ¹⁰².

A análise demonstra que, sob atmosfera de N₂ e taxa de aquecimento de 10 °C/min, o EG apresenta alta volatilidade e estabilidade térmica suficiente para suportar etapas iniciais de processamento sem decomposição significativa. Esses dados são fundamentais para compreender o comportamento do EG durante a preparação de filmes ou misturas com ácido cítrico, servindo como referência para reações subsequentes de Poliésterificação antes da sinterização.

Figura 22- Análise de termogravimétrica do etilenoglicol em atmosfera de N₂ a uma taxa de aquecimento 10°C/min e análise termogravimétrica derivada do etilenoglicol.



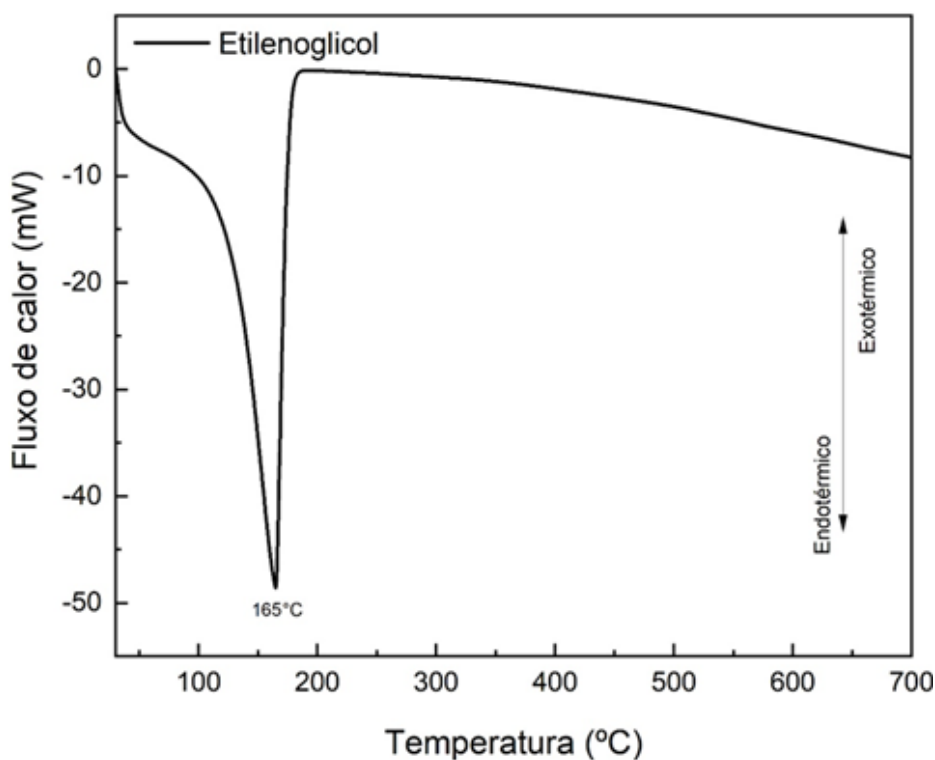
Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

A curva de DSC, registrada na mesma faixa de temperatura (0–700°C), exibe um pico endotérmico pronunciado em aproximadamente 165°C, característico da absorção de calor associada à volatilização do etilenoglicol. Esse evento endotérmico coincide com a faixa de máxima taxa de perda de massa observada na curva de DTG, confirmando que o fenômeno está relacionado a um processo físico de evaporação/desvolatilização, e não a uma reação

exotérmica de decomposição. Trabalhos prévios sobre o comportamento térmico do EG demonstram eventos endotérmicos semelhantes, atribuídos à mudança de fase líquida-vapor e à absorção de energia para romper interações intermoleculares ^{39,103}

Além disso, análises complementares da literatura confirmam que o etilenoglicol apresenta estabilidade térmica até cerca de 160–180°C sob atmosfera inerte, com volatilização completa antes do início da oxidação ou da degradação química significativa ¹⁰⁴. Esse comportamento é também corroborado por estudos recentes de calorimetria diferencial, que identificam eventos endotérmicos similares em taxas de aquecimento de 10°C·min⁻¹ sob N₂ ¹⁰⁵. Assim, o pico endotérmico observado em 165°C no presente trabalho é atribuído à absorção de energia necessária para a volatilização do EG, sendo um marco térmico importante para o controle de processos de síntese e pirólise envolvendo esse precursor.

Figura 23- Calorimetria diferencial exploratória do etilenoglicol em atmosfera de N₂ com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.



Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

- TGA E DSC DO COMPOSTO QUÍMICO: ETILENOGLICOL

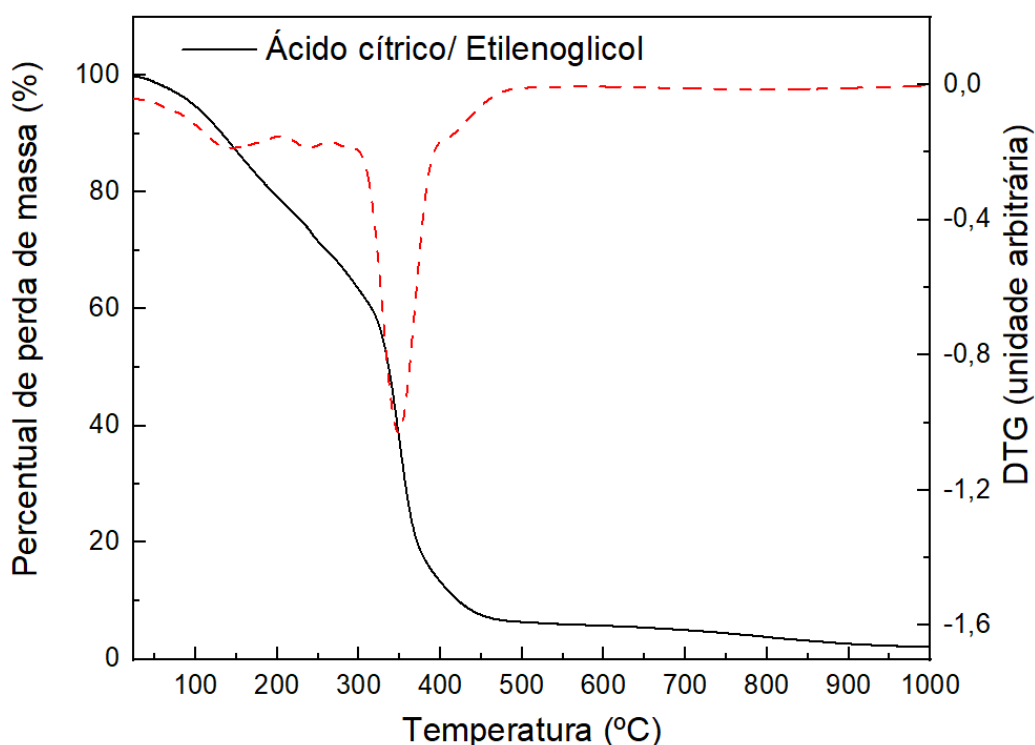
Na Figura 24, observamos as curvas de TGA e DTG da mistura de ácido cítrico com etilenoglicol. Sobre a análise TGA vemos que até a temperatura de 100°C, a amostra perde

cerca de 6% de sua massa, o que provavelmente está associado à perda de água ou a resíduos de etanol utilizado como solvente. A partir dessa temperatura, a perda de massa torna-se significativa.

Entre 100°C e 325°C, a perda de massa é de 36%. A maior perda de massa ocorre até 400°C, totalizando aproximadamente 45%. Esta perda de massa é provavelmente devido à decomposição do ácido cítrico e do etilenoglicol. Após 400°C, a perda de massa se estabiliza, indicando que a maior parte do material volátil já foi degradada.

Analisando a curva de DTG, observamos que a taxa de perda de massa ocorre entre 250°C e 350°C, com um pico acentuado em torno de 350°C. Esse pico indica a temperatura à qual ocorre a degradação mais rápida do material. Após esse ponto, a taxa de perda de massa diminui e se aproxima de zero, indicando que a degradação do material diminui significativamente.

Figura 24- Análise de termogravimétrica e análise termogravimétrica derivada do ácido cítrico misturado com etilenoglicol em atmosfera de N₂ com uma taxa de aquecimento de 10°C/min



Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

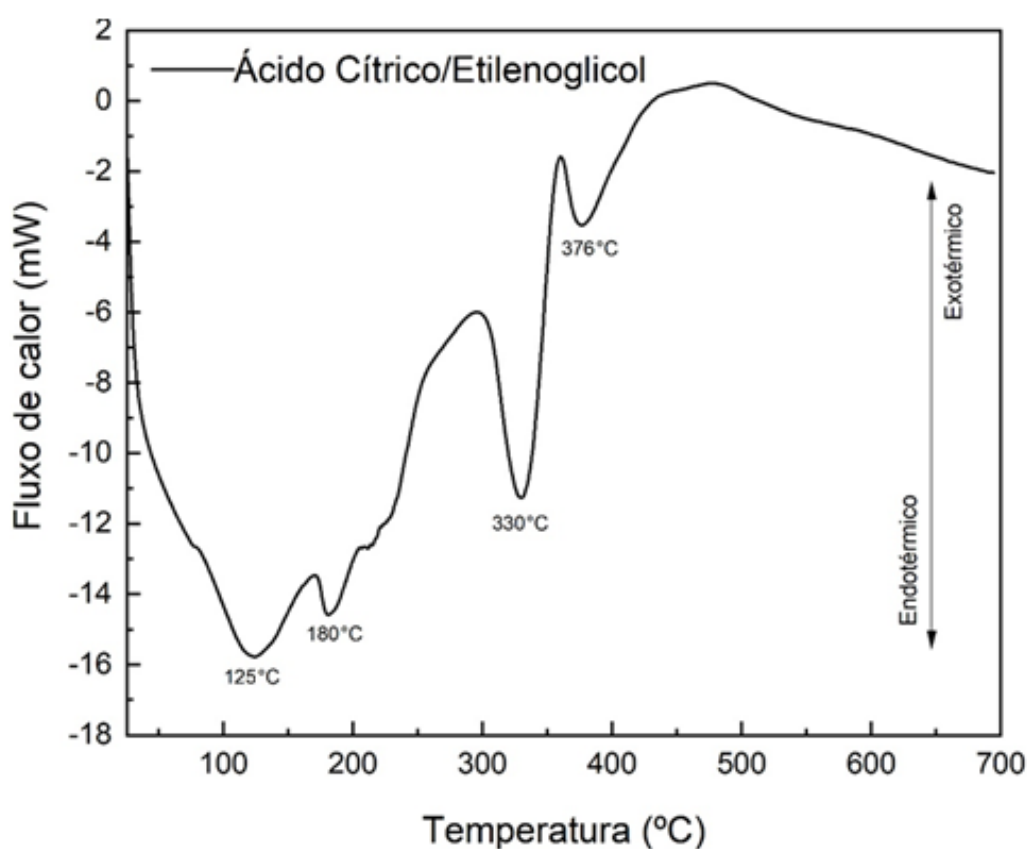
Na Figura 25 é apresentada a análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) da mistura de ácido cítrico com etilenoglicol, na qual se observam eventos endotérmicos característicos desse tipo de sistema. As transições localizadas em torno de 125°C e 180°C

podem ser atribuídas a etapas de desidratação e processos de fusão parcial envolvendo as ligações intermoleculares entre o ácido cítrico e o etilenoglicol, conforme relatado em estudos térmicos de precursores citrato-base e de sistemas Pechini, nos quais essas faixas são associadas à eliminação de água e rearranjos estruturais iniciais ^{99,103,106}

Já os picos endotérmicos próximos de 330°C e 376°C estão relacionados à decomposição térmica dos grupos orgânicos $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ e $-\text{COOH}$, provenientes da matriz poliéster formada durante a reação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol. Essa etapa corresponde à ruptura de ligações C-C e C-H e à liberação de voláteis como CO_2 e CO, típicos da decomposição dos grupos carboxílicos e alifáticos em precursores citrato-orgânicos ¹⁰⁷⁻¹⁰⁹.

Ao comparar esses resultados com a curva de DTG mostrada na Figura 24, verifica-se que as faixas de decomposição identificadas no DSC coincidem com o intervalo de máxima taxa de perda de massa, confirmando que esses eventos térmicos correspondem aos processos de degradação orgânica da mistura ácido cítrico/etilenoglicol.

Figura 25- Calorimetria diferencial exploratória da mistura ácido cítrico e etilenoglicol em atmosfera de N₂ com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.



Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

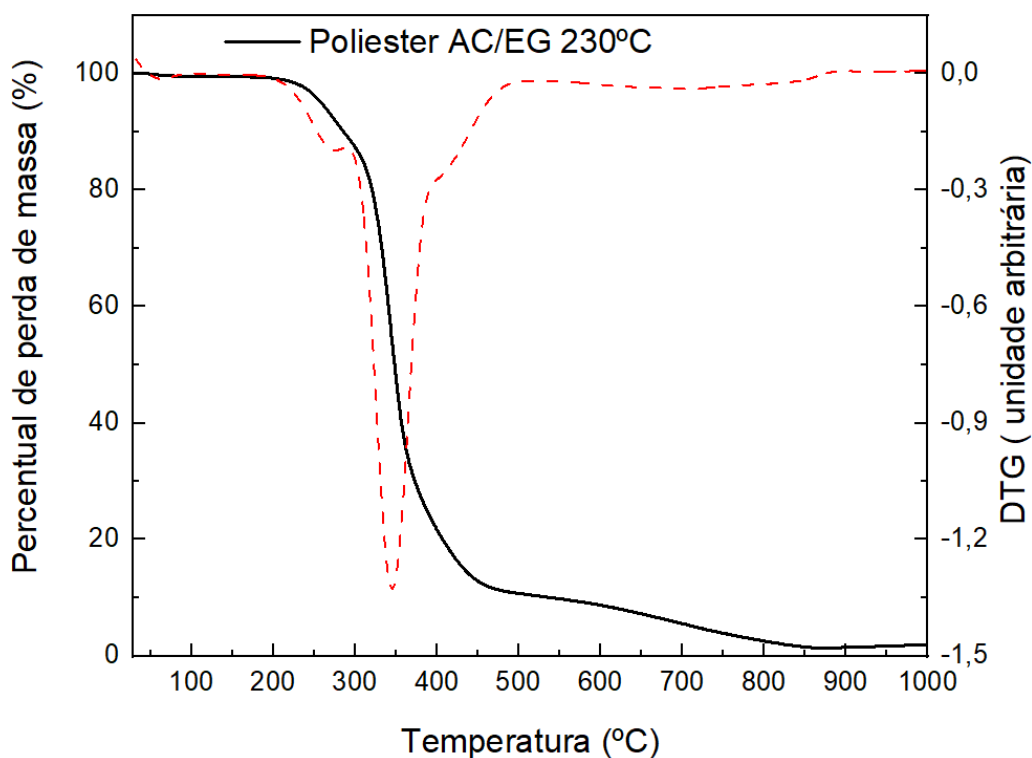
- TGA E DSC DO COMPOSTO QUÍMICO: POLIÉSTER DE ÁCIDO CÍTRICO E ETILENOGLICOL APÓS TRATAMENTO TÉRMICO.

Para compreender melhor os estágios de degradação do poliéster de ácido cítrico com etilenoglicol, foi realizada uma análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) para o amostra pirolisada à 230°C, os resultados estão apresentados na Figura 26.

Inicialmente na análise de TGA, vemos que até a temperatura de 142°C, houve uma perda de massa de aproximadamente 1%, que provavelmente está relacionada à perda de resíduos voláteis não pertencentes à cadeia polimérica. Acima dessa temperatura, a perda de massa se intensifica. Entre 250°C e 550°C, ocorre uma perda de massa de 88%, indicando a principal fase de degradação do material. A análise derivada (DTG) mostra um pico máximo de degradação a 327°C, indicando a temperatura em que a taxa de decomposição é mais rápida.

Na segunda fase da degradação a amostra perde 10% de sua massa até a temperatura de 850°C, restando apenas 1% de matéria residual. Esse resíduo final pode ser atribuído a componentes inorgânicos ou carbono residual resultante da decomposição completa da matriz polimérica.

Figura 26- Análise de termogravimétrica e análise termogravimétrica derivada do poliéster de ácido cítrico com etilenoglicol na proporção 60/40 após tratamento térmico.

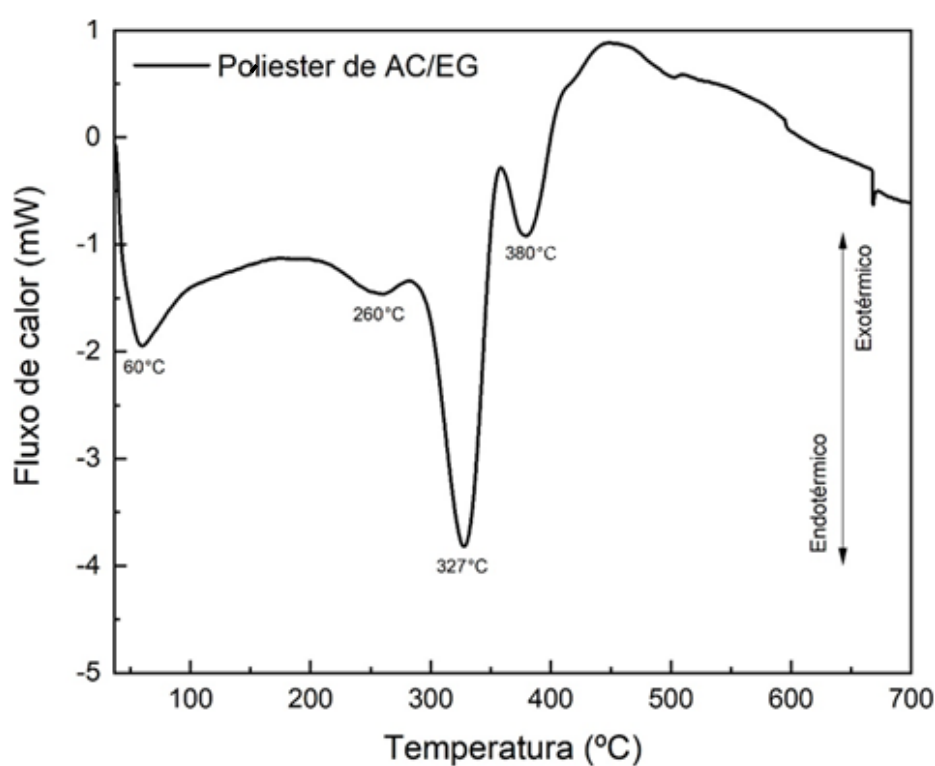


Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

A análise de DSC presente na Figura 27 mostra que a temperatura onde ocorre a maior mudança de fase (fusão) é em torno de 327°C. Até essa temperatura, observamos apenas processos endotérmicos, que correspondem à absorção de calor pelo material durante a transição de fase.

Após 327°C, ocorre uma variação na entalpia, indicando o início de processos exotérmicos. Isso é evidenciado por um pico largo com máxima em 453°C, sugerindo a ocorrência de reações de degradação ou outros processos liberadores de calor.

Figura 27- Calorimetria diferencial exploratória do poliéster de ácido cítrico e etilenoglicol na proporção 60/40 em atmosfera de N₂ com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.



Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

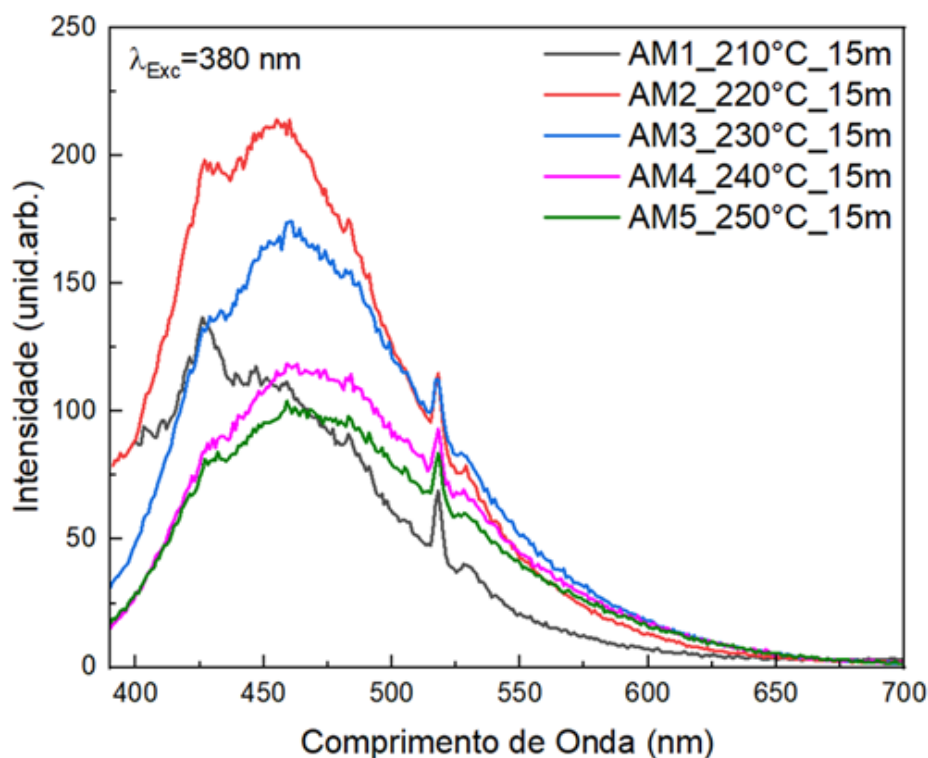
5.1.2 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS FILMES

5.1.2.1 AMOSTRAS 1,02 CM/MIN TRATADA PELO TEMPO DE 15 MINUTOS

O estudo investigou o espectro de fluorescência de amostras submetidas a diferentes temperaturas durante um período de 15 minutos. As temperaturas selecionadas para análise foram 210°C, 220°C, 230°C, 240°C e 250°C, com o objetivo principal de determinar qual

amostra apresentava maior intensidade de emissão de fluorescência. As amostras foram excitadas com comprimento de onda de 380 nm, conforme ilustrado na Figura 28.

Figura 28- Espectro de emissão com $\lambda_{Exc} = 380 \text{ nm}$ com fendas 2,5/2,5, para temperaturas de 210°C, 220°C, 230°C, 240°C e 250°C com tempo de queima de 15 minutos.



Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

A análise do espectro mostra um pico largo e assimétrico centrado na região azul, característica típica de materiais à base de carbono, associada a transições $\pi-\pi^*$ entre HOMO e LUMO e recombinação radiativa a partir de estados discretos relacionados a sp^2 e estados contínuos de defeito^{43,110,111}. Esses estados de defeito em materiais à base de carbono têm sido associados a grupos funcionais como carboxila ($-\text{COOH}$) e carbonila (C=O), responsáveis pela emissão na região verde, enquanto o grupo hidroxila ($-\text{OH}$) contribui para a emissão na região azul⁴⁸.

Além disso, a amostra AM2_220°C_15m apresentou a maior intensidade de emissão entre todas as analisadas. Por outro lado, a amostra AM5_250°C_15m exibiu a menor intensidade luminescente, possivelmente devido à redução na quantidade de clusters sp^2 de carbono, uma vez que o poliéster formado contém uma fração significativa de ácido cítrico. Conforme Dong et al.¹¹², em temperaturas acima de 200°C o ácido cítrico apresenta maior grau de carbonização. Com o aumento da temperatura, os filmes de poliéster de ácido cítrico com

etilenoglicol tornam-se mais escuros, resultado desse processo de carbonização, o que altera a absorção de luz e pode causar redução da intensidade fotoluminescente.

Resultados quantitativos correspondentes aos espectros estão resumidos na Tabela 6 que apresenta os picos de emissão, intensidades relativas e observações principais para cada temperatura.

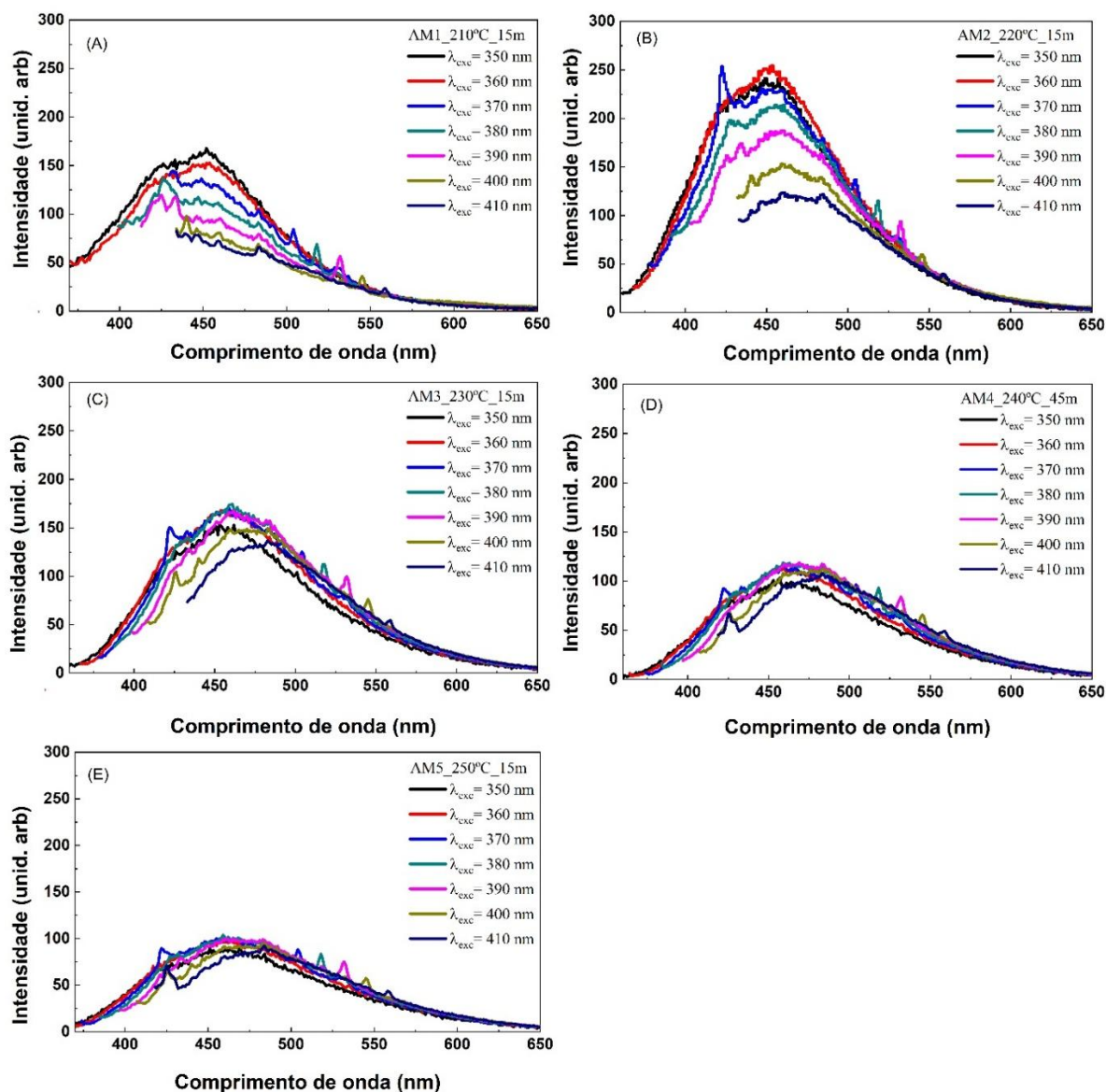
Tabela 6- Resumo das características de emissão fluorescente das amostras tratadas por 15 minutos em diferentes temperaturas.

Amostra	Temperatura (°C)	Pico de emissão (nm)	Intensidade relativa (nm)	Observações principais
AM1_210°C_15m	210	446	117	A emissão ocorre na região azul, associada à presença de grupos funcionais oxigenados, como –OH e –COOH, e à formação inicial de pequenos domínios conjugados sp^2 ^{112,113} .
AM2_220°C_15m	220	455	214	Apresenta a maior intensidade de fluorescência, indicando que, nessa temperatura, há um equilíbrio entre o início da carbonização e a manutenção dos grupos funcionais responsáveis pela emissão.
AM3_230°C_15m	230	460	173	Observa-se um leve deslocamento do pico para comprimentos de onda maiores, sugerindo a formação de estruturas mais aromáticas e o crescimento dos domínios sp^2 Emissão com opacidade luminosa crescente.

AM4_240°C_15m	240	463	118	A intensidade diminui e o material apresenta coloração mais opaca, o que indica maior carbonização e consequente redução dos grupos oxigenados emissores.
AM5_250°C_15m	250	458	104	A menor intensidade de emissão está associada à decomposição térmica dos grupos CH ₂ e COOH e ao predomínio de estruturas gráficas menos emissivas ^{114,115} .

Na Figura 29, observa-se que todas as amostras apresentam dependência entre a posição do máximo de emissão e o comprimento de onda de excitação. A emissão larga e dependente da excitação (tanto em intensidade quanto na posição do pico máximo) é semelhante à observada na maioria dos materiais luminescentes à base de carbono, refletindo a presença de clusters sp² de diferentes tamanhos e locais de emissão distintos. Isso evidencia a heterogeneidade estrutural do material ¹¹².

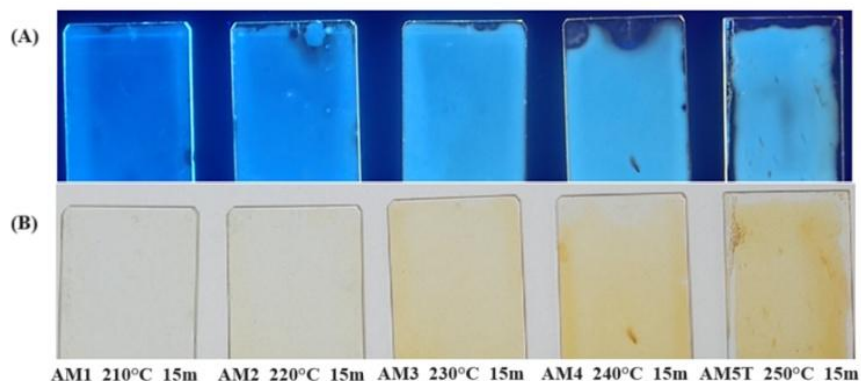
Figura 29- Espectro de emissão com varredura do comprimento de onda de excitação, para as temperaturas de (A) 210°C, (B) 220°C, (C) 230°C, (D) 240°C, (E) 250°C, para o tempo de 15 minutos com fendas 2,5/2,5.



Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

Na Figura 30, observa-se as amostras excitadas por uma lâmpada ultravioleta ($\lambda \approx 370$ nm). Nota-se que a amostra AM1_210°C_15m apresenta menor intensidade luminosa em comparação à AM2_220°C_15m. As demais amostras, quando comparadas à AM2_220°C_15m, exibem opacidade luminosa crescente. Sob luz ambiente Figura 30B, a coloração das amostras torna-se mais intensa com o aumento da temperatura, exibindo tons progressivos de amarelo. Assim, verifica-se que, para temperaturas acima de 220°C, a transparência do material diminui e, sob luz ultravioleta, as amostras tornam-se mais opacas.

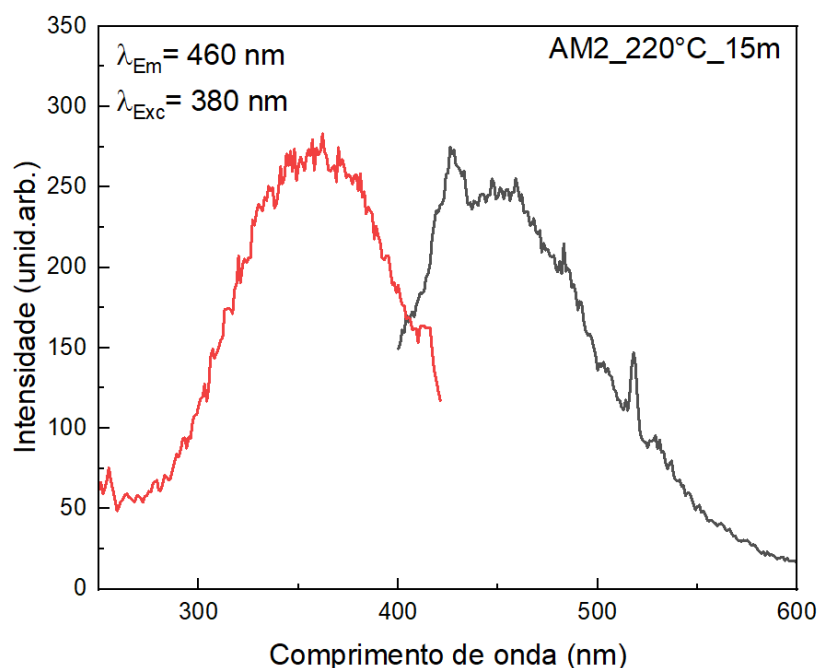
Figura 30- Amostras para o tempo de 15 minutos, (A) amostras sendo excitadas por uma lâmpada ultravioleta $\lambda \sim 370$ nm, (B) amostras em luz ambiente.



Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

O espectro de emissão e excitação apresentado na Figura 31 à amostra AM2_220°C_15m. Os comprimentos de onda de emissão e excitação são, respectivamente, 460 nm e 380 nm, escolhidos para maximizar a intensidade de luminescência. Observa-se que a emissão máxima emissão está centrada em 426 nm e máxima excitação em 362 nm. A diferença entre os picos de excitação e emissão (deslocamento de Stokes) sugere a presença de estados intermediários ou bandas de energia que favorecem a transferência interna de energia no material ¹¹⁶.

Figura 31- Espectro de emissão e excitação com fendas 2,5/5, para temperatura de 220°C com tempo de queima de 15 minutos.



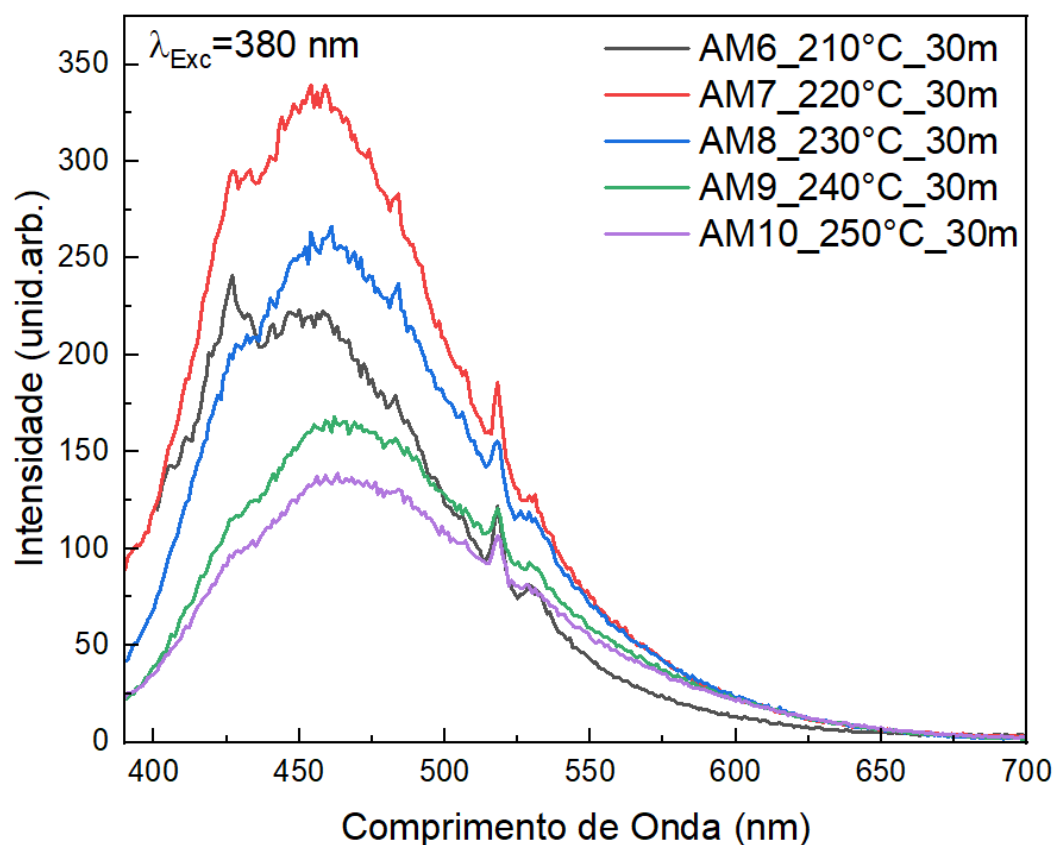
Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

5.1.2.2 AMOSTRAS DE 1,02 CM/MIN TRATADA PELO TEMPO DE TEMPO DE 30 MINUTOS

Conforme descrito no item 5.1.2.1, o espectro da amostra tratada a 220°C por 30 minutos (AM7_220°C_30m) apresentou intensidade de emissão significativamente superior em relação às demais, conforme mostrado na Figura 32. Esse comportamento indica que a condição de 220 °C constitui uma faixa térmica ideal para a formação de centros luminescentes eficientes, antes do início dos processos mais intensos de carbonização.

Durante a pirólise, o aquecimento promove a condensação parcial de grupos funcionais orgânicos (-OH, -COOH), que gradualmente se reorganizam formando regiões conjugadas com caráter sp^2 . Essa reorganização eletrônica favorece a recombinação radiativa dos portadores de carga, intensificando a emissão de luz ^{112,113}. A temperatura de 220°C parece estabelecer um equilíbrio entre a preservação dos grupos funcionais emissores e o início da aromatização, o que explica a intensidade máxima observada.

Figura 32-Espectro de emissão com $\lambda_{Exc} = 380 \text{ nm}$, para as temperaturas de 210°C, 220°C, 230°C, 240°C e 250°C com tempo de queima de 30 minutos, com fendas 2,5/5.



Fonte: Fornecida pelo autor (2025)

As posições dos picos de emissão e suas intensidades relativas estão resumidas na Tabela 7. Observa-se que, à medida que a temperatura aumenta, o pico de emissão sofre um leve deslocamento batocrômico (red-shift), variando de 450 nm (210°C) a 463 nm (250°C). Esse deslocamento indica aumento do grau de conjugação e redução da energia de gap, resultado da progressiva aromatização da matriz polimérica.

A amostra AM1_210°C_30m apresenta emissão azul intensa em 450 nm (223 u.a.), associada a grupos funcionais orgânicos parcialmente condensados, caracterizando o início da formação dos centros emissivos ^{112,117}. Já a AM2_220°C_30m exibe a maior intensidade de emissão (339 u.a.) com pico em 453 nm, indicando a condição ótima para a geração de domínios luminescentes antes da degradação térmica mais acentuada.

A partir de 230°C (AM3_230°C_30m), o espectro evidencia um leve red-shift para 460 nm e uma redução de intensidade (266 u.a.), sugerindo o início da aromatização e da formação de estruturas conjugadas mais extensas, que alteram os estados eletrônicos emissores ^{114,117}. Em 240°C (AM4_240°C_30m), a intensidade decai para 168 u.a., acompanhada de uma emissão em 461 nm, o que indica maior grau de carbonização e consequente diminuição dos grupos funcionais responsáveis pela luminescência ^{114,115}. Finalmente, em 250°C (AM5_250°C_30m), o espectro apresenta emissão fraca (138 u.a.) e deslocada para 463 nm, refletindo a predominância de domínios grafíticos e a ocorrência de processos não radiativos decorrentes da desidrogenação e da perda de grupos CH₂/COOH ^{114,115}.

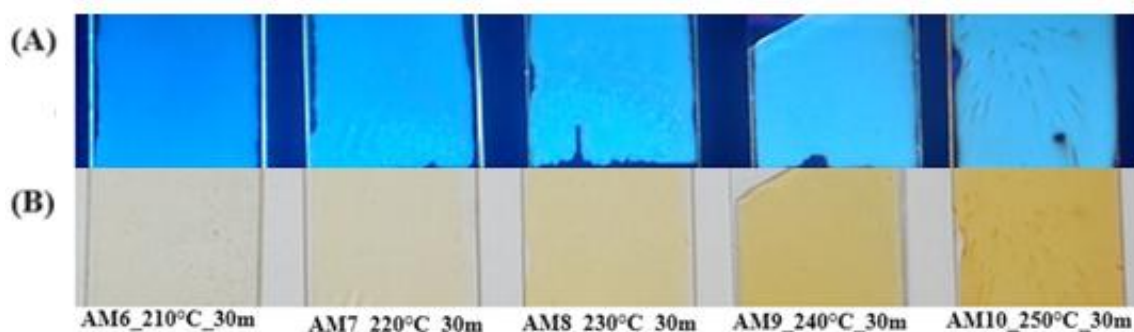
Tabela 7- Resumo das características de emissão fluorescente das amostras tratadas por 30 minutos em diferentes temperaturas.

Amostra	Temperatura (°C)	Pico de emissão (nm)	Intensidade relativa (nm)	Observações principais
AM1_210°C_30m	210	450	223	Emissão azul intensa associada à presença de grupos funcionais orgânicos (-OH, -COOH) parcialmente condensados, início da formação dos centros emissivos (Dong et al., 2012) (L. Zhang et al., 2022).

AM2_220°C_30m	220	453	339	Maior intensidade de emissão; provável condição ótima para formação de centros luminescentes eficientes antes do início da carbonização.
AM3_230°C_30m	230	460	266	Leve deslocamento batocrômico (red-shift); início da aromatização e formação de estruturas conjugadas que alteram o estado eletrônico dos emissores ^{114,117}.
AM4_240°C_30m	240	461	168	Redução significativa da intensidade; aumento da carbonização e diminuição dos grupos funcionais emissores.
AM5_250°C_30m	250	463	138	Emissão fraca e deslocada; predominância de estruturas gráficas e processos de supressão não radiativa devido. há maior desidrogenação e perda de grupos CH₂/COOH ^{114,115}.

A Figura 33, confirma visualmente essas tendências. As amostras tratadas a temperaturas mais baixas exibem luminescência azul mais intensa sob luz ultravioleta, enquanto aquelas submetidas a temperaturas mais altas apresentam coloração mais escura e brilho reduzido. Esse comportamento está relacionado ao aumento do grau de carbonização e à consequente diminuição dos centros radiativos.

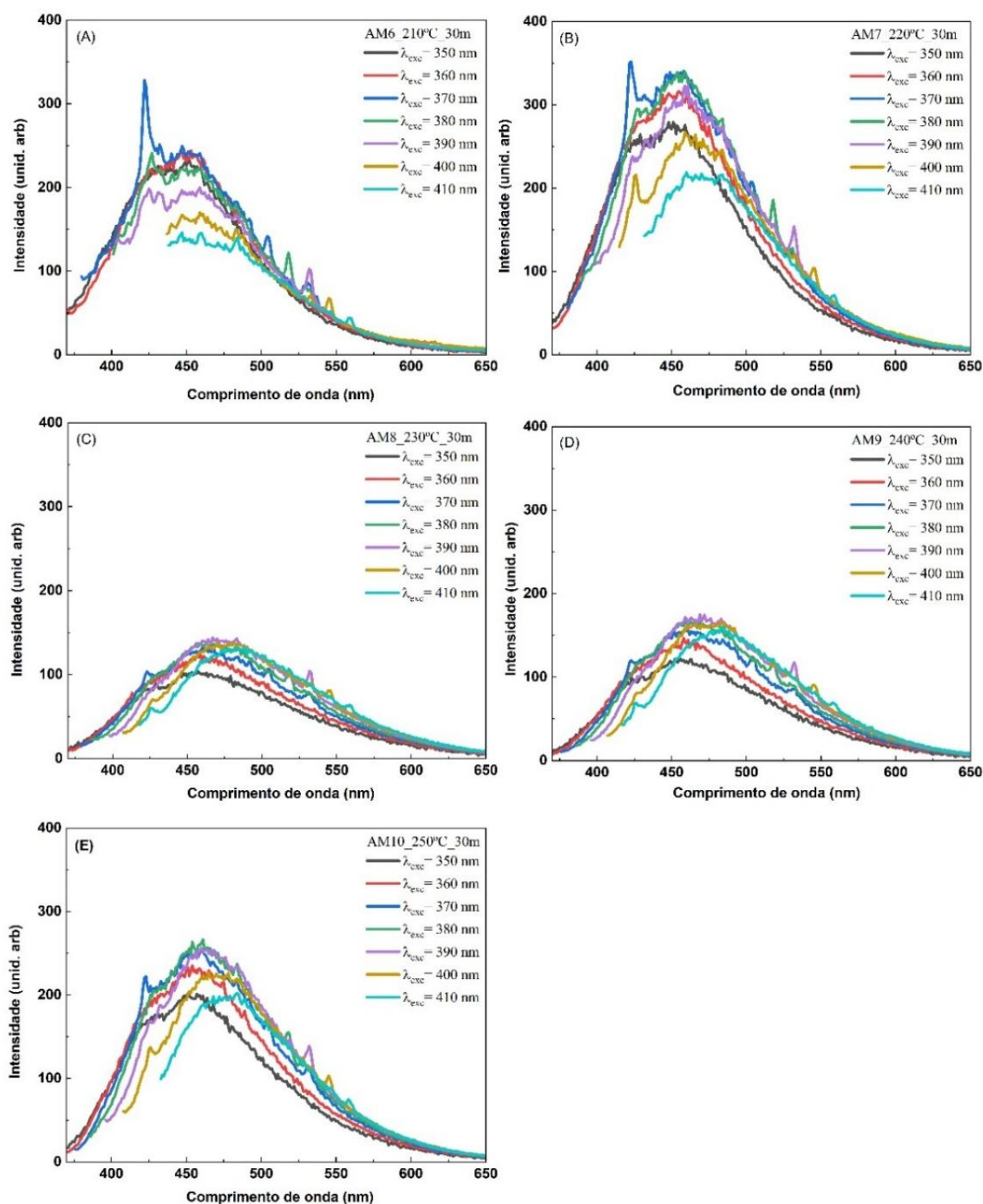
Figura 33- Tempo de 30 minutos, (A) amostras sendo excitadas por uma lâmpada ultravioleta, (B) amostras em luz ambiente.



Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

Os espectros apresentados na Figura 34 apresentam comportamento similar ao descrito na Figura 29 (Item 5.1.2.1). Para a amostra de 210 °C, observa-se o início do deslocamento dos picos de emissão com o aumento da temperatura. Em todas as amostras, os espectros são largos, o que sugere a existência de múltiplos centros emissores associados a diferentes estados eletrônicos. Além disso, a intensidade máxima de emissão ocorre para comprimentos de onda de excitação entre 370 e 390 nm, faixa associada às transições $\pi-\pi^*$ em estruturas com hibridização sp^2 .

Figura 34- Espectro de emissão com varredura do comprimento de onda de excitação, para as temperaturas de (A) 210°C, (B) 220°C, (C) 230°C, (D) 240°C (E) 250°C para o tempo de 30 minutos com fendas 2,5/2,5.

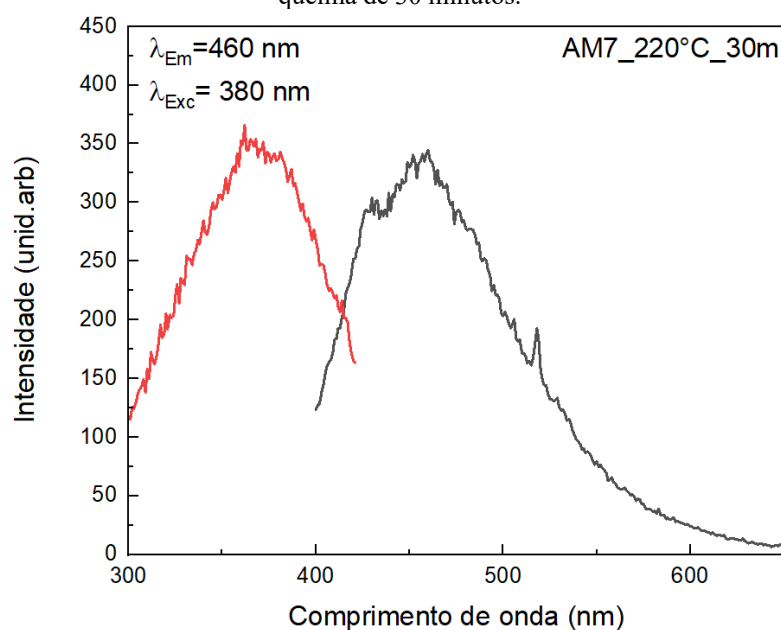


Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

Por fim, a Figura 35 apresenta o espectro de emissão e excitação da amostra AM7_220°C_30m. Os comprimentos de onda máximos são 460 nm (emissão) e 362 nm

(excitação), com um deslocamento de Stokes de aproximadamente 98 nm. Essa diferença sugere a existência de estados intermediários ou bandas de energia intrínsecas que favorecem a transferência de energia não radiativa seguida de relaxação radiativa, reforçando a hipótese de que a estrutura eletrônica parcialmente aromatizada formada a 220 °C é a mais eficiente para emissão de luz.

Figura 35- Espectro de emissão e excitação com fendas 2,5/2,5, para temperatura de 220°C com tempo de queima de 30 minutos.

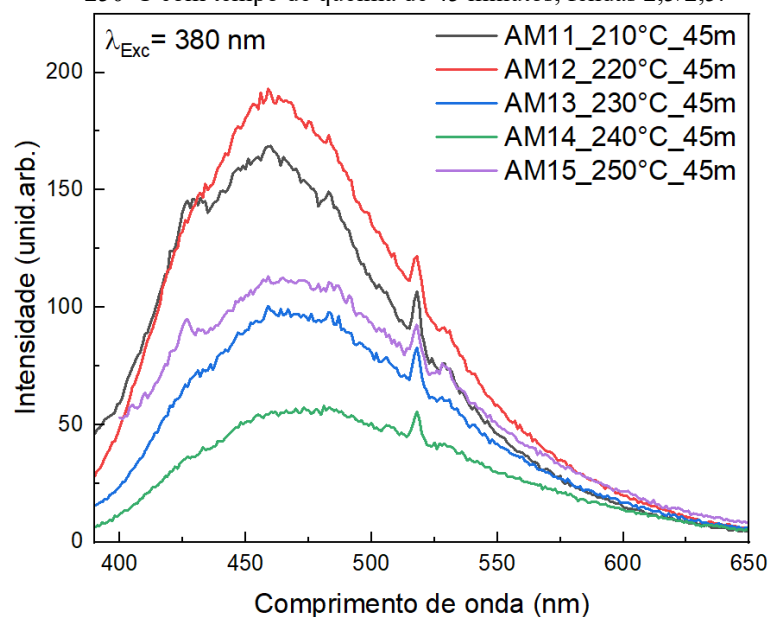


Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

5.1.2.3 AMOSTRAS TRATADAS PELO TEMPO DE TEMPO DE 45 MINUTOS

Na Figura 36, observamos que as amostras excitadas em um comprimento de onda de 380 nm apresentam a maior intensidade de luminescência na amostra tratadas a 220°C. Em temperaturas superiores a essa, ocorre uma diminuição da intensidade luminosa, possivelmente associada à maior carbonização e consequente redução dos grupos funcionais emissores. Além disso, nota-se a presença de um pico largo que abrange praticamente todo o espectro de 380 nm a 650 nm, indicando a coexistência de diferentes centros emissores responsáveis pela luminescência nas regiões azul e verde do espectro visível.

Figura 36- Espectro de emissão com $\lambda_{Exc} = 380 \text{ nm}$, para as temperaturas de 210°C, 220°C, 230°C, 240°C e 250°C com tempo de queima de 45 minutos, fendas 2,5/2,5.



Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

A posição dos picos de emissão, suas respectivas intensidades relativas e as observações correspondentes. Verifica-se que a amostra AM2_220°C_30M apresenta o maior valor de intensidade relativa (193 nm), com o pico de emissão centrado em 459 nm, o que indica que essa é a condição de temperatura mais favorável para a formação dos centros luminescentes. Já a amostra AM1_210°C_30m, apesar de apresentar um pico próximo (460 nm), exibe intensidade ligeiramente menor (168 nm), sugerindo que a formação das estruturas emissoras ainda não está completa.

À medida que a temperatura aumenta, as amostras AM3_230°C_30m e AM4_240°C_30m demonstram redução acentuada da intensidade (100 nm e 57 nm, respectivamente), o que pode ser atribuído à progressiva degradação térmica do material e à perda de grupos funcionais como, OH e COOH, responsáveis pela emissão na região azul. Essa redução está associada à formação de estruturas carbonosas mais densas e menos eficientes em processos radiativos. Curiosamente, a amostra AM5_250°C_30m mostra um pequeno aumento na intensidade (113 nm) em relação à de 240°C, indicando que em temperaturas muito elevadas ocorre uma reorganização parcial das estruturas conjugadas, promovendo uma recombinação radiativa mais eficiente em alguns domínios específicos.

A Tabela 8 apresenta um resumo quantitativo das principais características ópticas obtidas a partir da Figura 38, incluindo a posição dos picos de emissão, suas respectivas intensidades relativas e as observações correspondentes. Verifica-se que a amostra

AM2_220°C_30m apresenta o maior valor de intensidade relativa (193 nm), com o pico de emissão centrado em 459 nm, o que indica que essa é a condição de temperatura mais favorável para a formação dos centros luminescentes. Já a amostra AM1_210°C_30m, apesar de apresentar um pico próximo (460 nm), exibe intensidade ligeiramente menor (168 nm), sugerindo que a formação das estruturas emissoras ainda não está completa.

À medida que a temperatura aumenta, as amostras AM3_230°C_30m e AM4_240°C_30m demonstram redução acentuada da intensidade (100 nm e 57 nm, respectivamente), o que pode ser atribuído à progressiva degradação térmica do material e à perda de grupos funcionais como, OH e COOH, responsáveis pela emissão na região azul. Essa redução está associada à formação de estruturas carbonosas mais densas e menos eficientes em processos radiativos. Curiosamente, a amostra AM%_250°C_30m mostra um pequeno aumento na intensidade (113 nm) em relação à de 240°C, indicando que em temperaturas muito elevadas ocorre uma reorganização parcial das estruturas conjugadas, promovendo uma recombinação radiativa mais eficientes em alguns domínios específicos.

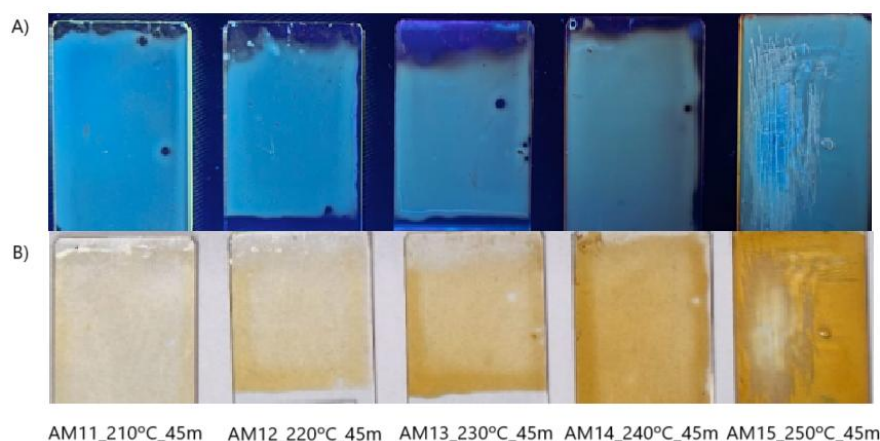
Tabela 8- Resumo das características de emissão fluorescente das amostras tratadas por 30 minutos em diferentes temperaturas.

Amostra	Temperatura (°C)	Pico de emissão (nm)	Intensidade relativa (nm)	Observações principais
AM1_210°C_30m	210	460	168	Pico na faixa azul, emissão moderada.
AM2_220°C_30m	220	459	193	Maior intensidade de fluorescência, máxima eficiência de emissão.
AM3_230°C_30m	230	459	100	Redução da intensidade, início da degradação dos grupos funcionais.
AM4_240°C_30m	240	473	57	Deslocamento do pico para região verde azulada, perda de centros emissores.

AM5_250°C_30m	250	458	113	Leve recuperação da intensidade, reestruturação parcial da matriz carbonizada.
---------------	-----	-----	-----	--

Na Figura 37, percebe-se um padrão semelhante ao descrito no item 5.1.2.1, conforme a temperatura aumenta, a coloração das amostras torna-se mais intensa. Entretanto, em temperaturas mais elevadas, a luminescência sob iluminação ultravioleta apresenta leve redução no brilho, indicando que o excessos de energia térmica podem degradar parcialmente os centros emissores ou favorecer a formação de domínios carbonosos menos eficientes na emissão de luz.

Figura 37- Amostras para o tempo de 45 minutos, (A) amostras sendo excitadas por uma lâmpada ultravioleta, (B) amostras em luz ambiente.



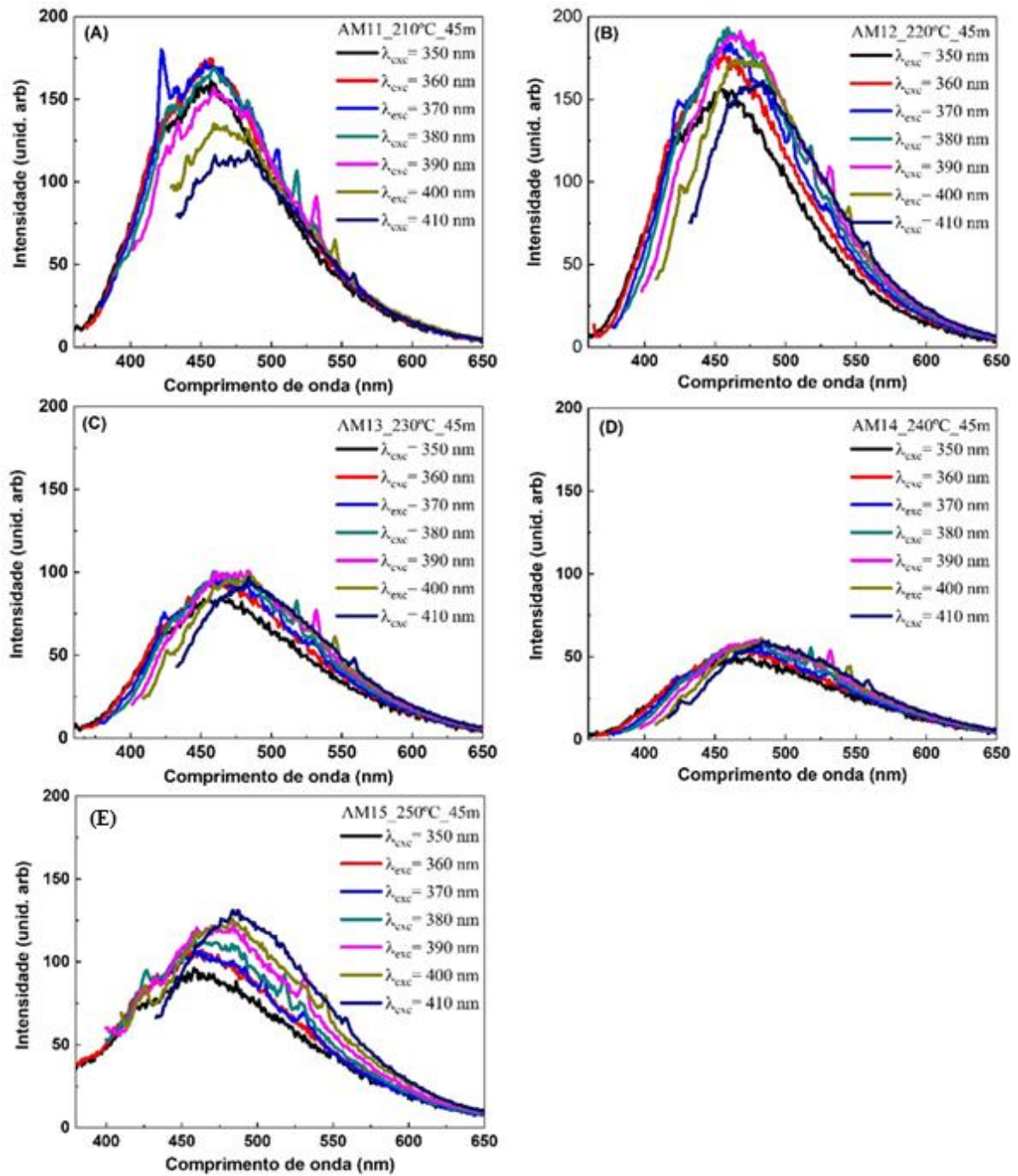
Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

Na análise do espectro de emissão com varredura do espectro de excitação, apresentado na Figura 38 observamos que os picos permanecem centralizados até o comprimento de onda de excitação de 390 nm. Para valores superiores, o espectro começa a se deslocar suavemente para a direita, como visto nas amostras AM11_210°C_45m, AM12_220°C_45m e AM13_230°C_45m. Segundo Dong et al ¹¹², esse comportamento está relacionado à formação de óxido de grafeno e ao consequente aumento do conjugado π , o que promove um leve red-shift nos picos de emissão.

Para temperaturas acima de 240°C, como nas amostras AM14_240°C_45m e AM15_250°C_45m, os picos tornam-se mais largos e centralizados em torno de 480 nm e 490 nm, respectivamente, apresentando maior luminescência quando excitados a 400 nm e 410 nm. Esse resultado contrasta com as amostras de menor temperatura, nas quais as excitações ideais ocorrem em comprimentos de onda mais curtos em 370 nm para AM11_210°C_45m, 380 nm

para AM12_220°C_45m e 390 nm para AM13_230°C_45m, evidenciando um deslocamento de Stokes associado à modificação estrutural e à maior deslocalização eletrônica nas amostras mais carbonizadas.

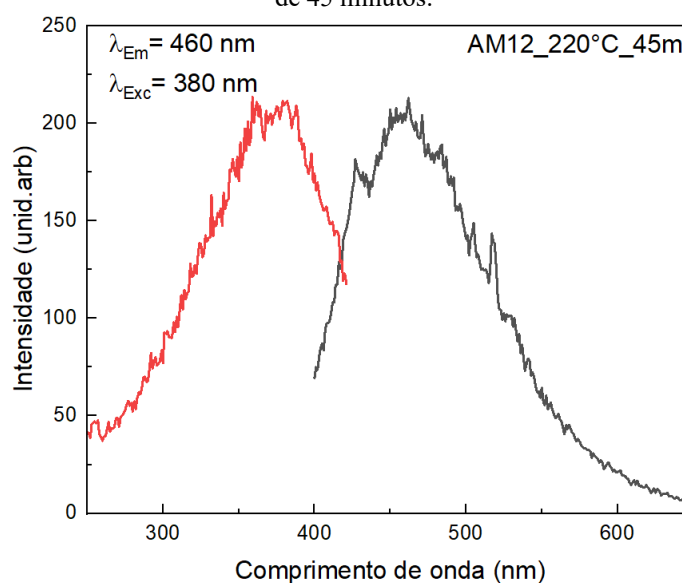
Figura 38- Espectro de emissão com varredura do comprimento de onda de excitação, para as temperaturas de (A) 210°C, (B) 220°C, (C) 230°C, (D) 240°C e (E) 250°C, para o tempo de 45 minutos com fendas 2,5/2,5.



Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

Referente à Figura 39, apresentamos o espectro de emissão e excitação da amostra AM12_220°C_45m. O comprimento de onda máximo de emissão é de 461 nm, enquanto o máximo de excitação ocorre em 359 nm, resultando em uma diferença entre os picos de aproximadamente 102 nm para o tempo de 45 minutos. Essa diferença corresponde ao deslocamento de Stokes, o qual é atribuída à dissipação parcial de energia por meio de processos não radiativos e à reorganização estrutural do material após a absorção de fótons. Tal comportamento reforça a existência de estados intermediários de relaxação associados aos domínios conjugados e aos grupos funcionais residuais presentes na matriz polimérica carbonizada. Esse resultado também confirma a alta eficiência óptica da amostra pirolisada a 220°C, que representa a condição ideal de equilíbrio entre a preservação de grupos funcionais ativos e a formação de regiões conjugadas do tipo sp^2 , responsáveis pela luminescência observada.

Figura 39- Espectro de emissão e excitação com fendas 2,5/5, para temperatura de 220°C com tempo de queima de 45 minutos.



Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

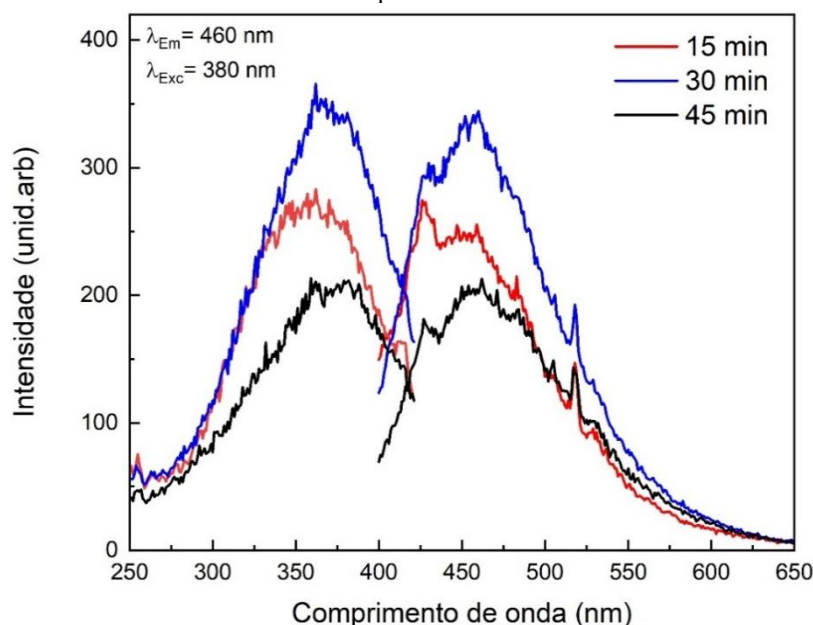
5.1.2.4 COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS

O espectro de emissão e excitação apresentados na Figura 40, refere-se às amostras obtidas pela pirólise do ácido cítrico a 220°C, variando-se o tempo de tratamento térmico entre 15, 30 e 45 minutos. Para a amostra tratada por 15 minutos, o espectro de excitação apresenta uma banda compreendida entre 280 e 420 nm, enquanto o espectro de emissão exibe uma banda larga entre 400 e 600 nm. Em relação à intensidade, observa-se um valor intermediário quando comparado às demais amostras.

No caso do tempo de 30 minutos, o material apresenta a maior intensidade de emissão, com uma largura de banda semelhante às demais. Esse comportamento sugere a presença de múltiplos estados emissores de luz e indica que esse tempo de pirólise favorece a formação de estruturas conjugadas, proporcionando um equilíbrio ideal entre a carbonização e a preservação de grupos funcionais responsáveis pela luminescência.

Por fim, para o tempo de 45 minutos, há uma redução significativa na intensidade da fluorescência, possivelmente devido a um grau mais elevado de carbonização. Essa condição pode estar associada à degradação de grupos funcionais fluorescentes, o que compromete a emissão do material.

Figura 40- Espectro de emissão e excitação com fendas 2,5/2,5, para temperatura de 220°C variando o tempo de queima.

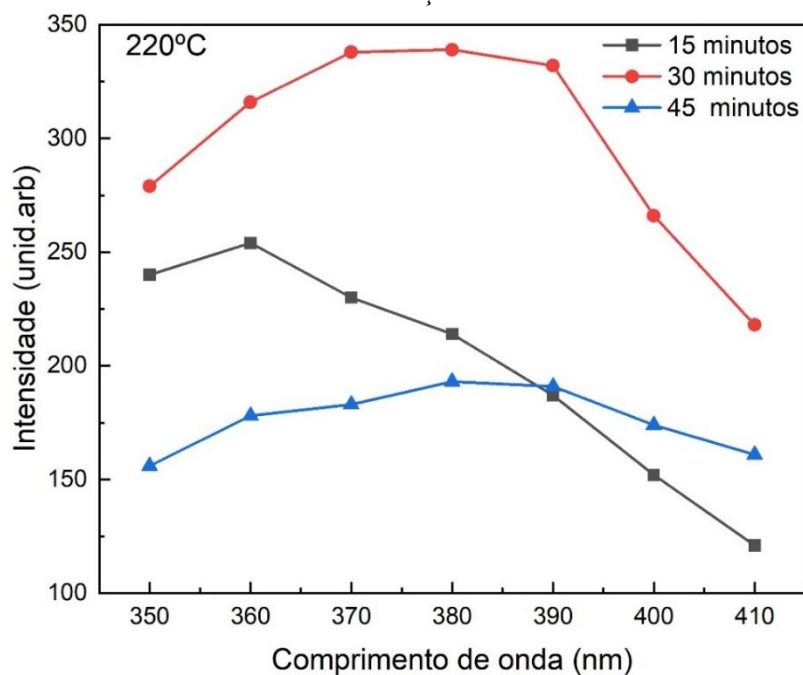


Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

Na Figura 41, o gráfico de emissão fotoluminescente dos filmes pirolisados a 220°C é fortemente dependente do tempo de pirólise, com destaque para as variações na intensidade máxima de emissão sob excitação em um comprimento de onda fixo. A amostra tratada por 30 minutos apresenta maior intensidade de emissão, quando excitadas entre 370 e 380 nm, indicando que esses comprimentos de onda otimizam a luminescência do material.

A amostra de 15 minutos apresenta uma emissão menos intensa, possivelmente devido à formação ainda incompleta das estruturas emissoras. Já para a amostra de 45 minutos temos uma intensidade significativamente menor, o que está relacionado à degradação térmica dos grupos funcionais.

Figura 41-Comparação entre as intensidades máximas de emissão em função do comprimento de onda de excitação.



Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

5.1.2.5 ABSORBÂNCIA

Na Tabela 9 são apresentados os espectros de absorção óptica das amostras de poliéster obtidas a partir de ácido cítrico e etilenoglicol. Para o tempo de tratamento de 15 minutos, observa-se que, para a amostra a 210°C, a absorção máxima ocorre em torno de 390 nm, com a faixa de absorção estendendo-se de aproximadamente 390 nm até 550 nm. Na amostra a 220°C, o máximo de absorção situa-se em cerca de 395 nm, com a mesma faixa de 395–550 nm. Já para 230°C, a absorção máxima ocorre em torno de 405 nm, e a região de absorção se estende de 405 nm até aproximadamente 650 nm, padrão que se mantém até 250°C. Para a amostra a 240°C, o pico máximo é observado em torno de 428 nm, com a faixa de absorção variando de 428 nm a 650 nm. Logo, conclui-se que, nesse tempo de 15 minutos, o espectro de absorção cobre desde o ultravioleta até a região verde.

Para o tempo de 30 minutos, nota-se que, à temperatura de 210°C, a absorção máxima situa-se em torno de 393 nm, com a faixa de absorção variando aproximadamente de 393 nm até 800 nm. Para 220°C, o pico máximo está em cerca de 407 nm, com a região de absorção estendendo-se de 407 nm até 800 nm. Na temperatura de 230°C, a absorção máxima ocorre por volta de 420 nm, com a faixa de absorção entre 420 nm e 620 nm. Em 240°C, o máximo está em torno de 435 nm, com absorção de 435 nm a 650 nm. Finalmente, em 250°C, a absorção

máxima ocorre por volta de 460 nm, com a faixa de absorção estendendo-se de 460 nm até 800 nm. Assim, de modo geral, para esse tempo de 30 minutos, o espectro varia desde o ultravioleta até o infravermelho próximo.

Para o tempo de 45 minutos, verifica-se que, em 210°C, a absorção máxima ocorre próximo de 400 nm, com a faixa de absorção entre aproximadamente 400 nm e 575 nm. À temperatura de 220°C, o pico de absorção é registrado por volta de 416 nm, com a faixa estendendo-se de 416 nm até 800 nm. Em 230°C, o máximo situa-se em cerca de 440 nm, com absorção entre 440 nm e 800 nm. Para 240°C, observa-se um pico próximo de 449 nm, com faixa de absorção de 449 nm a 700 nm. Por fim, para 250°C, a absorção máxima está em torno de 500 nm, com a faixa variando de 500 nm até 800 nm.

Tabela 9- Resumo dos picos de absorção e faixas espectrais para as amostras tratadas em diferentes temperaturas e tempos.

Tempo (min)	Temperatura (°C)	Pico de absorção (nm)	Faixa de absorção (nm)
15	210	390	390 – 550
	220	395	395 – 550
	230	405	405 – 650
	240	428	405 – 650
	250	405	248 – 650
30	210	393	393 – 800
	220	407	407 – 800
	230	420	420 – 620
	240	435	435 – 650
	250	460	460 – 800
45	210	400	400 – 575
	220	416	416 – 800
	230	440	429 – 800
	240	449	449 – 700
	250	500	500 – 800

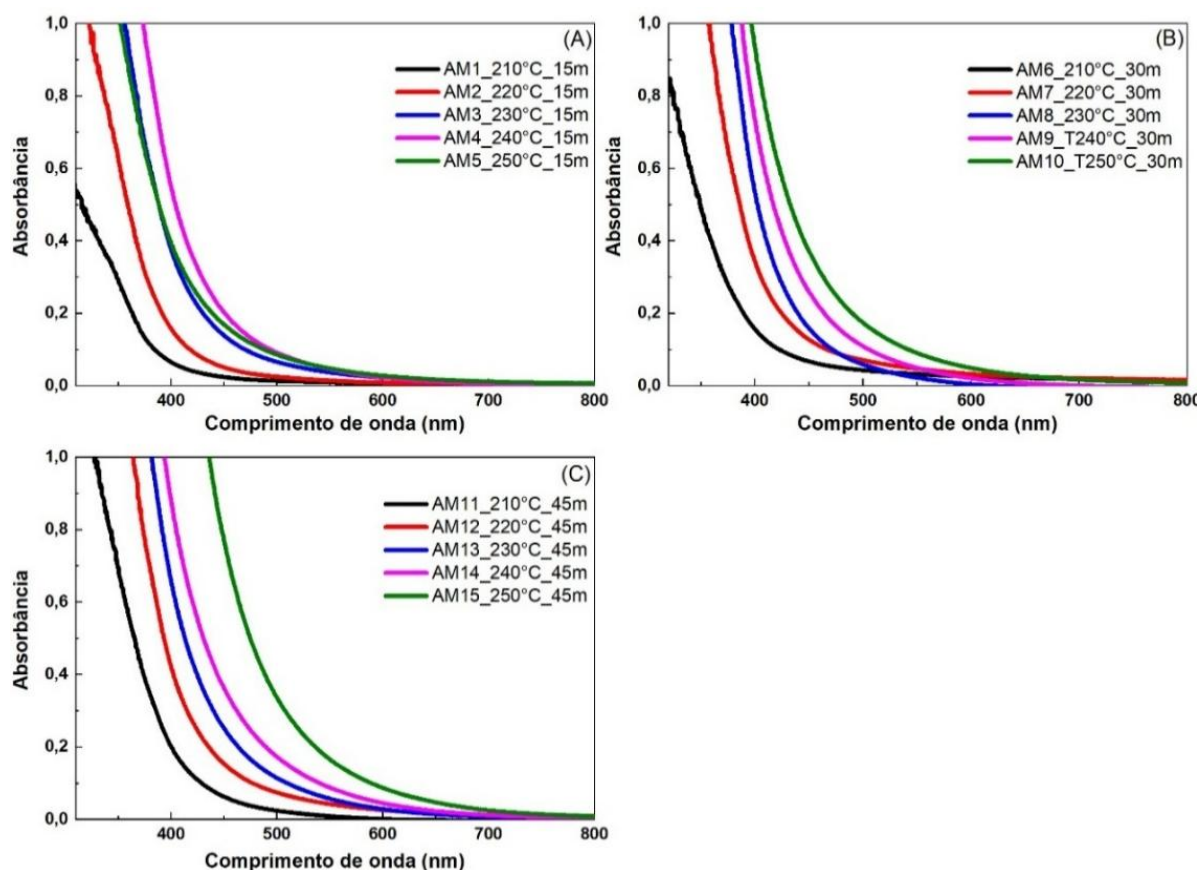
A análise dos resultados apresentados na Tabela 9 indica que tanto o aumento da temperatura quanto o do tempo de tratamento promovem um deslocamento gradual da absorção para comprimentos de onda maiores, revelando um processo progressivo de carbonização e o

consequente aumento do grau de conjugação eletrônica no material. Esse comportamento é típico de sistemas contendo domínios sp^2 de carbono, nos quais o aumento do tamanho dos *clusters* provoca um deslocamento espectral para o vermelho.

Na literatura é relatada intensa absorção óptica na região do UV em materiais luminescentes à base de carbono, especialmente devido à transição $\pi-\pi^*$ das ligações $C=C$ na faixa de 260–320 nm, com uma cauda se estendendo para o visível atribuída à transição $n-\pi^*$ das ligações $C=O$ ou grupos superficiais¹¹⁰. Assim, o amplo espectro de absorção até a região visível, sem pico definido, está associado à presença de clusters sp^2 de diferentes tamanhos e múltiplos locais de absorção¹¹². Com o aumento da carbonização, há intensificação da conjugação eletrônica e consequente deslocamento para o vermelho do espectro.

Portanto, as amostras preparadas a menores temperaturas e tempos mantêm-se transparentes sob luz ambiente, enquanto aquelas obtidas em condições mais severas tornam-se amareladas e opacas, conforme observado nas Figura 30, Figura 33 e Figura 37. que ilustram visualmente esse gradiente óptico resultante do processo de síntese.

Figura 42- Espectro de absorção óptica das amostras nas temperaturas de 210°C, 220°C, 230°C, 240°C e 250°C, com tempos de (A) 15 minutos, (B) 30 minutos e (C) 45 minutos.



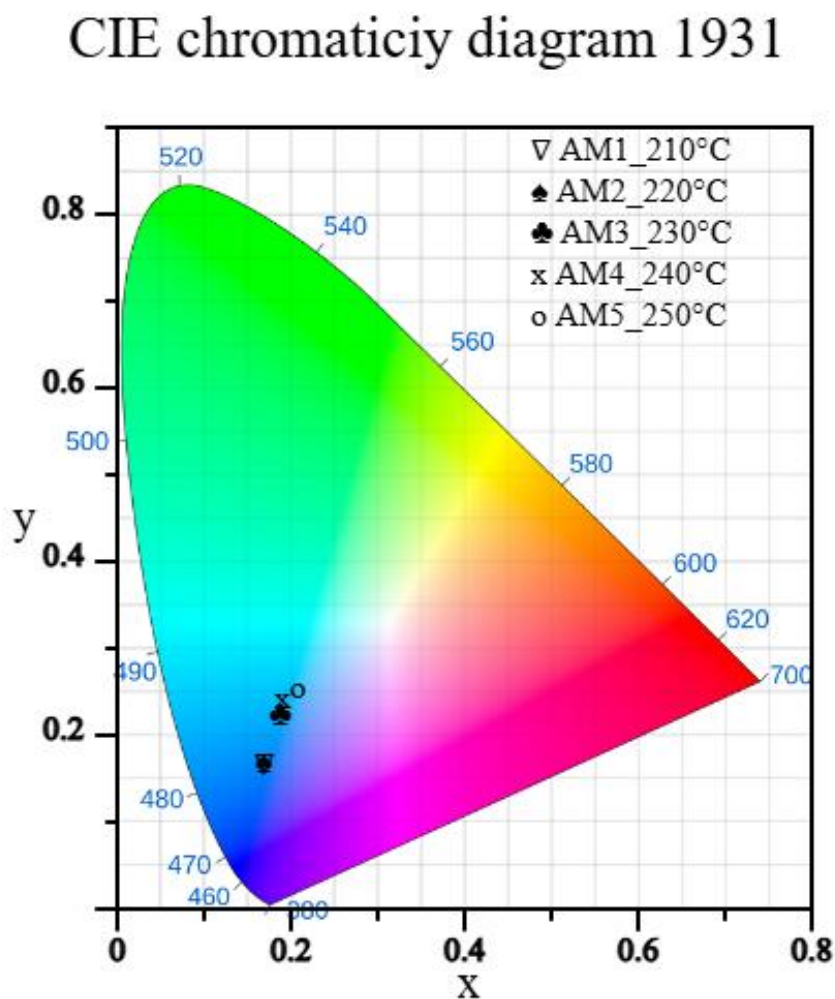
Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

5.1.2.6 DIAGRAMA DE CROMATICIDADE

Após análise de PL e absorção UV-Vis, realizou uma análise de cromaticidade e emissão PL utilizando o padrão CIE 1931 ¹¹⁸.

Para um tempo de excitação de 15 minutos a 380 nm, observamos que as amostras se concentram na região do azul, conforme mostrado na Figura 43. As coordenadas cromáticas das amostras são as seguintes: a amostra AM1_210°C_15m está em (0,167; 0,165); a amostra AM2_220°C_15m está em (0,169; 0,177); a amostra AM3_230°C_15m está em (0,185; 0,223); a amostra AM4_240°C_15m está em (0,192; 0,242) e, finalmente a amostra AM5_250°C_15m que está em (0,209; 0,253). Ao compararmos este diagrama com o PL da Figura 28 , observa-se uma variação no pico associado à máxima emissão. Para a amostra AM1_210°C_15m, o comprimento de onda correspondente é de 453 nm, enquanto para a amostra AM5_250°C_15m, ele está em 460 nm.

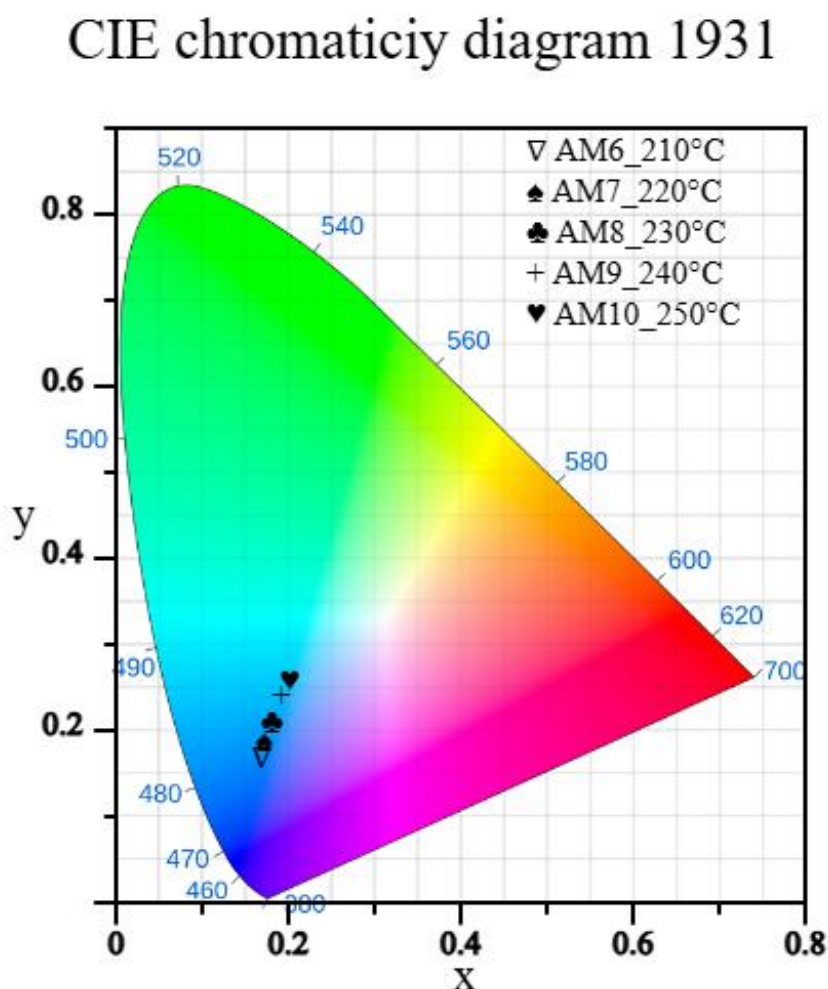
Figura 43- Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para o tempo de 15 minutos com excitação de 380 nm.



Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

Para as amostras no tempo de 30 minutos, o diagrama de cromaticidade revela que, ao variar a temperatura, os pontos de cromaticidade se aproximam do branco conforme mostrado na Figura 44. Os pontos de cromaticidade específicos são: AM6_210°C_30m em (0,167; 0,169) em AM7_220°C_30m em (0,172; 0,186), AM8_230°C_30m em (0,179; 0,209), AM9_240°C_30m em (0,192; 0,240) e AM10_250°C_30m em (0,201; 0,255). Ao compararmos estes diagramas com o PL da Figura 32, observa-se uma variação no pico associado à máxima emissão. Para a amostras AM6_210°C_30m, o comprimento de onda correspondente é de 456 nm, enquanto para a amostra AM10_250°C_30m, ele está em 470 nm.

Figura 44-Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para o tempo de 30 minutos com excitação de 380 nm.

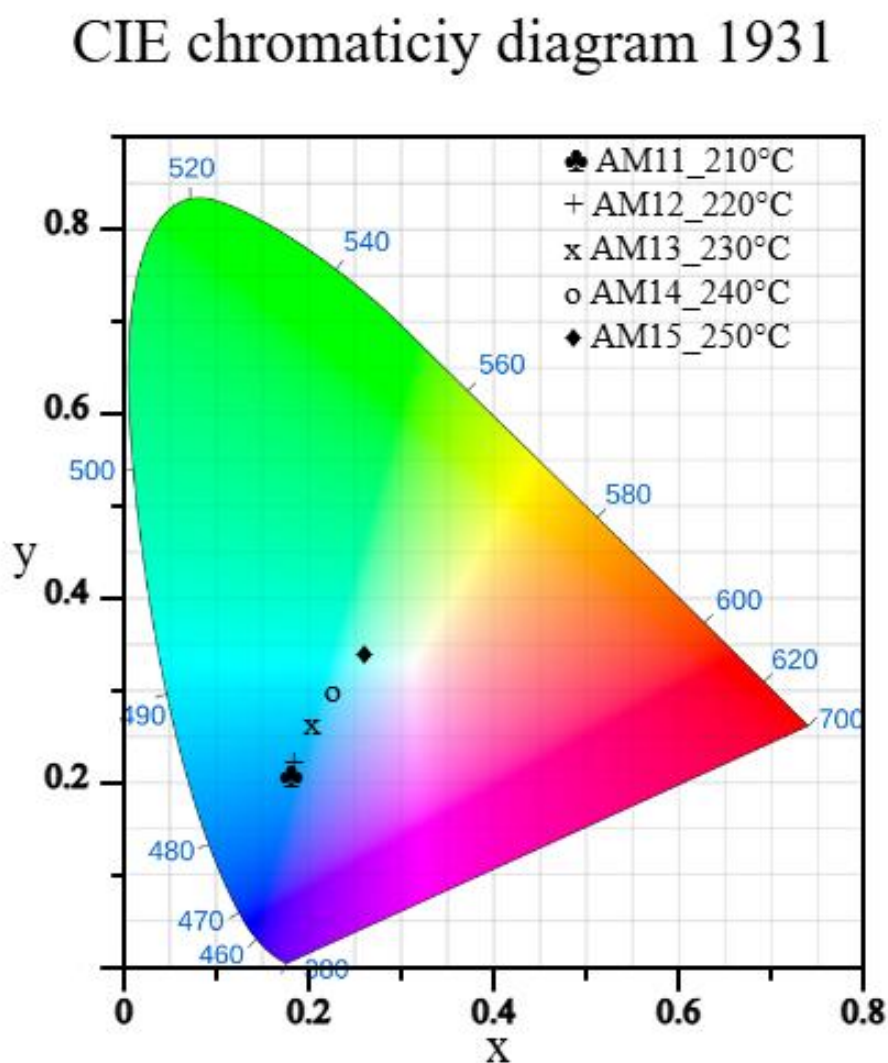


Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

Por fim, temos o diagrama para as amostras com 45 minutos de tempo de excitação, que se aproximam do branco. As coordenadas cromáticas são: (0,179; 0,207) para a amostra AM11_210°C_45m, (0,184; 0,220) para a amostra AM12_220°C_45m, (0,205; 0,263) para a

amostra AM13_230°C_45m, (0,227; 0,298) para a amostra AM14_240°C_45m, e por fim, AM15_250°C_45m (0,261;0,339). Ao compararmos este diagrama com o PL da Figura 45, observa-se uma variação no pico associado à máxima emissão. Para a amostra AM11_210°C_45m, o comprimento de onda correspondente é de 465 nm, enquanto para a amostra AM15_250°C_45m, ele está em 485 nm.

Figura 45- Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para o tempo de 45 minutos com excitação de 350 nm.



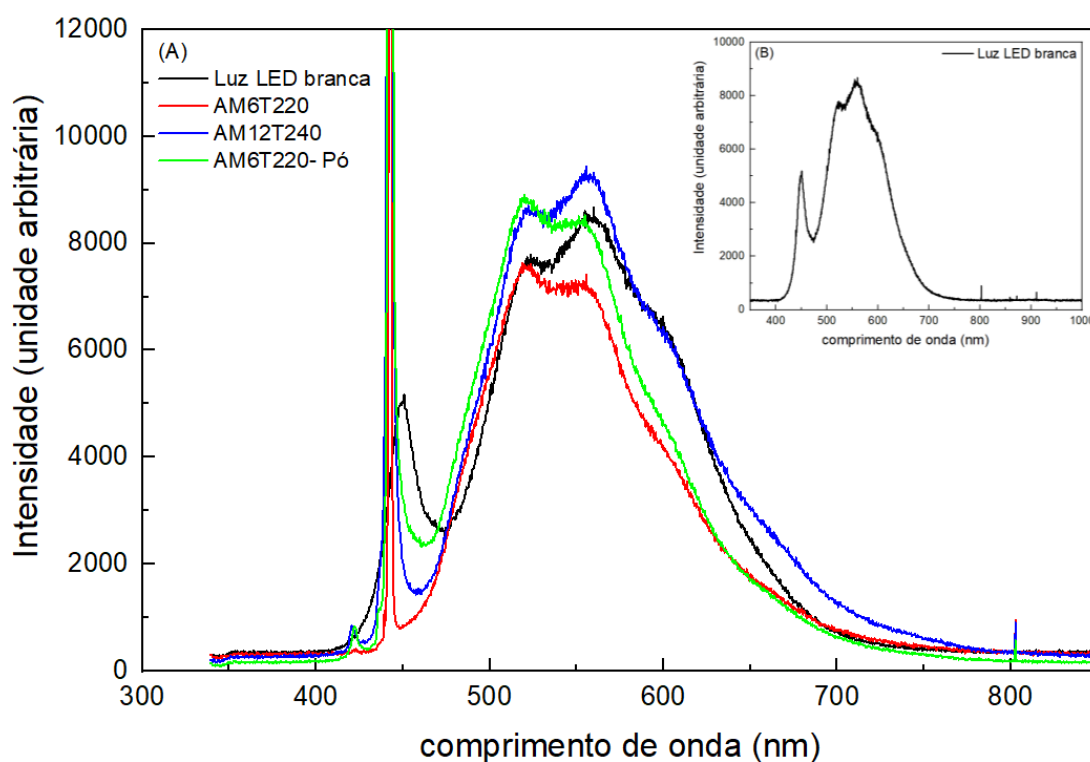
Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

Como a fonte de excitação escolhida para a primeira análise, de 380 nm, pertence ao espectro UV, foi realizada uma nova medida utilizando um laser de 445 nm (azul), que pertence ao espectro visível. Utilizando Ocean Optics, foi possível medir os espectros das amostras

AM7_220°C_30m, AM14_240°C_45m, e da luz branca de uma lâmpada de LED e o pó obtido da amostra AM7_220°C_30m. Os resultados estão apresentados na Figura 46.

Observamos que, ao utilizar um comprimento de onda na região visível, como 445 nm, o espectro de emissão da amostra AM14_240°C_45m apresenta um comportamento similar ao de uma luz de LED branca. Entretanto, na região de 630 nm a 780 nm, o espectro da amostra AM14_240°C_45m mostra uma banda levemente mais larga em comparação com a luz de LED branca, algo a ser destacado, é que a amostra em pó apresenta o mesmo comportamento da luz de LED branca, porém com seu espectro mais estreito.

Figura 46- (A) Comparação dos espectros de emissão obtidos sob excitação por laser de 455 nm e por lâmpada de LED branca convencional. (B) Espectro de emissão de uma lâmpada de LED branca convencional.

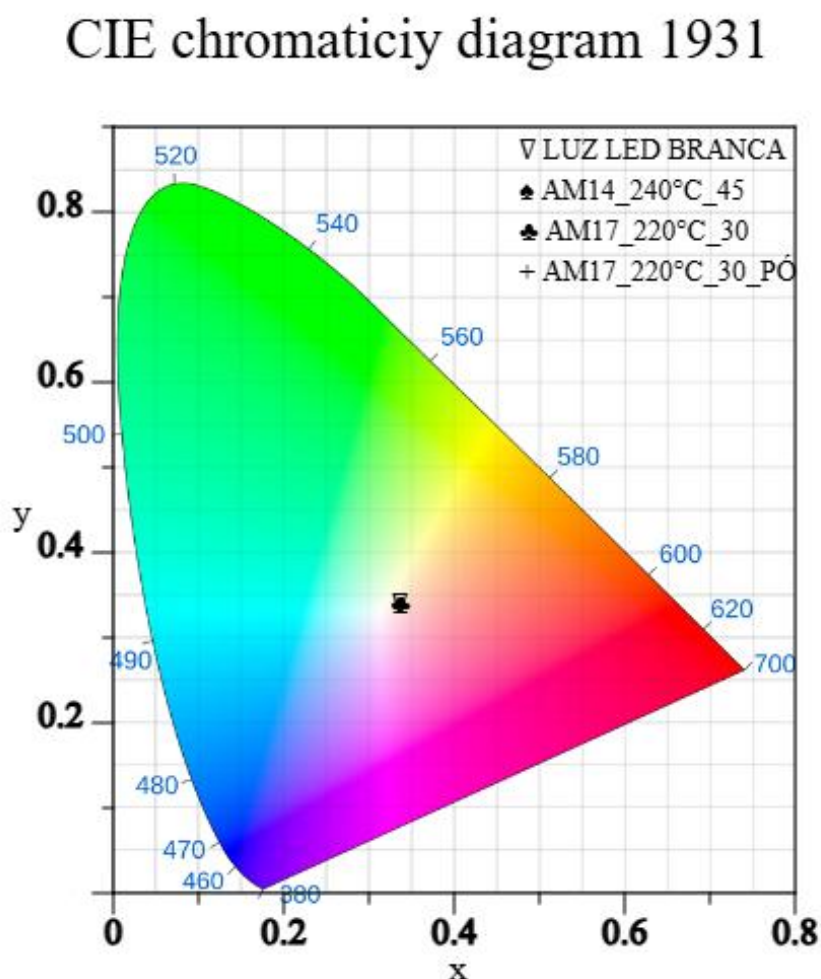


Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

Observe que no diagrama de cromaticidade Figura 47, as três amostras excitadas pelo laser de 455 nm apresentam as seguintes coordenadas colorimétricas: para a luz de LED branca, temos as coordenadas (0,336; 0,338); para a amostra AM14_240°C_45m, as coordenadas são (0,336; 0,338); para a amostra AM7_220°C_30m, as coordenadas são (0,336; 0,338); e, por fim, para a amostra AM7_220°C_30m_PÓ, as coordenadas são (0,336; 0,338), podemos notar que as amostras apresentam as mesmas coordenadas como observado na Figura 47. Essas coordenadas indicam a consistência das amostras em relação à luz emitida, independentemente

de seu estado ou composição. Dessa análise é possível inferir que amostras preparadas mesmo em maiores valores de tempo e temperatura, assim como na forma de pós, apresentam comportamento com larga emissão predominantemente branca similar a LEDs brancos comerciais quando excitados com laser na faixa do azul, vale ressaltar que os espectro são similares entre si.

Figura 47- Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para os espectros da Figura 46, com as amostras excitadas a um comprimento de onda de 455 nm.



Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

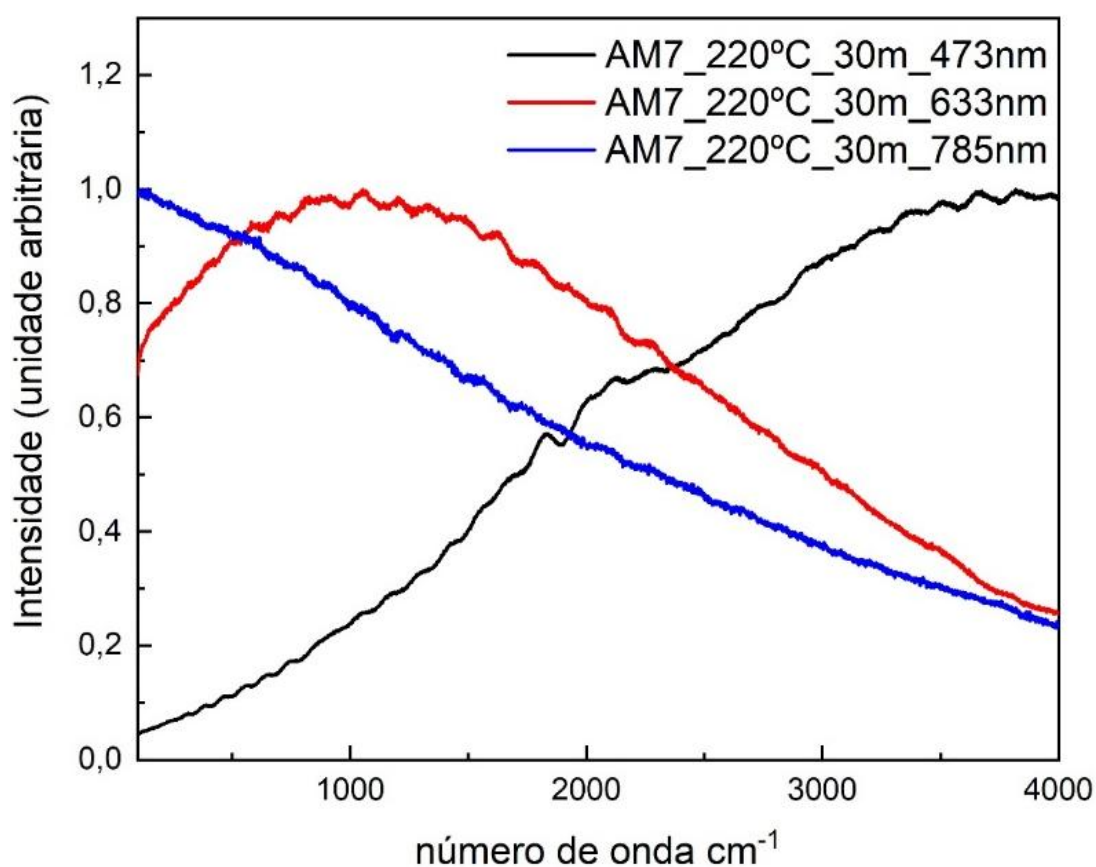
5.1.3 ESTUDOS ASSOCIADOS A ESTRURA DO POLIÉSTER AC/EG

5.1.3.1 RAMAN

As amostras obtidas na seção 3.1.4, foram analisadas por espectroscopia Raman com o objetivo de investigar as interações moleculares e as propriedades estruturais dos materiais. A análise incluiu a determinação da estrutura molecular, a observação de mudanças de fase, e a avaliação de tensões e deformações, entre outros aspectos.

Para essa análise, as amostras foram submetidas à análise do espectro Raman para os comprimentos de onda de 473 nm, 633 nm e 785 nm onde o equipamento utilizado foi um Horiba modelo LabRam HR Evolution. Devido à ampla faixa de absorção dos materiais, os lasers geraram fluorescência nas amostras, o que interferiu significativamente na obtenção dos espectros Raman. Esse fato está diretamente relacionado à sobreposição das regiões espectrais da fluorescência e do espalhamento Raman, como podemos observar na Figura 48.

Figura 48- Espectros Raman para a amostra AM7_220°C_30m, com os comprimentos de onda $\lambda = 473$ nm, $\lambda = 633$ nm e $\lambda = 785$ nm.



Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

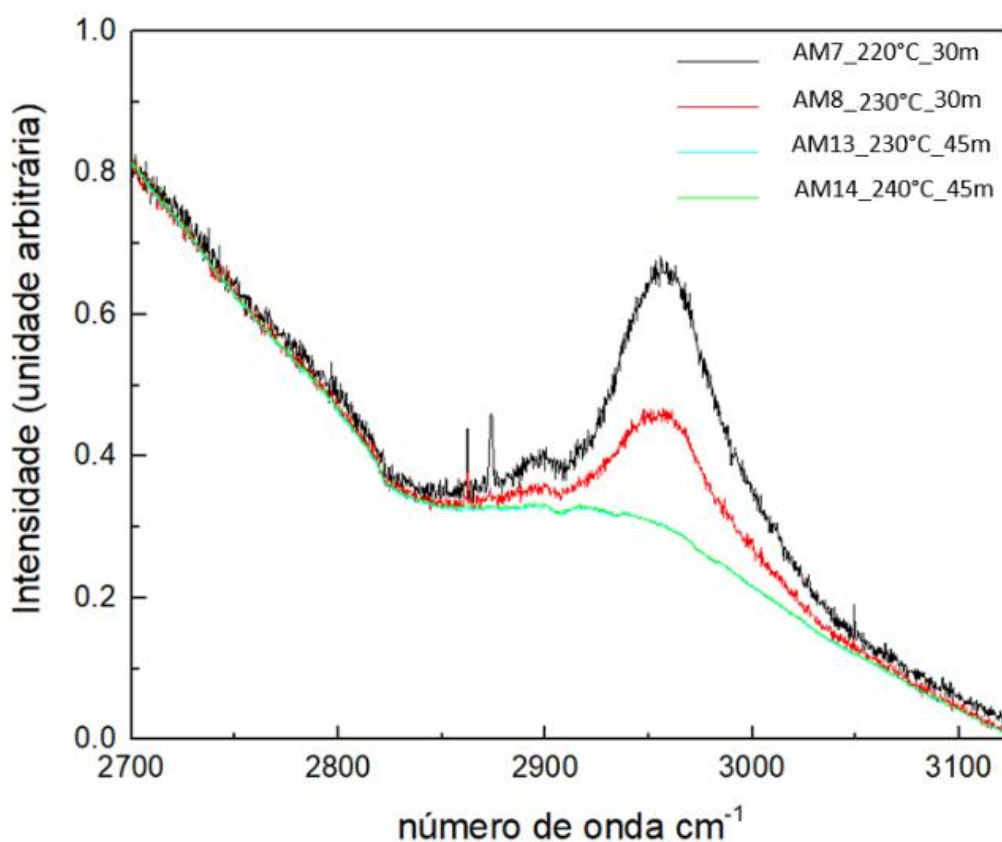
Na Figura 49, observamos os espectros Raman das amostras AM7_220°C_30m, AM8_230°C_30m, AM13_230°C_30m e AM14_240°C_30m, obtidos com o comprimento de onda $\lambda = 785$ nm. Podemos notar que apenas as amostras AM7_220°C_30m também apresentam luminescência com este comprimento de onda, mas sendo possível analisar os espectros Raman na região entre 2800 e 3100 cm^{-1} .

Analisando o espectro, identificamos picos presentes em 2874 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} e 2956 cm^{-1} . Segundo Chang ¹¹⁹, essa região corresponde a um estiramento vibracional carbono-hidrogênio $\nu(\text{C}=\text{H})$, confirmando a presença dessa estrutura de ácido cítrico na amostra. À

medida que se aumenta a temperatura de preparação, há diminuição considerada da intensidade dessa banda, resultado do processo de carbonização.

Para reduzir a fluorescência do material durante a análise do espectro Raman, a amostra AM7_220°C_30m foi raspada e macerada até obter um pó. Esse procedimento diminuiu a sobreposição das regiões espectrais da fluorescência, permitindo a realização do espectro Raman utilizando o comprimento de onda $\lambda = 785$ nm.

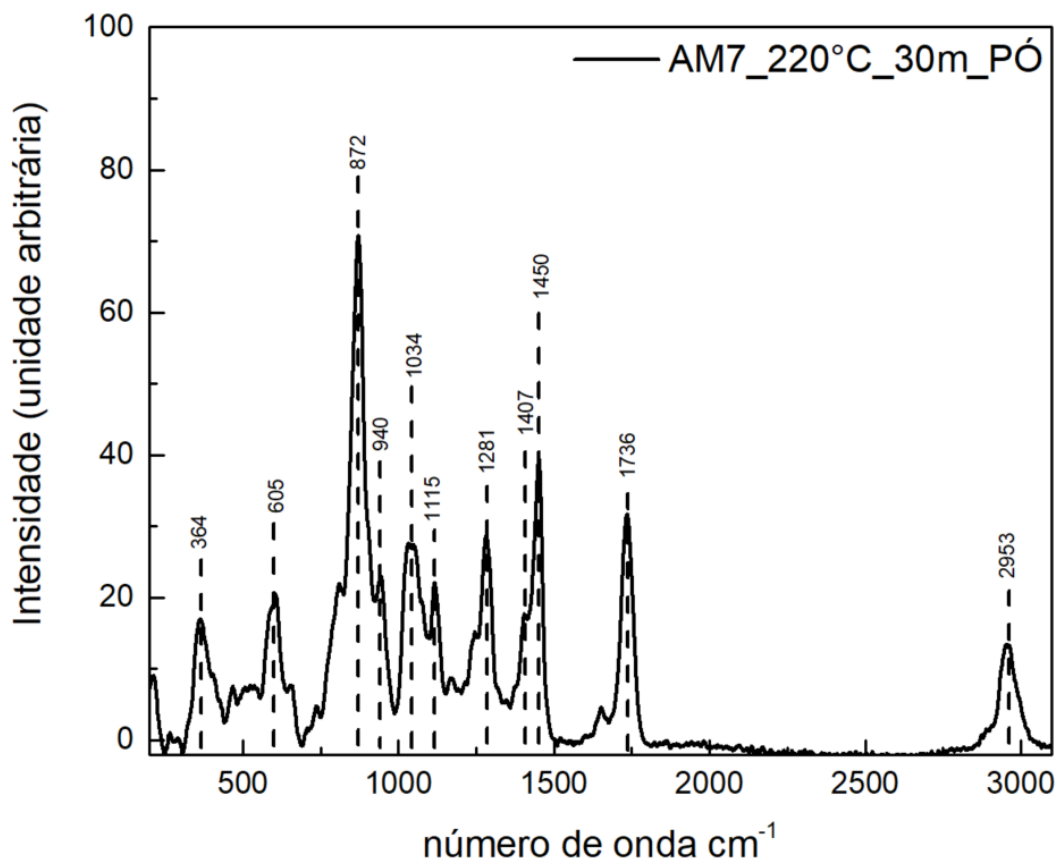
Figura 49- Espectros Raman para a amostra AM7_220°C_30m, AM8_230°C_30m, AM13_230°C_45m e AM14_240°C_45m, com o comprimento de onda $\lambda = 785$ nm.



Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

Ao analisar o espectro Figura 50, observamos um pico em 940 cm^{-1} , indicando a presença de uma ligação $\gamma(\text{OH}\dots\text{O})$. O pico 1730 cm^{-1} pode ser atribuído à vibração de alongamento $\text{C}=\text{O}$ do grupo $-\text{COOH}$, enquanto os picos 1407 cm^{-1} e 2953 cm^{-1} estão associados a vibração de flexão CH_2 ¹¹⁹. Esse espectro é típico do ácido cítrico puro, apresentando as mesmas bandas características reportadas na literatura ¹²⁰. Dessa forma, confirma-se que, antes da pirólise, o material analisado mantém integralmente a estrutura molecular do ácido cítrico, sem evidências de formação de ligações éster ou de degradação térmica significativa.

Figura 50- Espectros Raman com laser 785 nm para a amostra AM7_220°C_30m_PÓ.



Fonte: Fornecido pelo autor (2025).

5.1.4 RESISTÊNCIA QUÍMICA

Para compreender a degradação do poliéster de ácido cítrico com etilenoglicol, foi realizado o teste de resistência química seguindo os parâmetros descritos na seção 3.1.5, obtendo-se os resultados apresentados a seguir.

Na Tabela 10, mostra a resistência do poliéster em contato com etanol. Durante os testes, a variação de massa foi insignificante, com perda máxima de apenas 0,0135% em relação à massa inicial. Essa pequena alteração indica que o material mantém sua integridade estrutural em contato com o etanol, apresentando excelente resistência química e ausência de degradação significativa.

Tabela 10- Estudo de variação massa em função do tempo do poliéster de ácido cítrico e etilenoglicol utilizando o etanol.

TEMPO (minutos)	MASSA (g)	VARIAÇÃO DE MASSA EM PORCENTAGEM (%)
0	5,1919	0,0000
30	5,1918	0,0019
60	5,1917	0,0038
120	5,1916	0,0058
240	5,1913	0,0116
360	5,1912	0,0135

Na

Tabela 11, observa-se o comportamento do poliéster em solução de ácido clorídrico (HCl). Nos primeiros 30 minutos, houve perda de 0,29% da massa inicial, sugerindo o início da degradação do material, atribuída à hidrólise das ligações éster ¹²¹. Após 60 minutos, a degradação se intensificou, atingindo 2,29%, e após 120 minutos chegou a 3,91%, confirmando a degradação progressiva da rede polimérica. Apesar disso, o material não é completamente solúvel em HCl, demonstrando boa resistência química mesmo sob condições fortemente ácidas.

Tabela 11- Estudo de variação massa em função do tempo do poliéster de ácido cítrico e etilenoglicol utilizando ácido clorídrico puro.

TEMPO (minutos)	MASSA (g)	VARIAÇÃO DE MASSA EM PORCENTAGEM (%)
0	5,0320	0,00
30	5,0173	0,29
60	4,9168	2,29
120	4,8352	3,91

A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos para o poliéster em acetona. Durante os primeiros 240 minutos, a alteração observada foi mínima (0,06%), indicando boa estabilidade inicial. As pequenas flutuações podem estar associadas à absorção superficial ou à evaporação do solvente. Após 360 minutos, o filme se desprende completamente do substrato. A lâmina possuía massa de 5,006 g, e o material separado totalizou 0,1871 g, correspondendo a uma variação de 0,19%. Esses resultados indicam que a acetona não atua como solvente efetivo para o poliéster.

Tabela 12- Estudo de variação massa em função do tempo do poliéster de ácido cítrico e etilenoglicol utilizando acetona.

TEMPO (minutos)	MASSA (g)	VARIAÇÃO DE MASSA EM PORCENTAGEM (%)
0	5,2030	0
30	5,2030	0
60	5,2031	+ 0,0508
120	5,2029	- 0,0508
240	5,1999	- 1,5731
360	5,1931*	- 0,1902*

* O filme poliéster separou do substrato

Na Tabela 13, observa-se o comportamento do poliéster em solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 4 M). Em 30 minutos, a redução de massa foi de 0,94%, alcançando 3,52% após 120 minutos. Esse resultado demonstra que o ácido sulfúrico causa degradação significativa do poliéster, provavelmente por hidrólise das ligações éster, embora o material apresente resistência moderada considerando o tempo prolongado de exposição.

Tabela 13- Estudo de variação massa em função do tempo do poliéster de ácido cítrico e etilenoglicol utilizando ácido sulfúrico a 4 molar.

TEMPO (minutos)	MASSA (g)	PERDA DE MASSA EM PORCENTAGEM (%)
0	5,0232	0
30	4,9759	- 0,94
60	4,8609	- 3,24
120	4,8467	- 3,52

A análise em meio básico foi inviabilizada devido à forte adesão dos filmes ao substrato de vidro e à reação entre os íons hidroxila (OH^-) e os grupos alcalinos do vidro, o que comprometeu a precisão das medições. Para contornar essa limitação, um filme previamente removido com acetona foi testado em solução aquosa de NaOH 4 Molar, apresentando dissolução completa em apenas 30 minutos, evidenciando baixa resistência do poliéster a meios fortemente alcalinos.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS E DISCUSSÕES SOBRE MICROFABRICAÇÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLIÉSTER DE ÁCIDO CÍTRICO APÓS A MICROFABRICAÇÃO.

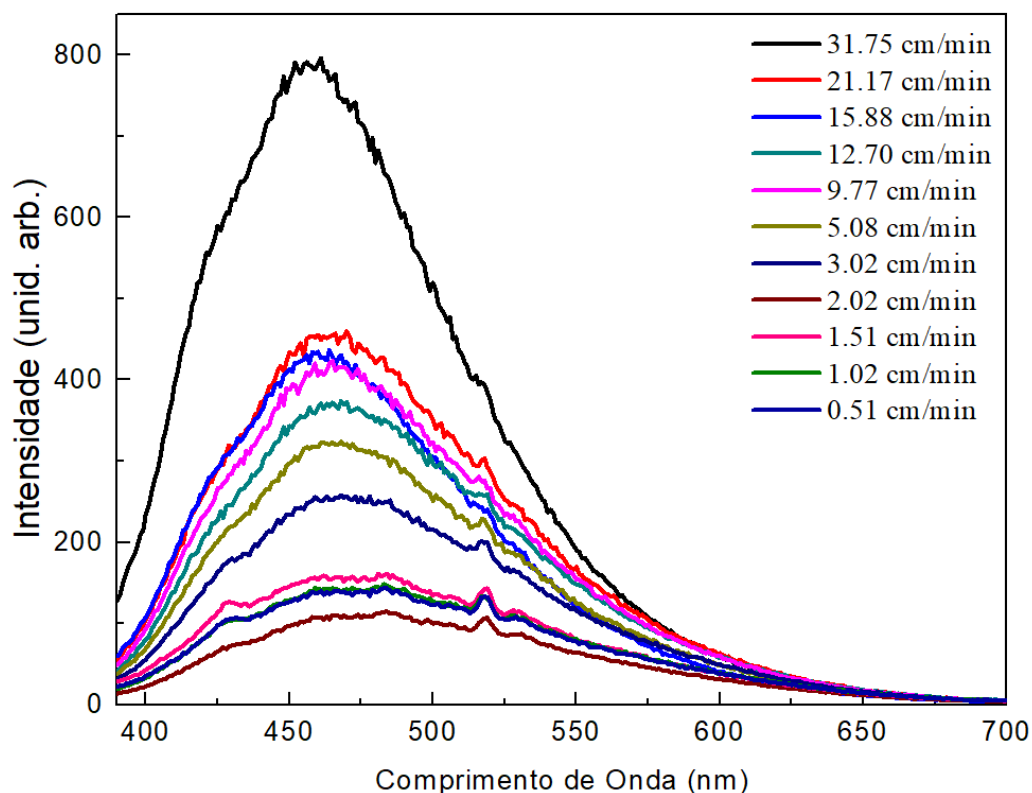
6.1.1 VARIAÇÃO DE ESPESSURA

Na Figura 51, é apresentado o espectro de emissão das amostras obtidas por meio da técnica de dip-coating, na qual diferentes velocidades de retirada resultam em filmes com espessuras distintas. Observa-se que velocidades mais lentas de retirada promovem a formação de filmes mais finos, devido ao menor arraste de solução sobre o substrato, enquanto velocidades mais rápidas favorecem a formação de filmes mais espessos, em função da maior quantidade de material depositado durante o processo.

Essa diferença de espessura reflete-se diretamente no comportamento óptico das amostras. Nota-se que a maior intensidade de emissão foi obtida para o filme preparado com velocidade de 31,75 cm/min, indicando que o aumento da espessura contribui para uma maior densidade de centros emissores e, conseqüentemente, para uma emissão mais intensa.

Além disso, todas as amostras tratadas a 230°C por 30 minutos exibem um pico largo de emissão que se estende de 400 nm a 600 nm, quando excitadas em 380 nm, com o máximo de emissão centrado em torno de 460 nm. Esse comportamento espectral sugere a presença de múltiplos estados emissivos associados às estruturas formadas durante a pirólise do poliéster, independentemente da espessura do filme, embora a intensidade total varie de acordo com a velocidade de retirada.

Figura 51- Espectro de emissão com $\lambda_{Exc} = 380 \text{ nm}$, para as velocidade de 31,75 cm/min a 0,51 cm/min com temperatura de 230°C com tempo de queima de 30 minutos, com fendas 2,5/5.



Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

Na Figura 52, apresenta as amostras processadas em velocidades de retirada variando entre 31,75 cm/min e 0,51 cm/min, observadas tanto sob excitação por lâmpada ultravioleta quanto sob luz ambiente. Observa-se que a intensidade de luminescência diminui progressivamente à medida que a espessura dos filmes se reduz, evidenciando a influência direta da velocidade de deposição sobre as propriedades ópticas do material. Além disso, as amostras mais finas, obtidas em velocidades mais baixas, exibem maior carbonização em comparação às amostras mais espessas, o que pode estar associado à maior eficiência térmica e difusão de calor durante o tratamento térmico.

Figura 52- Amostras para as velocidade de 31.75 cm/min a 0,51 cm/min, (A) amostras sendo excitadas por uma lâmpada ultravioleta, (B) amostras em luz ambiente.



Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

Na Figura 53, observa-se uma tendência crescente entre a espessura do filme e a velocidade de retirada, comportamento característico do processo de *dip-coating*. À medida que a velocidade de retirada aumenta, uma maior quantidade de solução permanece aderida ao substrato, resultando na formação de filmes mais espessos após a secagem.

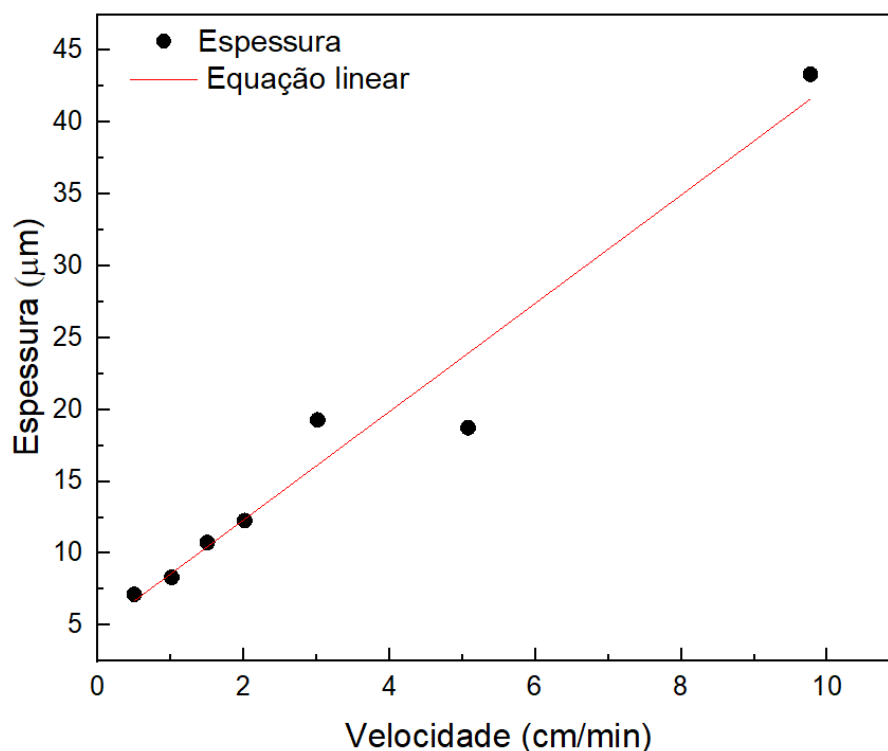
Entretanto, para a velocidade de 5,08 cm/min, nota-se uma redução inesperada da espessura em relação ao valor anterior, seguida por um aumento acentuado quando a velocidade atinge 9,77 cm/min. Essa flutuação pode estar relacionada a variações na uniformidade da camada líquida depositada ou a taxa de evaporação do solvente durante o processo de deposição.

Para velocidades superiores a 9,77 cm/min, não foi possível determinar a espessura dos filmes devido às limitações do perfilômetro óptico utilizado. Ainda assim, o comportamento experimental pôde ser representado pela equação de ajuste obtida:

$$y = (3,77 \pm 0,36) * x + 4,77 \quad (5)$$

Em que y representa a espessura do filme (μm) e x a velocidade de retirada (cm/min).

Figura 53- Correlação linear entre a espessura dos filmes e a velocidade de retirada na deposição por dip-coating.



Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

6.1.1.1 ESCRITA A LASER

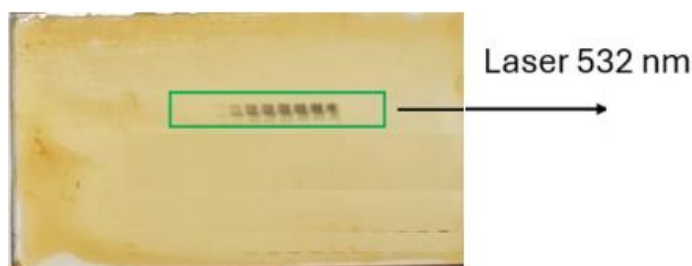
6.1.1.1.1 Laser 532 nm

- Amostra produzida com velocidade de 1,02 cm/min.

Os filmes analisados foram preparados a partir da reação entre ácido cítrico e etilenoglicol, submetidos à pirolisação controlada a 230°C por 30 minutos, com taxa de aquecimento de 1°C/min. A lâmina resultante foi obtida pelo método de dip-coating com velocidade de 1,02 cm/min, produzindo filmes mais finos e uniformes.

Após a preparação, realizou-se o processo de escrita a laser (532 nm) com potências variando entre 150 e 105 mW, utilizando o equipamento Horiba LabRam HR Evolution. A Figura 54 ilustra o procedimento experimental.

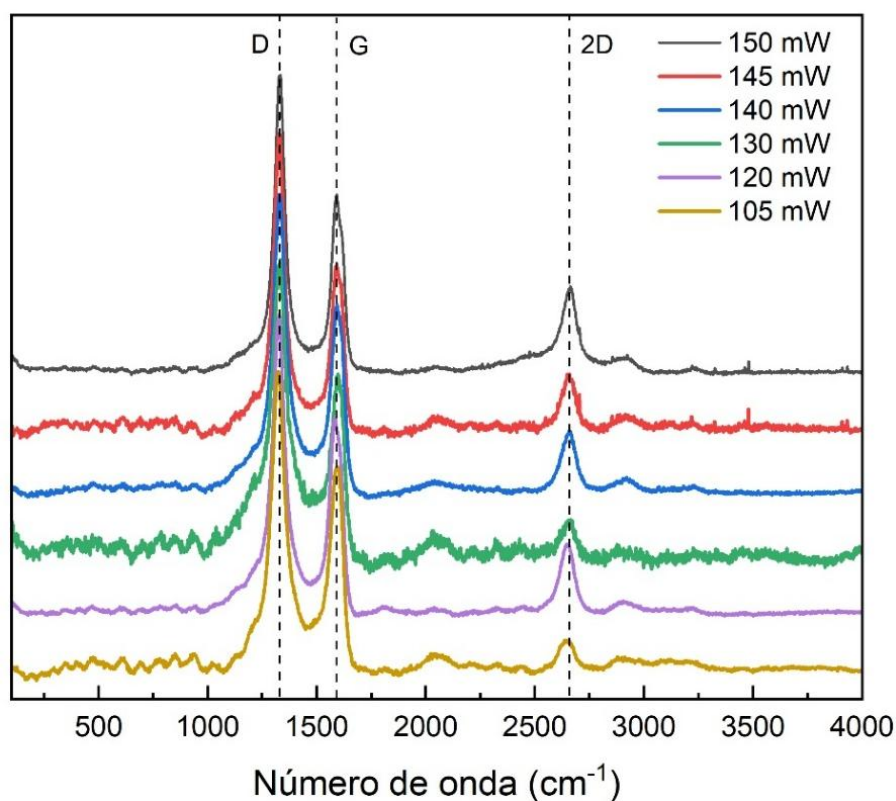
Figura 54- A imagem acima mostra o processo de escrita a laser com laser de 532 nm, variando a potência de 150 a 80 mW.



Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

A Figura 55 apresenta os espectros Raman normalizados obtidos para as diferentes potências do laser (150, 145, 140, 130, 120 e 105 mW). Observam-se as bandas características D ($\sim 1331\text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1590\text{ cm}^{-1}$) e 2D ($\sim 2663\text{ cm}^{-1}$), típicas de materiais baseados em carbono. A banda D está associada a defeitos estruturais e bordas de grafeno ³, enquanto a presença, mesmo que discreta, da banda 2D indica regiões gráficas ou parcialmente grafitizadas, conforme relatado por ¹.

Figura 55- Espectro Raman normalizados obtidos para diferentes potências do laser 532 nm em filmes preparados pelo método dip-coating a uma velocidade de 1,02 cm/min, destacando as bandas D, G e 2D.



Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

Os valores de intensidade relativa das bandas obtidos por deconvolução ($I(D)/I(G)$, $I(D')/I(G)$, $I(D'')/I(G)$ e $I(D^*)/I(G)$) estão resumidos na Tabela 9, enquanto as posições dos picos, áreas e FWHM encontram-se detalhadas no APÊNDICE A, Tabela 20.

Tabela 14- Razões de intensidade obtidas dos espectros Raman para diferentes potências do laser de escrita ($\lambda = 532$ nm, velocidade = 1,02 cm/min, $T = 230^\circ\text{C}$ / 30 min). As informações completas sobre posição, área e FWHM estão apresentadas no Apêndice A.

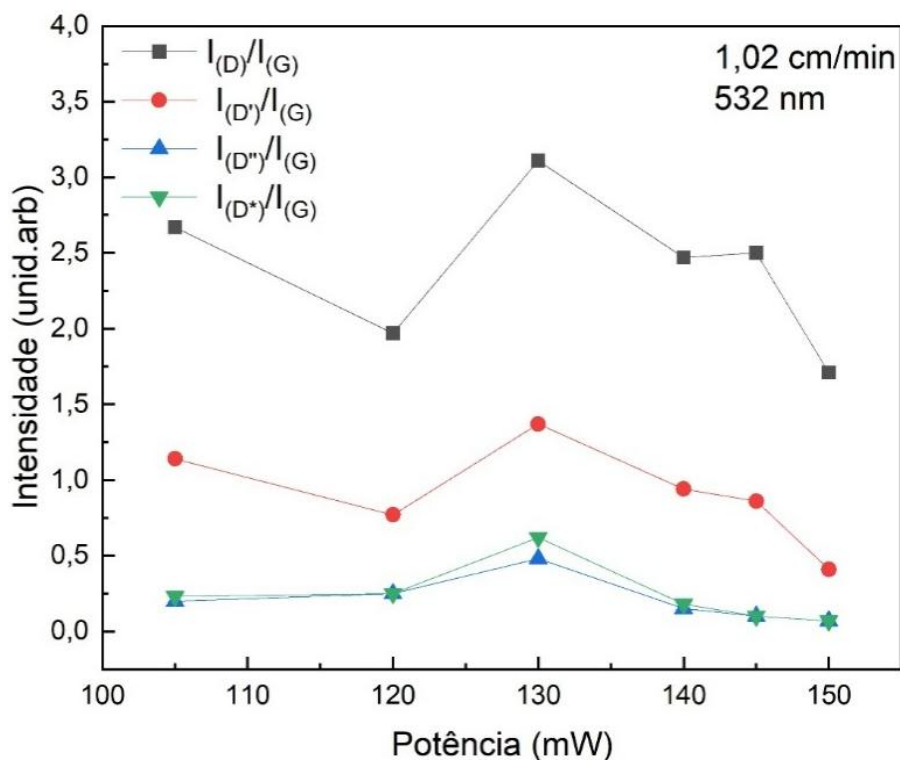
Potência (mW)	$I(D)/I(G)$	$I(D')/I(G)$	$I(D'')/I(G)$	$I(D^*)/I(G)$	Classificação
150	1,71	0,41	0,07	0,07	rGO parcialmente reduzido ¹²² .
145	2,50	0,86	0,10	0,10	rGO com regiões gráficas ¹²³ .
140	2,47	0,94	0,15	0,18	Transição entre GO e rGO ¹ .
130	3,11	1,37	0,48	0,62	GO parcialmente reduzido ³ .
120	1,97	0,77	0,25	0,25	GO altamente desordenado ² .
105	2,67	1,14	0,20	0,23	GO funcionalizado ² .

Os altos valores de $I(D)/I(G)$ (entre 1,7 e 3,1) revelam um elevado grau de desordem estrutural, semelhante aos resultados reportados por Eigler *et al*¹²⁴, que observaram razão próxima de 2,8 para óxido de grafeno reduzido (rGO) obtido por redução localizada. Essa intensidade elevada da banda D está relacionada à heterogeneidade estrutural e à presença de vacâncias e grupos oxigenados residuais.

A Figura 56 mostra a variação das razões $I(D')/I(G)$, $I(D'')/I(G)$ e $I(D^*)/I(G)$ em função da potência do laser. Observa-se que $I(D')/I(G)$ alcança valores elevados (até 1,37), indicando

defeitos de borda e vacâncias ¹, enquanto o aumento de $I(D'')/I(G)$ e $I(D^*)/I(G)$ está associado à formação de regiões ricas em sp^3 e grupos oxigenados ¹²².

Figura 56- Variação das razões de intensidade Raman $I(D)/I(G)$, $I(D')/I(G)$, $I(D'')/I(G)$, $I(D^*)/I(G)$ em função da potência do laser 532 nm para filmes preparados a 1,02 cm/min.

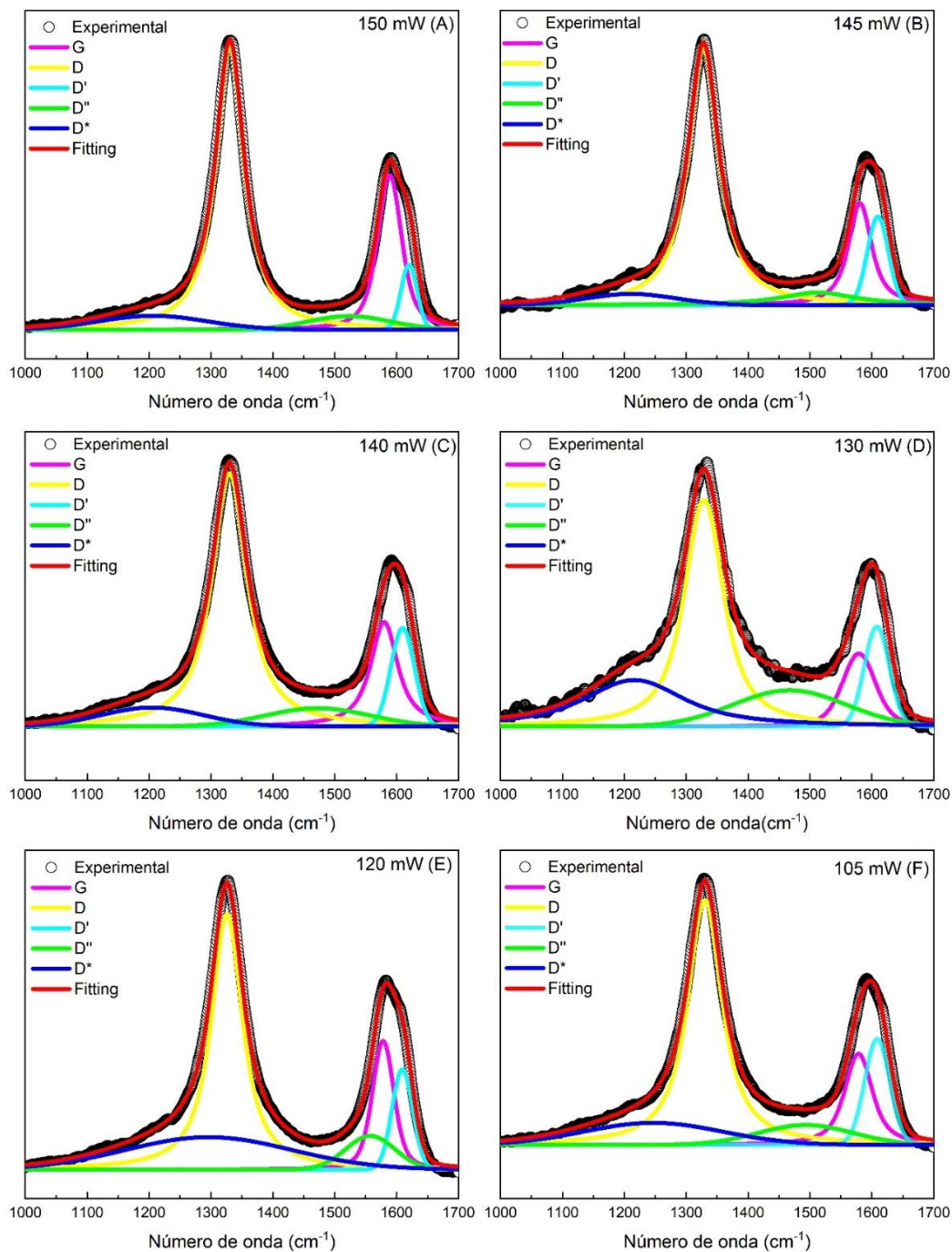


Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

A Figura 57 apresenta as deconvoluções das bandas D e G para cada potência, revelando que as posições ($\sim 1330 \text{ cm}^{-1}$ para D e $\sim 1580\text{--}1590 \text{ cm}^{-1}$ para G) e as larguras ($\text{FWHM} \approx 40\text{--}75 \text{ cm}^{-1}$) aumentam à medida que a potência diminui. Segundo Sadezky et al ², a ampliação das larguras das bandas indica maior grau de desordem, enquanto Claramunt et al ¹²³ destacam que a análise simultânea das bandas D, G, D', D'' e D* permite compreender a natureza dos defeitos e do processo de redução.

Com base na Figura 15, as amostras escritas com 150 e 145 mW apresentam razões $I(D'')/I(G)$ e $I(D^*)/I(G)$ menores ($\leq 0,10$) e banda G relativamente estreita ($\sim 44\text{--}46 \text{ cm}^{-1}$), características de óxido de grafeno reduzido (rGO). Já as amostras tratadas com 130, 120 e 105 mW exibem maiores contribuições das bandas D'' e D*, indicando carbono desordenado com elevada funcionalização oxigenada, compatível com GO parcialmente reduzido ou carbono amorfo funcionalizado. A amostra de 140 mW apresenta comportamento intermediário, sugerindo uma fase de transição entre GO e rGO.

Figura 57- Deconvolução dos picos D e G para as amostras com velocidade 1,02 cm/min com escrita a laser 532 nm. (A) 150 mW, (B) 145 mW, (C) 140 mW, (D) 130 mW, (E) 120 mW e (F) 105 mW.



Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

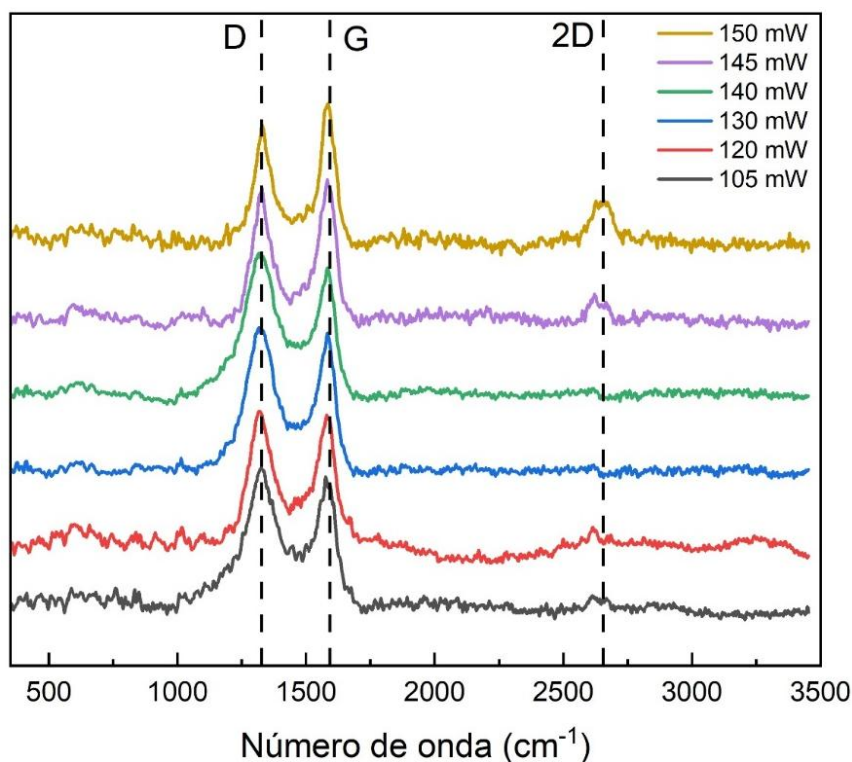
- Amostra produzida com velocidade de 15,88 cm/min.

A Figura 58 apresenta os espectros Raman normalizados obtidos para diferentes potências do laser de escrita (150, 145, 140, 130, 120 e 105 mW) na amostra preparada por dip-coating a 15,88 cm/min. As bandas, quando presentes, surgem nas posições D (~ 1327 cm $^{-1}$), G

($\sim 1591\text{ cm}^{-1}$) e 2D ($\sim 2656\text{ cm}^{-1}$). Observa-se que, nas maiores potências (150 e 145 mW), as três bandas aparecem com o padrão de intensidade $G > D > 2D$, típico de estruturas gráficas ou parcialmente grafíticas. Já nas demais potências (140, 130, 120 e 105 mW), a banda 2D desaparece, e o padrão passa a ser $D > G$, refletindo o aumento da desordem estrutural e a predominância de domínios amorfos.

Segundo Wu et al.³, a presença e intensidade relativa da banda D estão diretamente associadas à quantidade de defeitos estruturais, enquanto López-Díaz et al.¹, destacam que mesmo uma banda 2D de baixa intensidade indica a presença de regiões gráficas ou parcialmente reduzidas.

Figura 58- Espectros Raman normalizados obtidos para diferentes potências do laser de 532 nm em lâmina preparada pelo método dip-coating a 15,88 cm/min, destacando as bandas D, G e 2D.



Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

A Tabela 15 apresenta as razões de intensidade obtidas a partir da deconvolução das bandas Raman para cada potência do laser. As informações completas referentes às posições, áreas e valores de FWHM encontram-se no Apêndice A. Observa-se que os valores de $I(D)/I(G)$ variam entre 1,04 e 2,11, indicando que, mesmo com o aumento da velocidade de deposição, o filme ainda apresenta quantidade significativa de defeitos estruturais. As demais razões também apresentam variações relevantes, com $I(D')/I(G)$ atingindo até 0,84, $I(D'')/I(G)$ até 1,11 e

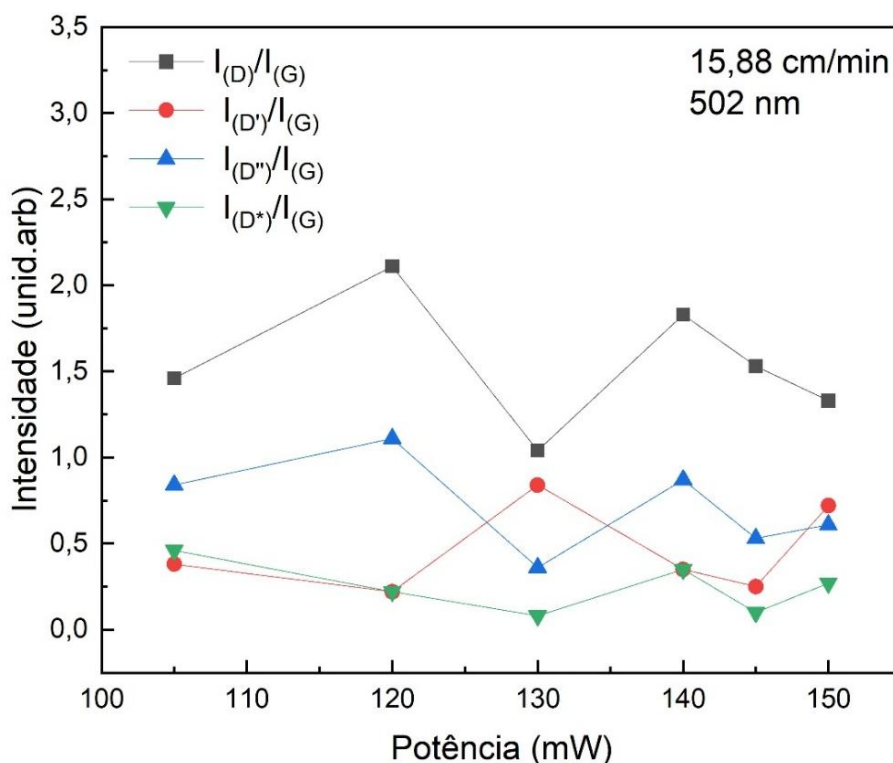
$I(D^*)/I(G)$ até 0,46, sugerindo diferentes níveis de oxigenação e desordem conforme a potência aplicada.

Tabela 15- Razões de intensidade obtidas dos espectros Raman para diferentes potências do laser de escrita ($\lambda = 532$ nm, velocidade = 15,88 cm/min, $T = 230^\circ\text{C}$ / 30 min). As informações completas sobre posição, área e FWHM estão apresentadas no Apêndice A.

Potência (mW)	$I(D)/I(G)$	$I(D')/I(G)$	$I(D'')/I(G)$	$I(D^*)/I(G)$	Classificação
150	1,33	0,72	0,61	0,27	Go parcialmente reduzido ^{1,122.}
145	1,53	0,25	0,53	0,10	rGO parcialmente reduzido ^{122.}
140	1,83	0,35	0,87	0,35	GO altamente desordenado ^{1,2.}
130	1,04	0,84	0,36	0,08	Transição entre GO e rGO ^{123.}
120	2,11	0,22	1,11	0,22	GO desordenado e oxigenação ^{1,3.}
105	1,46	0,38	0,84	0,46	GO amorfo (sp^3) ^{3.}

A Figura 59 mostra a variação das razões de intensidade Raman em função da potência do laser. Nota-se que $I(D'')/I(G)$ apresenta valores mais altos nas potências intermediárias, como 0,84 em 130 mW e 1,11 em 120 mW, sugerindo aumento de defeitos do tipo vacâncias, bordas ou grupos funcionais nessas condições, conforme descrito por López-Díaz et al.¹. Já $I(D^*)/I(G)$ atinge 0,46 em 105 mW, indicando presença significativa de regiões sp^3 e oxigenação residual¹²². Esses aumentos das razões não representam maior grafiticidade, mas sim maior densidade de defeitos e desordem estrutural, como discutido por Wu et al.³.

Figura 59- Variação das razões de intensidade Raman $I(D)/I(G)$, $I(D')/I(G)$, $I(D'')/I(G)$, $I(D^*)/I(G)$ em função da potência do laser 532 nm para filmes preparados a 15,88 cm/min.

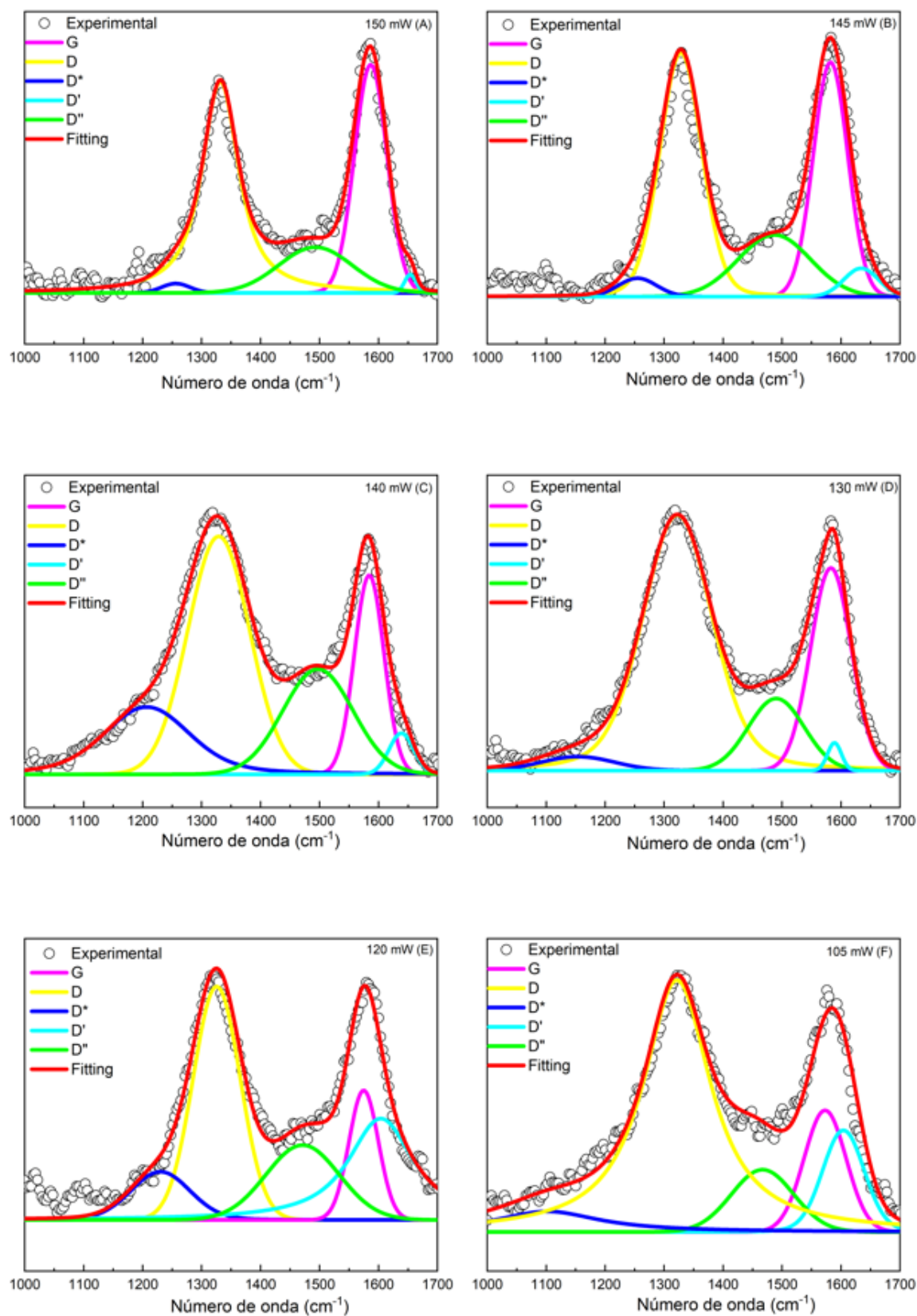


Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

A Figura 60 apresenta as deconvoluções das bandas D e G obtidas para cada potência. As posições se mantêm próximas de $\sim 1320\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$ para D e $\sim 1573\text{--}1591\text{ cm}^{-1}$ para G, enquanto as larguras (FWHM) são amplas, coerentes com materiais ricos em defeitos². Para as potências de 145 e 150 mW, observa-se a presença da banda 2D e o padrão de intensidades $G > D > 2D$, característico de domínios grafíticos e regiões parcialmente reduzidas (rGO-parcial). Embora as razões $I(D'')/I(G)$ (0,61 e 0,53) ainda indiquem oxigenação, a redução de $I(D^*)/I(G)$ (0,10 em 145 mW) reforça a diminuição parcial dos grupos oxigenados.

A 140 mW, o desaparecimento da banda 2D, aliado ao aumento de $I(D'')/I(G) = 0,87$ e $I(D^*)/I(G) = 0,35$, indica maior desordem e manutenção de grupos oxigenados, características de óxido de grafeno (GO). A 130 mW, as razões menores $I(D'')/I(G) = 0,36$ e $I(D^*)/I(G) = 0,08$ sugerem uma transição para rGO parcial, enquanto em 120 mW, o aumento expressivo de $I(D)/I(G) = 2,11$ e $I(D'')/I(G) = 1,11$ indica elevada oxigenação e desordem, compatíveis com GO. Por fim, em 105 mW, os valores altos de $I(D'')/I(G)$ (0,84) e $I(D^*)/I(G)$ (0,46) confirmam a predominância de estruturas do tipo GO.

Figura 60- Deconvolução dos picos D e G para as amostras com velocidade 15,88 cm/min com escrita a laser de 532 nm. (A) 150 mW, (B) 145 mW, (C) 140 mW, (D) 130 mW, (E) 120 mW e (F) 105 mW.

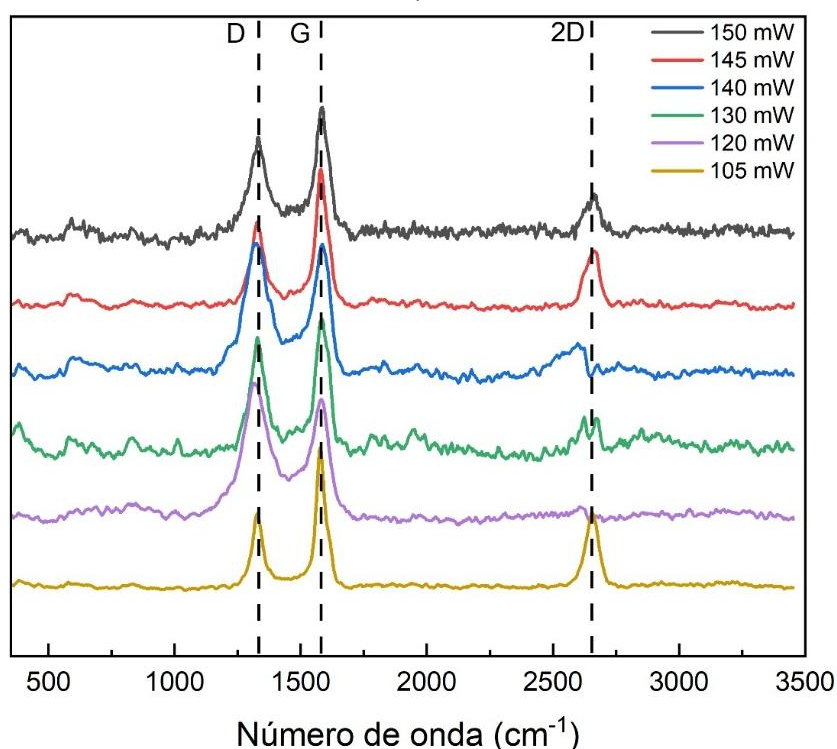


Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

- Lâmina com velocidade de 31,75 cm/min.

A Figura 61 apresenta os espectros Raman normalizados obtidos para diferentes potências do laser de escrita (150, 145, 140, 130, 120 e 105 mW), empregando o laser de 532 nm sobre a lâmina preparada por dip-coating a 31,75 cm min⁻¹. Observam-se as bandas características D (~1334 cm⁻¹), G (~1580 cm⁻¹) e 2D (~2660 cm⁻¹). Nas potências mais altas (150 e 145 mW), nota-se o padrão G > D > 2D, com as três bandas bem definidas. Em 140 e 130 mW, a banda 2D torna-se irregular ou deformada, enquanto em 120 mW a intensidade da banda D supera a G, indicando aumento do grau de desordem. Nas menores potências (120 e 105 mW), a banda G volta a se aproximar em intensidade da D, e a 2D fica muito fraca ou ausente. Segundo Wu et al ³, esse comportamento decorre da geração de defeitos estruturais induzidos pelo laser, enquanto López-Díaz et al ¹, associam a ausência da banda 2D a um aumento da oxidação ou da desordem.

Figura 61- Espectros Raman normalizados obtidos para diferentes níveis de potência do laser de 532 nm utilizando a lâmina preparada pelo método dip-coating a uma velocidade de 31,75 cm/min, destacando as bandas características D, G e 2D.



Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

Na Tabela 16 apresenta as razões de intensidade extraídas das deconvoluções Raman, enquanto os valores completos de posição dos picos, área e FWHM podem ser consultados no

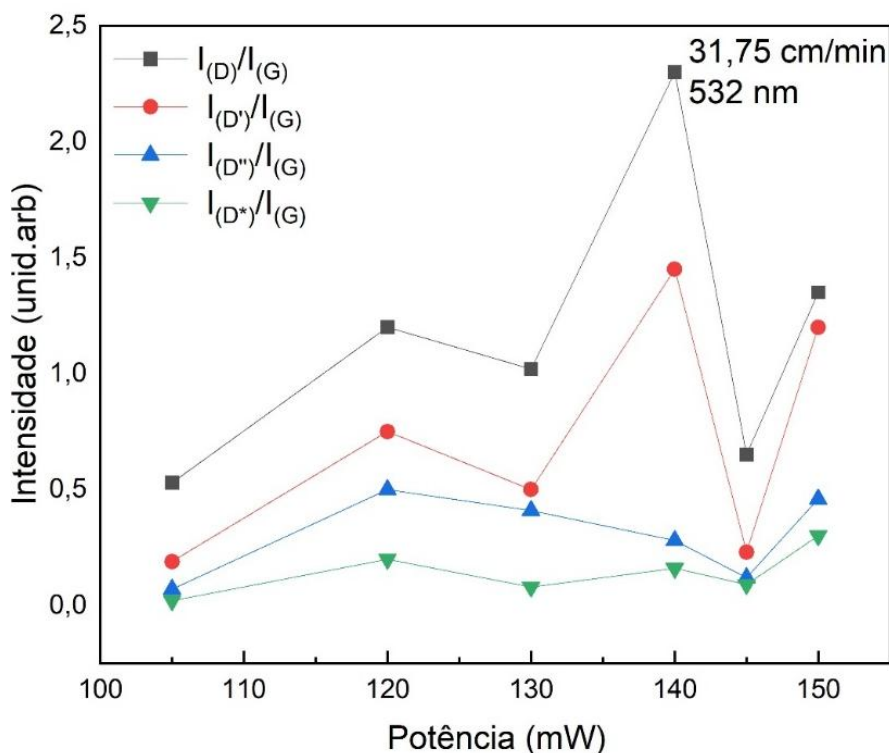
Apêndice A, Tabela 22. Observa-se que a razão $I(D)/I(G)$ varia de 0,53 a 2,30, sendo que valores superiores a 2 indicam um alto grau de desordem estrutural, coerente com Eigler et al ¹²⁴, que relacionam tal comportamento à presença de numerosos defeitos e à heterogeneidade estrutural. As demais razões também se destacam: $I(D')/I(G) = 1,45$, $I(D'')/I(G) = 0,50$ e $I(D^*)/I(G) = 0,30$, indicando a coexistência de vacâncias, bordas e grupos oxigenados ^{2,122}.

Tabela 16- Razões de intensidade obtidas dos espectros Raman para diferentes potências do laser de escrita ($\lambda = 532$ nm, velocidade = 31,75 cm/min, $T = 230^\circ\text{C} / 30$ min). As informações completas sobre posição, área e FWHM estão apresentadas no Apêndice A.

Potência (mW)	$I(D)/I(G)$	$I(D')/I(G)$	$I(D'')/I(G)$	$I(D^*)/I(G)$	Classificação
150	1,35	1,20	0,46	0,30	rGO parcialmente reduzido ³
145	0,65	0,23	0,12	0,09	rGO com moderada grafitização ¹
140	2,30	1,45	0,28	0,16	GO altamente defeituoso ¹²⁴
130	1,02	0,50	0,41	0,08	GO parcialmente reduzido ¹²²
120	1,20	0,75	0,50	0,20	GO altamente oxigenado ²
105	0,53	0,19	0,07	0,02	GO heterogêneo com leve reorganização ¹

A Figura 62 mostra a variação das razões de intensidade em função da potência. Observa-se que $I(D')/I(G)$ atinge o máximo em 140 mW (1,45), sugerindo predominância de defeitos tipo vacância e borda ¹. As razões $I(D'')/I(G)$ e $I(D^*)/I(G)$, com máximos de 0,50 e 0,30, respectivamente, evidenciam grupos funcionais oxigenados e regiões ricas em hibridização sp^3 , conforme Lee et al ¹²².

Figura 62- Variação das razões de intensidade Raman $I_{(D)}/I_{(G)}$, $I_{(D')}/I_{(G)}$, $I_{(D'')}/I_{(G)}$ e $I_{(D^*)}/I_{(G)}$ em função da potência do laser de 532 nm para filmes preparados a 31,75 cm/min.

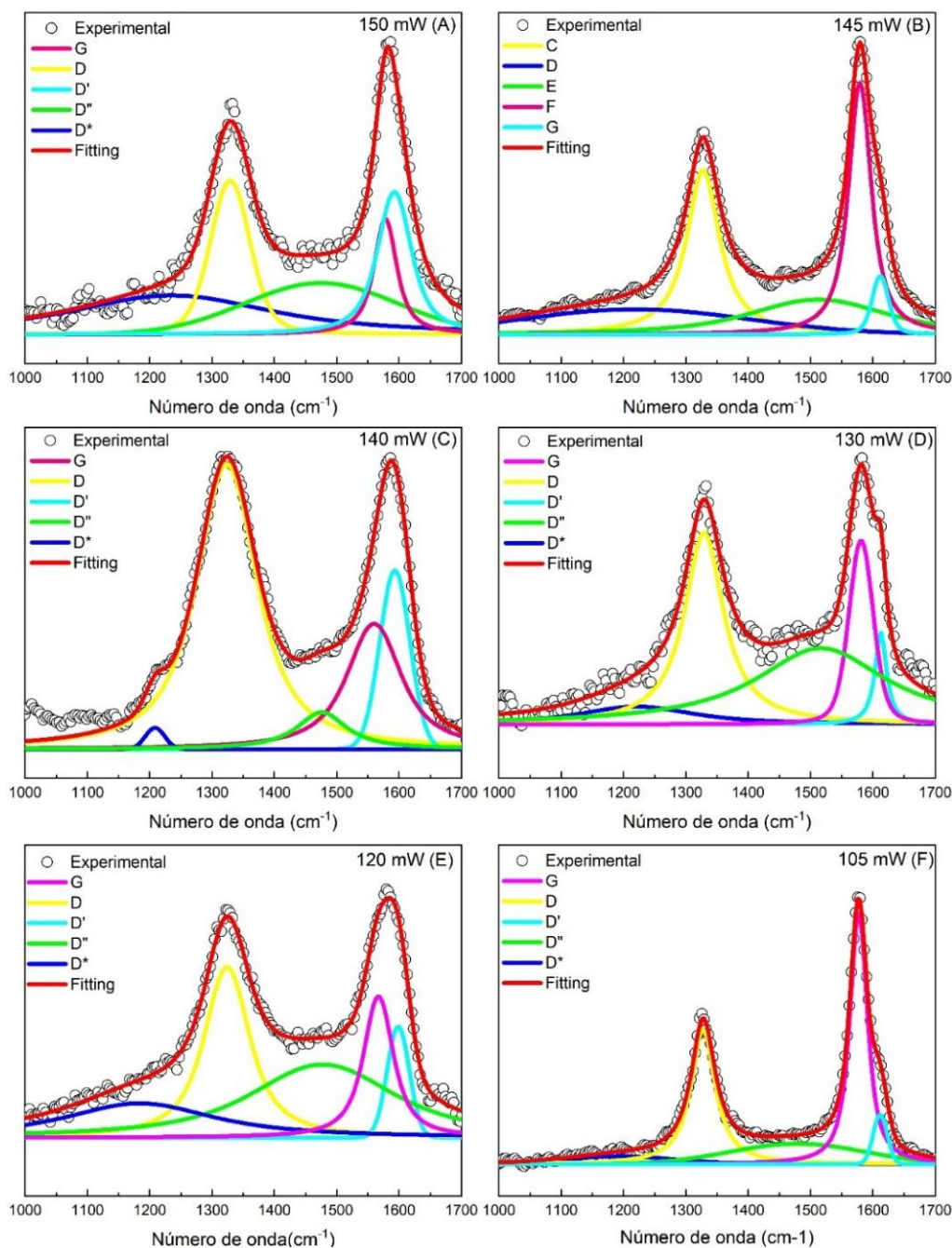


Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

As deconvoluções das bandas D e G, apresentadas na Figura 63, confirmam posições típicas de materiais ricos em defeitos, entre 1323–1330 cm^{-1} (D) e 1560–1581 cm^{-1} (G). As larguras FWHM amplas reforçam a desordem estrutural, conforme Sadezky et al ², que destacam que tanto a forma quanto a largura das bandas D e G são indicativas da microestrutura carbonácea.

Nas maiores potências (150 e 145 mW), a presença definida da banda 2D, com predomínio de G sobre D, indica a formação de óxido de grafeno parcialmente reduzido (rGO), ainda com densidade considerável de defeitos. Em 140 mW, o pico máximo de $I_{(D)}/I_{(G)} = 2,30$ e a ausência da 2D indicam um regime de máxima desordem, típico de GO altamente defeituoso. Em 130 mW, $I_{(D)}/I_{(G)} \approx 1$ sugere material parcialmente reduzido, com reorganização dos domínios grafíticos. Já em 120 mW, o predomínio da D sobre G e as contribuições D'' e D* mais intensas revelam presença de grupos oxigenados e regiões sp^3 , caracterizando GO fortemente oxidado. Finalmente, em 105 mW, a razão reduzida $I_{(D)}/I_{(G)} = 0,53$, embora indique leve reorganização, somada à ausência da 2D, confirma um GO heterogêneo com ordem parcial insuficiente para representar uma estrutura efetivamente reduzida.

Figura 63-Deconvolução dos picos D e G para as amostras com velocidade 31,75 cm/min com escrita a laser 532 nm. (A) 150 mW, (B) 145 mW, (C) 140 mW, (D) 130 mW, (E) 120 mW e (F) 105 mW.



Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

6.1.1.1.2 Laser 405 nm

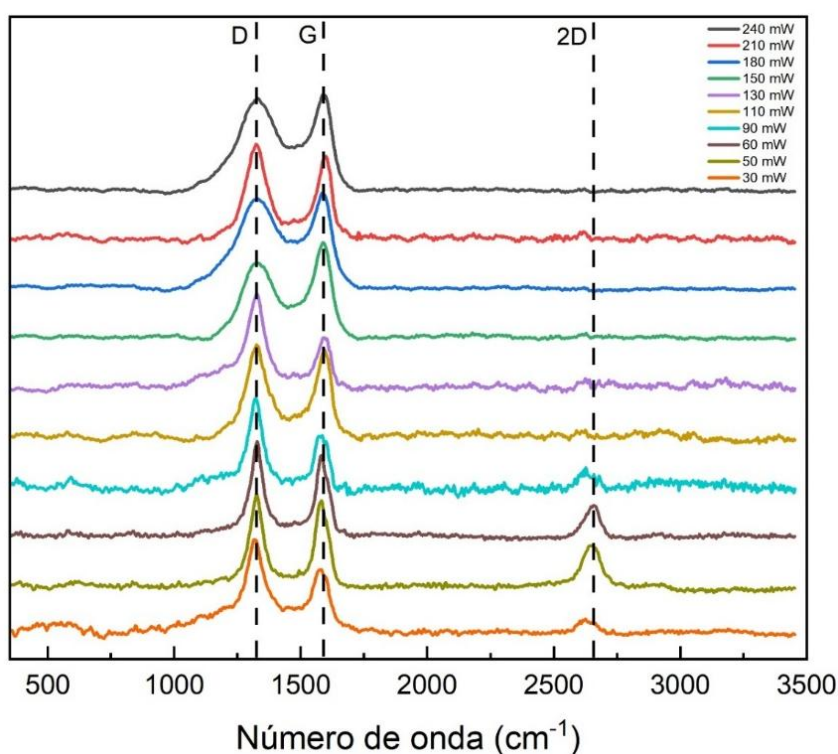
- Lâmina com velocidade de 1,02 cm/min.

A Figura 64 apresenta os espectros Raman normalizados obtidos para diferentes potências do laser de escrita (240, 210, 180, 150, 130, 110, 90, 60, 50 e 30 mW). Observam-se

as bandas características associadas ao óxido de grafeno: D ($\sim 1327\text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1589\text{ cm}^{-1}$) e 2D ($\sim 2658\text{ cm}^{-1}$). Em potências mais elevadas (240 e 210 mW), a banda G apresenta intensidade ligeiramente superior à banda D, com ausência da banda 2D, sugerindo uma estrutura parcialmente ordenada, mas ainda oxidada. Em potências intermediárias (150 e 130 mW), a intensidade da banda D passa a superar a da G, indicando aumento da desordem estrutural e presença de defeitos. Já em potências mais baixas (90, 60, 50 e 30 mW), a banda 2D reaparece de forma tênue, o que pode estar relacionado à reorganização parcial das regiões sp^2 .

De acordo com Wu et al.³, a variação entre $G > D$ ou $D > G$, assim como o desaparecimento parcial da banda 2D, reflete mudanças graduais no grau de desordem e nos tipos de defeitos estruturais induzidos pela irradiação. Segundo López-Díaz et al.¹, a redução ou ausência da banda 2D está associada ao aumento da desordem estrutural e à oxidação da rede de carbono, características típicas de materiais do tipo GO e rGO.

Figura 64- Espectros Raman normalizados obtidos para diferentes níveis de potência do laser de 405 nm na lâmina preparada por dip-coating a 1,02 cm/min, destacando as bandas características do óxido de grafeno.



Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

A Tabela 17, apresenta as razões de intensidade Raman extraídas da deconvolução dos espectros, permitindo uma visualização direta das variações em função da potência do laser. Os

valores completos de posição dos picos, FWHM e área das bandas encontram-se disponíveis no Apêndice B, Tabela 23.

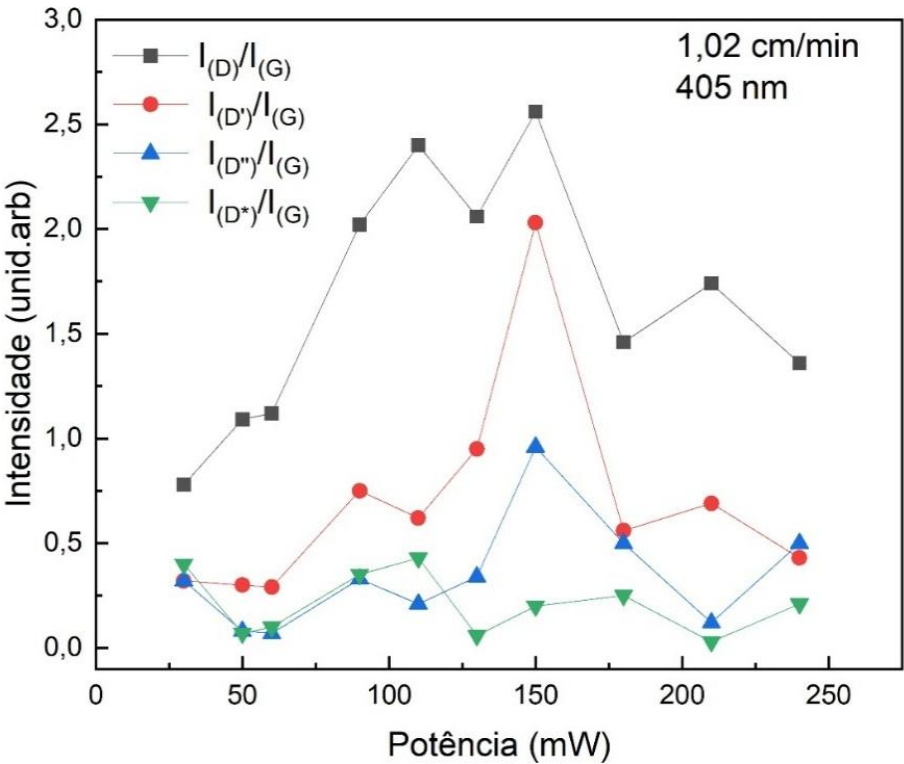
Tabela 17- Razões de intensidade obtidas dos espectros Raman para diferentes potências do laser de escrita ($\lambda = 405$ nm, velocidade = 1,02 cm/min, T = 230°C / 30 min). As informações completas sobre posição, área e FWHM estão apresentadas no Apêndice B.

Potência (mW)	I(D)/I(G)	I(D')/I(G)	I(D'')/I(G)	I(D*)/I(G)	Classificação
240	1,36	0,43	0,50	0,21	GO parcialmente reduzido, domínios sp^2 ³ .
210	1,74	0,69	0,12	0,03	rGO parcialmente ordenado, início de reorganização ¹ .
180	1,46	0,56	0,50	0,25	GO altamente desordenado ¹²⁴ .
150	2,56	2,03	0,96	0,20	GO funcionalizado e rico em oxigênio ¹²² .
130	2,06	0,95	0,34	0,06	GO com elevada densidade de defeitos e grupos oxigenados ¹²³ .
110	2,40	0,62	0,21	0,43	GO funcionalizado, presença de grupos C–O e C=O ² .
90	2,02	0,75	0,33	0,35	GO parcialmente reduzido ³ .
60	1,12	0,29	0,07	0,10	rGO com domínios sp^2 e oxigenação residual ¹ .

50	1,09	0,30	0,08	0,07	rGO parcialmente reduzido ¹²² .
30	0,78	0,32	0,32	0,40	GO parcialmente reduzido, início da reestruturação sp ² ¹²⁴ .

A Figura 65 apresenta a variação dessas razões de intensidade em função da potência do laser. Observa-se que $I(D')/I(G)$ atinge um máximo de 2,03 em 150 mW, indicando a maior concentração de defeitos associados a vacâncias e bordas nessa condição. A razão $I(D'')/I(G)$ também é elevada (0,96 em 150 mW) e mantém valores relevantes em outras potências, sugerindo alta densidade de grupos oxigenados e regiões sp^3 , conforme descrito por Lee et al ¹²². Já $I(D^*)/I(G)$ alcança 0,43 em 110 mW, apontando para uma forte contribuição de regiões funcionalizadas.

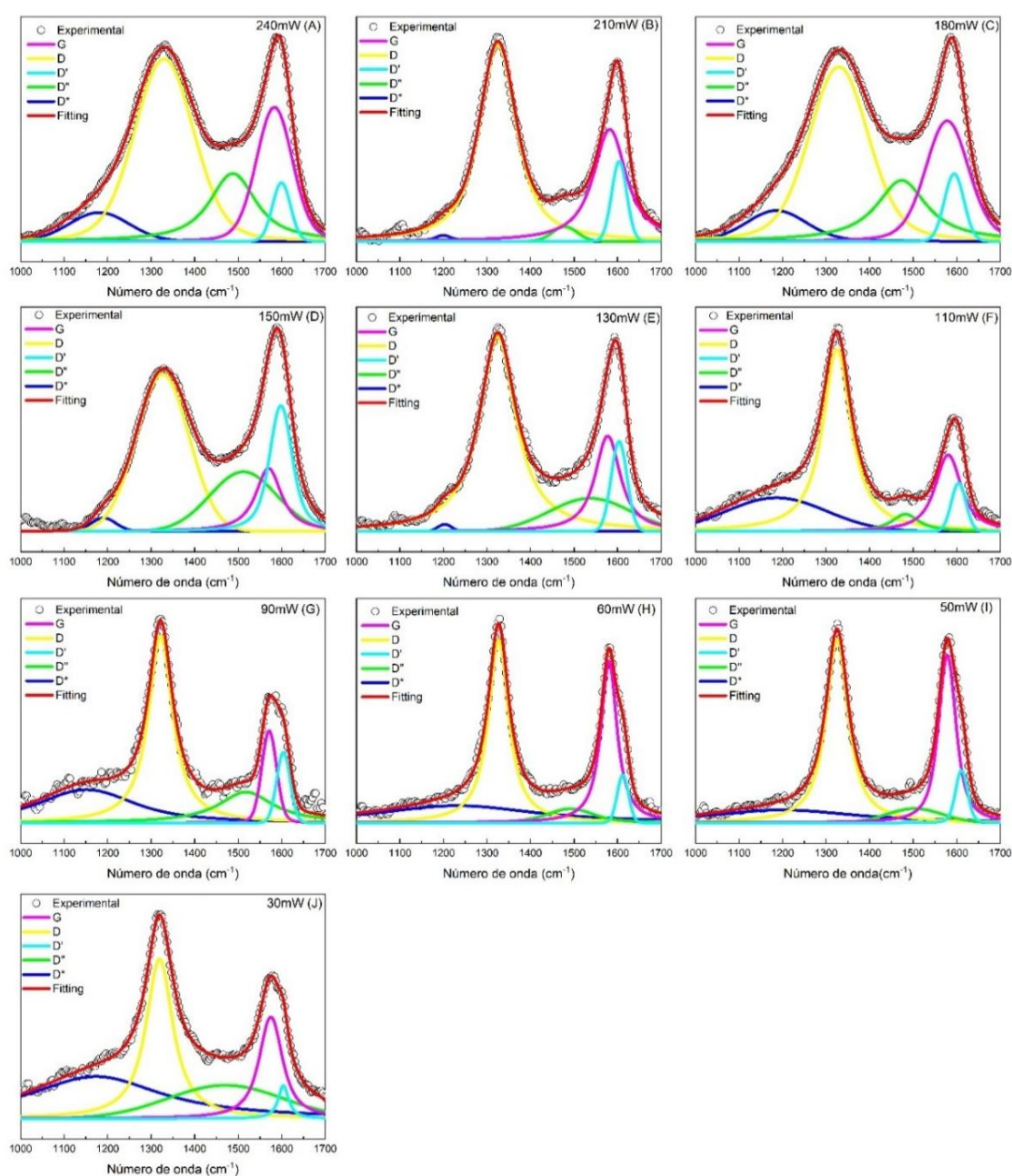
Figura 65- Variação das razões de intensidade Raman $I(D)/I(G)$, $I(D')/I(G)$, $I(D'')/I(G)$ e $I(D^*)/I(G)$ em função da potência do laser de 405 nm para filmes preparados a 1,02 cm/min.



Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

A Figura 66, mostra a variação das áreas relativas das bandas D e G. Em potências nas quais $I(D)/I(G)$ é elevado, a área da banda D supera a da G, indicando predomínio de domínios desordenados. Quando $I(D)/I(G)$ diminui, as áreas tornam-se próximas ou a banda G passa a predominar, refletindo maior proporção de carbono sp^2 e redução relativa de defeitos. Considerando que a banda D está associada a defeitos estruturais, enquanto a banda G indica domínios grafíticos sp^2 , essa tendência aponta para um processo de reorganização parcial da rede de carbono^{1,123}.

Figura 66- Variação das áreas relativas das bandas D e G em função da potência do laser de 405 nm para a lâmina preparada a 1,02 cm/min.



Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

De maneira geral, a evolução espectral conforme a potência do laser revela diferentes estágios estruturais do material. Em 240 e 210 mW, observa-se que a banda G é mais intensa que a D, e a banda 2D está ausente, o que indica a formação de um óxido de grafeno parcialmente reduzido, ainda desordenado, mas contendo domínios sp^2 bem definidos. Em 180 mW, o aumento da razão $I(D)/I(G) = 1,46$ reflete uma intensificação da desordem e da oxidação, característica de um GO altamente desordenado.

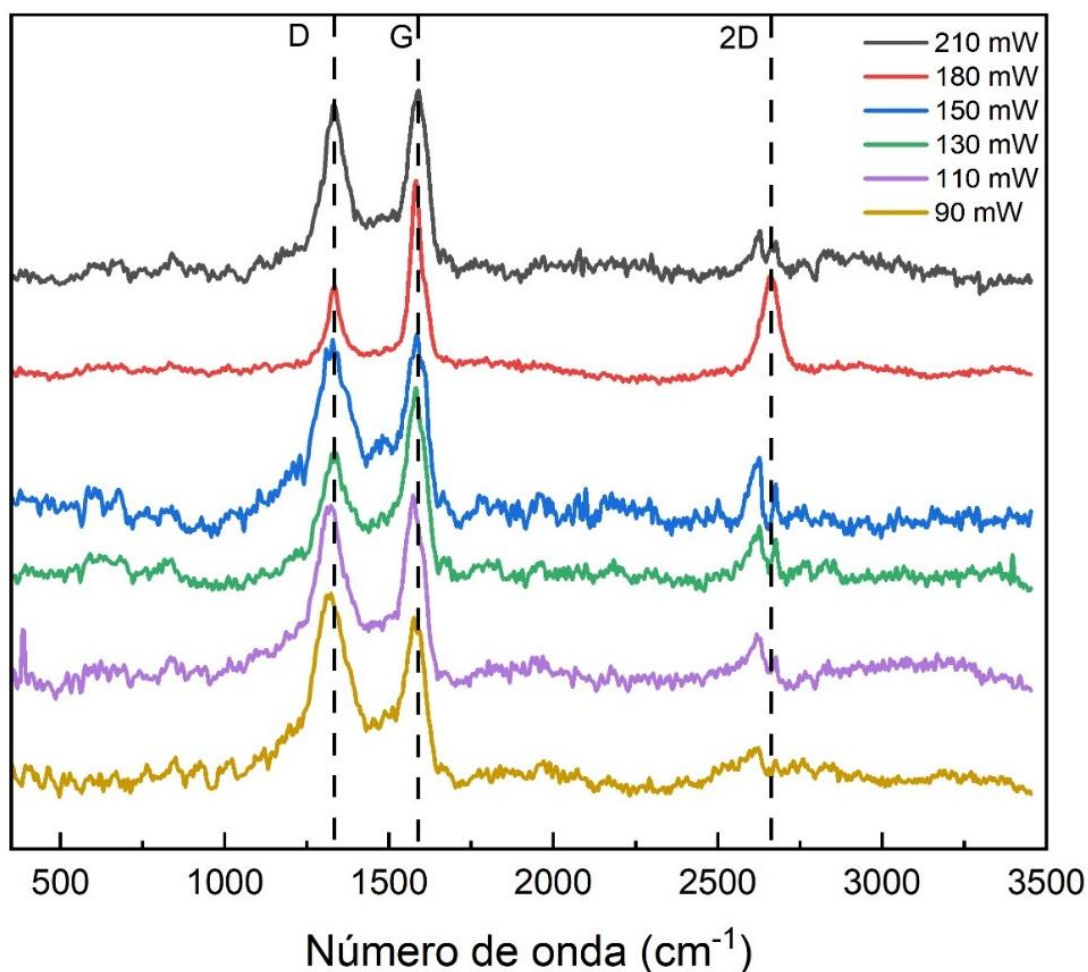
Já em 150 mW, com $I(D)/I(G) = 2,56$, $I(D')/I(G) = 2,03$ e $I(D'')/I(G) = 0,96$, o espectro revela a formação de um material fortemente funcionalizado e rico em grupos oxigenados, representando o estado mais defeituoso da série. Nas potências de 130 e 110 mW, os valores de $I(D)/I(G)$ acima de 2,0, aliados às razões $I(D'')/I(G)$ e $I(D^*)/I(G)$ significativas, indicam uma alta densidade de defeitos, bordas e grupos oxigenados. Em 90 mW, com $I(D)/I(G) = 2,02$ e o reaparecimento discreto da banda 2D, observa-se o início de uma redução parcial, resultando em um GO parcialmente reduzido. Finalmente, nas menores potências, entre 60 e 30 mW, a razão $I(D)/I(G)$ diminui gradualmente de 1,12 para 0,78, acompanhada do reaparecimento fraco da banda 2D, o que indica a reorganização de domínios sp^2 e a formação de regiões semelhantes a rGO, porém ainda contendo resíduos de oxigênio.

- Lâmina com velocidade de 15,88 cm/min.

Na Figura 67 apresenta os espectros Raman normalizados obtidos para diferentes potências do laser de escrita (210, 180, 150, 130, 110 e 90 mW) na lâmina preparada por dip-coating a 15,88 cm/min. Observam-se as bandas características do óxido de grafeno (GO), com a banda D em $\sim 1327\text{ cm}^{-1}$, a banda G em $\sim 1589\text{ cm}^{-1}$ e a banda 2D em $\sim 2658\text{ cm}^{-1}$, presentes em todas as potências.

Em 180 mW, destaca-se a banda 2D mais bem definida e com intensidade intermediária, sendo possível notar a relação $G > 2D > D$, o que sugere maior preservação de regiões gráficas. Nas demais potências, a banda 2D permanece visível, porém com menor intensidade e formato menos definido, apresentando a ordem de intensidades $G > D > 2D$ para 210, 150, 130 e 110 mW. Já em 90 mW, observa-se a inversão da ordem relativa ($D > G > 2D$), indicando aumento da desordem estrutural.

Figura 67- Espectros Raman normalizados obtidos para diferentes potências do laser de 405 nm utilizando a lâmina preparada pelo método dip-coating a uma velocidade de 15,88 cm/min, destacando as bandas características do óxido de grafeno.



Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

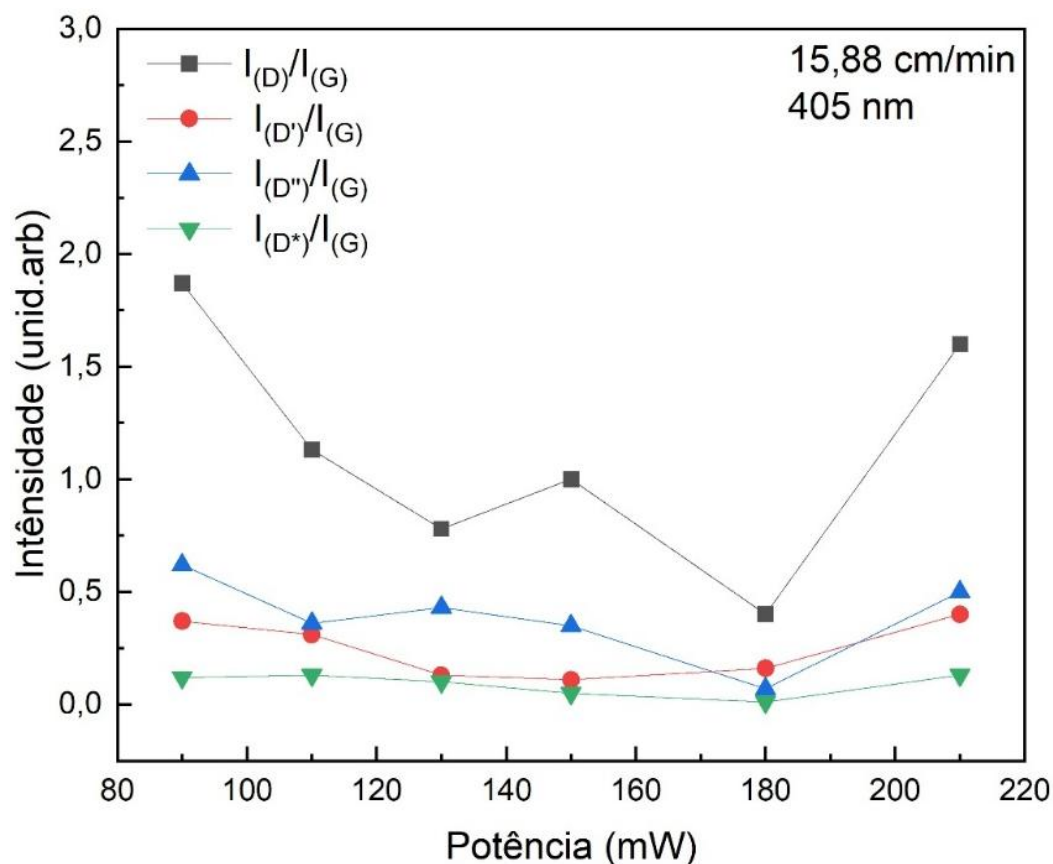
A Tabela 18 resume os principais parâmetros Raman obtidos por deconvolução com ajuste Voigt. Observa-se que a razão $I(D)/I(G)$ aumenta progressivamente de 0,40 (180 mW) até 1,87 (90 mW), refletindo a transição de um material mais ordenado para outro altamente desordenado. As razões secundárias $I(D')/I(G)$, $I(D'')/I(G)$ e $I(D^*)/I(G)$ mostram variações sutis que indicam diferentes tipos de defeitos — bordas, vacâncias e grupos oxigenados —, em concordância com análises de Claramunt et al.¹²³ e Sadezky et al.². As informações completas sobre posição dos picos, FWHM e área encontram-se no Apêndice B, Tabela 24.

Tabela 18- Razões de intensidade obtidas dos espectros Raman para diferentes potências do laser de escrita ($\lambda = 405$ nm, velocidade = 15,88 cm/min, T = 230°C / 30 min). As informações completas sobre posição, área e FWHM estão apresentadas no Apêndice B.

Potência (mW)	I(D)/I(G)	I(D')/I(G)	I(D'')/I(G)	I(D*)/I(G)	Classificação
210	1,60	0,40	0,50	0,13	GO funcionalizado, presença de grupo C-O e C=O ² .
180	0,40	0,16	0,07	0,01	GO parcialmente reduzido, domínios sp ² preservados ³ .
150	1,00	0,11	0,35	0,05	GO funcionalizado e rico em oxigênio ¹²² .
130	0,78	0,13	0,43	0,10	GO com elevada densidade de defeitos e grupos oxigenados ¹²³ .
110	1,13	0,31	0,36	0,13	GO funcionalizado, presença de grupos oxigenados ² .
90	1,87	0,37	0,62	0,12	GO altamente defeituoso e oxidado ³ .

Na Figura 68, apresenta a variação das razões de intensidade Raman em função da potência do laser. O aumento de I(D)/I(G) indica a intensificação da desordem estrutural com a diminuição da potência. As razões I(D'')/I(G) e I(D*)/I(G), ainda que discretas, confirmam a presença de grupos funcionais oxigenados e regiões sp³, enquanto I(D')/I(G) permanece estável, refletindo menor variação de defeitos de borda e vacâncias ^{122,123}.

Figura 68-Variação das razões de intensidade Raman $I_{(D)}/I_{(G)}$, $I_{(D')}/I_{(G)}$, $I_{(D'')}/I_{(G)}$, $I_{(D^*)}/I_{(G)}$ em função da potência do laser 405 nm para filmes preparados a 15,88 cm/min.

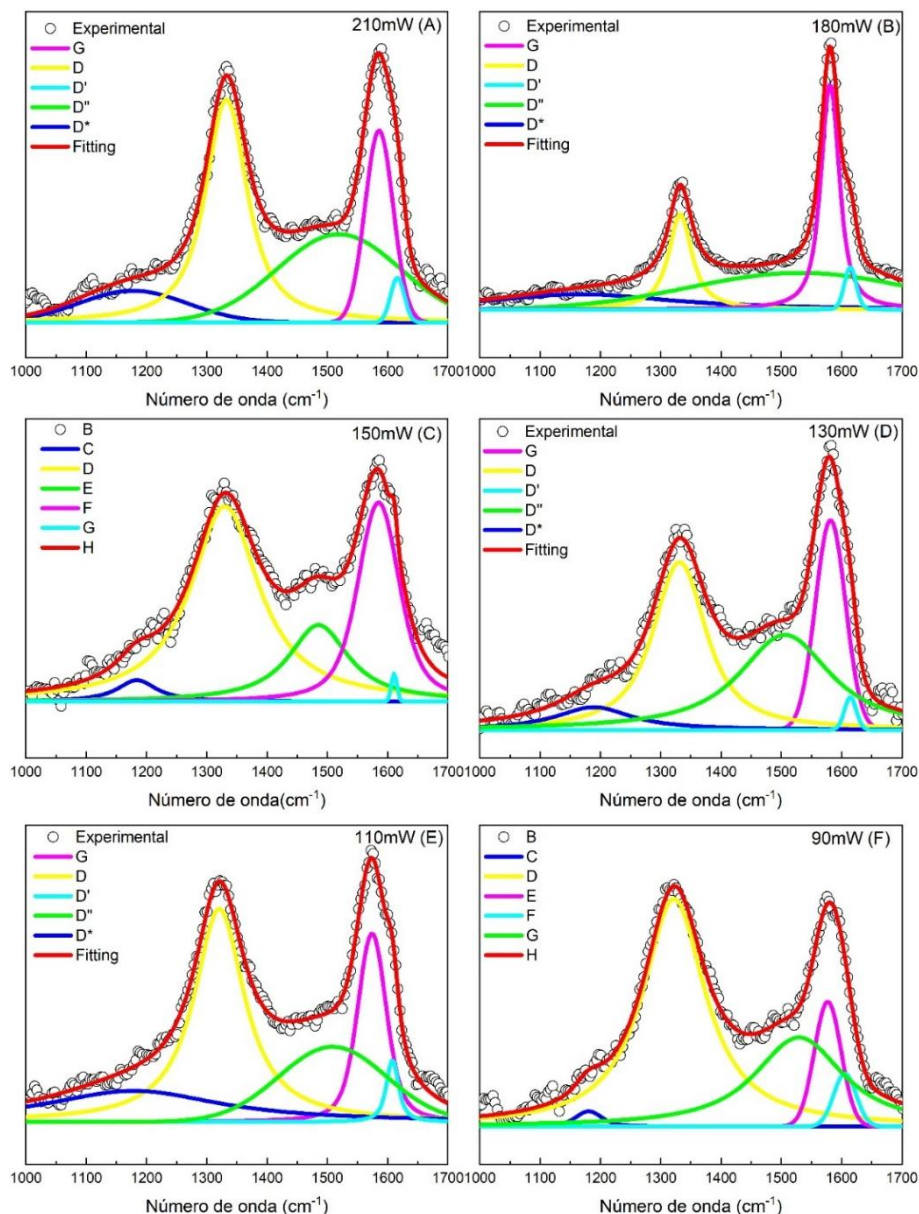


Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

Em análise detalhada, a potência de 180 mW representa o estado mais ordenado, com $I_{(D)}/I_{(G)} = 0,40$ e banda 2D bem definida, indicando um GO parcialmente reduzido. Nas potências 210, 150, 130 e 110 mW, os valores intermediários (entre 0,78 e 1,60) revelam a formação de GO funcionalizado, contendo grupos oxigenados e defeitos estruturais diversos. Em 90 mW, observa-se o maior valor de $I_{(D)}/I_{(G)}$ (1,87) e predominância da banda D, caracterizando um GO altamente defeituoso e oxidado, em concordância com Wu et al.³.

A Figura 69 mostra a deconvolução das bandas D e G, onde se nota que em 180 mW as áreas são equilibradas, refletindo maior organização estrutural, enquanto em 90 mW a área D predomina, indicando acentuada desordem e oxidação da rede carbônica.

Figura 69-Deconvolução dos picos D e G para as amostras com velocidade 1,02 cm/min. (A) 210 mW, (B) 180 mW, (C) 150 mW, (D) 130 mW, (E) 110 mW e (F) 90 mW.



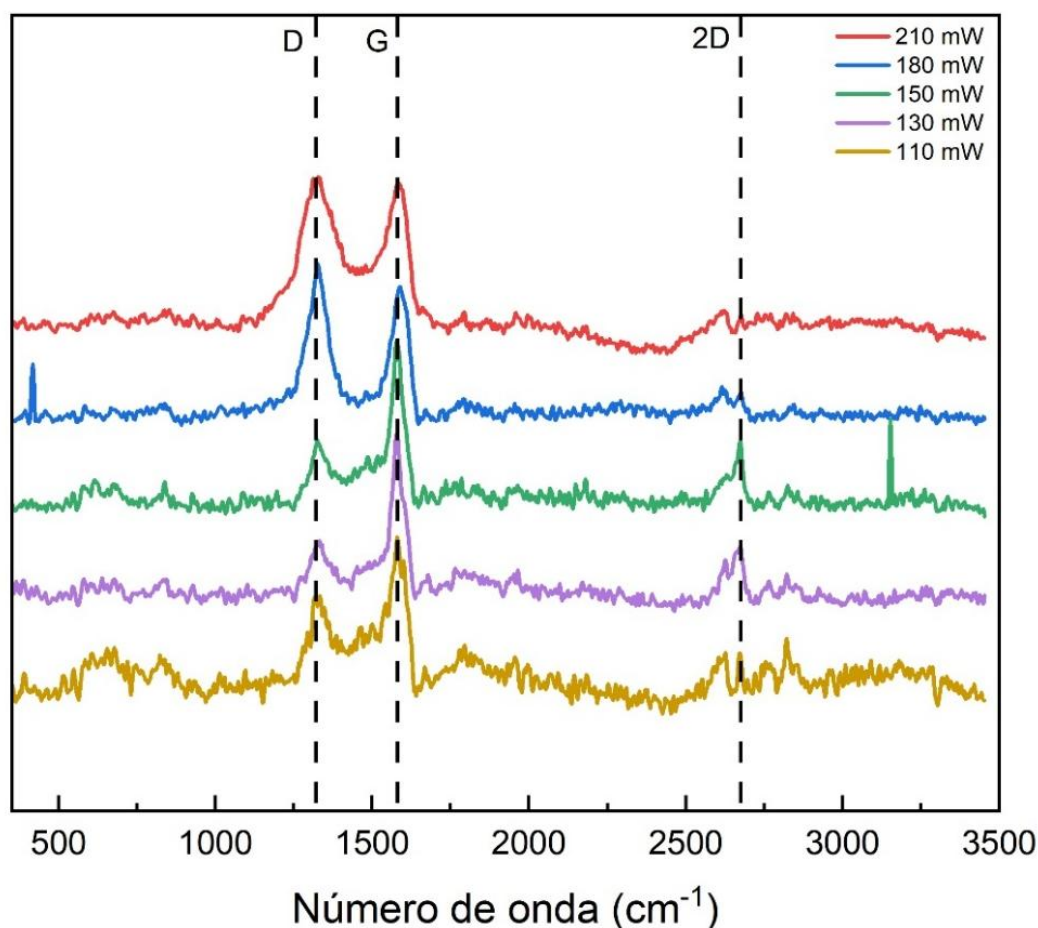
Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

- Lâmina com velocidade de 31,75 cm/min.

Na Figura 70 apresenta os espectros Raman normalizados obtidos para diferentes potências do laser de escrita (210, 180, 150, 130 e 110 mW), utilizando o laser de 405 nm. Observam-se as bandas características do óxido de grafeno: D ($\sim 1325\text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1584\text{ cm}^{-1}$) e 2D ($\sim 2672\text{ cm}^{-1}$). Para as potências extremas, de 210 mW e 110 mW, a banda 2D não é visível, restando apenas as bandas D e G, com comportamentos distintos — em 210 mW, a intensidade da banda D supera a da G, enquanto em 110 mW ocorre o inverso ($G > D$). Nas demais potências

(180, 150 e 130 mW), a banda 2D reaparece, embora com baixa intensidade e pouca definição, o que indica o início da formação de domínios sp^2 com diferentes graus de ordenamento ^{1,3}.

Figura 70-Espectro Raman normalizados obtidos para diferentes níveis de potência do laser de 405 nm utilizando a lâmina preparada pelo método dip-coating a uma velocidade de 31,75 cm/min, destacando as bandas características do óxido de grafeno.



Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

A análise detalhada por deconvolução revelou, além das bandas principais, a presença das bandas D' ($\sim 1600\text{--}1612\text{ cm}^{-1}$), associada a defeitos de borda e vacâncias ¹²³; D'' ($\sim 1489\text{--}1502\text{ cm}^{-1}$), relacionada à presença de regiões sp^3 e grupos oxigenados ²; e D* ($\sim 1134\text{--}1178\text{ cm}^{-1}$), atribuída a estruturas altamente desordenadas e ligações funcionais ¹. A coexistência dessas bandas em todas as potências confirma a complexa mistura de defeitos estruturais e funcionais presentes no material.

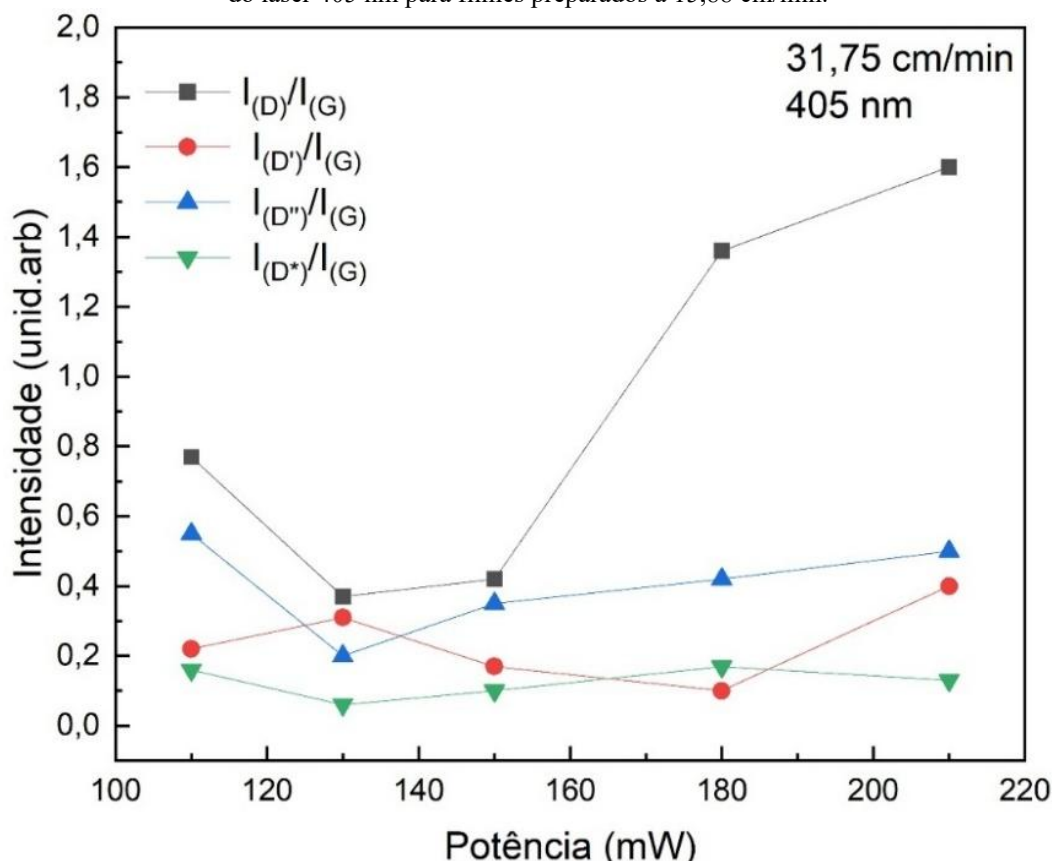
As informações completas sobre as posições dos picos, áreas e valores de FWHM de cada banda encontram-se na Tabela 25 do Apêndice B, enquanto a Tabela 19 a seguir apresenta as razões de intensidade extraídas e o tipo de material predominante em cada condição, com suas respectivas referências.

Tabela 19- Posições, FWHM, área e razões de intensidade $I(D)/I(G)$, $I(D')/I(G)$, $I(D'')/I(G)$, $I(D^*)/I(G)$ das bandas Raman obtidas por deconvolução com ajuste Voigt para amostra de velocidade 31,75 cm/min com laser 405 nm variando a potência do laser de 210 a 110 mW.

Potência (mW)	$I(D)/I(G)$	$I(D')/I(G)$	$I(D'')/I(G)$	$I(D^*)/I(G)$	Classificação
210	1,60	0,40	0,50	0,13	GO altamente desordenado e funcionalizado ³ .
180	1,36	0,10	0,42	0,17	GO parcialmente reduzido com regiões sp^3 ¹²² .
150	0,42	0,17	0,35	0,10	GO parcialmente reduzido, domínios sp^2 preservados ¹²³ .
130	0,37	0,31	0,20	0,06	GO com domínios sp^2 reorganizados e bordas defeituosas ¹ .
110	0,77	0,77	0,55	0,16	GO funcionalizado, aumento de regiões oxigenadas .

Na Figura 71 ilustra a variação das razões de intensidade Raman em função da potência do laser. Nota-se que $I(D')/I(G)$ mantém valores baixos (0,04–0,40), o que indica uma contribuição moderada de defeitos de borda ¹²³. Em contrapartida, $I(D'')/I(G)$ atinge valores elevados, chegando a 0,55 em 110 mW, o que está relacionado a uma maior quantidade de grupos oxigenados e regiões sp^3 ². Já $I(D^*)/I(G)$, embora menos expressiva, alcança 0,17 em 180 mW, sugerindo a incorporação de grupos funcionais e desordem local ¹.

Figura 71- Variação das razões de intensidade Raman $I_{(D)}/I_{(G)}$, $I_{(D')}/I_{(G)}$, $I_{(D'')}/I_{(G)}$, $I_{(D^*)}/I_{(G)}$ em função da potência do laser 405 nm para filmes preparados a 15,88 cm/min.

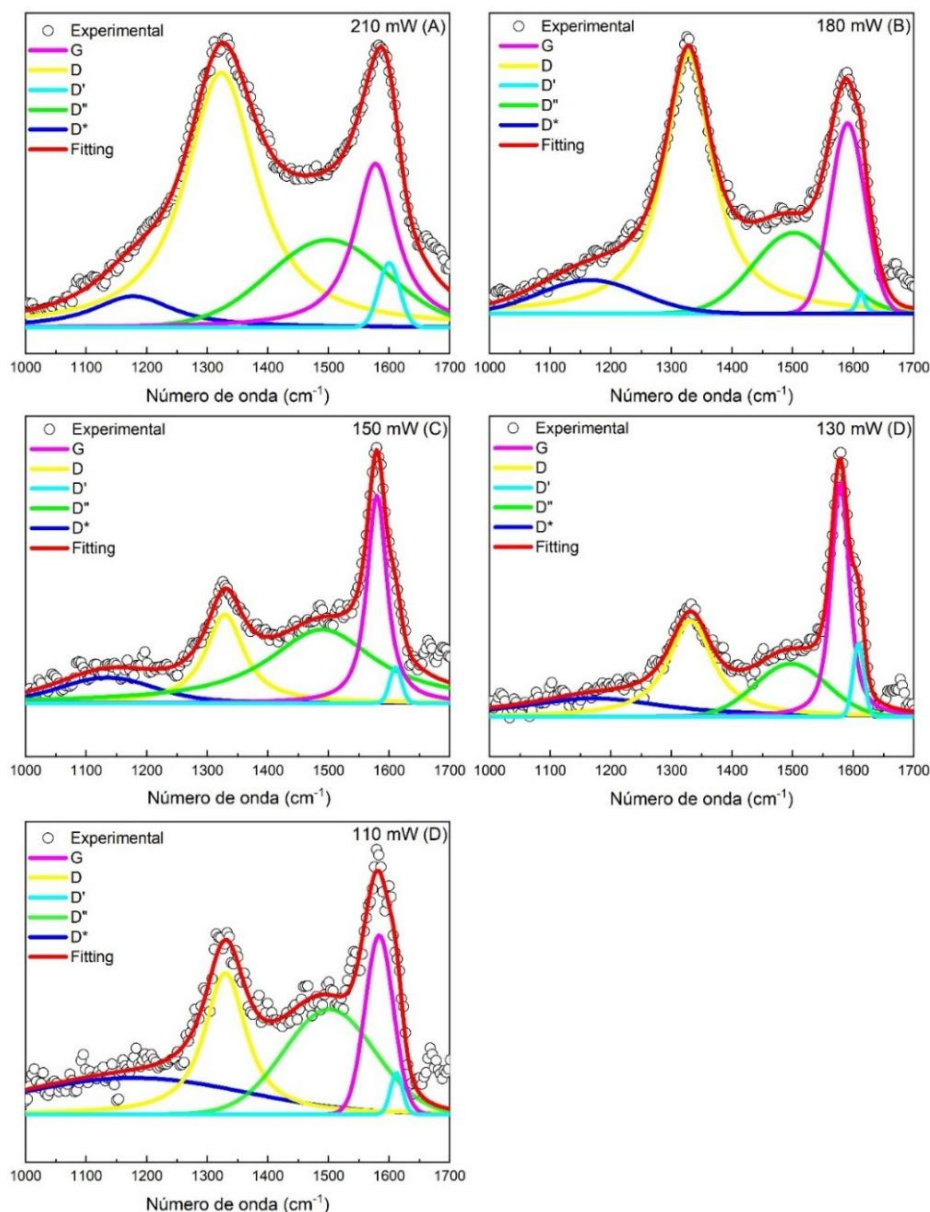


Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

Na Figura 72, que apresenta a deconvolução das bandas D e G, evidencia uma tendência clara entre o grau de desordem e a potência aplicada. Em potências mais altas (210 e 180 mW), observa-se $I_{(D)}/I_{(G)} > 1$, indicando predomínio da banda D sobre a G, característica típica de óxido de grafeno altamente defeituoso ³. Em potências intermediárias (150 e 130 mW), os valores de $I_{(D)}/I_{(G)}$ diminuem (0,42 e 0,37), enquanto a banda 2D, embora fraca, permanece visível, comportamento coerente com a formação de GO parcialmente reduzido e reorganização de domínios sp^2 ^{1,122}. Por fim, em 110 mW, há um aumento em $I_{(D)}/I_{(G)}$ (0,77) e desaparecimento da banda 2D, reforçando a predominância de estruturas oxigenadas e desordenadas, sugerindo a ocorrência de processos locais de oxidação induzidos por menor densidade de energia ².

De forma geral, os resultados indicam que a lâmina pirolisada a 230°C por 30 min, preparada a 31,75 cm/min e escrita com laser de 405 nm, apresenta comportamento compatível com óxido de grafeno funcionalizado, cuja densidade e natureza dos defeitos estruturais variam com a potência aplicada, modulando a proporção entre regiões gráficas e oxigenadas.

Figura 72- Deconvolução dos picos D e G para as amostras com velocidade 31,75 cm/min. (A) 210 mW, (B) 180 mW, (C) 150 mW, (D) 130 mW e (E) 110 mW.



Fonte: Fornecida pelo autor (2025).

- Conclusão Geral dos resultados de Raman.

Os resultados Raman obtidos para as amostras submetidas a tratamento térmico e posteriormente à escrita a laser evidenciaram a forte dependência do tipo de estrutura carbonácea formada tanto com a potência do laser quanto com o comprimento de onda empregado. O conjunto de dados revela um processo de redução e reestruturação progressiva do material à base de carbono, cujas características variam de um GO funcionalizado e

altamente desordenado até regiões grafitizadas com domínios sp^2 mais organizados, dependendo da condição experimental.

Para o laser de 532 nm, observou-se inicialmente, nas potências mais elevadas, a predominância de bandas D intensas e alargadas em relação à banda G, com razões $I(D)/I(G)$ superiores a 2,0. Essa condição é característica de óxidos de grafeno (GO) altamente desordenados e ricos em grupos oxigenados, conforme descrito por Lee et al.¹²² e Claramunt et al.¹²³. A presença simultânea das bandas D^* e D'' , com intensidades relativas elevadas, reforça a presença de ligações C–O e C=O, bem como de domínios amorfos associados à degradação parcial da matriz polimérica².

Com a redução gradual da potência de escrita, os espectros passam a indicar transições intermediárias, evidenciadas por diminuição nas razões $I(D)/I(G)$ e $I(D')/I(G)$, além de estreitamento da banda G. Essas mudanças estão associadas à remoção parcial de oxigênios e à reorganização estrutural, levando à formação de rGO parcialmente reduzido com aumento de domínios sp^2 , comportamento em concordância com Wu et al.³ e López-Díaz et al.¹.

Nas menores potências do laser de 532 nm, os valores de $I(D)/I(G)$ aproximam-se de 1,0 e as contribuições das bandas D' e D'' tornam-se menos expressivas, indicando uma estrutura mais ordenada e com menor densidade de defeitos. Essa configuração corresponde a um rGO com domínios grafiticos estabilizados, resultado do equilíbrio entre a redução térmica local e a reorganização induzida pelo feixe^{3,122}.

Por outro lado, o comportamento observado com o laser de 405 nm apresenta características distintas, refletindo a maior energia por fóton e menor profundidade de penetração, o que intensifica processos de oxidação superficial e reestruturação localizada. Nas potências mais altas, os espectros indicam GO altamente funcionalizado, com bandas D intensas e razão $I(D)/I(G)$ acima de 2,5, além da presença acentuada das bandas D^* e D'' , comportamento coerente com o modelo proposto por Sadezky et al.².

À medida que a potência do laser violeta é reduzida, verifica-se o surgimento de regiões parcialmente reduzidas, com diminuição das intensidades relativas das bandas associadas a grupos oxigenados e leve deslocamento da banda G para maiores frequências, sinalizando o início da formação de domínios sp^2 mais extensos. Nas menores potências, o material tende a se comportar como rGO parcialmente ordenado, com características semelhantes às observadas por López-Díaz et al.¹ e Wu et al.³ para reduções controladas em óxidos de grafeno.

De modo geral, os resultados obtidos demonstram que ambos os lasers promovem a redução gradual do GO e a formação de diferentes estágios de rGO, mas por mecanismos distintos. O laser de 532 nm tende a favorecer a reorganização estrutural e o aumento da

cristalinidade local, formando domínios grafiticos mais definidos; já o laser de 405 nm, devido à sua maior energia fotônica, induz processos competitivos de redução e oxidação superficial, resultando em estruturas mais heterogêneas e ricas em defeitos residuais.

Essas observações são consistentes com os modelos de evolução espectral descritos por Claramunt et al. (2015) e Wu et al. (2021), consolidando a interpretação de que as variações nas razões $I(D)/I(G)$, $I(D')/I(G)$, $I(D'')/I(G)$ e $I(D^*)/I(G)$ refletem de forma direta as transformações estruturais do carbono induzidas pela escrita a laser. Assim, os filmes analisados percorrem uma trajetória espectral que parte de um GO amorfo e funcionalizado até um rGO parcialmente grafitizados, com o grau de redução e ordenamento intimamente dependente da potência e do comprimento de onda do laser utilizado.

CAPÍTULO 7

7.1 CONCLUSÃO

A análise de TGA do poliéster de ácido cítrico com etilenoglicol revelou uma perda de massa significativa entre 250°C e 550°C, com um pico máximo em torno de 327°C. Esse comportamento indica que o material possui uma estabilidade térmica até essa faixa de temperatura. Já para análise DSC observou picos endotérmicos e exotérmicos, indicando as etapas de fusão e alteração do material. O pico endotérmico próximo a 327°C está associado a absorção de calor atrelado a mudança de fase, já para o pico de exotérmico de 453°C indica o início das reações como a oxidação, ou seja, à quebra das cadeias poliméricas e à formação de produtos de degradação. Portanto, esse poliéster apresenta uma resistência a certas temperaturas, boa estabilidade, ou seja, possuem características que podem ser aplicados a filmes luminescentes.

Sobre as propriedades luminescentes dos filmes de poliéster compostos de ácido cítrico e etilenoglicol revelou a influência da temperatura de pirólise e o tempo de exposição no comportamento fotoluminescente do material. Observou-se que uma amostra tratada a 220°C por 30 minutos apresentou a maior intensidade de emissão, destacando a importância dessa condição na formação de clusters sp^2 e na configuração eletrônica ideal para a eficiência máxima. As transições eletrônicas π e π^* , observadas nas amostras com comprimentos de onda específicos (como 380 nm), são cruciais para o processo de emissão, uma vez que permitem a recombinação radiativa de estados excitados com energia reduzida. Essas transições, relacionadas à recombinação radiativa entre bandas HOMO e LUMO, resultaram em uma transferência larga focada na região azul do espectro, mas que pode abranger comprimentos de onda do verde ao azul, dependendo da configuração de grupos funcionais presentes.

Uma análise dos espectros de absorção das amostras de poliéster de ácido cítrico e etilenoglicol revela que a temperatura e o tempo de propriedade influenciam diretamente suas propriedades ópticas. O aumento da temperatura desloca a absorção máxima para comprimentos de onda maiores, ampliando a faixa de absorção do ultravioleta ao infravermelho próximo. Esse comportamento é atribuído às transições π - π^* nas ligações C=C e grupos carbonila (C=O), intensificadas pela carbonização, que aumenta o tamanho dos clusters sp^2 e causa um deslocamento para o vermelho no espectro.

Algo interessante associado ao poliéster obtido é que quando excitadas com laser de 445 nm, exibem um comportamento espectral semelhante ao de LEDs brancos comerciais, com emissão predominantemente branca. A análise cromática mostrou que, independentemente das condições de síntese (como tempo e temperatura) ou do estado físico (pó ou filme), as amostras mantiveram coordenadas colorimétricas consistentes com a luz branca de LED. Esses resultados destacam o potencial das amostras como fontes de luz branca, especialmente para aplicações que requeiram emissões largas e estáveis na faixa visível, reforçando sua viabilidade como alternativa para revestimento de LEDs convencionais.

A espectroscopia Raman das amostras obtidas permitiu a identificação de interações moleculares e propriedades estruturais importantes, como a presença de estiramentos vibracionais específicos associados ao ácido cítrico, além da confirmação da estrutura do poliéster. Embora a fluorescência interferisse nos espectros devido à sobreposição espectral com o sinal Raman, a preparação das amostras em pó minimizou essa interferência, especialmente ao usar o comprimento de onda de 785 nm. Observou-se uma diminuição nas bandas de estiramento C-H conforme aumentava a temperatura, indicando carbonização progressiva. Portanto, os resultados mostram a preservação parcial da estrutura de poliéster após tratamento térmico, reforçando a estabilidade estrutural da amostra até 230°C.

Sobre a resistência do material nota-se variações significativas há resistência química conforme o solvente utilizado. Em álcool etílico, a resistência é alta, com perda de massa mínima, sugerindo que o material mantém sua integridade. Em acetona, houve uma leve perda de massa e a separação do poliéster do substrato, indicando penetração parcial do solvente. Já em ácidos fortes como o clorídrico e o sulfúrico, o material foi rapidamente degradado, resultando em dissolução completa após 120 minutos, demonstrando sua baixa resistência em ambientes ácidos. Em meio básico, o material também mostrou baixa resistência, sendo totalmente dissolvido em solução de NaOH 4 molar.

Por fim, a análise dos filmes de poliéster pirolisados a 230°C por 30 minutos, preparados em diferentes velocidades e submetidos à escrita a laser de 532 nm e 405 nm, apresentaram espectros Raman típicos de materiais desordenados e funcionalizados, com presença das bandas D, G e, em alguns casos, 2D. As razões de intensidade, especialmente $I_{(D)}/I_{(G)}$, atingiram valores elevados, confirmando a predominância de defeitos estruturais. Além disso, foi possível observar que a velocidade de deposição e a potência do laser influenciam diretamente a quantidade de defeitos, o equilíbrio entre regiões grafíticas e amorfas e a definição da banda 2D. Os resultados mostram que o método empregado permite obter filmes de óxido de grafeno (GO) ou óxido de grafeno parcialmente reduzidos (rGO) com diferentes graus de desordem.

7.2 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. LÓPEZ-DÍAZ, D. et al. Evolution of the Raman Spectrum with the Chemical Composition of Graphene Oxide. *J Phys Chem C*, v. 121, n. 37, p. 20489-20497, 2017. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06236.
2. SADEZKY, A. et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon N Y*, v. 43, n. 8, p. 1731-1742, 2005. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.02.018.
3. WU, J. B. et al. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chem Soc Rev*, v. 47, n. 5, p. 1822-1873, 2018. DOI: 10.1039/c6cs00915h.
4. CATALDO, F.; KEHEYAN, Y. Carbon allotropy and carbon dust in the circumstellar and interstellar space. *Meteorit & Planet Sci*, v. 36, p. A38, 2001.
5. DEMON, S. Z. N. et al. Graphene-based Materials in Gas Sensor Applications: A Review. *Sensors & Mater*, v. 32, 2020.
6. EL-KADY, M. F.; SHAO, Y.; KANER, R. B. Graphene for batteries, supercapacitors and beyond. *Nat Rev Mater*, v. 1, n. 7, p. 16033, 2016. DOI: 10.1038/natrevmats.2016.33.
7. GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nat Mater*, v. 6, n. 3, p. 183-191, 2007. DOI: 10.1038/nmat1849.
8. RAZAQ, A. et al. Review on Graphene-, Graphene Oxide-, Reduced Graphene Oxide-Based Flexible Composites: From Fabrication to Applications. *Materials (Basel)*, v. 15, n. 3, 2022. DOI: 10.3390/ma15031012.
9. CHAKRABARTI, M. et al. Carbon Nanomaterials for Drug Delivery and Cancer Therapy. *J Nanosci Nanotechnol*, v. 15, n. 8, p. 5501-5511, 2015. DOI: 10.1166/jnn.2015.10614.
10. WANG, Z.; CIACCHI, L. C.; WEI, G. Recent Advances in the Synthesis of Graphene-Based Nanomaterials for Controlled Drug Delivery. *Appl Sci*, v. 7, n. 11, p. 1175, 2017. DOI: 10.3390/app7111175.
11. ZHANG, Z. et al. Graphene quantum dots: an emerging material for energy-related applications and beyond. *Energy Environ Sci*, v. 5, n. 10, p. 8869, 2012. DOI: 10.1039/c2ee22982j.
12. LIN, J. et al. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. *Nat Commun*, v. 5, n. 1, p. 5714, 2014. DOI: 10.1038/ncomms6714.
13. WANG, M.; YANG, Y.; GAO, W. Laser-engraved graphene for flexible and wearable electronics. *Trends Chem*, v. 3, n. 11, p. 969-981, 2021. DOI: 10.1016/j.trechm.2021.09.001.

14. WAN, Z. et al. Laser induced graphene for biosensors. *Sustain Mater Technol*, v. 25, p. e00205, 2020. DOI: 10.1016/j.susmat.2020.e00205.
15. TRIKKALIOTIS, D. G. et al. Graphene oxide synthesis, properties and characterization techniques: A comprehensive review. *ChemEngineering*, v. 5, n. 3, 2021. DOI: 10.3390/chemengineering5030064.
16. DIDEIKIN, A. T.; VUL', A. Y. Graphene oxide and derivatives: The place in graphene family. *Front Phys*, v. 6, 2019. DOI: 10.3389/fphy.2018.00149.
17. ROUF, T. B.; KOKINI, J. L. Biodegradable biopolymer–graphene nanocomposites. *J Mater Sci*, v. 51, n. 22, p. 9915-9945, 2016. DOI: 10.1007/s10853-016-0238-4.
18. HAGIWARA, K.; HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. Photoluminescent Carbon Quantum Dots: Synthetic Approaches and Photophysical Properties. *Chem – A Eur J*, v. 27, n. 37, p. 9466-9481, 2021. DOI: 10.1002/chem.202100823.
19. KUMAR, P. et al. A review on advancements in carbon quantum dots and their application in photovoltaics. *RSC Adv*, v. 12, n. 8, p. 4714-4759, 2022. DOI: 10.1039/D1RA08452F.
20. CLARO, P. I. C. et al. Sustainable carbon sources for green laser-induced graphene: A perspective on fundamental principles, applications, and challenges. *Appl Phys Rev*, v. 9, n. 4, 2022. DOI: 10.1063/5.0100785.
21. WANG, Y.; HU, A. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *J Mater Chem C*, v. 2, n. 34, p. 6921, 2014. DOI: 10.1039/C4TC00988F.
22. KARAKOTI, A. S. et al. Surface functionalization of quantum dots for biological applications. *Adv Colloid Interface Sci*, v. 215, p. 28-45, 2015. DOI: 10.1016/j.cis.2014.11.004.
23. ZHU, S. et al. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. *Nano Res*, v. 8, n. 2, p. 355-381, 2015. DOI: 10.1007/s12274-014-0644-3.
24. NAEINI, A. T. et al. Poly(citric acid)-block-poly(ethylene glycol) copolymers-new biocompatible hybrid materials for nanomedicine. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol Med*, v. 6, n. 4, p. 556-562, 2010. DOI: 10.1016/j.nano.2009.11.008.
25. DE CUADRO, P. et al. Cross-linking of cellulose and poly(ethylene glycol) with citric acid. *React Funct Polym*, v. 90, p. 21-24, 2015. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2015.03.007.
26. GHORPADE, V. S. et al. Citric acid crosslinked carboxymethylcellulose-poly(ethylene glycol) hydrogel films for delivery of poorly soluble drugs. *Int J Biol Macromol*, v. 118, p. 783-791, 2018. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.06.142.

27. JR., S. V. C. *Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros*. 2. ed. Artliber Editora Ltda.; 2006. (Livro)
28. OLARTE-PAREDES, A. A. M. et al. Synthesis and characterization of a polyester based on citric acid/ethylene glycol/glycerol. *J Macromol Sci Part A*, v. 58, n. 12, p. 890-898, 2021. DOI: 10.1080/10601325.2021.1965890.
29. DE ACHA, N. et al. Luminescence-Based Optical Sensors Fabricated by Means of the Layer-by-Layer Nano-Assembly Technique. *Sensors*, v. 17, n. 12, p. 2826, 2017. DOI: 10.3390/s17122826.
30. YU, Y. et al. Engineering Substrate Interactions for High Luminescence Efficiency of Transition-Metal Dichalcogenide Monolayers. *Adv Funct Mater*, v. 26, n. 26, p. 4733-4739, 2016. DOI: 10.1002/adfm.201600418.
31. SARKISOV, P. D.; POPOVICH, N. V.; ZHELNIN, A. G. Luminophores based on strontium aluminates produced by the sol-gel method. *Glas Ceram (English Transl Steklo i Keramika)*, v. 60, n. 9-10, p. 309-312, 2003. DOI: 10.1023/B:GLAC.0000008233.73033.c8.
32. FUJIHARA, S.; KATO, T.; KIMURA, T. Sol-gel processing and luminescent properties of rare-earth oxyfluoride materials. *J Sol-Gel Sci Technol*, v. 26, n. 1-3, p. 953-956, 2003. DOI: 10.1023/A:1020749027290.
33. MAHMOUD, W. E. et al. Structure and properties of the Mn doped CeO₂ thin film grown on LaAlO₃ (001) via a modified sol-gel spin-coating technique. *J Alloys Compd*, v. 640, p. 122-127, 2015. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.04.0533.
34. YE, S. et al. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. *Mater Sci Eng R Reports*, v. 71, n. 1, p. 1-34, 2010. DOI: 10.1016/j.mser.2010.07.001.
35. ARROYO, E. et al. Persistent luminescence of transparent ZnGa₂O₄:Cr³⁺ thin films from colloidal nanoparticles of tunable size. *J Mater Chem C*, v. 9, n. 13, p. 4474-4485, 2021. DOI: 10.1039/d1tc00258a.
36. GUAN, W. et al. Luminescent films for chemo- and biosensing. *Chem Soc Rev*, v. 44, n. 19, p. 6981-7009, 2015. DOI: 10.1039/C5CS00246J.
37. LU, Y. et al. Fabrication and applications of the optical diamond-like carbon films: a review. *J Mater Sci*, v. 57, n. 6, p. 3971-3992, 2022. DOI: 10.1007/s10853-021-06818-w.
38. BAKER, S. N.; BAKER, G. A. Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights. *Angewandte*, 2010. DOI: 10.1002/anie.200906623.

39. GAO, R.; FANG, X.; YAN, D. Recent developments in stimuli-responsive luminescent films. *J Mater Chem C*, v. 7, n. 12, p. 3399-3412, 2019. DOI: 10.1039/C9TC00348G.
40. LAKOWICZ, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. New York: Springer US; 2006. DOI: 10.1007/978-0-387-46312-4. (Livro)
41. RAVARO, L.; SCALVI. Influência Do PH Da Suspensão Coloidal Nas Propriedades Ópticas e Elétricas de Filmes Finos de SnO₂ Obtidos via Técnica Sol-Gel-Dip-Coating. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2009. (Tese/Dissertação)
42. CROUCH, S. H. *Principles of Instrumental Analysis*. 7. ed. CENGAGE Learning; 2018. (Livro)
43. ZHU, S. et al. Photoluminescence mechanism in graphene quantum dots: Quantum confinement effect and surface/edge state. *Nano Today*, v. 13, p. 10-14, 2017. DOI: 10.1016/j.nantod.2016.12.00343.
44. REN, H. S. et al. Spectral shifts of the $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of uracil based on a modified form of solvent reorganization energy. *Phys Chem Chem Phys*, v. 14, n. 38, p. 13284, 2012. DOI: 10.1039/c2cp41047h.
45. SHEN, J. et al. ChemComm Graphene quantum dots : emergent nanolights for bioimaging , sensors , catalysis and photovoltaic devices. *Chem Commun*, p. 3686-3699, 2012. DOI: 10.1039/c2cc00110a.
46. RITTER, K. A.; LYDING, J. W. The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons. *Nat Mater*, v. 8, n. 3, p. 235-242, 2009. DOI: 10.1038/nmat2378.
47. MACHADO, C. E. et al. Pontos Quânticos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e Aplicações. *Rev Virtual Quim*, v. 7, n. 4, p. 1306-1346, 2015. DOI: 10.5935/1984-6835.20150073.
48. ZHANG, L. et al. A review on carbon quantum dots: Synthesis, photoluminescence mechanisms and applications. *Luminescence*, v. 37, n. 10, p. 1612-1638, 2022. DOI: 10.1002/bio.4351.
49. QURESHI, Z. A. et al. Carbon dots as versatile nanomaterials in sensing and imaging: Efficiency and beyond. *Heliyon*, v. 10, n. 11, p. e31634, 2024. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e31634.
50. TIAN, X. et al. Carbon quantum dots: In vitro and in vivo studies on biocompatibility and biointeractions for optical imaging. *Int J Nanomedicine*, v. 15, p. 6519-6529, 2020. DOI: 10.2147/IJN.S257645.

51. LI, Q. et al. Induction of long-lived room temperature phosphorescence of carbon dots by water in hydrogen-bonded matrices. *Nat Commun*, v. 9, n. 1, 2018. DOI: 10.1038/s41467-018-03144-9.
52. JESUS, K. A. De; FREIRE, E.; GUIMARÃES, M. J. O. C. Grafeno: Aplicações e Tendências Tecnológicas. *Dep Process orgânicos*, p. 14-19, 2012. Disponível em: <http://www.abq.org.br/rqi/2012/737/RQI-737-pagina14-Grafeno-Aplicacoes-e-Tendencias-Tecnologicas.pdf>. Acesso em: 24 nov. 2025.
53. BACON, M.; BRADLEY, S. J.; NANN, T. Graphene quantum dots. *Part Part Syst Charact*, v. 31, n. 4, p. 415-428, 2014. DOI: 10.1002/ppsc.20130025353.
54. TIAN, P. et al. Graphene quantum dots from chemistry to applications. *Mater Today Chem*, v. 10, p. 221-258, 2018. DOI: 10.1016/j.mtchem.2018.09.004.
55. WALLACE, H. et al. Phasing out an embedded technology: Insights from banning the incandescent light bulb in Europe. *Energy Res Soc Sci*, v. 7, n. 6, p. 10-17, 2001. DOI: 10.1016/j.erss.2021.102310.
56. HOU, S. D. et al. Carbon-dot-based solid-state luminescent materials: Synthesis and applications in white light emitting diodes and optical sensors. *New Carbon Mater*, v. 36, n. 3, p. 527-545, 2021. DOI: 10.1016/S1872-5805(21)60042-2.
57. HARDMAN, R. A toxicologic review of quantum dots: Toxicity depends on physicochemical and environmental factors. *Environ Health Perspect*, v. 114, n. 2, p. 165-172, 2006. DOI: 10.1289/ehp.8284.
58. BALARAM, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geosci Front*, v. 10, n. 4, p. 1285-1303, 2019. DOI: 10.1016/j.gsf.2018.12.0058.
59. LIU, J. et al. Carbon Dots: A New Type of Carbon-Based Nanomaterial with Wide Applications. *ACS Cent Sci*, v. 6, n. 12, p. 2179-2195, 2020. DOI: 10.1021/acscentsci.0c013059.
60. JI, C. et al. Light of carbon: Recent advancements of carbon dots for LEDs. *Nano Energy*, v. 114, p. 108623, 2023. DOI: 10.1016/j.nanoen.2023.108623.
61. ISLAM, N. U. et al. Review—White Light-Emitting Diodes: Past, Present, and Future. *ECS J Solid State Sci Technol*, v. 10, n. 10, p. 106004, 2021. DOI: 10.1149/2162-8777/ac26d8.
62. CESARIA, M.; DI BARTOLO, B. Nanophosphors-based white light sources. *Nanomaterials*, v. 9, n. 7, p. 1-28, 2019. DOI: 10.3390/nano907104262.

63. TANG, C. et al. Recent Progress in Polymer White Light-Emitting Materials and Devices. *Adv Mater*, p. 14-18, 2012.
64. ZHANG, Z. et al. A review of laser-induced graphene: From experimental and theoretical fabrication processes to emerging applications. *Carbon N Y*, v. 214, p. 118356, 2023. DOI: 10.1016/j.carbon.2023.118356.
65. YAN, Y. et al. Review of Issues and Solutions in High-Power Semiconductor Laser Packaging Technology. *Front Phys*, v. 9, 2021. DOI: 10.3389/fphy.2021.669591.
66. JALIL, M. A. B. A Review On The He-Ne Laser System. *Int J Res Appl Sci Eng Technol*, v. 12, n. 11, p. 1093-1100, 2024. DOI: 10.22214/ijraset.2024.65257.
67. HUBEATIR, K. A. et al. A Review : Effect of Different Laser Types on Material Engraving Process. *J Mater Sci*, v. 6, n. 4, p. 210-217, 2018. DOI: 10.4172/2321-6212.1000235.
68. ASSUNCAO, E.; WILLIAMS, S. Comparison of continuous wave and pulsed wave laser welding effects. *Opt Lasers Eng*, v. 51, n. 6, p. 674-680, 2013. DOI: 10.1016/j.optlaseng.2013.01.0068.
69. DUTTA MAJUMDAR, J.; MANNA, I. Laser material processing. *Int Mater Rev*, v. 56, n. 5-6, p. 341-388, 2011. DOI: 10.1179/1743280411Y.0000000003.
70. KENNEDY, E. et al. A review of the use of high power diode lasers in surface hardening. *J Mater Process Technol*, v. 155-156, n. 1-3, p. 1855-1860, 2004. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2004.04.270.
71. NASIM, H.; JAMIL, Y. Diode lasers: From laboratory to industry. *Opt Laser Technol*, v. 56, p. 211-222, 2014. DOI: 10.1016/j.optlastec.2013.08.0171.
72. THARWAT, C. et al. CW laser beam-based reduction of graphene oxide films for gas sensing applications. *Opt Quantum Electron*, v. 57, n. 1, p. 1-16, 2024. DOI: 10.1007/s11082-024-07738-0.
73. LOISEL, L. et al. Oxidation-Based Continuous Laser Writing in Vertical Nano-Crystalline Graphite Thin Films. *Sci Rep*, v. 6, 2016. DOI: 10.1038/srep26224.
74. ACHAKPA IKYO, B. Electron-Hole and Photon Recombination Processes in Quantum Well Semiconductor Lasers. *Am J Opt Photonics*, v. 3, n. 5, p. 80, 2015. DOI: 10.11648/j.ajop.20150305.14.
75. SCIAMANNA, M.; SHORE, K. A. Physics and applications of laser diode chaos. *Nat Photonics*, v. 9, n. 3, p. 151-162, 2015. DOI: 10.1038/nphoton.2014.326.
76. HOPKINS, F. K. et al. Advances in nonlinear optical crystals. *Oper Charact Cryst Growth Nonlinear Opt Mater II*, v. 5912, p. 591202, 2005. DOI: 10.1117/12.617016.

77. LOCKER, S. et al. Author Correction: Laser-induced structural modification in calcium aluminosilicate glasses using molecular dynamic simulations. *Sci Rep*, v. 11, n. 1, p. 24422, 2021. DOI: 10.1038/s41598-021-03906-4.
78. DIXIT, N.; SINGH, S. P. Laser-Induced Graphene (LIG) as a Smart and Sustainable Material to Restrain Pandemics and Endemics: A Perspective. *ACS Omega*, v. 7, n. 6, p. 5112-5130, 2022. DOI: 10.1021/acsomega.1c060978.
79. HORAK, J. et al. Numerical modeling and characterization of the laser–matter interaction during high-power continuous wave laser perforation of thin metal plates. *J Laser Appl*, v. 27, n. S2, 2015. DOI: 10.2351/1.4906467.
80. ARDUINO, D. et al. Silicon and Silicon Carbide Recrystallization by Laser Annealing: A Review. *Materials (Basel)*, v. 16, n. 24, p. 7674, 2023. DOI: 10.3390/ma16247674.
81. RAVI-KUMAR, S. et al. Laser ablation of polymers: a review. *Polym Int*, v. 68, n. 8, p. 1391-1401, 2019. DOI: 10.1002/pi.5834.
82. PAVINATTO, A.; SOARES, A. C. Filmes drop- casting e dip-coating. São Carlos: USP, 2018. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/directbitstream/55cf4169-f63e-4126-bbcb-139e7e66fc7f/3097943.pdf>. Acesso em: 24 nov. 2025. (Material de evento/trabalho acadêmico)
83. DATACOLOR. *LIBRO 3: PRINCÍPIOS DE GERENCIAMENTO DE CORES*. 2016. Disponível em: <https://www.datacolor.com/wp-content/uploads/2022/06/color-management-ebook-3-pt.pdf>. Acesso em: 24 nov. 2025. (Documento eletrônico)
84. PASCHOTTA, R. Color Spaces - an encyclopedia article. In: *RP Photonics Encyclopedia*. RP Photonics AG; 2019. DOI: 10.61835/v62. (Verbetes de enciclopédia/livro)
85. FAIRCHILD, M. D. *Color Appearance Models*. Wiley; 2013. DOI: 10.1002/9781118653128. (Livro)
86. DIMESSO, L. Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol–Gel Method, Preparation, Properties, and Applications. In: *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. Springer International Publishing; 2016:1-22. DOI: 10.1007/978-3-319-19454-7_123-1. (Capítulo de livro)
87. EQUIPAMENTOS, E. *Manual de Instruções F3000*. EDG. Disponível em: www.edg.com.br. Acesso em: 24 nov. 2025. (Manual/documento técnico)
88. SIERRA, M. M. de S.; GIOVALEA, M. et al. A utilização da espectroscopia de fluorescência no estudo da matéria orgânica dissolvida nas águas naturais: evolução e perspectivas. *Quim Nova*, v. 19, p. 294-301, 1995.
89. PARKER, C. A. *Photoluminescence of Solutions*. 1. ed. ES Ltd; 1986:544. (Livro)

90. TECHNOLOGIES, A. *Cary 50 UV-Vis Spectrophotometer*. 2016. Disponível em: www.agilent.com. Acesso em: 24 nov. 2025. (Manual/documento técnico)
91. GRATZEL, C. K. G. et al. Chemical Nature of Redox-Controlled Photoluminescence of Graphene Quantum Dots by Post-Synthesis Treatment. *J Phys Chem C*, v. 120, n. 45, p. 26004-26011, 2012. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b079391.
92. LIMA, L. S. Lei de Lambert–Beer. *Rev Ciência Elem*, v. 1, n. 1, 2013. DOI: 10.24927/rce2013.047.
93. TECHNOLOGIES, A. *Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer*. 7. ed. 2016. Disponível em: www.agilent.com. Acesso em: 24 nov. 2025. (Manual/documento técnico)
94. HAACK, M. *IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN*. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/132125>. Acesso em: 24 nov. 2025. (TCC)
95. FARIA, D. L. a. D. et al. Demonstração Sobre a Dispersão Inelástica de Luz. *Quim Nova*, v. 20, n. 3, p. 319-323, 1997. DOI: 10.1590/S0100-40421997000300014.
96. RAMAN, E. *Espectroscopia_Raman_4.pdf*. 1928. Disponível em: <https://www.ifsc.usp.br/~lavfis/lavfiswp/wp-content/uploads/2023/04/Espectroscopia-Raman.pdf>. Acesso em: 24 nov. 2025. (Documento eletrônico)
97. CAVALHE. *GBDÉTG. Princípios e Aplicações de Análise Térmica*. 2012. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-04042013-151955/publico/GabrielaBuenoDenari_Revisado_Anexo.pdf. Acesso em: 24 nov. 2025. (Documento eletrônico)
98. MOREIRA DE ANDRADE JUNIOR, N. *Propriedades Fotoluminescentes de Pontos Quânticos de Carbono Sintetizados a Partir Da Pirólise Do Ácido Cítrico*. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Bauru, 2020. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/194226>. Acesso em: 24 nov. 2025. (Tese/Dissertação)
99. WYRZYKOWSKI, D. et al. Thermal behaviour of citric acid and isomeric aconitic acids. *J Therm Anal Calorim*, v. 104, n. 2, p. 731-735, 2011. DOI: 10.1007/s10973-010-1015-99.
100. MARCILLA, A. et al. TGA–FTIR study of the thermal and SBA-15-catalytic pyrolysis of potassium citrate under nitrogen and air atmospheres. *J Anal Appl Pyrolysis*, v. 125, p. 144-152, 2017. DOI: 10.1016/j.jaap.2017.04.007.

101. AFRINALDI, B. et al. Effect of modified citric acid on the thermal properties of epoxy. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*; 2023:050002. DOI: 10.1063/5.017329101.
102. JEON, Y. P. et al. Low Leakage Current Metal–Insulator–Metal Device Based on a Beryllium Oxide Insulator Created by a Two-Step Spin-Coating Method as a Novel Type of Modified Pechini Synthesis. *Electron*, v. 12, n. 1, 2023. DOI: 10.3390/electronics1201004102.
103. MATSUGAMI, M. et al. Thermal Properties and Mixing State of Ethylene Glycol–Water Binary Solutions by Calorimetry, Large-Angle X-ray Scattering, and Small-Angle Neutron Scattering. *J Phys Chem B*, v. 110, n. 25, p. 12372-12379, 2006. DOI: 10.1021/jp061456z.
104. BROWN, P. W. A MASS SPECTROMETRIC INVESTIGATION OF THE THERMAL OXIDATIVE REACTIVITY OF ETHYLENE GLYCOL. 1986;13:197-202. Disponível em:
https://tsapps.nist.gov/publication/get_pdf.cfm?pub_id=916900&utm_source=chatgpt.com. Acesso em: 24 nov. 2025. (Documento eletrônico)
105. LEONARD, M.; MILOSAVLJEVIC, B. H. Low - Temperature Study of Thermodynamic and Rheological Properties of Ethylene Glycol Including the Supercooled Region. *Int J Thermophys*, v. 45, n. 9, p. 1-13, 2024. DOI: 10.1007/s10765-024-03426-z.
106. VARGAS-URBANO, M. A. et al. Effect of Ethylene Glycol : Citric Acid Molar Ratio and pH on the Morphology , Vibrational , Optical and Electronic Properties. 2022.
107. LI, B. et al. Application of decarboxylation reactions for improvement of dielectric properties of a methacrylic polymer. *Polym Chem*, p. 20926-20932, 2021. DOI: 10.1039/d1ra01626a.
108. WIECINSKA, P. Thermal degradation of organic additives used in colloidal shaping of ceramics investigated by the coupled DTA / TG / MS analysis. *J Therm Anal Calorim*, v. 123, n. 2, p. 1419-1430, 2016. DOI: 10.1007/s10973-015-5075-8.
109. BAVISOTTO, R. et al. Influence of the Terminal Group on the Thermal Decomposition Reactions of Carboxylic Acids on Copper : Nature of the Carbonaceous Film. *J Phys Chem C*, 2021.
110. CONG, S.; ZHAO, Z. Carbon Quantum Dots: A Component of Efficient Visible Light Photocatalysts. In: *Visible-Light Photocatalysis of Carbon-Based Materials*. InTech; 2018. DOI: 10.5772/intechopen.70801. (Capítulo de livro)

111. SUZUKI, K. et al. Design of Carbon Dots Photoluminescence through Organo-Functional Silane Grafting for Solid-State Emitting Devices. *Sci Rep*, v. 7, n. 1, p. 5469, 2017. DOI: 10.1038/s41598-017-05540-111.
112. DONG, Y. et al. Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid. *Carbon N Y*, v. 50, n. 12, p. 4738-4743, 2012. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.06.002.
113. KUSINSKI, J. et al. A review on carbon quantum dots: Synthesis, photoluminescence mechanisms and applications. *Luminescence*, v. 37, n. 10, p. 1612-1638, 2022. DOI: 10.1002/bio.4351.
114. HAVIGH, R. S. et al. Precursor-dependent photoluminescence diversity in carbonized polymer dots : the luminophores and crosslinking. *Sci Rep*, 2022. DOI: 10.1038/s41598-022-15085-x.
115. KANG, C.; YANG, F. Aggregation and luminescence in carbonized polymer dots. *Angew Chem Int Ed*, 2022. DOI: 10.1002/agt2.169.
116. WIECINSKA, P. et al. Yellow-emissive carbon dots with a large Stokes shift are viable fluorescent probes for detection and cellular imaging of silver ions and glutathione. *Microchim Acta*, v. 186, n. 2, p. 113, 2019. DOI: 10.1007/s00604-018-3221-8.
117. ZHANG, Q. et al. Photoluminescence mechanism of carbon dots: triggering high-color-purity red fluorescence emission through edge amino protonation. *Nat Commun*, 2021. DOI: 10.1038/s41467-021-27071-4.
118. HASABELDAIM, E. H. H. et al. Luminescence and stability of Tb doped CaF₂ nanoparticles. *RSC Adv*, v. 13, n. 8, p. 5353-5366, 2023. DOI: 10.1039/D2RA07897J.
119. CHANG, P. et al. Direct measurement of aerosol pH in individual malonic acid and citric acid droplets under different relative humidity conditions via Raman spectroscopy. *Chemosphere*, v. 241, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124960.
120. YOSHIOKA, T.; GG. Progress in Polymer Degradation and Stability Research:Hydrolysis of polyesters and polycarbonates. In: MOELLER, H. W. (ed.). *Nova Science Publishers, Inc.*; 2007:1-32. (Capítulo de livro)
121. LEE, A. Y. et al. Raman study of D* band in graphene oxide and its correlation with reduction. *Appl Surf Sci*, v. 536, p. 147990, 2021. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147990.
122. CLARAMUNT, S. et al. The importance of interbands on the interpretation of the raman spectrum of graphene oxide. *J Phys Chem C*, v. 119, n. 18, p. 10123-10129, 2015. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b01597.

123. EIGLER, S. et al. Visualization of defect densities in reduced graphene oxide. *Carbon N Y*, v. 50, n. 10, p. 3666-3673, 2012. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.03.034

APÊNDICE A- Tabelas completas de deconvolução Raman (Laser 532 nm)

Tabela 20- Posições, FWHM, área e razões de intensidade $I(D)/I(G)$, $I(D')/I(G)$, $I(D'')/I(G)$ e $I(D^*)/I(G)$ das bandas Raman obtidas por deconvolução com ajuste Voigt para a amostra preparada a 1,02 cm/min e escrita com laser de 532 nm em diferentes potências (150 a 105 mW).

Potência (mW)	Banda	~Posição (cm ⁻¹)	~FWHM (cm ⁻¹)	~Área (A)	~Intensidade	~Razão de intensidade*
150	D	1330,75	55,87	84,03	0,91	$I(D)/I(G) = 1,71$
	G	1588,75	46,45	33,20	0,53	----
	D'	1620,25	30,61	7,31	0,22	$I(D')/I(G) = 0,41$
	D''	1523,77	157,26	7,83	0,04	$I(D'')/I(G) = 0,07$
	D*	1206,69	207,09	10,61	0,04	$I(D^*)/I(G) = 0,07$
145	D	1328,08	59,75	88,79	0,95	$I(D)/I(G) = 2,5$
	G	1580,97	44,77	25,02	0,38	----
	D'	1609,96	40,23	14,14	0,33	$I(D')/I(G) = 0,86$
	D''	1513,23	148,31	10,99	0,04	$I(D'')/I(G) = 0,10$
	D*	1211,19	172,45	7,87	0,04	$I(D^*)/I(G) = 0,10$
140	D	1330,00	68,21	98,54	0,94	$I(D)/I(G) = 2,47$
	G	1579,92	52,79	31,24	0,38	----
	D'	1609,96	45,00	17,60	0,36	$I(D')/I(G) = 0,94$
	D''	1472,87	199,07	14,51	0,06	$I(D'')/I(G) = 0,15$
	D*	1205,18	193,79	14,66	0,07	$I(D^*)/I(G) = 0,18$
130	D	1328,81	75,48	93,04	0,84	$I(D)/I(G) = 3,11$
	G	1579,27	63,16	21,52	0,27	----
	D'	1608,27	47,57	18,86	0,37	$I(D')/I(G) = 1,37$
	D''	1467,31	214,65	30,95	0,13	$I(D'')/I(G) = 0,48$
	D*	1216,23	193,15	49,40	0,17	$I(D^*)/I(G) = 0,62$
120	D	1325,86	60,44	80,19	0,87	$I(D)/I(G) = 1,97$
	G	1578,29	41,50	22,99	0,44	----
	D'	1609,35	39,26	14,41	0,34	$I(D')/I(G) = 0,77$
	D''	1557,75	93,64	11,58	0,11	$I(D'')/I(G) = 0,25$
	D*	1296,31	315,94	37,66	0,11	$I(D^*)/I(G) = 0,25$
105	D	1330,26	66,34	91,99	0,91	$I(D)/I(G) = 2,67$
	G	1578,52	53,40	25,47	0,34	----
	D'	1602,99	48,09	20,21	0,39	$I(D')/I(G) = 1,14$
	D''	1493,50	180,54	14,29	0,07	$I(D'')/I(G) = 0,20$
	D*	1246,69	262,72	23,18	0,08	$I(D^*)/I(G) = 0,23$

Tabela 21- Posições, FWHM, áreas e razões de intensidade $I(D)/I(G)$, $I(D')/I(G)$, $I(D'')/I(G)$ e $I(D^*)/I(G)$ das bandas Raman obtidas por deconvolução com ajuste Voigt para amostra preparada a 15,88 cm/min e escrita com laser de 532 nm em diferentes potências (150 a 105 mW).

Potência (mW)	Banda	~Posição (cm ⁻¹)	~FWHM (cm ⁻¹)	~Área (A)	~Intensidade	~Razão de intensidade*
150	D	1330,44	84,83	32,92	0,24	$I(D)/I(G) = 1,33$
	G	1575,68	52,94	14,37	0,18	----
	D'	1599,94	55,49	9,63	0,13	$I(D')/I(G) = 0,72$
	D''	1523,10	332,00	36,89	0,11	$I(D'')/I(G) = 0,61$
	D*	1230,33	332,14	29,72	0,05	$I(D^*)/I(G) = 0,27$
145	D	1325,00	113,09	77,36	0,43	$I(D)/I(G) = 1,53$
	G	1581,94	71,69	24,84	0,28	----
	D'	1604,73	49,53	5,65	0,07	$I(D')/I(G) = 0,25$
	D''	1508,71	222,52	54,43	0,15	$I(D'')/I(G) = 0,53$
	D*	1169,22	172,40	7,51	0,03	$I(D^*)/I(G) = 0,10$
140	D	1322,59	132,42	100,64	0,57	$I(D)/I(G) = 1,83$
	G	1581,80	85,11	28,31	0,31	----
	D'	1589,10	45,02	5,35	0,11	$I(D')/I(G) = 0,35$
	D''	1496,41	243,42	98,55	0,27	$I(D'')/I(G) = 0,87$
	D*	1198,86	217,52	26,32	0,11	$I(D^*)/I(G) = 0,35$
130	D	1327,64	73,92	30,42	0,26	$I(D)/I(G) = 1,04$
	G	1573,09	50,99	20,15	0,25	----
	D'	1587,27	60,29	14,11	0,21	$I(D')/I(G) = 0,84$
	D''	1498,99	226,58	31,68	0,09	$I(D'')/I(G) = 0,36$
	D*	1180,55	231,27	8,91	0,02	$I(D^*)/I(G) = 0,08$
120	D	1319,34	122,58	35,42	0,19	$I(D)/I(G) = 2,11$
	G	1575,78	67,00	8,78	0,09	----
	D'	1598,09	38,32	1,15	0,02	$I(D')/I(G) = 0,22$
	D''	1534,97	342,63	55,53	0,10	$I(D'')/I(G) = 1,11$
	D*	1171,72	229,85	9,31	0,02	$I(D^*)/I(G) = 0,22$
105	D	1326,01	119,24	34,38	0,19	$I(D)/I(G) = 1,46$
	G	1573,83	73,83	14,86	0,13	----
	D'	1602,28	43,93	2,47	0,05	$I(D')/I(G) = 0,38$
	D''	1522,84	338,80	40,95	0,11	$I(D'')/I(G) = 0,84$
	D*	1220,32	306,60	28,64	0,06	$I(D^*)/I(G) = 0,46$

Tabela 22- Posições, FWHM, área e razões de intensidade $I(D)/I(G)$, $I(D')/I(G)$, $I(D'')/I(G)$ e $I(D^*)/I(G)$ das bandas Raman obtidas por deconvolução com ajuste Voigt para a amostra preparada a 31,75 cm/min, com laser de 532 nm em potências de 150 a 105 mW.

Potência (mW)	Banda	~Posição (cm ⁻¹)	~FWHM (cm ⁻¹)	~Área (A)	~Intensidade	~Razão de intensidade*
150	D	1329,17	78,34	51,50	0,53	$I_{(D)}/I_{(G)} = 1,35$
	G	1577,58	42,64	24,66	0,39	----
	D'	1592,99	59,98	40,52	0,48	$I_{(D')}/I_{(G)} = 1,20$
	D''	1489,72	274,77	59,04	0,18	$I_{(D'')}/I_{(G)} = 0,46$
	D*	1240,33	414,09	78,17	0,12	$I_{(D^*)}/I_{(G)} = 0,30$
145	D	1327,66	63,78	56,04	0,56	$I_{(D)}/I_{(G)} = 0,65$
	G	1579,40	43,59	55,99	0,86	----
	D'	1612,11	31,09	7,73	0,20	$I_{(D')}/I_{(G)} = 0,23$
	D''	1512,16	260,61	43,79	0,11	$I_{(D'')}/I_{(G)} = 0,12$
	D*	1218,50	431,07	39,46	0,08	$I_{(D^*)}/I_{(G)} = 0,09$
140	D	1323,59	115,86	164,47	0,97	$I_{(D)}/I_{(G)} = 2,30$
	G	1560,05	103,92	66,17	0,42	----
	D'	1593,45	57,05	37,08	0,61	$I_{(D')}/I_{(G)} = 1,45$
	D''	1481,04	95,35	18,65	0,12	$I_{(D'')}/I_{(G)} = 0,28$
	D*	1208,47	36,26	2,82	0,07	$I_{(D^*)}/I_{(G)} = 0,16$
130	D	1329,21	75,66	42,16	0,35	$I_{(D)}/I_{(G)} = 1,02$
	G	1581,28	30,56	19,07	0,34	----
	D'	1612,82	22,21	5,93	0,17	$I_{(D')}/I_{(G)} = 0,50$
	D''	1516,85	253,96	55,92	0,14	$I_{(D'')}/I_{(G)} = 0,41$
	D*	1221,38	219,03	10,77	0,03	$I_{(D^*)}/I_{(G)} = 0,08$
120	D	1324,03	87,16	37,17	0,29	$I_{(D)}/I_{(G)} = 1,20$
	G	1567,06	57,06	20,26	0,24	----
	D'	1598,75	42,15	8,51	0,18	$I_{(D')}/I_{(G)} = 0,75$
	D''	1477,30	273,74	49,64	0,12	$I_{(D'')}/I_{(G)} = 0,50$
	D*	1184,02	286,75	25,63	0,05	$I_{(D^*)}/I_{(G)} = 0,20$
105	D	1327,83	46,63	30,78	0,42	$I_{(D)}/I_{(G)} = 0,53$
	G	1577,40	33,81	38,62	0,78	----
	D'	1611,95	26,56	4,39	0,15	$I_{(D')}/I_{(G)} = 0,19$
	D''	1479,05	255,11	17,49	0,06	$I_{(D'')}/I_{(G)} = 0,07$
	D*	1194,92	124,90	6,40	0,02	$I_{(D^*)}/I_{(G)} = 0,02$

APÊNDICE B- Tabelas completas de deconvolução Raman (Laser 405 nm)

Tabela 23- Posições, FWHM, área e razões de intensidade $I(D)/I(G)$, $I(D')/I(G)$, $I(D'')/I(G)$ e $I(D^*)/I(G)$ das bandas Raman obtidas por deconvolução (ajuste Voigt) para a amostra de velocidade 1,02 cm/min, escrita com laser de 405 nm em potências de 240 a 30 mW.

Potência (mW)	Banda	~Posição (cm ⁻¹)	~FWHM (cm ⁻¹)	~Área (A)	~Intensidade	~Razão de intensidade*
240	D	1329,87	160,95	164,95	0,89	$I(D)/I(G) = 1,36$
	G	1583,21	97,98	73,5	0,65	----
	D'	1599,47	48,82	14,93	0,28	$I(D')/I(G) = 0,43$
	D''	1487,68	126,17	63,03	0,33	$I(D'')/I(G) = 0,50$
	D*	1180,53	162,15	24,31	0,14	$I(D^*)/I(G) = 0,21$
210	D	1325	102,12	142,23	0,96	$I(D)/I(G) = 1,74$
	G	1582,37	89,67	75,48	0,55	----
	D'	1603,97	40,47	16,78	0,38	$I(D')/I(G) = 0,69$
	D''	1479,25	66,86	5,08	0,07	$I(D'')/I(G) = 0,12$
	D*	1196,54	40,91	1,90	0,02	$I(D^*)/I(G) = 0,03$
180	D	1329,15	161,74	164,32	0,85	$I(D)/I(G) = 1,46$
	G	1578,01	117,04	81,12	0,58	----
	D'	1599,21	52,82	18,62	0,33	$I(D')/I(G) = 0,56$
	D''	1473,58	139,45	65,16	0,29	$I(D'')/I(G) = 0,50$
	D*	1185,75	163,26	27,81	0,15	$I(D^*)/I(G) = 0,25$
150	D	1326,39	143,49	118,04	0,77	$I(D)/I(G) = 2,56$
	G	1569,74	70,75	33,62	0,30	----
	D'	1598,74	62,04	51,32	0,61	$I(D')/I(G) = 2,03$
	D''	1511,85	181,57	56,52	0,29	$I(D'')/I(G) = 0,96$
	D*	1190,65	67,65	5,03	0,06	$I(D^*)/I(G) = 0,20$
130	D	1324,40	101,17	150,32	0,95	$I(D)/I(G) = 2,06$
	G	1577,41	69,00	49,03	0,46	----
	D'	1603,50	42,89	20,19	0,44	$I(D')/I(G) = 0,95$
	D''	1537,22	221,23	38,31	0,16	$I(D'')/I(G) = 0,34$
	D*	1203,02	37,52	1,41	0,03	$I(D^*)/I(G) = 0,06$
110	D	1325,01	78,59	108,38	0,89	$I(D)/I(G) = 2,40$
	G	1580,45	7,33	39,55	0,37	----
	D'	1604,45	39,30	9,96	0,23	$I(D')/I(G) = 0,62$
	D''	1481,97	75,92	10,04	0,08	$I(D'')/I(G) = 0,21$
	D*	1185,98	270,39	47,60	0,16	$I(D^*)/I(G) = 0,43$
90	D	1326,73	67,41	96,16	0,91	$I(D)/I(G) = 2,02$
	G	1571,19	33,96	20,50	0,45	----
	D'	1603,85	36,52	13,45	0,34	$I(D')/I(G) = 0,75$

	D''	1517,84	152,46	36,10	0,15	$I_{(D'')}/I_{(G)} = 0,33$
	D*	1151,57	261,81	61,86	0,16	$I_{(D^*)}/I_{(G)} = 0,35$
60	D	1326,72	56,21	78,33	0,89	$I_{(D)}/I_{(G)} = 1,12$
	G	1580,37	44,31	54,11	0,79	----
	D'	1612,28	30,50	7,63	0,23	$I_{(D')}/I_{(G)} = 0,29$
	D''	1491,50	128,37	11,83	0,06	$I_{(D'')}/I_{(G)} = 0,07$
	D*	1231,81	437,95	57,61	0,08	$I_{(D^*)}/I_{(G)} = 0,10$
50	D	1325,26	62,28	86,14	0,90	$I_{(D)}/I_{(G)} = 1,09$
	G	1578,21	48,05	55,68	0,82	----
	D'	1611,03	24,18	9,72	0,25	$I_{(D')}/I_{(G)} = 0,30$
	D''	1501,67	154,00	11,98	0,07	$I_{(D'')}/I_{(G)} = 0,08$
	D*	1182,98	369,64	35,91	0,06	$I_{(D^*)}/I_{(G)} = 0,07$
30	D	1319,25	74,57	90,31	0,78	$I_{(D)}/I_{(G)} = 0,78$
	G	1575,06	6,37	47,35	0,49	----
	D'	1603,90	28,21	7,21	0,16	$I_{(D')}/I_{(G)} = 0,32$
	D''	1470,68	311,16	54,04	0,16	$I_{(D'')}/I_{(G)} = 0,32$
	D*	1172,85	366,96	118,55	0,20	$I_{(D^*)}/I_{(G)} = 0,40$

Tabela 24- Posições, FWHM, área e razões de intensidade $I_{(D)}/I_{(G)}$, $I_{(D')}/I_{(G)}$, $I_{(D'')}/I_{(G)}$ e $I_{(D^*)}/I_{(G)}$ das bandas Raman obtidas por deconvolução com ajuste Voigt para a amostra preparada a 15,88 cm/min com laser de 405 nm em potências variando de 210 a 90 mW.

Potência (mW)	Banda	~Posição (cm ⁻¹)	~FWHM (cm ⁻¹)	~Área (A)	~Intensidade	~Razão de intensidade*
210	D	1332,51	82,62	97,21	0,78	$I_{(D)}/I_{(G)} = 1,60$
	G	1585,80	55,01	39,79	0,67	----
	D'	1616,32	26,95	4,55	0,15	$I_{(D')}/I_{(G)} = 0,40$
	D''	1519,17	239,19	80,72	0,31	$I_{(D'')}/I_{(G)} = 0,50$
	D*	1177,59	211,97	25,39	0,11	$I_{(D^*)}/I_{(G)} = 0,13$
180	D	1332,34	46,08	16,53	0,22	$I_{(D)}/I_{(G)} = 0,4$
	G	1581,02	36,90	30,49	0,55	----
	D'	1614,47	23,03	2,41	0,09	$I_{(D')}/I_{(G)} = 0,16$
	D''	1466,19	368,44	22,40	0,04	$I_{(D'')}/I_{(G)} = 0,07$
	D*	1193,09	557,00	11,64	0,01	$I_{(D^*)}/I_{(G)} = 0,01$
150	D	1330,07	136,88	37,06	0,17	$I_{(D)}/I_{(G)} = 1,00$
	G	1584,98	81,42	18,85	0,17	----
	D'	1610,78	10,80	0,29	0,02	$I_{(D')}/I_{(G)} = 0,11$
	D''	1485,53	119,89	12,65	0,06	$I_{(D'')}/I_{(G)} = 0,35$
	D*	1184,10	79,14	2,35	0,01	$I_{(D^*)}/I_{(G)} = 0,05$
130	D	1331,24	104,76	46,40	0,29	$I_{(D)}/I_{(G)} = 0,78$

	G	1581,59	58,94	23,27	0,37	----
	D'	1614,59	22,98	1,41	0,05	$I_{(D')}/I_{(G)} = 0,13$
	D''	1505,92	181,34	46,65	0,16	$I_{(D'')}/I_{(G)} = 0,43$
	D*	1188,96	151,98	9,57	0,04	$I_{(D^*)}/I_{(G)} = 0,10$
110	D	1320,78	100,99	39,64	0,25	$I_{(D)}/I_{(G)} = 1,13$
	G	1574,07	56,48	15,84	0,22	----
	D'	1608,06	24,04	2,53	0,07	$I_{(D')}/I_{(G)} = 0,31$
	D''	1508,81	209,99	19,79	0,08	$I_{(D'')}/I_{(G)} = 0,36$
	D*	1178,78	348,29	19,95	0,03	$I_{(D^*)}/I_{(G)} = 0,13$
90	D	1321,99	125,11	29,49	0,15	$I_{(D)}/I_{(G)} = 1,87$
	G	1577,06	52,30	4,61	0,08	----
	D'	1605,50	43,64	1,63	0,03	$I_{(D')}/I_{(G)} = 0,37$
	D''	1529,36	2,48	15,80	0,05	$I_{(D'')}/I_{(G)} = 0,62$
	D*	1180,48	22,11	0,69	0,01	$I_{(D^*)}/I_{(G)} = 0,12$

Tabela 25- Posições, FWHM, área e razões de intensidade $I_{(D)}/I_{(G)}$, $I_{(D')}/I_{(G)}$, $I_{(D'')}/I_{(G)}$ e $I_{(D^*)}/I_{(G)}$ das bandas Raman obtidas por deconvolução com ajuste Voigt para amostra de velocidade 31,75 cm/min com laser 405 nm variando a potência do laser de 210 a 110 mW.

Potência (mW)	Banda	~Posição (cm ⁻¹)	~FWHM (cm ⁻¹)	~Área (A)	~Intensidade	~Razão de intensidade*
210	D	1322,98	141,39	52,79	0,24	$I_{(D)}/I_{(G)} = 1,60$
	G	1577,61	83,18	20,18	0,15	----
	D'	1600,10	40,77	2,67	0,06	$I_{(D')}/I_{(G)} = 0,40$
	D''	1499,32	233,312	21,57	0,08	$I_{(D'')}/I_{(G)} = 0,50$
	D*	1177,66	159,49	7,29	0,02	$I_{(D^*)}/I_{(G)} = 0,13$
180	D	1328,00	95,37	96,91	0,64	$I_{(D)}/I_{(G)} = 1,36$
	G	1591,13	67,49	34,15	0,47	----
	D'	1612,73	13,49	1,19	0,05	$I_{(D')}/I_{(G)} = 0,10$
	D''	1502,32	158,02	33,94	0,20	$I_{(D'')}/I_{(G)} = 0,42$
	D*	1165,36	196,51	17,49	0,08	$I_{(D^*)}/I_{(G)} = 0,17$
150	D	1328,90	76,59	14,75	0,12	$I_{(D)}/I_{(G)} = 0,42$
	G	1580,04	39,18	16,79	0,28	----
	D'	1610,92	23,03	1,23	0,05	$I_{(D')}/I_{(G)} = 0,17$
	D''	1489,38	215,25	34,46	0,10	$I_{(D'')}/I_{(G)} = 0,35$
	D*	1134,74	186,04	8,11	0,03	$I_{(D^*)}/I_{(G)} = 0,10$
130	D	1331,56	88,64	16,43	0,11	$I_{(D)}/I_{(G)} = 0,37$
	G	1578,72	12,40	14,14	0,29	----
	D'	1608,93	20,98	2,06	0,09	$I_{(D')}/I_{(G)} = 0,31$
	D''	1497,66	140,07	9,86	0,06	$I_{(D'')}/I_{(G)} = 0,20$

	D*	1171,83	280,04	10,03	0,02	$I_{(D^*)}/I_{(G)}=0,06$
	D	1329,79	82,13	18,30	0,14	$I_{(D)}/I_{(G)}=0,77$
	G	1583,68	54,88	10,89	0,18	----
110	D'	1612,31	23,35	1,07	0,04	$I_{(D')}/I_{(G)}=0,22$
	D''	1501,48	176,09	20,46	0,10	$I_{(D'')}/I_{(G)}=0,55$
	D*	1178,61	432,56	17,43	0,03	$I_{(D^*)}/I_{(G)}=0,16$