

Trabalho de Mestrado
Curso de Pós-Graduação em Física

Propriedades fotoluminescentes de pontos quânticos de carbono sintetizados a partir de ácido cítrico e da técnica hidrotermal

Luma Taciane Lopes

Prof. Dr. Alexandre Mesquita
(Orientador)

Rio Claro (SP)

2020

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

LUMA TACIANE LOPES

**Propriedades fotoluminescentes de pontos quânticos de carbono
sintetizados a partir de ácido cítrico e da técnica hidrotermal**

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

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro (SP)

2020

L864p Lopes, Luma Taciane
Propriedades fotoluminescentes de pontos quânticos de carbono sintetizados a partir de ácido cítrico e da técnica hidrotermal / Luma Taciane Lopes. -- Rio Claro, 2020
62 f. : il., tabs.

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

1. Pontos Quânticos de Carbono. 2. Pontos Quânticos de Grafeno. 3. Fotoluminescência. 4. Grafeno. 5. Luminescência.
I. Título.

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

Essa ficha não pode ser modificada.

LUMA TACIANE LOPES

**PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DE PONTOS QUÂNTICOS DE
CARBONO SINTETIZADOS A PARTIR DE ÁCIDO CÍTRICO E DA TÉCNICA
HIDROTHERMAL**

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

Aprovada em 14 de Julho de 2020

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Alexandre Mesquita (orientador)

Prof. Dr. Fabio Simões de Vicente

Profa. Dra. Lorena Dariane da Silva Alencar

Rio Claro (SP)

2020

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre Mesquita, que me possibilitou a realização deste trabalho, que me acompanha desde 2013 nos tempos de graduação e também por compartilhar seu conhecimento e sobretudo por ser tão paciente comigo sempre. Ao Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente por partilhar sua sabedoria, pelas conversas descontraídas e também pelas dicas de como operar os equipamentos do laboratório.

Agradeço especialmente aos meus pais, Elisangela H. I. Lopes e Marcos R. Lopes, por todo apoio, amor e sacrifícios que fazem para que eu possa alcançar meus objetivos e realizar meus sonhos.

Aos meus avós Marlene M. Isler, José A. Lopes e Catharina O. Lopes, falecida recentemente, pelos ensinamentos, amor e apoio sempre. E também ao avô José V. Isler, já falecido, que foi um dos maiores incentivadores para continuar meus estudos

Aos meus padrinhos Marcia L. Lopes e Renato Biasotto pelo carinho e incentivo.

Agradeço ao meu companheiro e amigo Nelson M. A. Junior por esses anos compartilhados de amor, carinho, respeito e sobretudo as dificuldades encontradas durante todos os anos de graduação e mestrado. Sou grata pelo apoio durante a realização deste trabalho e por toda ajuda que pôde me dar.

À toda a minha família que diretamente ou indiretamente acabaram me ajudando nessa jornada.

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

RESUMO

Pontos quânticos de carbono (CQDs) têm recebido bastante atenção devido às suas inúmeras propriedades físicas e químicas, entre as quais: baixa toxicidade, emissão luminescente, boa condutividade e produção com custo moderado. Tem sido relatado que os pontos quânticos de grafeno (GQDs) apresentam características ópticas e eletrônicas singulares, tendo como principal atrativo a luminescência, pois podem exibir absorção na região ultravioleta (UV) e ultravioleta-visível (UV-Vis). Estudos apontam também que a dopagem de GQDs com nitrogênio (N) causa um aumento na sua intensidade de emissão fotoluminescente (PL). Outra classe de material que também está chamando a atenção são os pontos quânticos de óxido de grafeno (GO). Ele possui uma extensa banda no espectro de luminescência que abrange a faixa UV até o infravermelho próximo (NIR) e apresenta o “efeito de borda vermelha”, que faz seu comprimento de onda de emissão e excitação serem conexos. Há diversos métodos para síntese de GQDs e GO, e neste trabalho fizemos o uso do método hidrotermal, pois ele possibilita o controle das características físico-químicas das amostras. O material utilizado como precursor para tal produção foi o ácido cítrico (CA) e como bases, o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de amônio (NH₄OH). As técnicas de caracterização escolhidas para análises foram as espectroscopias de absorção e fluorescência e a partir delas foi verificada a influência que as bases podem causar. Notou-se que a adição de NaOH provocou dependência entre os comprimentos de onda de excitação e emissão PL, causando o deslocamento do pico de emissão PL para a região do vermelho (efeito de borda vermelha). Esta característica é um indício de que houve formação GO na estrutura do material. Com o NH₄OH foi observado o oposto, ele apresenta um único comprimento de onda de emissão PL independente da excitação, isto é um indicativo para formação de GQD. Em ambos os casos ocorreram emissão PL entre 425 e 450 nm exibindo, portanto, a emissão de luz azul.

Palavras-chave: Grafeno, Pontos Quânticos de Carbono, Pontos Quânticos de Grafeno, Óxido de Grafeno, Luminescência, Fotoluminescência, Fluorescência, Emissão Óptica.

ABSTRACT

Carbon quantum dots (CQDs) have received a lot of attention due to their numerous physical and chemical properties, among which are: low toxicity, luminescent emission, good conductivity and moderate cost production. It has been reported that the graphene quantum dots (GQDs) have unique optical and electronic characteristics, having as main attraction the luminescence, because they can exhibit absorption in the ultraviolet (UV) and ultraviolet-visible (UV-Vis) region. Studies also point out that the doping of GQDs with nitrogen (N) causes an increase in its intensity of photoluminescent (PL) emission. Another class of material that is also attracting attention are the graphene oxide (GO) quantum dots. It has an extensive band in the luminescence spectrum that covers the UV to near infrared (NIR) range and has the "red edge effect", which makes its wavelength of emission and excitation be connected. There are several methods for the synthesis of GQDs and GO, and in this work we used the hydrothermal method, as it allows the control of the physical and chemical characteristics of the samples. The material used as precursor for such production was citric acid (CA) and as bases, sodium hydroxide (NaOH) and ammonium hydroxide (NH₄OH). The characterization techniques chosen for analysis were absorption and fluorescence spectroscopies and the influence that the bases can cause was verified. It was noted that the addition of NaOH caused dependence between the wavelengths of excitation and PL emission, causing the displacement of the peak of PL emission to the red region (red border effect). This characteristic is an indication that GO formation has occurred in the structure of the material. With the NH₄OH the opposite was observed, it presents a single wavelength of PL emission independent of excitation, this is indicative for the formation of GQD. In both cases there was a PL emission between 425 and 450 nm, thus showing blue light emission.

Keywords: Graphene, Carbon Quantum Dots, Graphene Quantum Dots, Graphene Oxide, Luminescence, Photoluminescence, Fluorescence, Optical Emission.

FIGURAS

Figura 1 - O cálice de Licurgo a) parece verde quando visto por luz refletida e b) vermelho por luz transmitida [16].	5
Figura 2 - Processo de excitação e emissão [23].	6
Figura 3 - Esquema do arranjo de spin nos orbitais moleculares para cada estado.	7
Figura 4 - Diagrama de Jablonski. Adaptado de [25].	9
Figura 5 - Representação esquemática dos tipos de confinamento quântico e suas respectivas densidades de estados para os casos de (a) 3D, (b) 2D, (c) 1D e (d)0D.	10
Figura 6 - Linha do tempo do avanço dos pontos quânticos à base de carbono de 2004 à 2009 [30].....	11
Figura 7 - Esquema para representar os três tipos de CQDs. Adaptado de [31].	12
Figura 8 - Representação dos métodos top-down e o bottom-up.	14
Figura 9 - Estrutura esquemática do óxido de grafeno [51].	15
Figura 10 - Esquema do processo de luminescência que exemplifica o efeito de borda vermelha. Adaptada de [52].	16
Figura 11 - Fórmula estrutural do ácido cítrico.....	17
Figura 12 - Tecnologia hidrotérmica no século XXI. Adaptada de [56].	20
Figura 13 - Ramos da ciência que podem se apoiar no método hidrotermal. Adaptada de [58].	20
Figura 14 - Diagrama esquemático da autoclave hidrotermal [60].....	22
Figura 15 - Representação esquemática do espectrofotômetro de emissão UV/Vis Varian Cary Eclipse. Adaptada de [63]......	26

Figura 16 - Exemplificação de um feixe monocromático incide sobre uma amostra. Adaptada de [25].	27
Figura 17 - Representação esquemática do espectrofotômetro de absorção UV/Vis Varian Cary 50 Scan. Adaptada de [63].	30
Figura 18 - Espectro de absorção óptica das amostras de GO que apresentam concentração 21 mg/ml. Inserção: ampliação da faixa entre 245 e 325 nm.	31
Figura 19 - Espectro de absorção óptica das amostras de GO que apresentam concentração 42 mg/ml. Inserção: ampliação da faixa entre 245 e 325 nm.	31
Figura 20 - Espectro de absorção óptica das amostras de GO que apresentam concentração 84 mg/ml. Inserção: ampliação da faixa entre 250 e 325 nm	32
Figura 21 - Espectro de fluorescência das amostras de GO de concentração (A) 21 mg/ml, (B) 42 mg/ml e (C) 84m/ml.	33
Figura 22 - Espectro de absorção óptica de acordo com a concentração. Inserção: ampliação da região em torno de 300 nm.	34
Figura 23 - Espectro de fluorescência das amostras em função da concentração.	35
Figura 24 - Espectros de excitação e emissão da amostra GO2_evap.	36
Figura 25 - Espectros de emissão da amostra GO2_evap com excitação de diferentes comprimentos de onda. Inserção: Espectros de emissão normalizados.	36
Figura 26 - Espectro de absorção óptica das amostras de N-GQD.	37
Figura 27 - Espectro de fluorescência das amostras de N-GQD.	38
Figura 28 - Intensidade integrada por concentração para as amostras de N-GQD.	39
Figura 29 - Espectros de emissão da amostra N-GQD_1:20 sob excitação de diferentes comprimentos de onda.	40

TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do ácido cítrico.	18
Tabela 2 – Reagentes utilizados nas sínteses das amostras.	19
Tabela 3 - Parâmetros da síntese hidrotérmica das amostras GOs.	23
Tabela 4 - Parâmetros das amostras preparadas a partir da N-GQD.	24

ABREVIATURAS E SIGLAS

CNDs	Pontos Quânticos de Carbono Nanoestruturados
CQDs	Pontos Quânticos de Carbono
FTIR Fourier	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de
GO	Ponto Quântico de óxido de grafeno
GO1	Amostra de GO com volume 40 ml
GO2	Amostra de GO com volume 60 ml
GO3	Amostra de GO com volume 70 ml
GO4	Amostra de GO com volume 80 ml
GO1_dilu	Amostra de GO1 de concentração 21 mg/ml
GO2_dilu	Amostra de GO2 de concentração 21 mg/ml
GO3_dilu	Amostra de GO3 de concentração 21 mg/ml
GO4_dilu	Amostra de GO4 de concentração 21 mg/ml
GO1_evap	Amostra de GO1 de concentração 84 mg/ml
GO2_evap	Amostra de GO2 de concentração 84 mg/ml
GO3_evap	Amostra de GO3 de concentração 84 mg/ml
GO4_evap	Amostra de GO4 de concentração 84 mg/ml
GQDs	Pontos Quânticos de Grafeno
IR	Infravermelho
NIR	Infravermelho Próximo
N-GQD	Amostra GQD com Hidróxido de Amônio
N-GQD_1:5	Amostra de N-GQD diluída (1 para 5 ml de água)
N-GQD_1:10	Amostra de N-GQD diluída (1 para 10 ml de água)

N-GQD_1:15	Amostra de N-GQD diluída (1 para 15 ml de água)
N-GQD_1:20	Amostra de N-GQD diluída (1 para 20 ml de água)
N-GQD_1:25	Amostra de N-GQD diluída (1 para 25 ml de água)
N-GQD_1:30	Amostra de N-GQD diluída (1 para 30 ml de água)
PDs	Pontos de Polímero
PL	Fotoluminescência
QDs	Pontos Quânticos
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

SÍMBOLOS

A	Absorbância ou Densidade óptica
a	Absortividade
B	Boro
b	Espessura
Bulk	Volume, magnitude, maior parte
c	Concentração
$C_6H_8O_7$	Ácido Cítrico
CA	Ácido Cítrico
Cluster	Aglomerado atômico
CdS	Sulfeto de Cádmio
CdSe	Seleneto de Cádmio
CdTe	Telureto de Cádmio
Gap	Barreira de Energia
H ₂ O	Água
N	Nitrogênio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NH ₄ OH	Hidróxido de Amônia
P	Fósforo
PTFE	Politetrafluoretileno
S	Enxofre
Se	Selênio
Si	Silício
ZnO	Óxido de Zinco
ZnS	Sulfeto de Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	NANOESTRUTURAS.....	4
2.2	LUMINESCÊNCIA.....	5
2.3	FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)	6
2.4	PONTOS QUÂNTICOS (QD's).....	9
2.5	PONTOS QUÂNTICOS DE GRAFENO (GQDS)	12
2.6	ÓXIDO DE GRAFENO	15
2.7	ÁCIDO CÍTRICO	17
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1	SÍNTESE HIDROTERMAL	19
3.2	SÍNTESE DE GO	22
3.3	SÍNTESE DE N-GQD	23
4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	25
4.1	ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA	25
4.2	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA	26
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1	GO.....	30
5.1.1	ANÁLISE POR VOLUME.....	30
5.1.2	ANÁLISE POR CONCENTRAÇÃO	34
5.2	N-GQD	37
6	CONCLUSÕES	41

6.1	TRABALHOS FUTUROS	42
7	REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

Entre os desafios existentes no campo tecnológico, diminuir o tamanho dos microdispositivos ao menos uma ordem de grandeza e atingir a escala nanométrica é um dos mais buscados. Os materiais em escala nanométrica fornecem melhorias nas propriedades mecânicas, elétricas e ópticas [1].

A expressão “nano” vem crescendo gradativamente e ganhando ênfase nas mais diversas áreas do conhecimento, como: física, química, ciência dos materiais, sistemas biológicos, entre outros [2]. A nanotecnologia científica busca obter materiais em escala atômica e molecular, entre 1 e 100 nm, que permitem a elaboração e desenvolvimento de novos materiais [2].

Aplicações tecnológicas que utilizam a luz como forma de transmissão de dados são classificadas como optoeletrônica (dispositivos semicondutores), ramo da fotonica que trabalha com interações entre elétrons e luz [3]. Exemplos desses dispositivos são: diodos luminescentes, lasers de diodo e fibras ópticas.

Dispositivos optoeletrônicos apresentam tanto propriedades ópticas, quanto eletrônicas, permitindo assim a manipulação da luz, da corrente elétrica e a interação entre elas [3]. Metais são ótimos condutores elétricos, porém não proporcionam passagem de luz em seu interior. Isolantes elétricos, como vidro, permitem apenas a passagem de luz. Materiais semicondutores, que estão entre as duas categorias citadas acima, possibilitam tanto a passagem de luz, como a de corrente elétrica. Este tipo de material pode ser preparado para emitir luz a partir da corrente elétrica e vice-versa [3].

Nesta classe de materiais semicondutores, o grande interesse está na relação da estrutura em escala nanométrica considerando a razão do efeito de tamanho quântico que exibem [4]. Eles muitas vezes são objetos de pesquisas por possuírem propriedades intermediárias entre as de estruturas moleculares e de sólidos nanocristalinos [4–7]. Fora isso, as partículas nanométricas dos materiais semicondutores apresentam novas propriedades em razão do grande número de átomos de superfície e do confinamento tridimensional de elétrons [4].

Os materiais semicondutores oriundos de nanopartículas vêm exibindo grande potencial tecnológico, tais como diodos luminescentes [8], fotocatalisadores e células eletroquímicas [9]. Dentre desta classe de materiais, encontra-se um grupo de semicondutores nanocristalinos coloidais, chamados de pontos quânticos (do inglês, *quantum dots*). Eles possuem os portadores de carga (elétrons e buracos) em um

estado de forte confinamento quântico, sendo assim, apresentam propriedades ópticas que podem ser modificadas dependendo da alteração no tamanho da nanopartícula [10].

Os nanocristais apresentam propriedades ópticas interessantes do ponto de vista de aplicações tecnológicas, em virtude da sua forte intensidade de luminescência, o que possibilita sua utilização em dispositivos optoeletrônicos, fotovoltaicos, biomédicos, dentre outros [10,11]. Exemplos de materiais eficazes para formação de pontos quânticos são: ZnO, ZnS, CdS, CdTe e CdSe.

Todavia, para se obter pontos quânticos inorgânicos frequentemente utiliza-se de metais pesados, como por exemplo cádmio, o que limita sua aplicação em razão da toxicidade e contaminação ambiental. Uma alternativa é obtê-los com base de carbono ou grafeno [12,13].

Recentemente, nanomateriais luminescentes à base de carbono, incluindo fragmentos de nanotubos de carbono, nanotubos de carbono com superfície funcionalizada, nanodiamantes, pontos quânticos de carbono, estão recebendo uma grande atenção devido as suas propriedades únicas, como baixa toxicidade, alta luminescência, inércia química robusta e fácil preparação [12,13].

Quando comparados aos nanocristais semicondutores, os pontos quânticos à base de carbono exibem propriedades semelhantes, como tamanho da ordem de 10 nm, emissão de luminescência relacionada com o comprimento de onda, resistência a fotodegradação e a facilidade de bioconjunção [2,11]. Porém, apresentam as vantagens de utilizarem rotas sintéticas de baixo custo, estabilidade coloidal a longo prazo, abundância elementar, baixa toxicidade ambiental e biológica [2,11]. Além disso, por possuir modificação superficial a partir da presença de grupos na superfície de clusters, apresentam boa solubilidade em solventes polares e extensa absorção óptica em todo o comprimento de onda visível e regiões próximas ao infravermelho, tornando-os sensibilizadores potencialmente úteis para diversas aplicações como dispositivos fotovoltaicos, sensores e em fotocatalise [2,11–13]

De forma geral, a síntese desses materiais tornou-se um grande desafio, em razão ao controle do processo, que possibilita a obtenção de materiais nanoestruturados com composição química, formas e tamanhos homogêneos. A forma encontrada para driblar este problema se encontra em sínteses químicas, para obter os materiais nanoparticulados [14].

Neste trabalho, optou-se por sintetizar pontos quânticos à base de carbono a partir do ácido cítrico e do método hidrotermal. Com o intuito de buscar a formação de pontos quânticos de grafeno e óxido de grafeno nos propusemos a analisar os efeitos da adição de duas bases separadamente: hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de amônio (NH_4OH). Ambas com o propósito de provocarem alguma mudança na estrutura do material durante a síntese e alterando assim suas propriedades.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 NANOESTRUTURAS

O prefixo nano está cada vez mais presente em nosso cotidiano. *Nano* vem do grego que significa “anão” e representa a bilionésima parte de alguma coisa. No nosso caso, a bilionésima parte de metro, isto é, 1 nanômetro (nm) equivale a 10^{-9} metros.

Sendo assim, nanociência e nanotecnologia usufruem dessa escala, para produzirem ciência e tecnologia de modo controlável e reprodutível, abrangendo fenômenos que diversas vezes só ocorrem nesta escala de tamanho [15]. A nanotecnologia busca obter materiais em escala entre 1 e 100 nm (nanomateriais), que permitem a elaboração e desenvolvimento de novos materiais [2].

Desde o final do século XX, a nanociência vem sendo buscada pelo mercado mundial [16]. A expectativa no seu avanço não está somente na procura de novas teorias e novos fenômenos, mas que simultaneamente guie uma revolução industrial, tornando-se assim a chave para o crescimento econômico neste século [16,17].

Em todo o mundo, por parte dos órgãos e agências de fomento, há um investimento na ordem de bilhões de dólares em nanociência e nanotecnologia, que está presente em todas as áreas do conhecimento [16,17].

De forma histórica, a nanotecnologia já era utilizada há cerca de 4000 anos A.C. pelos alquimistas egípcios que utilizavam o “elixir da longa vida” para estimular a mente e restaurar a juventude, o qual era constituído por partículas de ouro em suspensão com tamanho entre 1-100 nm [17]. Na Europa Medieval, os artesões fabricavam os vitrais coloridos das igrejas a partir da formulação do vidro com nanopartículas de ouro [16,17]. E por fim um último exemplo da utilização da nanotecnologia antigamente, o famoso “Cálice de Licurgo”, do século IV D.C, que se encontra no Museu Britânico, em Londres. Este cálice, constituído de vidro com nanopartículas de ouro e prata, apresenta coloração verde sob luz refletida e vermelho sob luz transmitida [15–17] (vide Figura 1).

Todos os fatos históricos descritos anteriormente começaram a fazer um pouco de sentido em 1959, quando o físico Richard Feynman participou do encontro anual da Sociedade Americana de Física (APS) e apresentou uma palestra intitulada “There’s Plenty of Room at the Bottom” (“Há Muito espaço Lá Embaixo”). Nela, Feynman sugeria a ciência em escala nanométrica que, se estudada, poderia

apresentar resultados surpreendentes, como dispositivos construídos a partir da manipulação de átomos [15,16,18].

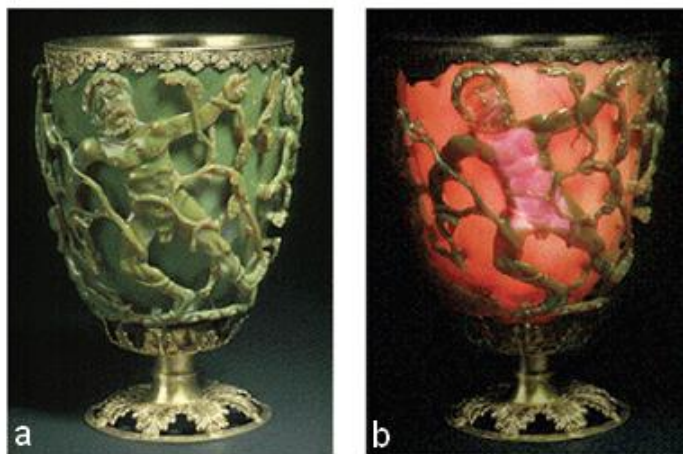


Figura 1 - O cálice de Licurgo a) parece verde quando visto por luz refletida e b) vermelho por luz transmitida [16].

Foi então nos anos 80 que a nanociência se inicia, de fato, com os avanços na parte de técnicas ligadas à microscopia eletrônica no laboratório da International Business Machines Corporation (IBM) em Zurique [16,19]. Desde então as pesquisas se intensificaram e atualmente contamos com equipamentos cada vez mais sofisticados, que permitem a caracterização de nanomateriais. Esses materiais estão ganhando destaque pois apresentam propriedades variadas que possibilitam o desenvolvimento de novas nanotecnologias.

2.2 LUMINESCÊNCIA

O termo luminescência foi introduzido na literatura por Wiedemann, do latim "Brilho fraco", em 1888 [20]. Este fenômeno compreende a emissão espontânea de luz, na faixa do visível (400 – 700 nm), quando um elétron retorna ao estado fundamental após ser excitado e levado à um estado energético superior, isto é, ocorre transição eletrônica [2].

O processo de luminescência pode, em geral, ser separado em três etapas. A primeira é a excitação, que ocorre devido a incidência de raios-X, ultravioleta-visível (UV-Vis) ou infravermelho (IR). A segunda é a absorção, que sobrevém da absorção de uma energia de excitação e por fim, conversão, no qual a energia pode ser

convertida em uma ou mais, sendo elas: energia luminosa, emissão de elétrons, processos térmicos, modificações químicas e estruturais [21,22].

Na Figura 2 está a representação esquemática do processo de excitação e emissão para um material hipotético, sendo E_0 o estado fundamental e de E_1 à E_5 os estados de energia excitados. Quando ocorre excitação, os elétrons passam para o estado E_5 . Como os intervalos de energia entre os níveis adjacentes de E_2 ao E_5 são estreitos, o material excitado tende então a sofrer um decaimento não radiativo, liberando assim, energia em forma de calor. O decaimento radiativo do nível E_2 para o E_1 ou E_0 ocorre quando o intervalo entre os níveis está acima do valor crítico (característico de cada material), emitindo radiação eletromagnética, a partir da emissão de um fóton.

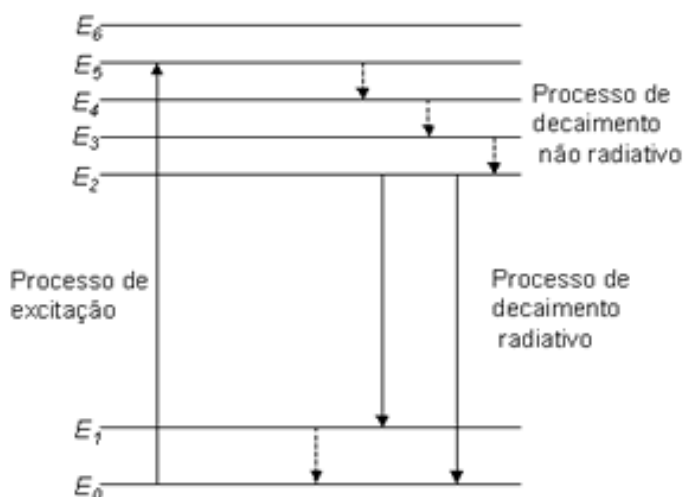


Figura 2 - Processo de excitação e emissão [23].

A luminescência é classificada de acordo com o tipo de energia de excitação, alguns exemplos são: catodoluminescência, termoluminescência, fotoluminescência, eletroluminescência, quimioluminescência, entre outros [20,24] . Para este trabalho, o tipo de luminescência em questão é a fotoluminescência, abordada com mais detalhes a seguir.

2.3 FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

A fotoluminescência (PL), como dito anteriormente, é um tipo de luminescência cuja excitação é estimulada por fótons. Ela pode ser separada em outros dois fenômenos: a fluorescência e a fosforescência, que diferem devido as transições

eletrônicas [2,25]. Para compreender a diferença entre os dois, é fundamental uma revisão sobre spin eletrônico e estados excitados (singlete e tripleto).

O estado eletrônico molecular que possui todos os spins dos elétrons emparelhados, é chamado de estado singlete. Moléculas comuns, exceto radicais livres, no estado fundamental possuem seus spins emparelhados, portanto leva o nome de estado fundamental singlete (Figura 3 (a)). No momento em que um elétron do par é excitado para um nível mais alto de energia ele pode apresentar um estado singlete ou tripleto. Na Figura 3 é possível observar esse fenômeno, em (b) o spin do elétron excitado continua emparelhado (oposto) com o seu par que ficou no estado fundamental, sendo assim, é denominado estado excitado singlete. Em (c) esse elétron excitado se torna paralelo ao seu par, portanto é conhecido como estado excitado tripleto.

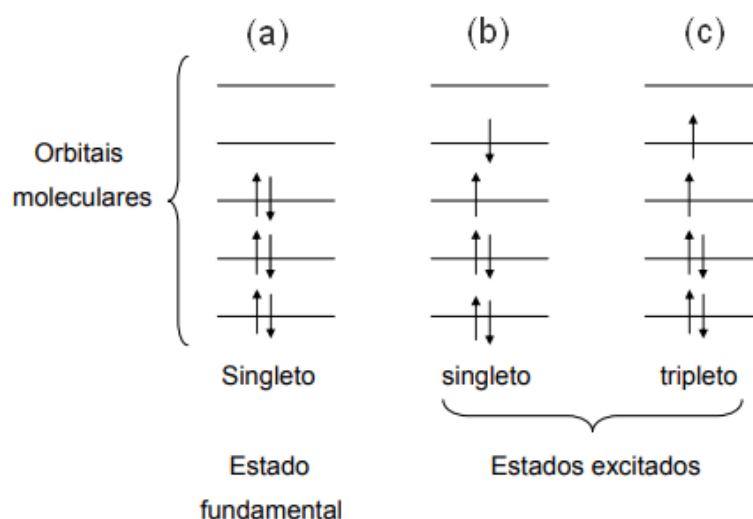


Figura 3 - Esquema do arranjo de spin nos orbitais moleculares para cada estado.

Portanto, as transições de estado que definem o tipo de fotoluminescência que um dado material apresenta. A fluorescência é a transição do estado excitado singlete para o estado fundamental singlete, que é uma transição altamente provável, contudo ela apresenta um tempo de vida muito pequeno ($< 10^{-5}$ s) [2,25,26]. Já a fosforescência implica na transição de um estado excitado tripleto para o estado fundamental singlete e por esse motivo ela é pouco provável, porém seu tempo de vida é maior (10^{-4} a 10^4 s) [25,26].

A Figura 4 apresenta um diagrama de Jablonski de um sistema fotoluminescente hipotético [20,25,26]. Nela são mostrados quatro níveis eletrônicos

de energia, S_0 , S_1 , S_2 e T_1 , que apresentam diversos níveis vibracionais excitados; S_0 representa a energia do estado fundamental da molécula e S_1 , S_2 e T_1 são os estados eletrônicos excitados [25]. S_1 e S_2 representam o primeiro e o segundo estado excitado singlete, respectivamente. Já T_1 é o estado excitado tripleto, que geralmente é menor que a energia do estado singlete correspondente. A excitação da molécula hipotética da Figura 4 ocorre a partir da absorção de duas bandas de radiação, uma no comprimento de onda λ_1 ($S_0 \rightarrow S_1$) e outra em λ_2 ($S_0 \rightarrow S_2$) que resultam na população momentânea dos níveis vibracionais dos estados eletrônicos excitados .

Após ocorrer a excitação para S_1 ou S_2 , diversos processos podem provocar a perda da energia excedente da molécula, como por exemplo os processos não radiativos (vibracional e interna) e os radiativos (fluorescência e fosforescência). A relaxação vibracional em S_1 e S_2 , ocorre por conta das colisões entre as moléculas excitadas e as do solvente. A conversão interna ilustrada na Figura 4, por uma seta ondulada verde, representa processos intermoleculares que permitem a molécula sair de um estado eletrônico de energia menor sem emitir radiação, portando ela descreve a transferência da energia excedente do nível mais baixo de S_1 e um dos mais altos de em S_2 e é menos eficaz que a relaxação vibracional, sendo assim, seu tempo de vida médio está entre 10^{-9} e 10^{-6} s [25,26].

Na sequência dos processos descritos acima, pode ocorrer uma transição que leva à emissão de radiação ou um cruzamento intersistemas. Quando essa transição acontece entre dois estados de mesma multiplicidade ($S_1 \rightarrow S_0$), essa emissão da radiação por fótons é chamada de fluorescência [20,25,26].

O cruzamento intersistemas, representado pela seta ondulada rosa na Figura 4, se dá quando o spin de um elétron excitado é invertido, o que ocasiona uma mudança de multiplicidade ($S_1 \rightarrow T_1$). Esse processo acontece mais frequentemente em moléculas que possuem átomos pesados, como bromo e iodo [25]. Após esse cruzamento intersistemas ocorre a emissão da radiação por fótons que é a fosforescência.

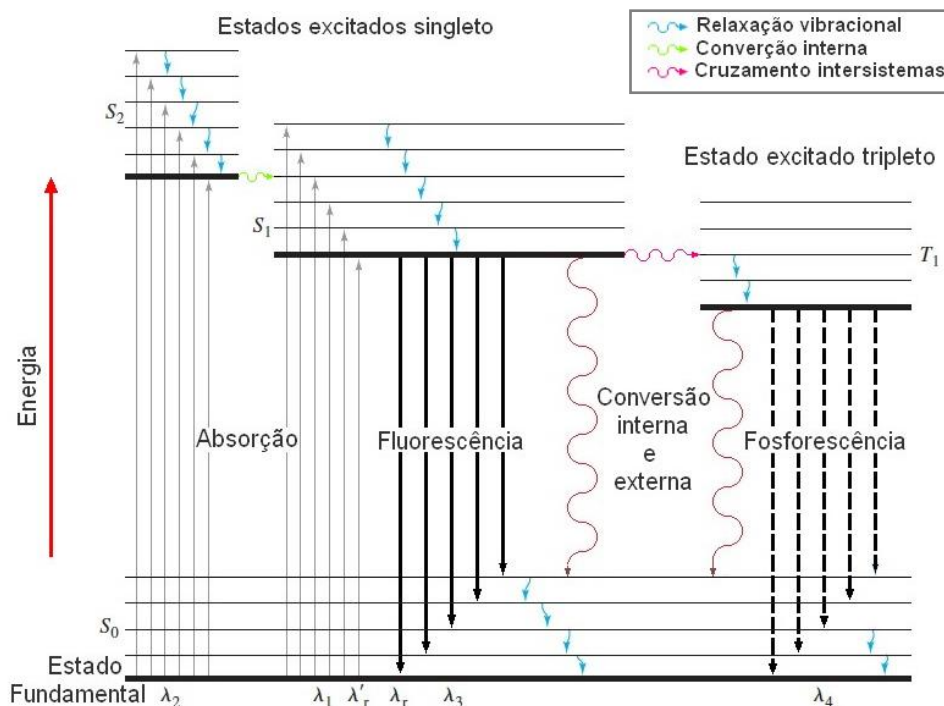


Figura 4 - Diagrama de Jablonski. Adaptado de [25].

2.4 PONTOS QUÂNTICOS (QD's)

Na busca por componentes eletrônicos cada vez menores, a ciência vem investigando mais e mais os materiais com dimensões nanométricas que, como visto na seção 2.1, possuem propriedades distintas.

Ponto quântico (QD), do inglês *quantum dot*, é a denominação dada a estruturas cristalinas semicondutoras com tamanho na ordem de 10 nm. Por apresentarem dimensões reduzidas, eles geram um confinamento quântico em todas as direções. O confinamento quântico modifica as propriedades ópticas dos materiais, os tipos de confinamento quântico e suas densidades de estados podem ser observados na Figura 5.

Os portadores que estão confinados no interior da região reduzida provocam um aumento da energia cinética, o que faz os estados permitidos de energia sofrerem deslocamento entre si [27], sendo assim, quanto maior a redução do tamanho do material, maior o confinamento quântico, o que gera um aumento do “gap” de energia. Os QDs, por apresentarem densidade de estados discretos [27], como dos átomos, também são conhecidos como átomos artificiais.

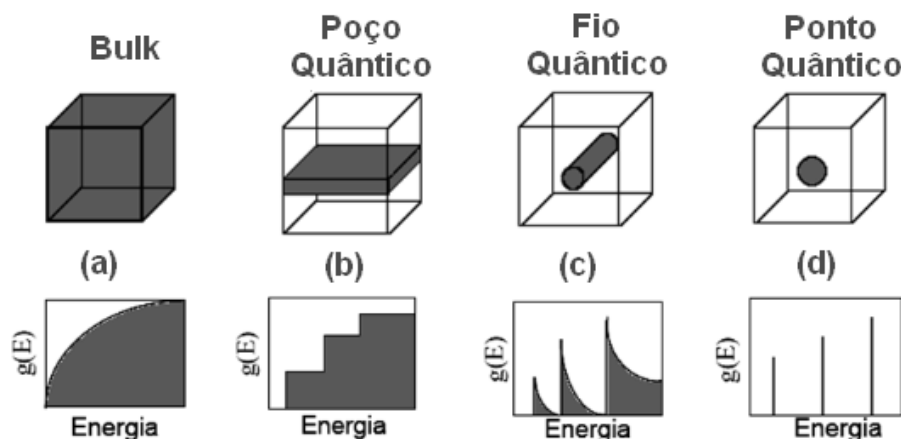


Figura 5 - Representação esquemática dos tipos de confinamento quântico e suas respectivas densidades de estados para os casos de (a) 3D, (b) 2D, (c) 1D e (d) 0D.

As mudanças nas propriedades, devido a esse confinamento quântico, que levaram os QDs a serem amplamente estudados. A propriedade mais interessante dos QDs é sua luminescência, pois podem ser empregados em dispositivos fotovoltaicos, fotodetectores, optoeletrônicos, biomédicos, “lasers”, entre outros [10,28].

Para a obtenção dos QDs, diversas rotas sintéticas podem ser empregadas, as quais utilizam-se de metais pesados (como por exemplo cádmio) ou materiais à base de carbono (pontos de carbono e grafeno). Porém, a utilização do cádmio apresenta uma certa limitação para aplicação, pois sua toxicidade e potencial de risco ambiental impossibilitam o seu uso na biologia e na medicina [28,29]. Desta forma, os QDs a base de carbono passaram a chamar atenção como uma fonte mais biocompatível para tais aplicações.

Os pontos quânticos de carbono (CQDs), do inglês *carbon quantum dot*, possuem diversas propriedades que lhe tornam atrativos, como alta estabilidade química, baixa toxicidade, forte emissão fotoluminescente dependente do tamanho e do comprimento de onda, boa condutividade e também por serem produzidos de forma barata e em larga escala [30,31].

Os CQDs, foram obtidos acidentalmente pela primeira vez por Xu *et al.* [32] em 2004 durante um estudo que envolvia a síntese de nanotubos de carbono, os pesquisadores observaram que haviam algumas impurezas na fuligem dos nanotubos que eram fluorescentes. E logo depois por Sun *et al.* [33] em 2006 na pesquisa sobre

ablação a laser de pó e cimento grafite [34]. Os avanços desse material durante os anos estão ilustrados na Figura 6.

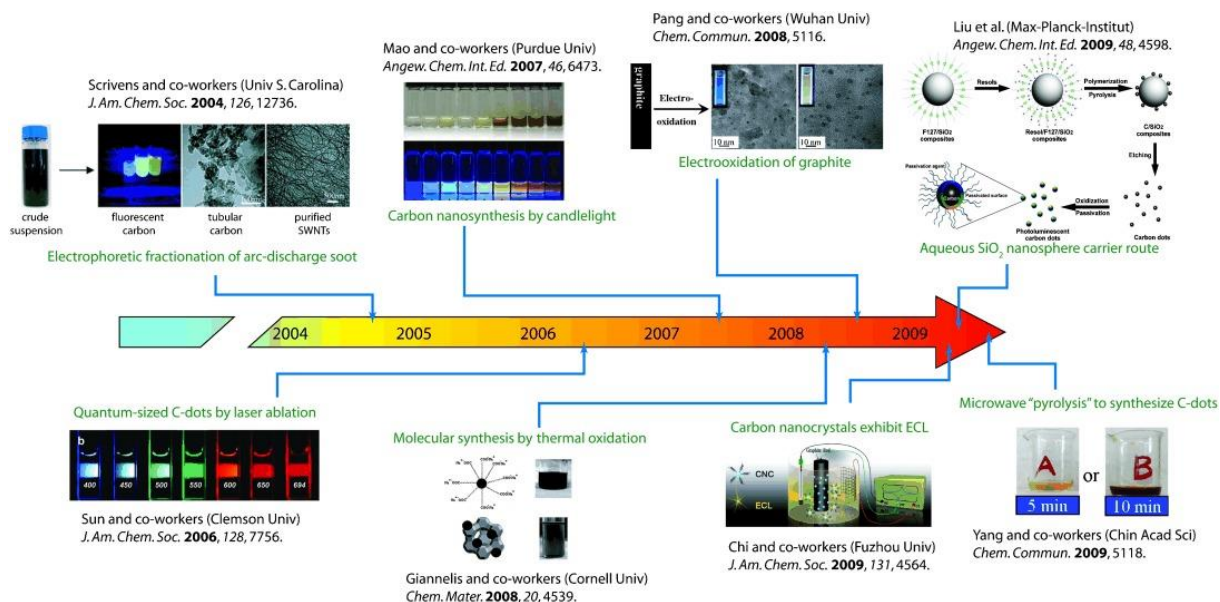


Figura 6 - Linha do tempo do avanço dos pontos quânticos à base de carbono de 2004 à 2009 [30].

O mecanismo de PL dos CQDs ainda não é totalmente entendido pelos cientistas, porém há alguns indícios que sua origem pode estar relacionada aos seus defeitos e estados de superfície, ao efeito de confinamento quântico, e a recombinação de pares de elétron-buraco (domínios isolados de clusters sp^2 incorporados na matriz sp^3) [35,36].

Os CQDs podem ser divididos em outros três tipos: pontos quânticos de grafeno (GQDs), pontos quânticos de carbono nanoestruturado (CNDs) e por fim pontos de polímero (PDs) [31], vide Figura 7.

Os GQDs e os CNDs são os dois tipos que apresentam fluorescência e são classificados como fluoróforos eficientes, superiores e universais. E os PDs são um núcleo de carbono ligado à cadeias poliméricas preparados a partir de um monômero ou polímero linear.

Neste trabalho vamos nos focar nos pontos quânticos à base de grafeno, sendo assim, nas próximas seções faremos um estudo mais aprofundado no mesmo.

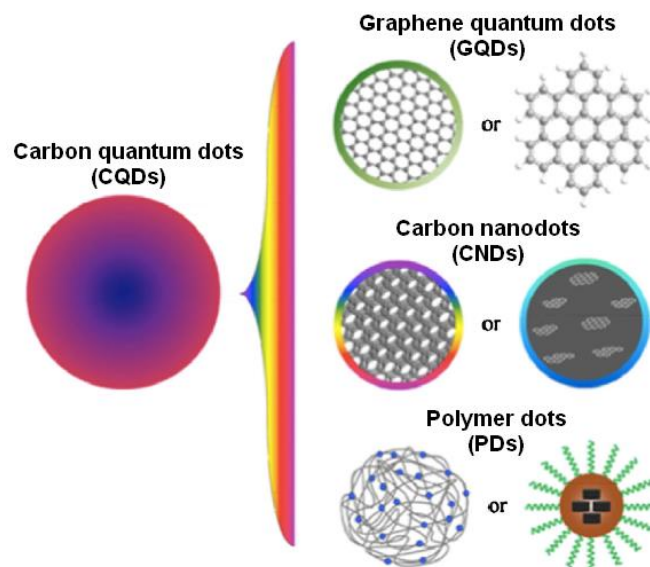


Figura 7 - Esquema para representar os três tipos de CQDs. Adaptado de [31].

2.5 PONTOS QUÂNTICOS DE GRAFENO (GQDS)

O grafeno, bem como grafite, diamante, fulerenos e nano tubos de carbono é um dos tipos de carbono cristalino. O primeiro a estudar suas propriedades, a partir da grafite foi P.Wallace [37], depois, em 1962 Boehm *et al.* utilizou óxido de grafeno para isolar grafeno puro via redução hidrazina [38] e só em 1987, Mouras *et al.* [39] lhe dá o nome que conhecemos hoje, “grafeno” [29,40]. Apesar destes trabalhos citados anteriormente, o grafeno só começou a despertar o interesse dos cientistas em 2004, quando Novoselov *et al.* [41] propuseram isolar folhas de grafeno a partir do grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) [42].

Grafeno é basicamente uma monocamada de átomos de carbono com estrutura hexagonal com seus átomos hibridizados na forma sp^2 . O que o levou a ser abundantemente estudado foram suas propriedades, entre elas estão: material mais leve, forte e fino, alta mobilidade eletrônica, área superficial grande, boa condutividade térmica, resistência mecânica, flexibilidade inerente, entre outros [42]. Por apresentar uma superfície altamente cristalina, o grafeno parece ser inerte. Para torná-lo mais reativo, em geral são inseridos alguns defeitos, por exemplo nitrogênio (N) ou grupos funcionais, como carbonila, carboxila e grupos amina.

Uma propriedade interessante no grafeno é que suas bandas de condução e valência se sobrepõem, sendo assim, ele é considerado um semicondutor, mas com zero de *gap*. Devido a isso, a possibilidade de se observar luminescência é altamente improvável [43,44]. Porém, isso se modifica quando falamos em pontos quânticos de

grafeno, o confinamento quântico e os efeitos de borda alteram essa condição, criando assim um intervalo de *gap*, tornando-o assim luminescente [44].

Pontos quânticos de grafeno (GQDs), do inglês *graphene quantum dots*, foram relatados pela primeira vez em 2012 por Peng *et al.* [44] e são descritos como nano fragmentos de grafeno que exibem propriedades ópticas e eletrônicas excêntricas, geradas pelo confinamento quântico e os efeitos de borda. Os GQDs apresentam algumas vantagens em relação aos pontos quânticos comuns, como por exemplo: baixa toxicidade, alta estabilidade, alto rendimento quântico, baixo custo, alta solubilidade em água, fotoluminescência estável, alta condutividade elétrica e térmica, entre outros [45,46]. Além disso, por possuir modificação superficial a partir da presença de grupos na superfície de clusters, apresentam boa solubilidade em solventes polares e extensa absorção óptica em todo o comprimento de onda visível e regiões próximas ao infravermelho, tornando-os sensibilizadores potencialmente úteis para diversas aplicações como dispositivos fotovoltaicos, sensores e em fotocatalise [2,11–13]

Os GQDs estão sendo abundantemente estudados devido as suas propriedades de fotoluminescência, em geral, eles apresentam espectro de absorção óptica na região UV e UV-Vis. A produção exata de fotoluminescência ainda não é muito compreendida pelos pesquisadores, mas eles indicam que dentre as causas prováveis estão o confinamento quântico, presença de estruturas aromáticas e de grupos funcionais contendo oxigênio [29,47,48].

Desde sua descoberta, a busca por métodos de preparação vem se intensificando. Dependendo do método de síntese, os GQDs podem apresentar grupos que possuem grupos hidroxil, carboxil, carbonil e éter epóxi. É importante destacar que a diferença nos níveis de energia dos grupos de superfície (dependendo do método usado) e das armadilhas de emissão que determinam os espectros de emissão fotoluminescente nas diferentes cores (vermelho, verde, azul e amarelo) [29].

Basicamente há duas classes de síntese para GQDs, o método *top-down* e o *bottom-up* (Figura 8), ambos podem ser executados a partir de métodos físicos, químicos ou eletroquímicos. A síntese do tipo *top-down* é baseada na clivagem e esfoliação de materiais a base de carbono (grafite, diamante, nanotubos e óxido de grafite) e a do tipo *bottom-up* os GQDs são desenvolvidos a partir de precursores moleculares, como por exemplo glicose, ácido cítrico e resina.

Os dois métodos possuem seus prós e contras, o *top-down*, apesar de ser o mais econômico, ele necessita de equipamentos específicos, várias etapas de síntese, baixo rendimento e dificuldade no controle morfológico, mas por outro lado, os GQDs obtidos possuem grupos funcionais que apresentam oxigênio, influenciando assim sua solubilidade e a funcionalização [12,29].

O método *bottom-up* permite controlar a morfologia, tamanho e forma do GQD, entretanto ele necessita precursores orgânicos especiais, procedimento de síntese complexa e os GQDs produzidos possuem tendência de agregação, o que restringe sua aplicação [12,29].

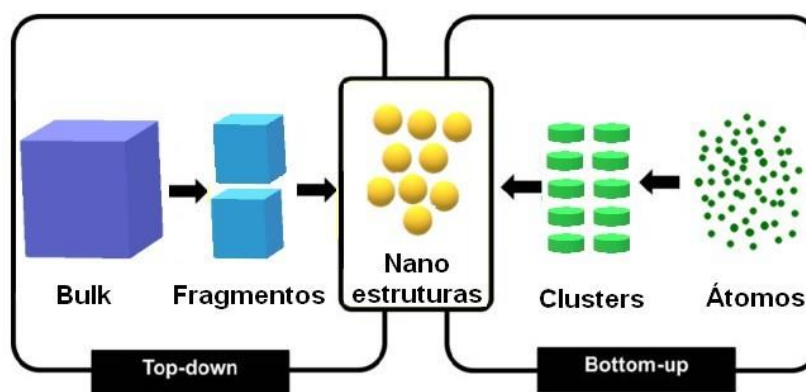


Figura 8 - Representação dos métodos top-down e o bottom-up.

Uma proposta interessante é a dopagem dos GQDs. Segundo a literatura [13,49,50], a dopagem dos GQDs é uma estratégia eficaz para aprimorar suas propriedades. A aplicação deste método faz a substituição parcial dos átomos de carbono do material por elementos como nitrogênio (N), enxofre (S), selênio (Se), boro (B), fósforo (P), silício (Si), entre outros [49] e consequentemente provocam alteração na estrutura do material, o que mudará suas propriedades físicas e químicas. O principal objetivo deste processo é melhorar as propriedades eletrônicas do grafeno inserindo grupos que aceitam e que doem elétrons.

O nitrogênio como dopante nos GQDs, vem apresentando resultados relevantes [13,49,50], além de possuir raio semelhante ao do carbono ele também apresenta eletronegatividade compacta. De acordo com Qu *et al.* [13], o átomo de N se entra na estrutura do GQD e forma uma estrutura pirrólica entre os grupos carboxila.

O tempo de reação também interfere no processo de dopagem, pois quanto maior o tempo de reação, mais átomos de N substituem os de carbono na estrutura do GQD, aumento assim a quantidade de sítios de sp^3 .

2.6 ÓXIDO DE GRAFENO

Como descrito na seção anterior, o grafeno possui propriedades eletrônicas e estruturais importantes dentro da comunidade científica. Uma estrutura derivada do grafeno é o óxido de grafeno.

Sua estrutura é composta por uma folha (2D) fina de grafeno, ligados sp^2 e sp^3 , decorada com grupos funcionais carboxila e carbonila nas bordas e hidroxila, fenóis e epóxi no plano basal [12,43,51,52], como ilustrado na Figura 9. A maior parcela de carbono é hibridizada sp^3 e está unida covalentemente com oxigênio gerando os grupos epóxi e hidroxila, a outra parte do carbono é hibridizado sp^2 e ligado a outros átomos de carbono vizinhos ou átomos de oxigênio no modo de grupos carbonila e carboxila [43].

Esses grupos favorecem a dispersão de óxido de grafeno em diversos solventes, por isso é considerado uma molécula anfifílica. Nas bordas ele apresenta os grupos $-COOH$ que favorece a água como principal solvente (hidrofílico) e em seu plano basal as ilhas de anéis aromáticos o tornam essencialmente hidrofóbico.

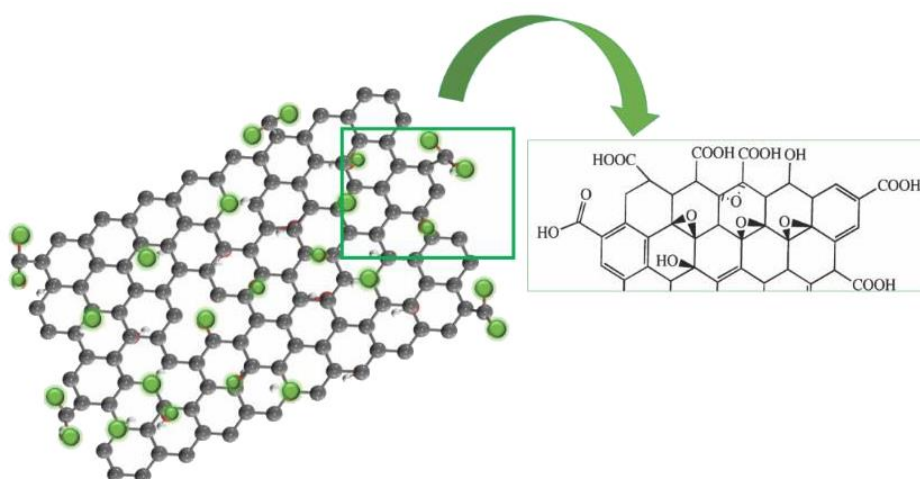


Figura 9 - Estrutura esquemática do óxido de grafeno [51].

Neste tipo de material, que possui ligações sp^2 e sp^3 , as propriedades optoeletrônicas são estabelecidas pelos níveis eletrônicos π dos clusters de sp^2 . Esse estado π e o π^* estão inclusos no intervalo de banda dos estados δ e δ^* da matriz sp^3

[43]. A luminescência do óxido de grafeno é uma consequência da recombinação dos pares elétron-buraco nos sítios de sp^2 , que se comporta como centros de luminescência.

Os espectros de luminescência de óxido de grafeno apresentam uma banda ampla que compreende desde a faixa ultravioleta (UV) até o infravermelho próximo (NIR) [43,52]. Uma propriedade instigante da sua luminescência, é a posição de pico de fluorescência variável, ela se altera de acordo o comprimento de onda de excitação utilizado [12,52].

Um estudo realizado por Cushing *et al.* [52] aponta que esse formato de espectro de fluorescência pode ocorrer devido a protonação dos estados excitados do grupo $-COOH$ e também a influência dos grupos $-OH$ (polares). Quando disperso em um solvente polar e excitado por uma fonte de luz, o óxido de grafeno possui algumas diferenças no processo de luminescência. Em interação com um solvente polar, o processo de luminescência ganha uma etapa a mais de relaxação, a solvatação.

Se esse processo de solvatação for da mesma ordem de magnitude que a vida útil da fluorescência (em corantes orgânicos é na ordem de nanossegundos), o fluoróforo consegue emitir ao mesmo tempo que a energia do estado excitado decaindo, gerando assim, uma energia de emissão dependente do tempo [52], como mostra a Figura 10. Esse processo, recebe o nome de “efeito de borda vermelha” e é ele que torna o comprimento de onda de emissão dependente do comprimento de onda de excitação.

Esse efeito, pode ser ampliado aos pontos quânticos de óxido de grafeno, pois também possuem dependência do comprimento de onda de excitação e ajuste espectral igual ao óxido de grafeno [52].

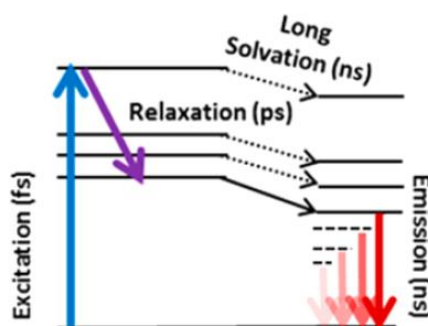


Figura 10 - Esquema do processo de luminescência que exemplifica o efeito de borda vermelha.

Adaptada de [52].

2.7 ÁCIDO CÍTRICO

Ácido cítrico (CA), também conhecido como citrato de hidrogênio, é o nome comercial do composto ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico. É o composto intermediário no ciclo do ácido tricarboxílico e pode ser encontrado naturalmente em diversas frutas, como abacaxi, pera e especialmente nas cítricas (limão e laranja) [53]. Esse ácido foi isolado pela primeira vez a partir do suco do limão, sua fórmula estrutural é baseada em seis carbonos, como mostra a Figura 11.

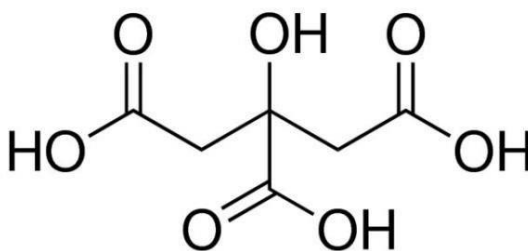


Figura 11 - Fórmula estrutural do ácido cítrico.

De início, o CA era extraído exclusivamente de frutas cítricas, atualmente a maior parte dele é produzido a partir da fermentação de melaço e outras fontes de açúcar [53,54].

Os grupos carboxilas presentes na sua fórmula estrutural são responsáveis pela sua acidez, devido à possibilidade de perder um próton. Na Tabela 1 estão resumidas algumas das propriedades físicas do CA.

Ele pode ser empregado para diversos fins, como: agente aromatizante, regulador de acidez, antioxidante, agente de retenção de cores e sequestrantes [54], sendo assim ele é utilizado na indústria de alimentos e bebidas, produtos farmacêuticos, na ciência e outros usos comerciais.

Os principais solventes para o ácido cítrico são água e álcool [55]. Seu armazenamento deve ser em recipiente hermético para não ter contado umidade.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do ácido cítrico.

Fórmula molecular	$C_6H_8O_7$
Peso molecular	192,13 g/mol
Solubilidade em água	162 g/100 ml (25°C)
Ponto de fusão	153°C
Ponto de ebulição	175°C
Densidade	1,665 g/cm ³

Neste trabalho, o ácido cítrico foi utilizado como precursor na tentativa de produzir pontos quânticos de carbono, em especial de grafeno e óxido de grafeno.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, serão apresentadas o método de síntese das amostras propostas (pontos quânticos à base de carbono) e detalhes de preparação das mesmas.

As amostras denominadas GO e N-GQD foram preparadas a partir do ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) e com as bases hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de amônio (NH_4OH), respectivamente (Tabela 2).

Tabela 2 – Reagentes utilizados nas sínteses das amostras.

Reagente	Fórmula	Fabricante	Pureza (%)
Ácido cítrico anidro PA	$C_6H_8O_7$	Synth	99,5
Hidróxido de sódio (lentilhas PA)	NaOH	Vetec	97,0
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Vetec	-

3.1 SÍNTESE HIDROTHERMAL

O termo “hidrotermal” tem sua origem na geologia em meados do século XIX, quando o geólogo britânico Sir Roderick Murchison (1792-1871) descreveu a formação de rochas e minerais a partir da ação da água em temperaturas e pressão elevadas [56–58]. Ao longo dos anos, com sua evolução, o método hidrotérmico ganhou atenção de cientistas de diversos ramos da ciência. Agora, no século XXI, ele ganhou uma nova perspectiva, como ilustrada na Figura 12, sendo assim ele conecta todas as tecnologias importantes.

Com isto, é correto dizer que o método hidrotérmico é interdisciplinar, a Figura 13 é um exemplo disto, sendo assim, ele é amplamente aplicada em diversos ramos da ciência, como geologia, física, química, biologia, engenharia, bioquímica, alimentos e nutrição, entre outros [56].

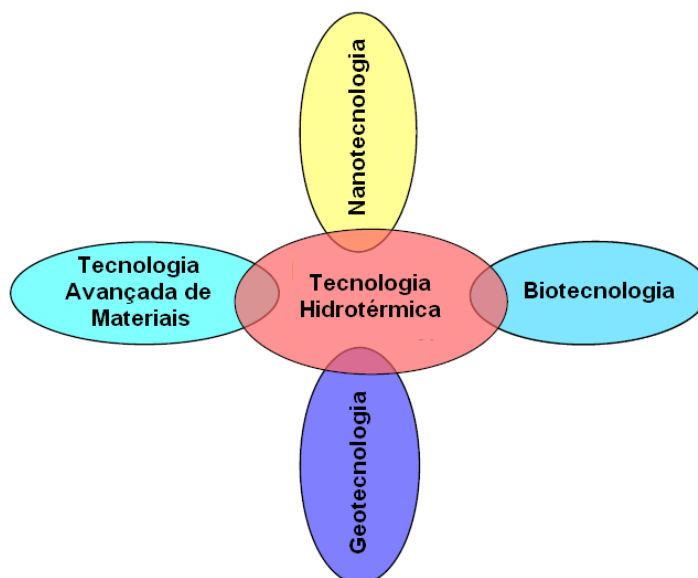


Figura 12 - Tecnologia hidrotérmica no século XXI. Adaptada de [56].

Apesar do método hidrotermal estar bastante em alta nas pesquisas, ainda não existe sua definição clara. Seu significado original era "*hydros*" do grego, que significa água, e "*thermos*" = calor. Diante das mais diversas definições, recentemente Byrappa e Yoshimura [58] definem o hidrotermal como: "qualquer reação química heterogênea ou homogênea na presença de um solvente (seja aquoso ou não aquoso) acima da temperatura ambiente e a pressão superior a 1 atm em um sistema fechado"

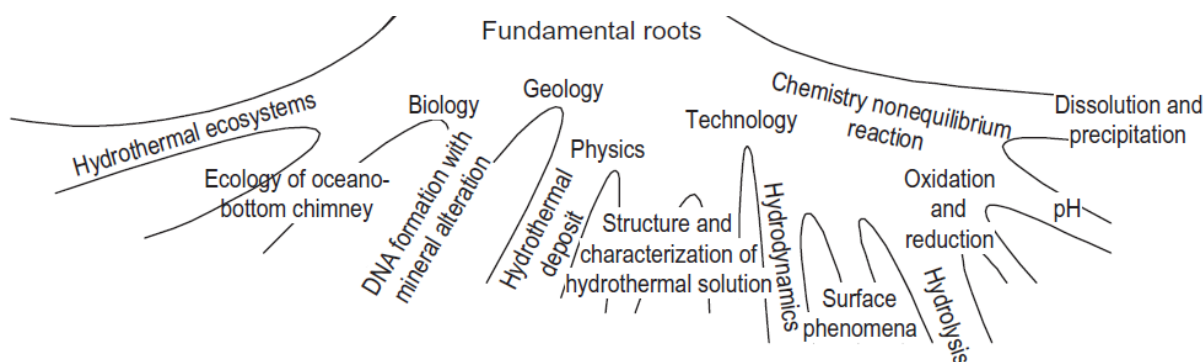


Figura 13 - Ramos da ciência que podem se apoiar no método hidrotermal. Adaptada de [58].

No cenário onde a busca por nanoestruturas composta está cada vez maior, este método proporciona um processo único para o revestimento de diversos compostos em polímeros, metais e cerâmica, assim como a produção de pós e corpos cerâmicos. No processamento de nanomateriais, o hidrotermal oferece benefícios

únicos em virtude da difusividade extremamente controlada, pois esse tipo de material necessita controle sobre suas características físico-químicas.

Ao passo que o método é utilizado e o tamanho é reduzido na faixa de nanômetros os materiais apresentam propriedades físicas e mecânicas singulares decorrentes a um efeito de quantização, como: difusividade otimizada, resistência mecânica superior, maior calor específico e resistividade elétrica [56].

Para a realizar este método é necessário que o equipamento possua um recipiente capaz de conter um solvente extremamente corrosivo na condição de temperatura e pressão elevadas. Sabendo disso, montar um equipamento hidrotérmico ideal é quase impossível, no entanto uma autoclave hidrotermal apropriada deve apresentar as seguintes características [59]:

- ❖ Inércia a agentes oxidantes, ácidos e bases;
- ❖ De fácil montagem e desmontagem;
- ❖ Comprimento adequado para alcançar temperaturas esperadas;
- ❖ À prova de vazamentos;
- ❖ Compacto o suficiente para aguentar pressão e temperaturas elevadas por longos intervalos de tempo sem sofrer danos.

As sínteses presentes deste trabalho foram realizadas na autoclave hidrotermal esquematizada na Figura 14. Ela pode ser dividida basicamente em três partes: recipiente móvel de Politetrafluoretileno (PTFE), que se coloca a solução, kit de resistências elétricas para realizar a conversão da eletricidade em calor e a tampa móvel de aço inoxidável (assim como o revestimento externo), onde está toda a ligação do sistema (manômetro e termopar com o painel de controle de temperatura).

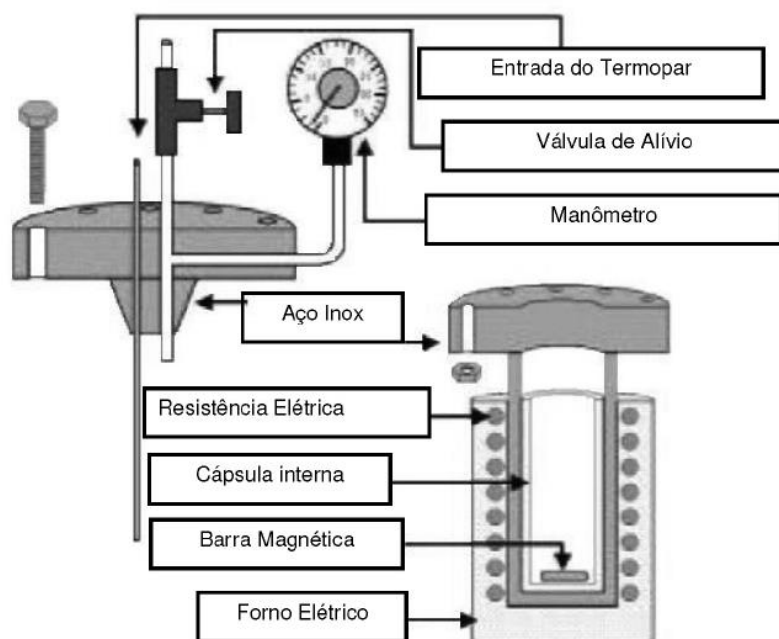


Figura 14 - Diagrama esquemático da autoclave hidrotermal [60].

3.2 SÍNTESE DE GO

As amostras de GOs foram preparadas a partir da síntese hidrotérmica de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) e hidróxido de sódio (NaOH) diluídos em água e aquecidos em uma autoclave de aço inox. Primeiramente pesou-se as quantidades desejadas de ácido cítrico e NaOH em um béquer, que foi adicionado um certo volume de água deionizada (H_2O); as quantidades de cada amostra estão apresentadas na Tabela 3. Após o preparo, o becker com a solução ficou no agitador magnético até estar completamente dissolvida, entre 5 e 10 minutos. E por fim, a solução foi transferida para o pote de teflon na autoclave (volume de 120 ml), que foi fechada e aquecida; os valores de tempo e temperatura da síntese hidrotérmica podem ser vistos na Tabela 3. Vale ressaltar que para todas as amostras da Tabela 3 foram mantidas as proporções para apresentarem uma concentração de 42 mg/ml de ácido cítrico.

Tabela 3 - Parâmetros da síntese hidrotérmica das amostras GOs.

Amostra	Tempo de reação (min)	Temperatura (°C)	H₂O (ml)	Ácido Cítrico (g)	Base NaOH (g)
GO1	240	160	40	1,682	0,962
GO2	240	160	60	2,526	1,442
GO3	240	160	70	2,940	1,686
GO4	240	160	80	3,366	1,926

Para um estudo mais aprofundado, a partir das quatro amostras de GOs acima foram feitas mais duas amostras de cada variando a concentração de ácido cítrico. O primeiro grupo dessas amostras, denominadas pelo sufixo -dilu, foram preparadas da seguinte maneira: pegou-se 5 ml da sua amostra original, adicionou-se 5 ml de água deionizada e foram levadas ao agitador magnético por aproximadamente 10 minutos para serem homogeneizadas, essas amostras apresentam uma concentração de 21 mg/ml de ácido cítrico.

O outro grupo de amostras, denominadas pelo sufixo -evap, como o próprio nome já sugere, foram preparadas a partir da evaporação da amostra original. Mediuse 20 ml de cada amostra da Tabela 3 em um béquer, que foi levado ao agitador magnético à uma temperatura de 80 °C até que a amostra fosse reduzida pela metade, ou seja, 10 ml. Produzindo assim, amostras com a concentração de 84 mg/ml de ácido cítrico.

3.3 SÍNTESE DE N-GQD

A amostra de N-GQD foi preparada a partir da síntese hidrotérmica de ácido cítrico (C₆H₈O₇) e hidróxido de amônia (NH₄OH) diluídos em água deionizada e aquecidos em uma autoclave de aço inox. Inicialmente pesou-se 4,5 g de ácido cítrico em um becker e depois adicionado 5,55 ml de NH₄OH e 60 ml de água deionizada (H₂O). Após o preparo, o becker com a solução ficou no agitador magnético até estar completamente dissolvida, aproximadamente 10 minutos. E por último, a solução foi

transferida para o pote de teflon da autoclave, que foi fechada e aquecida à 160 °C por 240 minutos.

A partir dessa amostra de N-GQD, foram preparadas mais seis amostras de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros das amostras preparadas a partir da N-GQD.

Amostra	H₂O (ml)	N-GQD (ml)	Concentração de ácido cítrico (mg/ml)
N-GQD_1:5	5	1	12,5
N-GQD_1:10	10	1	6,82
N-GQD_1:15	15	1	4,68
N-GQD_1:20	20	1	3,57
N-GQD_1:25	25	1	2,88
N-GQD_1:30	30	1	2,42

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nesta seção, serão descritas as técnicas de caracterização utilizadas para analisar as amostras preparadas e investigar suas propriedades.

4.1 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

A utilização da radiação eletromagnética a partir das técnicas espectroscópicas é fundamental para a ciência na investigação das estruturas dos materiais [61]. A espectroscopia de fluorescência é um tipo de espectroscopia eletromagnética que possibilita a análise da fluorescência emitida pela amostra.

A fluorescência, como já explicada na seção 2.3 deste trabalho, consiste basicamente na emissão de luz decorrente da exposição radioativa. Em síntese, os elétrons absorvem energia da radiação, são levados a estados eletrônicos excitados e ao retornarem ao estado fundamental emitem luz (geralmente visível).

Para caracterizar um material utiliza-se um espectrômetro de fluorescência, que em geral é composto por uma fonte de radiação, dois monocromadores (um de emissão e outro de excitação) e sistemas de excitação e detecção. Existem três tipos principais de espectros que podem ser obtidos a partir desta técnica [25,62]:

- ❖ Espectro de emissão: a amostra é irradiada por um determinado comprimento de onda de excitação e apresenta a intensidade da luz reemitida em um intervalo espectral estabelecido.
- ❖ Espectro de excitação: para obter este tipo de espectro, é necessário variar o comprimento de onda de excitação ao passo que o comprimento de onda de emissão (ou observação) permanece fixo.
- ❖ Espectro de emissão/excitação sincronizado: para esta categoria é essencial fazer uma varredura conjunta, em uma faixa espectral, dos comprimentos de onda de emissão e excitação, contendo uma distância ($\Delta\lambda$) constante entre si.

Os espectros de fluorescência deste trabalho foram obtidos a partir de um espectrofotômetro de emissão UV/Vis Varian Cary Eclipse, como ilustrado na Figura 15.

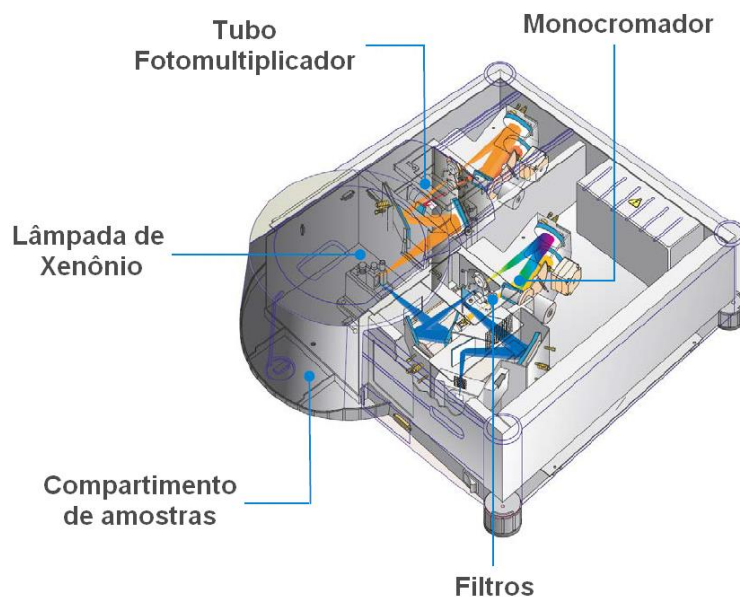


Figura 15 - Representação esquemática do espectrofotômetro de emissão UV/Vis Varian Cary Eclipse. Adaptada de [63].

Este equipamento possui algumas características, como [64]:

- ❖ A excelente sensibilidade é o resultado do uso de uma lâmpada de xenônio intensa e exclusiva, juntamente com ângulos de chama e revestimentos otimizados, que garantem sensibilidade em toda a faixa de comprimento de onda. As amostras fotossensíveis não são expostas à luz contínua, pois a lâmpada do flash de xenônio pisca apenas para adquirir um ponto de dados;
- ❖ Os detectores de tubo fotomultiplicador com sensibilidade vermelha ampliam a sensibilidade até 900 nm sem sacrificar o desempenho UV;
- ❖ Ele varre a 24.000 nm/min, sem mudanças de pico devido ao design do mecanismo de acionamento do monocromador;
- ❖ Filtros incorporados nos dois monocromadores significam que você não precisa comprar os seus para minimizar a dispersão ou excluir a luz dispersa de segunda ordem.
- ❖ A resolução espectral ou largura de banda espectral (SBW) pode ser ajustada usando a resolução mínima de 1,5 até 20 nm.

4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA

A técnica de espectroscopia de absorção óptica UV-VIS permite fazer uma análise que compara a radiação ultravioleta e/ou visível absorvida ou transmitida por

uma amostra. O equipamento utilizado para tal técnica é o espectrofotômetro de absorção UV-VIS.

O espectro de absorção é o que nos fornece a banda de comprimento de onda em que o material estudado tem maior intensidade de absorção. A intensidade de absorção de radiação de um material depende essencialmente de sua estrutura molecular, portanto é uma característica do material estudado [65,66].

O processo de radiação [65,66] se inicia quando um feixe monocromático, com intensidade inicial I_0 , incide sobre uma amostra e provoca vários efeitos. O mais importante ocorre quando parte da radiação é absorvida pela amostra (I_a). Os outros são efeitos de dissipação, pois uma parcela da radiação pode ser refletida pela diferença entre os índices de refração dos meios (I_r), em oposição, outra parcela poderá ser espalhada (I_e), caso o meio não seja transparente. Por consequência desses fenômenos, a intensidade do feixe depois de passar pela amostra, o feixe transmitido (I_t ou I), será menor do que o feixe incidente (Figura 16).

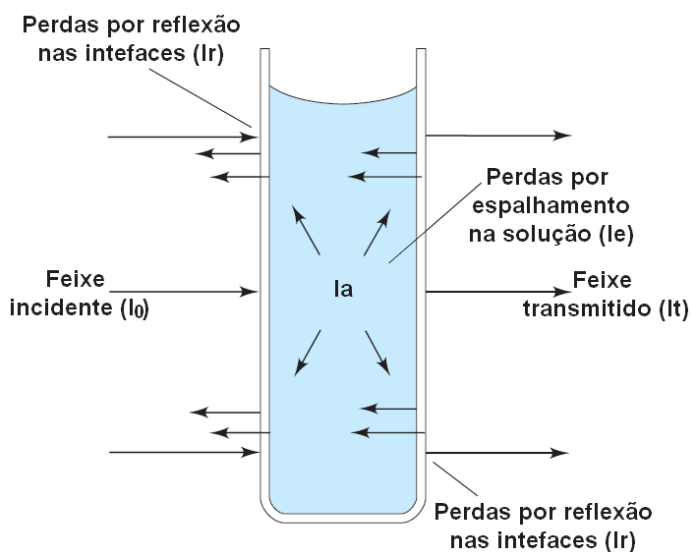


Figura 16 - Exemplificação de um feixe monocromático incide sobre uma amostra. Adaptada de [25].

O fenômeno descrito, considerando o conceito de conservação da energia, pode ser expressado a partir da relação matemática 1, pois todas as intensidades de radiação mencionadas estão correlacionadas.

$$I_0 = I_r + I_e + I_a + I \quad (1)$$

A intensidade de radiação I_r pode ser considerada desprezível quando se utiliza uma cubeta com paredes de pequena espessura, homogêneas e paralelas. Bem como em soluções homogêneas e incolor, a intensidade I_e também pode ser desconsiderada. Desta forma a intensidade de radiação I_0 , pode ser apenas por:

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

Como as intensidades I_0 e I são geralmente conhecidas durante o processo, o valor de I_a , pode ser consequentemente calculado pela diferença entre a intensidade incidente e a transmitida.

A relação entre as intensidades I_0 e I , em um corpo homogêneo, foram estudadas, em 1760 por Johann Heinrich Lambert (1728-1777). Ele descobriu que a intensidade transmitida (I) da luz monocromática era proporcional à intensidade incidente I_0 , e também que a espessura do recipiente ocasiona alterações exponenciais no valor de I_0 . Um tempo depois, em 1852, August Beer (1825-1863) descreveu que a concentração de soluções coloridas provoca interferência da intensidade da luz transmitida. Levando em consideração essas descobertas, é possível escrever a lei básica da espectrofotometria, ou como é conhecida, a Lei de Lambert-Beer (equação 3) [65,66];

$$I = I_0 \cdot e^{-abc} \quad (3)$$

onde a é a absortividade molar, b é a espessura da cubeta e c é a concentração da amostra.

Apenas rearranjando a equação (4) podemos obter a transmitância (T):

$$T = I/I_0 = e^{-abc} \quad (4)$$

Aplicando o logaritmo na equação acima, temos:

$$\log I/I_0 = -abc \quad (5)$$

$$-\log I/I_0 = \log I_0/I = abc \quad (6)$$

Na equação acima, a relação $\log I_0/I$ é conhecida como densidade óptica ou absorbância (A), o que nos leva para a equação abaixo.

$$A = abc \quad (7)$$

A partir desta relação matemática, percebe-se que há uma dependência linear entre a absorbância (A) e a concentração (c).

Para obter tais dados, neste trabalho foi utilizado o espectrofotômetro de absorção UV/Vis Varian Cary 50 Scan, como representado na Figura 17. Ele opera utilizando uma lâmpada de Xenônio como sendo sua fonte de radiação eletromagnética, pois ela emite nas faixas do UV-Vis. Esta radiação incidente passa por um monocromador para selecionar um comprimento de onda específico e o direciona para a amostra através de um jogo de espelhos. O feixe que atravessa a amostra é conduzido até um detector que mede sua intensidade. A partir dos valores de intensidade conhecidos (I_0 e I), o software do equipamento faz uso da Lei de Lambert-Beer e determina a absorbância para aquele comprimento de onda específico. Este processo é repetido pelo equipamento para todos os comprimentos de onda dentro da banda escolhida pelo operador, gerando assim o espectro de absorção do material investigado.

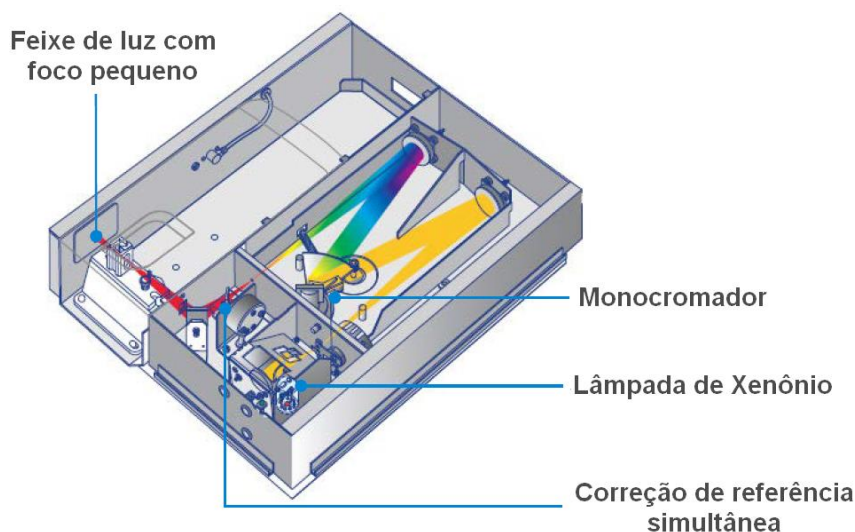


Figura 17 - Representação esquemática do espectrofotômetro de absorção UV/Vis Varian Cary 50 Scan. Adaptada de [63].

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Aqui serão exibidos os resultados das amostras propostas caracterizadas pelas técnicas de espectroscopia de absorção óptica e de fluorescência. A seção foi dividida em duas partes: análise das amostras de GO e de N-GQD.

Dentro dos resultados de GO estão apresentados dois tipos de análise. O primeiro é pelo volume, ou seja, dentro do mesmo grupo são quatro amostras com volumes distintos, mas preparadas nas mesmas condições e que possuem a mesma concentração. E posteriormente a análise em função da concentração.

Os resultados de N-GQD foram estudados apenas em relação à suas concentrações.

5.1 GO

5.1.1 ANÁLISE POR VOLUME

As Figura 18, Figura 19 e Figura 20 apresentam o espectro de absorção óptica das amostras de GO dos três grupos de concentrações. Em todos os casos, aparece um crescimento da absorção na região dos 280 nm e em comprimentos de onda maiores há ausência de bandas definidas, isto sugere que os clusters de sp^2 contidos nestes materiais não possuem tamanhos uniformes [12].

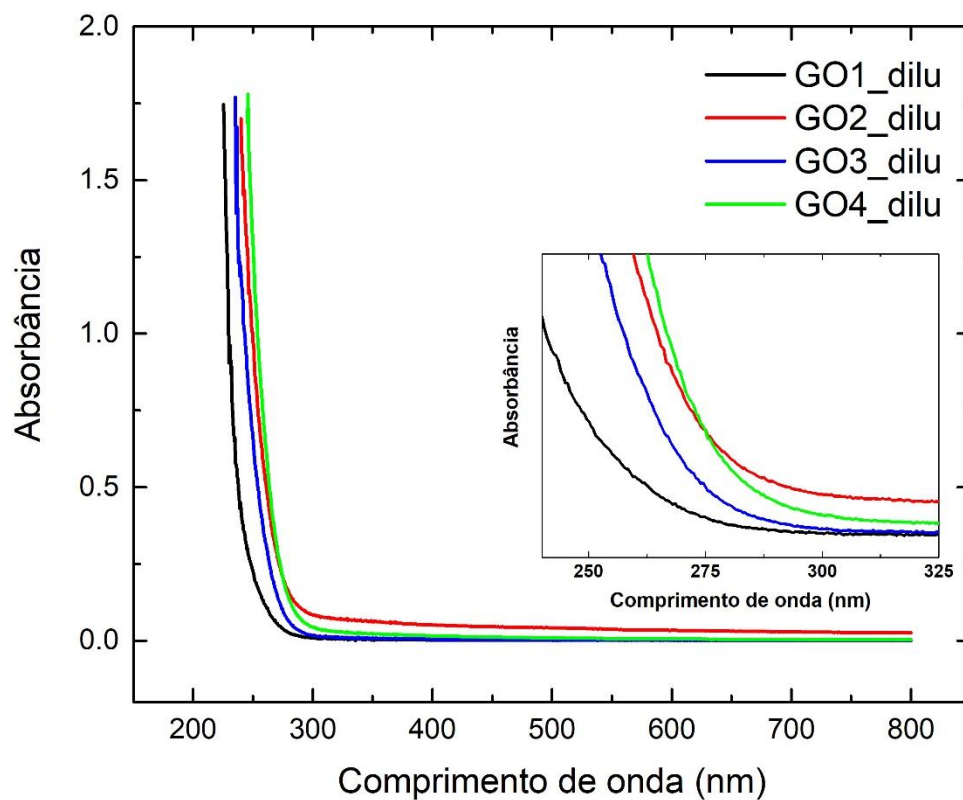


Figura 18 - Espectro de absorção óptica das amostras de GO que apresentam concentração 21 mg/ml. Inserção: ampliação da faixa entre 245 e 325 nm.

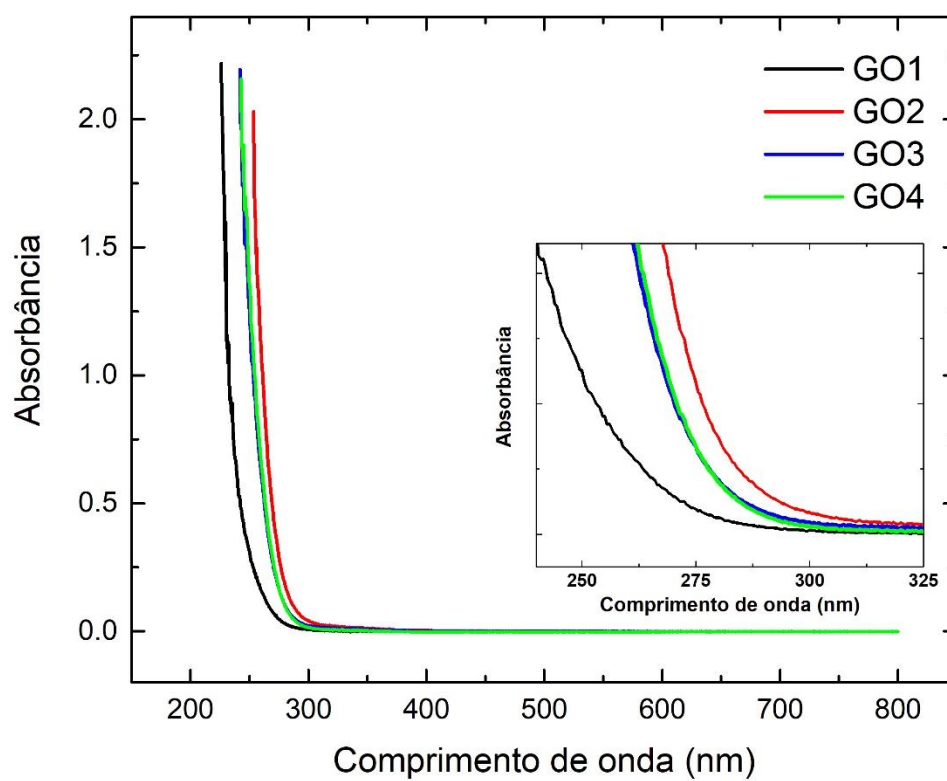


Figura 19 - Espectro de absorção óptica das amostras de GO que apresentam concentração 42 mg/ml. Inserção: ampliação da faixa entre 245 e 325 nm.

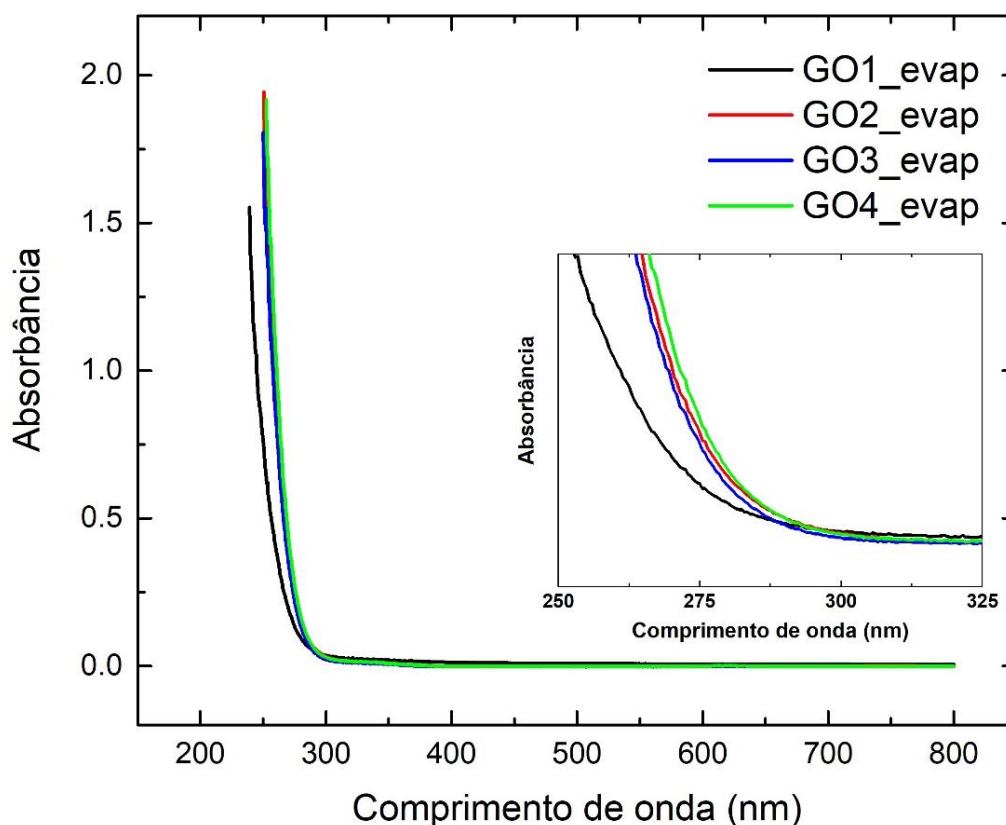


Figura 20 - Espectro de absorção óptica das amostras de GO que apresentam concentração 84 mg/ml. Inserção: ampliação da faixa entre 250 e 325 nm

A técnica de fluorescência foi empregada com o intuito de analisar o comportamento dos espectros de luminescência em função do volume presente em cada amostra (vide Tabela 3).

Na Figura 21 estão apresentados os espectros de fluorescência dos três grupos de amostras de GO. Todos eles foram obtidos utilizando um comprimento de onda fixo de 340 nm e uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 mm. O intuito com esta figura é apresentar a amostra com maior intensidade luminescente dentro do mesmo grupo, ou seja, cada gráfico representa um grupo e dentro desse grupo existe uma amostra mais intensa. Sendo assim, os gráficos (A) e (B) foram obtidos utilizando a resolução espectral de excitação/emissão 5 e 10 nm no espectrofotômetro enquanto o (C) foi com 5 e 5 nm.

Indiferente da concentração, nota-se que as amostras apresentam fluorescência significativa nos comprimentos de onda entre 350 a 600 nm aproximadamente, com pico largo centrado em torno de 425 nm formado por diferentes processos de emissão. Com esse dado, é correto afirmar que todas as amostras possuem emissão luminescente azul.

Na Figura 21 (B) é possível observar o efeito do volume preenchido na autoclave durante a síntese no espectro de emissão. Verifica-se que quando se aumenta o volume de 40 ml (GO1) para 60 ml (GO2) há um aumento na intensidade de emissão e também é verificado um alargamento do pico na região entre 350 e 400 nm, indicando haver outras emissões. Essas diferenças podem estar associadas a um aumento de pressão na síntese em razão do aumento do volume de solução no frasco da autoclave, possivelmente mudando de alguma forma a estrutura do material sintetizado. Infelizmente não podemos fazer essa afirmação, pois o manômetro acoplado a nossa autoclave não possui escala muito sensível, nos impedindo de fazer leituras de variações muito pequenas.

As diferenças nos valores de intensidade na Figura 21 estariam associadas às alterações na concentração das soluções, sendo assim a amostra que apresentou maior intensidade luminescente de cada concentração foi: GO2_dilu, GO2 e GO2_evap, que serão descrita a seguir.

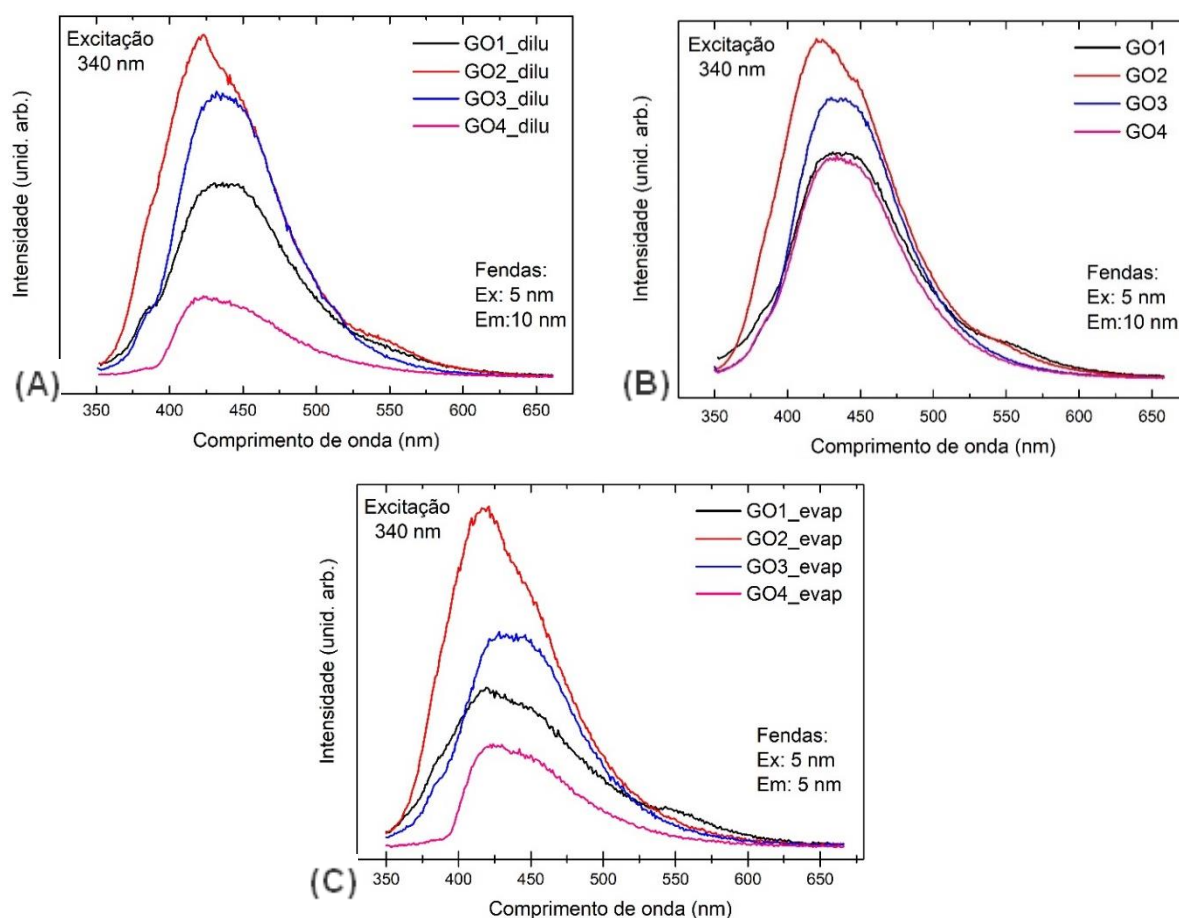


Figura 21 - Espectro de fluorescência das amostras de GO de concentração (A) 21 mg/ml, (B) 42 mg/ml e (C) 84mg/ml.

5.1.2 ANÁLISE POR CONCENTRAÇÃO

As análises contidas nesta seção envolvem as três amostras (com concentrações diferentes) que apresentaram maior intensidade luminescente, são elas: GO2_dilu, GO2 e GO2_evap.

Os espectros de absorção óptica da Figura 22, como já observado anteriormente, apresentam um indício de banda localizado em torno de 280 nm. Segundo Sui *et al.* [35], essa banda supostamente é originária da transição entre camadas com uma forte ligação $\pi \rightarrow \pi^*$.

Os espectros de fluorescência mostrados na Figura 23 seguiram tais parâmetros experimentais: cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 mm, comprimento de onda de excitação de 340 nm e fendas de excitação/emissão de 5 e 5 nm, nesta ordem.

Como já dito, as três curvas de fluorescência exibem maior intensidade luminescente por volta de 425 nm (emite luz violeta-azul), mas seus espectros compreendem a faixa entre 350 e 600 nm, que abrange o final do espectro ultravioleta e quase todo o espectro visível (400 até 700 nm [67]), embora apresentando menor intensidade a partir de 500 nm.

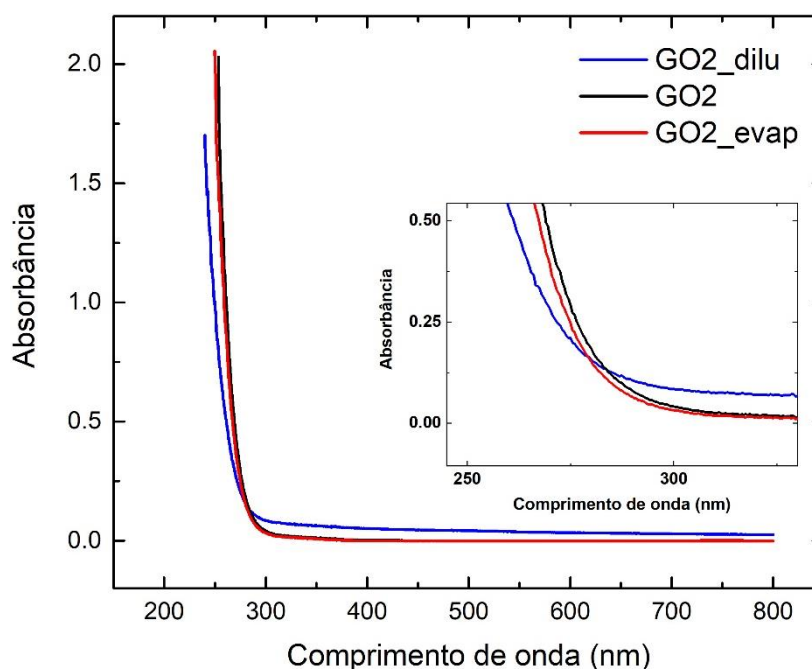


Figura 22 - Espectro de absorção óptica de acordo com a concentração. Inserção: ampliação da região em torno de 300 nm.

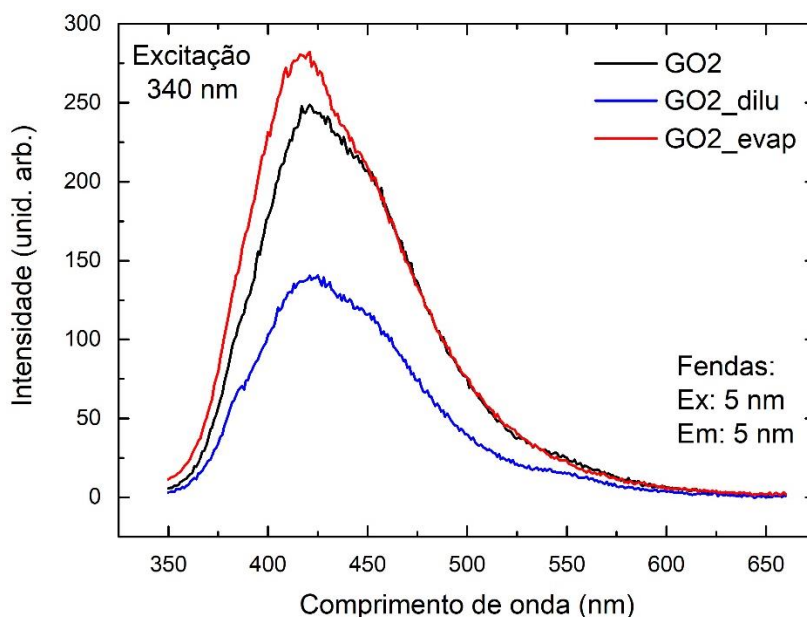


Figura 23 - Espectro de fluorescência das amostras em função da concentração.

A partir da análise da figura anterior, é possível afirmar que a amostra GO2_evap foi a que apresentou maior intensidade de emissão. Observa-se também que à medida que a concentração diminui, a intensidade diminui, comportamento que está diretamente ligado a menor quantidade do material em solução.

Na Figura 24 estão os espectros de excitação e emissão da amostra GO2_evap, aquela que apresentou a maior intensidade luminescente dentro do grupo de amostras produzidas com a base NaOH. Nela é possível observar que essa amostra apresenta maior intensidade de emissão em 417 nm ao ser excitada com o comprimento de onda de 327 nm.

Na Figura 25 está retratado o gráfico do espectro de fluorescência da amostra GO2_evap em uma varredura no comprimento de onda de excitação de 310 até 450 nm com um intervalo de 20 nm. Uma característica notada nesta figura é o deslocamento dos picos de emissão ao passo que se aumenta o comprimento de onda de excitação. Baseado em pesquisas da literatura [12,52], quando o comprimento de onda máximo de emissão e o comprimento de onda excitação são dependentes, ou seja, o comprimento de onda de emissão se modifica conforme varia o comprimento de onda excitação, isto indica que houve formação de óxido de grafeno (GO). Esse deslocamento do espectro de emissão é o resultado do “efeito de borda vermelha” que esse tipo de material apresenta.

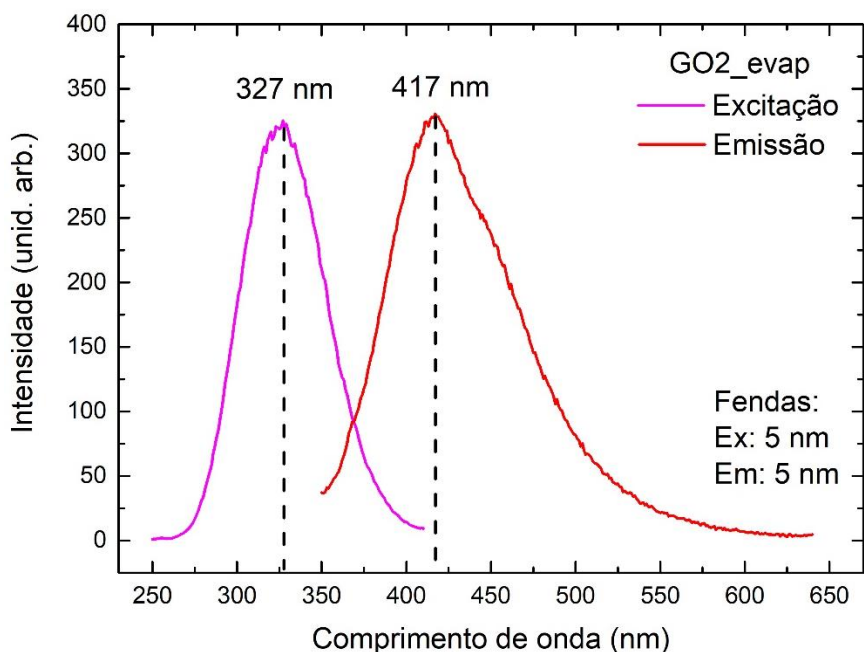


Figura 24 - Espectros de excitação e emissão da amostra GO2_evap.

Como visto no texto, o GO é composto por pequenos clusters de sp^2 isolados dentro da matriz sp^3 , que possuem tamanhos não uniformes e passivação insuficiente. Isto ocasiona uma luminescência fraca e a dependência da excitação, além de serem responsáveis pela emissão na região do azul [12].

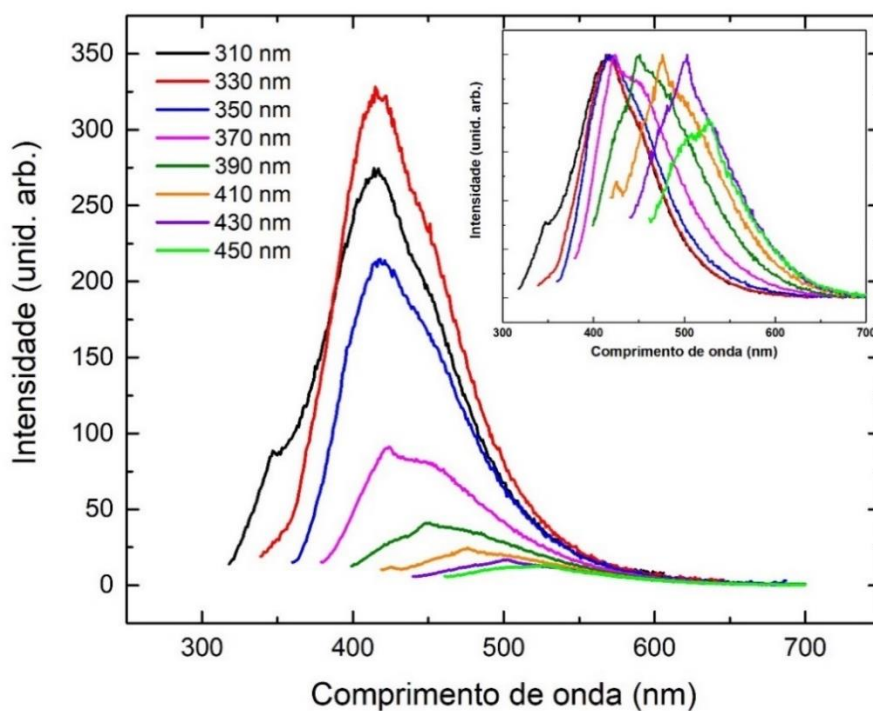


Figura 25 - Espectros de emissão da amostra GO2_evap com excitação de diferentes comprimentos de onda. Inserção: Espectros de emissão normalizados.

5.2 N-GQD

A Figura 26 exibe os espectros de absorção apenas das três amostras de menor concentração, devido ao fato de as amostras mais concentradas absorverem mais e acabaram ultrapassando o limite de sensibilidade do equipamento utilizado.

As três curvas apresentadas possuem uma banda de absorção bem evidente por volta de 335 nm, com uma cauda que se estende de 400 a aproximadamente 780 nm, porém decaindo a intensidade conforme diminui a concentração. Segundo a literatura [13,52] essa banda de absorção pode estar relacionada às transições $n \rightarrow \pi^*$ das ligações C = O presentes nas amostras dopadas com N e sugerem [12] também que os cluters de sp^2 possuem tamanhos uniformes.

Na Figura 27, pode-se verificar os espectros de fluorescência das amostras de N-GQD em suas diversas concentrações (vide Tabela 4). Estes espectros foram obtidos nos seguintes parâmetros: cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 mm, comprimento de onda de excitação de 340 nm e fendas de excitação/emissão de 2,5 e 5 nm, nesta ordem. Eles estão compreendidos aproximadamente na faixa de 400 a 550 nm e todos apresentam pico centrado em torno de 450 nm emitindo assim luz azul.

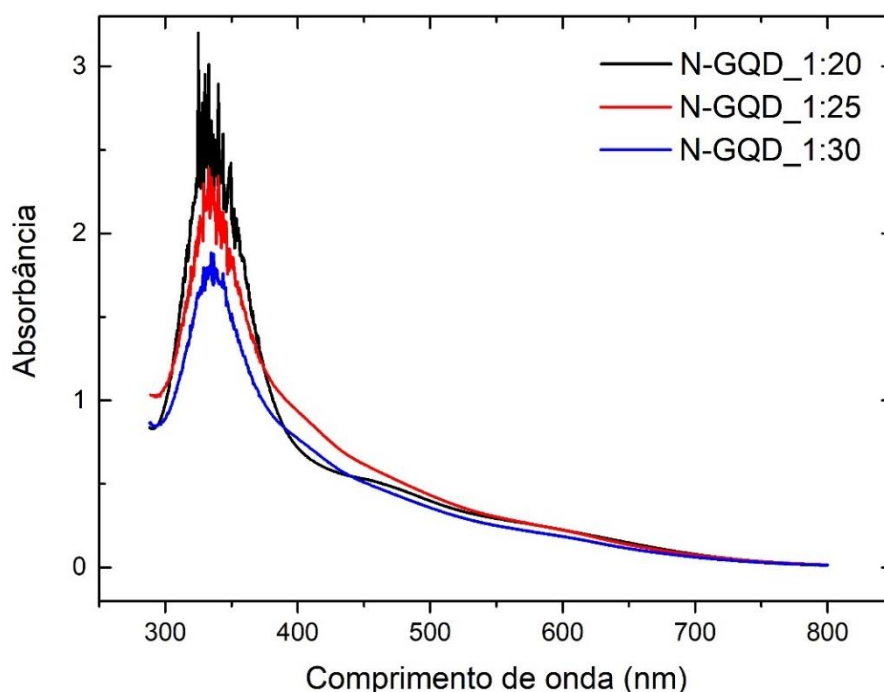


Figura 26 - Espectro de absorção óptica das amostras de N-GQD.

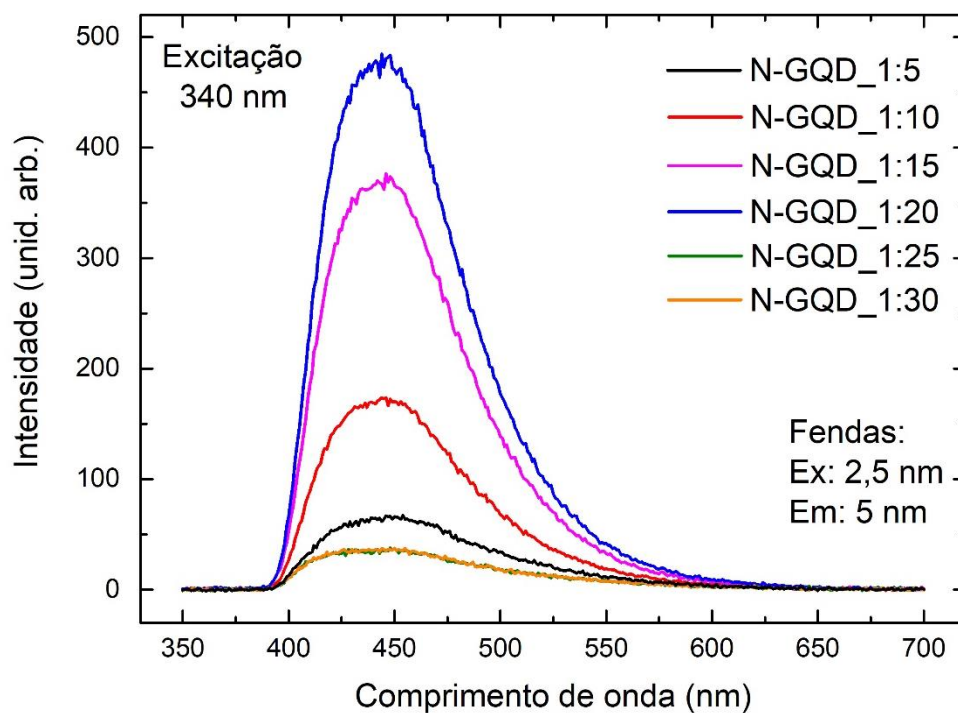
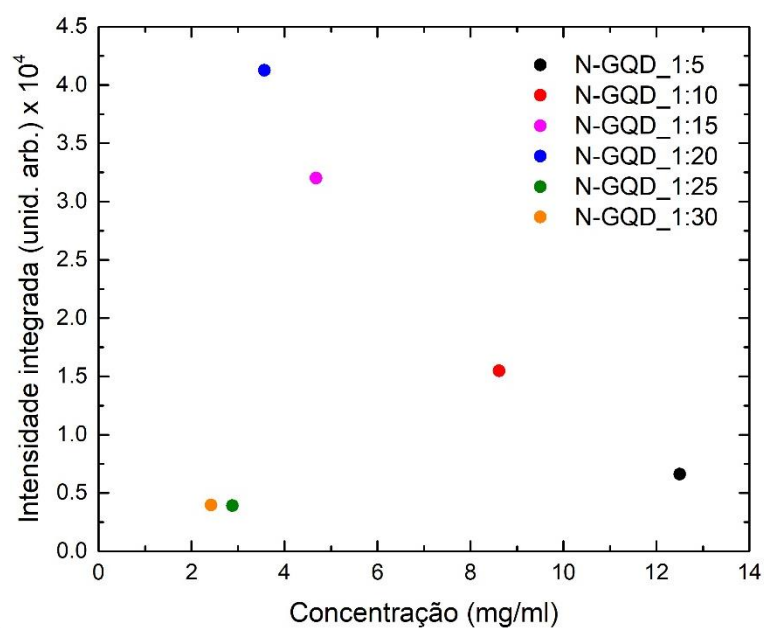


Figura 27 - Espectro de fluorescência das amostras de N-GQD.



O gráfico da

Figura 28 ilustra o valor da intensidade integrada de fluorescência de cada uma das amostras de N-GQD em função de suas respectivas concentrações. Nele é possível observar que a diminuição da concentração de ácido cítrico favoreceu o

aumento da intensidade luminescente, exceto para concentrações abaixo de 3,57 mg/ml.

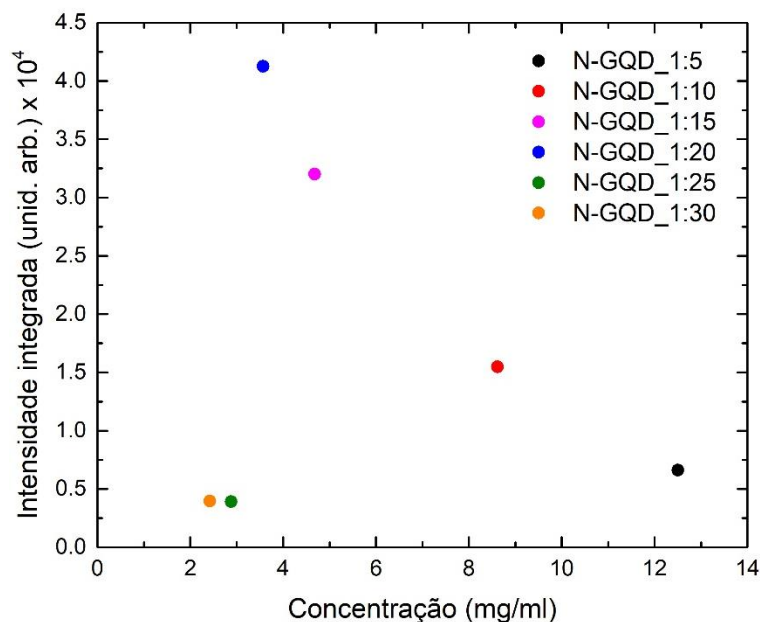


Figura 28 - Intensidade integrada por concentração para as amostras de N-GQD.

Levando em consideração os resultados apresentados é evidente que a amostra N-GQD_1:20, de concentração 3,57 mg/ml, é a que demonstra maior intensidade luminescente, portanto, a Figura 29 exhibe o gráfico do espectro de fluorescência desta amostra em uma varredura no comprimento de onda de excitação de 280 até 380 nm com um intervalo de 10 nm. A partir deste gráfico, constata-se que o comprimento de onda do pico de emissão quase não se altera, seja qual for o comprimento de onda da excitação.

De acordo com a literatura [12,13] a característica de pico centrado, isto é comprimento de onda de emissão é praticamente independente do comprimento de onda de excitação, está associada à formação de pontos quânticos de grafeno (GQDs). Isto também se deve ao fato de os clusters aglomerados de sp^2 e seus tamanhos sejam uniformes.

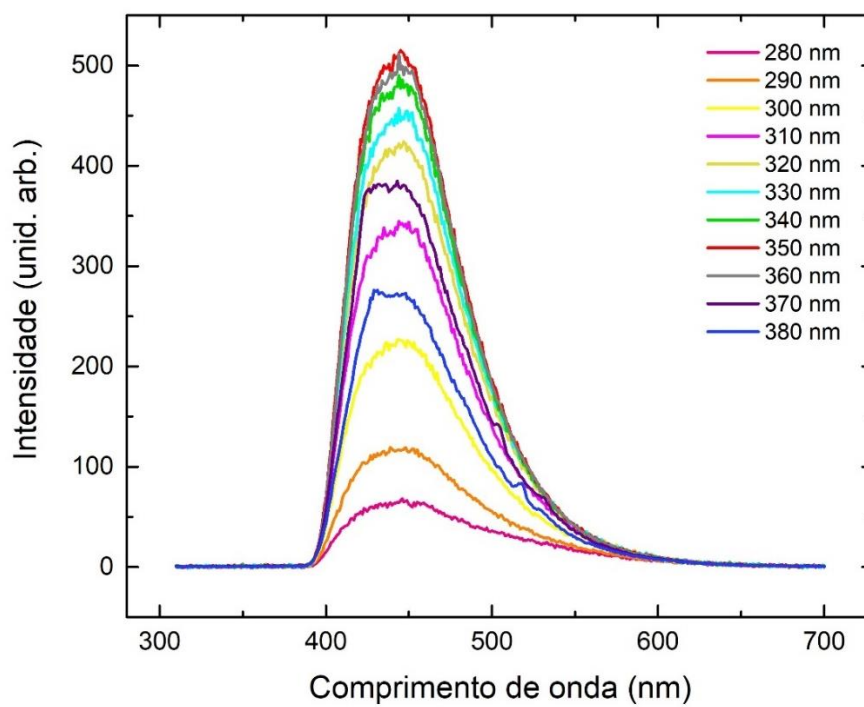


Figura 29 - Espectros de emissão da amostra N-GQD_1:20 sob excitação de diferentes comprimentos de onda.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho teve por finalidade a obtenção de pontos quânticos de carbono, em especial pontos quânticos de grafeno (GQD's) e óxido de grafeno (GO), sintetizados pelo método hidrotermal tendo como precursor o ácido cítrico (CA). Para tal estudo, foi proposto o uso de duas bases (hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de amônio (NH₄OH)) que poderiam causar modificações na estrutura do composto e melhorando assim suas propriedades.

As amostras produzidas com NaOH foram estudadas de duas maneiras distintas. No primeiro momento foi realizada uma análise de acordo com os diferentes volumes e que apresentavam mesmas concentrações. A partir da técnica de caracterização de espectroscopia de absorção verificou-se que, para todas as amostras há absorção na região dos 280 nm e para comprimentos de onda maiores, não há presença de bandas. Este dado nos sugere que os clusters de sp^2 desses materiais não contêm tamanhos uniformes. Pela análise da espectroscopia de fluorescência observou-se que nos três grupos de amostras, independentes da concentração, o espectro de fluorescência possui pico centralizado em torno de 425 nm, portanto todas possuem emissão fotoluminescente azul (vide Figura 21).

Cada grupo de concentração apresentou uma amostra com maior intensidade de luminescência, são elas: GO2_dilu do grupo com concentração 21 mg/ml, GO2 do grupo com 42 mg/ml e GO2_evap do grupo com 84 mg/ml. Partindo assim para o segundo momento de análise das amostras com NaOH, onde foi comparado os espectros de fluorescência entre elas, para determinar assim, a amostra com maior intensidade fotoluminescente a partir desta base. Conforme mostra a Figura 23, a amostra mais intensa entre as três é a GO2_evap, com uma intensidade de aproximadamente 275, enquanto a GO2 apresenta ~ 250 e a GO2_dilu ~ 140.

Para uma maior compreensão, foi construído o gráfico com o espectro de emissão fluorescente da amostra mais intensa, com diferentes comprimentos de onda de excitação (Figura 25). Nele nota-se que há um deslocamento dos picos de emissão para a região do vermelho. De acordo com a literatura [52] este efeito é chamado de “efeito de borda vermelha” e ocorre quando o processo de solvatação, na luminescência, apresenta mesma ordem de tempo que a vida útil da fluorescência. Assim, a emissão ocorre ao mesmo tempo que o decaimento da energia do estado excitado. Este efeito é o responsável pela dependência entre o comprimento de onda

de emissão e de excitação. A dependência descrita sugere que houve a formação de óxido de grafeno no material produzido, chegando a um dos objetivos declarados.

As amostras sintetizadas com a base NH_4OH foram analisadas em função da concentração. Os espectros de absorção apresentam uma banda ao redor de 335 nm (Figura 26), entretanto observou-se uma diminuição na sua intensidade conforme se diminui a concentração. Como consta na literatura [13,52], a introdução do nitrogênio na estrutura da amostra sugere que essa banda de absorção está associada as transições $n \rightarrow \pi^*$ das ligações $\text{C} = \text{O}$.

A espectroscopia de fluorescência foi utilizada na obtenção dos espectros de fluorescência das amostras deste grupo. Todos eles demostraram pico de luminescência por volta de 450 nm com emissão de luz azul também. De acordo com as Figura 27 e Figura 28, a amostra que exibiu maior intensidade fluorescente foi a N-GQD_1:20, com concentração 3,57 mg/ml. Sendo assim, para se entender melhor essa amostra, foi construído o gráfico com seu espectro de emissão fluorescente com diferentes comprimentos de onda de excitação (vide Figura 29). Com ele, verificou-se que, independente do comprimento de onda de excitação, o pico central do espectro de emissão permanece em aproximadamente 450 nm. Baseado na literatura [12,13], esta característica de comprimento de onda de emissão e excitação independentes indica que houve formação de pontos quânticos de grafeno na amostra analisada, concluindo então o segundo objetivo proposto.

Comparando por fim as duas amostras com maior intensidade PL (GO2_evap e N-GQD_1:20) podemos declarar que a introdução do nitrogênio na estrutura do material, com a base NH_4OH , favoreceu a formação de pontos quânticos de grafeno, enquanto a base de NaOH produziu óxido de grafeno.

6.1 TRABALHOS FUTUROS

Pretende-se ainda realizar medidas de microscopia eletrônica, espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para complementar a caracterização das amostras produzidas.

A microscopia eletrônica vai nos permitir saber o tamanho das partículas e as espectroscopias Raman e FTIR as ligações moleculares contidas em cada amostra. Estas técnicas proporcionarão resultados que são fundamentais para comprovarmos se as amostras produzidas neste trabalho são pontos quânticos ou não.

Por fim, existe a pretensão de aplicar o material preparado em matrizes de sílica à base de GPTS/TEOS para estudar um possível uso comercial do material fabricado neste trabalho.

7 REFERÊNCIAS

- [1] WANG, Y.; CAO, G. *Synthesis and Enhanced Intercalation Properties of Nanostructured Vanadium Oxides*. Chemistry of Materials, v. 18, n. 12, p. 2787–2804, 2006.
- [2] VAZ, R. et al. *Preparação de pontos de carbono e sua caracterização óptica: um experimento para introduzir nanociência na graduação*. Química Nova, v. 38, n. 10, p. 1366–1373, 2015.
- [3] PIPREK, J. *Semiconductor Optoelectronic Devices - Introduction to Physics and Simulation*. San Diego: Academic Press, 2003.
- [4] ZHU, J. J. et al. *Preparation of CdS and ZnS nanoparticles using microwave irradiation*. Materials Letters, v. 47, p. 25–29, 2001.
- [5] FIGUEIREDO, A. T. DE et al. *Structural XANES characterization of $\text{Ca}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}\text{TiO}_3$ perovskite and correlation with photoluminescence emission*. Chemical Physics Letters, v. 544, p. 43–48, 2012.
- [6] RAUBACH, C. W. et al. *Structural and optical approach of CdS @ ZnS core – shell system*. Chemical Physics Letters, v. 536, p. 96–99, 2012.
- [7] LONGO, V. M. et al. *Synthesis of wurtzite ZnS nanoparticles using the microwave assisted solvothermal method*. Journal of Alloys and Compounds, v. 556, p. 153–159, 2012.
- [8] DABBOUSI, B. O. et al. *Electroluminescence from CdSe quantumdot/polymer composites*. Applied Physics Letters, v. 66, n. 11, p. 1316–1318, 1995.
- [9] HAGFELDTT, A.; GRATZEL, M. *Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems*. Chemical Reviews, v. 95, n. 1, p. 49–68, 1995.
- [10] SILVA, F. O. et al. *O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais*. Química Nova, v. 33, n. 9, p. 1933–1939, 2010.
- [11] KWON, S. G. et al. *Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals*. Angewandte Chemie International Edition, v. 46, n. 25, p. 4630–4660, 2007.

[12] DONG, Y. et al. *Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid*. Carbon, v. 50, n. 12, p. 4738–4743, 2012.

[13] QU, D. et al. *Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots*. Scientific Reports, v. 4, n. 5294, p. 1–9, 2014.

[14] XIA, Y. et al. *Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures*. Chemical Reviews, v. 7, p. 1823–1848, 1999.

[15] SCHULZ, P. A. B. *O que é nanociência e para que serve a nanotecnologia?* Física na Escola, v. 6, n. 1, p. 58–62, 2005.

[16] SILVA, E. Z. D. A. *Nanociência: a próxima grande idéia?* REVISTA USP, n. 76, p. 78–87, 2008.

[17] FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. DO C. *Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise*. Química Nova, v. 32, n. 7, p. 1860–1870, 2009.

[18] FEYNMAN, R. *There's Plenty of Room at the Bottom*. Caltech's Engineering and Science, 1960.

[19] *Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos*. Disponível em: <<http://www.cmdmc.com.br/pesquisa/nanotecnologia/>>. Acesso em: 30 jan. 2020.

[20] ADACHI, C.; TSUTSUI, T. *Luminescence of organic compounds*. In: *Fundamentals of Phosphors*. 2ª ed. [s.l.] CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. p. 51–59.

[21] SANTOS, O. DE S. *Desenvolvimento e caracterização de dispositivos de visualização eletroluminescentes*. 2008. 82 f. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. 2008.

[22] STEFANELO, J. C. *Estudo das propriedades eletro-óptica de dispositivos eletroluminescentes confeccionados com um compósito híbrido*. 2009. 77 f. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. 2009.

[23] *Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos*. Disponível em: <<http://www.cmdmc.com.br/pesquisa/luminescencia/page2.php>>.

Acesso em: 30 jan. 2020.

[24] BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. *A General Introduction to Luminescent Materials. In: Luminescent Materials*. 1^a ed. [s.l.] Springer - Verlag Berlin Heidelberg, 1994. p. 1–9.

[25] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Molecular Luminescence Spectrometry. In: Principles Of Instrumental Analysis*. 7^a ed. [s.l.] Cengage Learning, 2016. p. 361–388.

[26] SKOOG, D. A. et al. *Introdução aos Métodos Espectroquímicos*. In: Fundamentos de Química Analítica. 8^a ed. [s.l.] Thomson, 2006. p. 670–703.

[27] NETO, E. S. DE F. *Estudo de Pontos Quânticos Semicondutores e Semimagnéticos*. 2013. 200 f. Universidade Federal de Uberlândia. 2013.

[28] MACHADO, C. E. et al. *Pontos Quânticos de Carbono : Síntese Química , Propriedades e Aplicações*. Revista Virtual de Química, v. 7, n. 4, p. 1306–1346, 2015.

[29] JOSHI, P. N. et al. *Graphene Quantum Dots - From Emergence to Nanotheranostic Applications*. InTechOpen, v. 7, p. 159–195, 2016.

[30] BAKER, S. N.; BAKER, G. A. *Luminescent Carbon Nanodots : Emergent Nanolights Angewandte*. Angewandte Chemie International Edition, v. 49, p. 6726–6744, 2010.

[31] NAMDARI, P.; NEGAHDARI, B.; EATEMADI, A. *Synthesis , properties and biomedical applications of carbon-based quantum dots: An updated review*. Biomedicine et Pharmacotherapy, v. 87, n. 88, p. 209–222, 2017.

[32] XU, X. et al. *Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments*. American Chemical Society, v. 126, n. 40, p. 12736–12737, 2004.

[33] SUN, Y. et al. *Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence*. American Chemical Society, v. 128, n. Figure 2, p. 7756–7757, 2006.

[34] WANG, Y.; HU, A. *Carbon quantum dots : synthesis , properties and applications*. Journal of Materials Chemistry C: Materials for optical and electronic

devices, v. 2, p. 6921–6939, 2014.

[35] SUI, L. et al. *Ultrafast carrier dynamics of carbon nanodots in different pH environments*. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 18, n. 5, p. 3838–3845, 2016.

[36] NGUYEN, V. et al. *Electron-hole recombination dynamics in carbon nanodots*. Carbon, v. 95, p. 659–663, 2015.

[37] WALLACE, P. R. *The Band Theory of Graphite*. Physical Review, v. 71, n. 9, p. 622–634, 1947.

[38] BOEHM, V. H. et al. *Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien*. Journal of Inorganic and General Chemistry, v. 316, n. 3–4, p. 119–127, 1962.

[39] MOURAS, S. et al. *Synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides*. Journal of Fluorine Chemistry, v. 24, n. 5, p. 572–582, 1987.

[40] BACON, M.; BRADLEY, S. J.; NANN, T. *Graphene Quantum Dots*. Particle & Particle Systems Characterization, v. 31, n. 4, p. 415–428, 2013.

[41] NOVOSELOV, K. S. et al. *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science, v. 306, p. 666–670, 2004.

[42] VIEIRA SEGUNDO, J. E. D.; VILAR, E. O. *Grafeno : Uma revisão sobre propriedades , mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos*. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 11, n. 2, p. 54–57, 2016.

[43] EDA, B. G. et al. *Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide*. Advanced Materials, v. 22, p. 505–509, 2010.

[44] PENG, J. et al. *Graphene Quantum Dots Derived from Carbon Fibers*. Nano Letters, v. 12, n. 2, p. 844–849, 2012.

[45] WANG, F. et al. *Graphene quantum dots as a fluorescent sensing platform for highly efficient detection of copper (II) ions*. Sensors & Actuators: B. Chemical, v. 190, p. 516–522, 2014.

[46] WEN, X. et al. *On the upconversion fluorescence in carbon nanodots and graphene quantum dots*. Royal Society of Chemistry, v. 50, p. 4703–4706, 2014.

[47] LI, H. et al. *Carbon nanodots: synthesis, properties and applications*. Journal of Materials Chemistry, v. 22, p. 24230–24253, 2012.

[48] SHUKLA, N.; NIGRA, M. M.; ONDECK, A. D. *One-Step Synthesis and Photoluminescence Evaluation of Cadmium-containing Quantum Dots*. Nano-Micro Lett, v. 4, n. 1, p. 52–56, 2012.

[49] LIU, Q. et al. *Graphene quantum dots for energy storage and conversion: from fabrication to applications*. Materials Chemistry Frontiers, v. 4, p. 421–436, 2020.

[50] QIAN, Z. et al. *Surface functionalization of graphene quantum dots with small organic molecules from photoluminescence modulation to bioimaging applications: an experimental and theoretical investigation*. RSC Advances, v. 3, p. 14571–14579, 2013.

[51] MATOS, C.; GALEMBECK, F.; ZARBIN, A. J. G. *Nanocompósitos Multifuncionais de Látex de Borracha Natural e Nanoestruturas de Carbono*. Revista Virtual de Química, v. 9, n. 1, p. 73–96, 2017.

[52] CUSHING, S. K. et al. *Origin of Strong Excitation Wavelength Dependent Fluorescence of Graphene*. AC Nano, v. 8, n. 1, p. 1002–1013, 2014.

[53] NAJAPFOUR, G. D. *Biochemical Engineering and Biotechnology*. 1^a ed. [s.l.] Elsevier, 2007.

[54] JOYCE, I. J. *Acids and Bases in Food*. In: Encyclopedia of Food Chemistry. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 1–9.

[55] MARIANO-TORRES, J. A.; LÓPEZ-MARURE, A.; DOMIGUEZ-SÁNCHEZ, M. Á. *Synthesis and characterization of polymers based on citric acid and glycerol : Its application in non-biodegradable polymers*. DYNA, v. 82, n. 190, p. 53–59, 2015.

[56] BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. *Hydrothermal technology for nanotechnology*. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, v. 53, n. 2, p. 117–166, 2007.

[57] BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. *History of Hydrothermal Technology*. In: Handbook of Hydrothermal Technology. 2^a ed. [s.l.] Elsevier, 2013. p. 51–73.

[58] BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. *Hydrothermal Technology - Principles and Applications*. In: Handbook of Hydrothermal Technology. 2^a ed. [s.l.] Elsevier, 2013. p. 1–49.

[59] BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. *Apparatus*. In: Handbook of Hydrothermal Technology. 2ª ed. [s.l.] Elsevier, 2013. p. 75–137.

[60] MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R. DE. *Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica*. Química Nova, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009.

[61] PAVONI, J. F.; SPIROPULOS, M. A. *Uma montagem experimental para a medida de fluorescência*. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 36, n. 4, p. 4501(1–9), 2014.

[62] SIERRA, M. M. DE S. et al. *A utilização da espectroscopia de fluorescência no estudo da matéria orgânica dissolvida nas águas naturais: evolução e perspectivas*. Química Nova, v. 19, n. 3, p. 294–301, 1996.

[63] AGILENT TECHNOLOGIES. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy: Hardware*. Disponível em: <https://www.agilent.com/cs/library/eseminars/Public/5991-6592_Agilent_Mol_Spectroscopy_Hardware_EN.pdf>. Acesso em: 22 jan. 2020.

[64] AGILENT TECHNOLOGIES. *Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer*. Disponível em: <https://www.agilent.com/cs/library/brochures/Cary-Eclipse_FLR-brochure.pdf>. Acesso em: 16 jul. 2020.

[65] LIMA, L. S. Lei de Lambert – Beer. Revista de Ciência Elementar, v. 1, n. 1, p. 1–2, 2011.

[66] CUSTODIO, R.; KUBOTA, L. T.; ANDRADE, J. C. DE. *Lei dos Processos de Absorção da Radiação*. Chemkeys - Liberdade para aprender, p. 1–5, 2000.

[67] SCARINCI, A. L.; MARINELI, F. *O modelo ondulatório da luz como ferramenta para explicar as causas da cor*. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 36, n. 1, p. 1309 (1–14), 2014.