



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

ANA PAULA DO CARMO

SÍNTESE E PROPRIEDADES ÓPTICAS DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO A
PARTIR DO COPOLÍMERO POLI(ETILENO GLICOL) - POLI(PROPILENO GLICOL) -
POLI(ETILENO GLICOL)

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
RIO CLARO
2020

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

ANA PAULA DO CARMO

Síntese e propriedades ópticas de pontos quânticos de carbono a partir do copolímero poli(etileno glicol) - poli(propileno glicol) - poli(etileno glicol)

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

2020

C287s

Carmo, Ana Paula do

Síntese e propriedades ópticas de pontos quânticos de carbono a partir do copolímero poli(etileno glicol) - poli(propileno glicol) poli(etileno glicol) / Ana Paula do Carmo. -- Rio Claro, 2020
39 p.

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

Orientador: Alexandre Mesquita

1. Fotoluminescência. 2. Copolímero. 3. Materiais
Nanoestruturados. 4. Propriedades Ópticas. 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.

ANA PAULA DO CARMO

**SÍNTESE E PROPRIEDADES ÓPTICAS DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO
A PARTIR DO COPOLÍMERO POLI(ETILENO GLICOL) - POLI(PROPILENO
GLICOL) - POLI(ETILENO GLICOL)**

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.

COMISSÃO ORGANIZADORA

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Departamento de Física, IGCE/UNESP, Rio Claro – SP.

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Departamento de Física, IGCE/UNESP, Rio Claro – SP.

Prof. Dr. Carlos Augusto Escanhoela Júnior

Departamento de Física, UFABC, Santo André – SP.

Conceito: Aprovado

Rio Claro, 05 de novembro de 2020.

AGRADECIMENTOS

Em especial aos meus queridos pais José Donizete do Carmo (*in memorian*) e Cleusa Jordão do Carmo pelo exemplo de amor, confiança e amizade.

Ao professor que esteve ao meu lado, me apoiando em todos os momentos através de sua imensa sabedoria e gentileza Dr. Alexandre Mesquita. Ao Prof. Dr. Ricardo Egydio de Carvalho pelo amparo e por me direcionar no melhor caminho. Ao Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente pela amizade, conhecimento e por estar presente em seus ensinamentos.

Aos companheiros da pós-graduação, físicos, amigos de curso, secretários e funcionários (André e Leandro) da UNESP - IGCE, obrigada pelo carinho e dedicação.

Mesmo nos momentos mais difíceis superando e evoluindo com os obstáculos, fabuloso aprendizado que carregarei para minha vida toda. Aos meus colegas do Centro Paula Souza, Adervaldo e William.

Sobretudo a Deus!

“A satisfação da própria curiosidade é uma das grandes fontes de felicidade da vida.”
(Linus Pauling)

RESUMO

Os pontos quânticos possuem relevante importância devido ao valoroso estudo das técnicas espectroscópicas que se relacionam ao efeito de tamanho nas propriedades luminescentes, o que os tornam potenciais em aplicações tecnológicas em optoeletrônica. Pontos quânticos são partículas em escala nanométrica que podem ser de natureza inorgânica ou orgânica. Uma ampla gama de vias sintéticas tem empregado métodos “*top-down*” para obtenção dos PQC’s, algumas das vantagens deste método considerado sustentável é a abundância dos precursores moleculares, baixo custo e baixa temperatura, porém há métodos que precisam de equipamentos especiais e que podem necessitar de ácidos fortes, condições hidrotermais (alta pressão) ou assistida por micro-ondas. Os pontos quânticos de carbono (PQC’s) de natureza orgânica, são altamente luminescentes na região do azul e podem ser preparados via pirólise simples de uma cadeia orgânica. Como exemplo de cadeia orgânica, o poli(etileno glicol) – poli(propileno glicol) – poli(etileno glicol) (P123) é um polímero cuja pirólise resulta em material luminescente. Nesse trabalho, amostras de P123 foram tratadas termicamente em forno elétrico convencional e atmosfera ambiente nas temperaturas de 200 °C, 213 °C, 250 °C, 270 °C e 320 °C durante 1 h e 1,5 h. A partir das análises das amostras de P123 em solução, na temperatura de preparação de 250 °C há maior intensidade da emissão de fluorescência na região azul (440 nm – 485 nm), ou seja, formação de possíveis arranjos estruturais na molécula que permitiram sua ocorrência. Até a temperatura de 250 °C observou-se um aumento na intensidade de luminescência no composto e formação de grupos funcionais sp^2 e sp^3 . No entanto, observou-se que a temperatura de 320 °C não há emissão devido a carbonização da amostra, conforme verificado na técnica de fluorescência. Também foi verificado a relação do comprimento de onda de excitação em relação ao de emissão, ou seja, quando a emissão independe do comprimento de onda de excitação os clusters sp^2 são uniformes, porém para os diferentes tamanhos e diferentes tipos de emissão, a migração do éxciton é um processo intermolecular que resulta da transferência de energia entre os segmentos conjugados. É possível, portanto, abranger o estudo dos PQC’s e sua aplicabilidade no desenvolvimento de novos dispositivos envolvendo o uso de emissão na faixa do azul.

Palavras chaves: copolímero, fotoluminescência, materiais nanoestruturados, propriedades ópticas.

ABSTRACT

Quantum dots have relevant importance due to the valuable study of spectroscopic techniques that are related to the effect of size on luminescent properties, which make them potential in technological applications in optoelectronics. Quantum dots are nanometer-scale particles that can be inorganic or organic in nature. A wide range of synthetic pathways has employed “bottom-up” methods to obtain PQC's, some of the advantages of this method considered sustainable are the abundance of molecular precursors, low cost and low temperature, however there are methods that need special equipment and that can need strong acids, hydrothermal conditions (high pressure) or assisted by microwaves. Quantum carbon dots (PQC's) of an organic nature, are highly luminescent in the blue region and can be prepared via simple pyrolysis of an organic chain. As an example of an organic chain, poly (ethylene glycol) - poly (propylene glycol) - poly (ethylene glycol) (P123) is a polymer whose pyrolysis can originate a photoluminescent material with blue emission. Samples of P123 were annealed at temperatures of 200 ° C, 213 ° C, 250 ° C, 270 ° C and 320 ° C for 1 h and 1.5 h. From the analysis of the P123 samples in solution, at 250 ° C there is a greater intensity of fluorescence emission in the blue region (440 nm - 485 nm), that is, formation of possible structural arrangements in the molecule that allowed its occurrence. Up to a temperature of 250 °C, there was an increase in the intensity of luminescence in the compound and formation of groups emitted sp^2 and sp^3 . However, it was observed that the temperature of 320 °C has no emission due to carbonization of the sample, as verified in the fluorescence technique. It was also verified the relation to the excitation wavelength in relation to the emission wavelength, that is, when the emission independent of the excitation wavelength the sp^2 clusters are uniform, however for the different sizes and different types of emission, the migration of the éxciton is an intermolecular process that results from the transfer of energy between the conjugated segments. It is possible, therefore, to cover the study of PQC's and their applicability in the development of new devices involving the use of emission in the blue band.

Key words: copolymer, photoluminescence, nanostructured materials, optical properties.

FIGURAS

Figura 1 - O espectro mostra a fotoluminescência na região verde como exemplo de um carboidrato que através de uma rota de síntese forma pontos quânticos de carbono de acordo com a literatura ¹⁵	15
Figura 2 - Representação do Ponto Quântico de Carbono através da composição química e de sua área superficial ²²	18
Figura 3 – Polietileno linear (a) Modelo de macromolécula completa (b) Modelos atômicos de Stuart (c) Fórmula molecular de um trecho da macromolécula ²⁶	19
Figura 4 - Estrutura química do P123 com fórmula molecular $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$ ³	21
Figura 5 – Transições vibracionais do estado eletrônico fundamental para o excitado (Princípio de Franck-Condon), tanto para excitação eletrônica quanto para decaimento radiativo ³¹	24
Figura 6 – Representação parcial de energia de um sistema luminescente. <i>Fonte: Skoog (2002) e Silverstein (2000)</i>	25
Figura 7 – Imagem ilustrativa do espectrofotômetro de fluorescência <i>Varian Cary Eclipse®</i> ¹⁸	26
Figura 8 - Diagrama de mecanismos de espalhamento Raman e Rayleigh ³⁶	27
Figura 9 – (a) Espectro de emissão de fluorescência da amostra de P123 preparada à temperatura de 200 °C, 250 °C, 270 °C, durante 1 h, comprimento de onda de excitação de 350 nm. (b) Emissão de fluorescência da amostra de P123 preparada à temperatura de 320 °C durante 1 h, comprimento de onda de excitação de 350 nm. (c) Intensidade integrada da luminescência em relação à temperatura de síntese.....	28
Figura 10 - Espectro de emissão de fluorescência da amostra de P123 preparada na temperatura de 250 °C durante 1,0 h (577,6 u.a.) e 1,5 h (523,4 u.a.).....	29
Figura 11 - Espectros de emissão e excitação par amostra P123 sintetizada a uma temperatura de 213 °C por 1 h.....	30
Figura 12 - Espectro de excitação da amostra P123 sintetizada a uma temperatura de 200 °C durante 1,5 h com comprimento de onda de emissão 423 nm.....	31
Figura 13 - Espectro de excitação a uma temperatura de 250 °C e 270 °C, durante 1 h da molécula de P123 com comprimentos de onda de emissão de 456 e 478 nm, respectivamente.....	31
Figura 14 – Espectro de emissão de amostra P123 sintetizada a 213 °C, durante 1 h com vários comprimentos de onda de excitação e seu correspondente normalizado.....	32

Figura 15 – Espectro Raman de copolímero em bloco PEO – PPO – PEO (H) P123 ⁴¹	33
Figura 16 – (a) Espectro Raman de amostra P123 não tratada termicamente. (b) Espectro Raman de amostra P123 sintetizada à temperatura de 250 °C.....	33

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Polímero obtido através da reação deste com outro monômero ²⁶	22
Tabela 2 – Relação do tempo de preparação e temperatura de síntese da amostra	23

ABREVIATURAS E SIGLAS

PQ's	Pontos Quânticos
PQC's	Pontos Quânticos de Carbono
ECL	Eletroquioluminescência
NC	Nanotubos de Carbono
UV-Vis	Espectroscopia no Ultravioleta Visível
EO	Óxido de Etileno
PO	Óxido de Propileno
PPO	Poli Óxido de Propileno
PEO	Poli Óxido de Etileno
Pluronic	Nome comercial do P123
$E_{21}P_{67}E_{21}$	Poli(etileno glicol) – poli(propileno glicol) – poli(etileno glicol)
P123	Poli(etileno glicol) – poli(propileno glicol) – poli(etileno glicol)
$(EO)_n(PO)_m(EO)_n$	Copolímero Tribloco
He	Hélio – elemento químico
Ne	Neônio – elemento químico

SUMÁRIO

FIGURAS	7
ÍNDICE DE TABELAS.....	9
ABREVIATURAS E SIGLAS.....	10
1 INTRODUÇÃO.....	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 Materiais Luminescentes	13
2.2 Pontos Quânticos de Carbono	17
2.3 P123	18
3 MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1 Técnicas de Caracterização	23
3.1.1 Fluorescência.....	23
3.1.2 Espectroscopia Raman	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1 Espectros de Fotoluminescência	28
4.2 Espectros Raman	32
5 CONCLUSÕES	35
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35

1 INTRODUÇÃO

A partir do século XX, a nanotecnologia surgiu explicando a forma de manipular a matéria na dimensão de seus átomos ou moléculas revelando novas propriedades de materiais já conhecidos¹. Permitiu o desenvolvimento e produção de dispositivos como *displays* empregados na fabricação de televisores, celulares e computadores. Seu estudo altera propriedades como cor, condutividade elétrica, resistência e dureza em relação às amostras macroscópicas, todos de grande interesse para aplicações tecnológicas atuais².

A tecnologia na atualidade busca aprimorar uma gigantesca variedade de nanomateriais, dentre eles os derivados do carbono, derivados metálicos e polímeros, podendo ser formados por blocos microscópicos ou macroscópicos de um material, que sofreu algum tipo de manipulação em nível nanométrico. Sua exposição pode ocorrer em diferentes contextos: pela ingestão de medicamentos, por contato com roupas ou produtos químicos, pela inalação de derivados da exposição massiva e continuada de trabalhadores das indústrias e moradores das zonas industriais³.

É evidente a multidisciplinaridade em relação ao uso de compostos em escala nanométrica se tornam atraentes também em determinados setores de aplicação, tais como a eletrônica e a medicina (aplicações biomédicas)⁴. A nanofabricação é o processo em que o material divide-se até atingir a escala nano ou “*top down*” - “de cima para baixo” significa que se inicia com uma grande estrutura tornando-a menor. Já no processo “*bottom-up*” - “de baixo para cima” inicia-se com uma estrutura a partir dos átomos que a constituem para formar a nanoestrutura⁵. Novas metodologias buscando a diversificação de materiais benignos para produção dos pontos quânticos (PQ's) viabiliza a redução dessas limitações para as suas aplicações⁶.

Os pontos quânticos (ou *quantum dots* em inglês) são os nanocristais, semicondutores nanométricos que possuem propriedades elétricas e ópticas específicas devido ao seu tamanho, que podem ser modificados. Através da natureza dos PQ's ocorre a variação da cor de emissão e atualmente pode-se utilizá-los como marcadores biológicos. Esses materiais têm aplicações em novos tipos de *laser* e diodos emissores de luz (LED's). Por consequência, os “pontos quânticos” são pequenas estruturas possuindo diâmetro na nanoescala e formato de uma esfera. Nanopartículas de diversos materiais podem absorver, transmitir e refletir a radiação eletromagnética em diferentes comprimentos de onda⁷.

A descoberta dos PQC's (pontos quânticos de carbono) por experimentos envolvendo eletroforese, durante processos de purificação de nanotubos de carbono⁴. Realizando uma

busca na base de dados da *Web of Science* foram encontrados cerca de 6825 artigos relacionados aos *carbon dots*, *carbon nanodots*, *carbon quantum dots* e *Cdots*, entre 2008 e 2019. Os PQC's estão emergindo devido à resistência a fotodegradação e facilidade de bioconjugação⁸, relativo ao seu tamanho inferior a 10 nm, fato que pode demonstrado através de técnicas como a fotoluminescência⁵.

Além disso, os PQC's empregam rotas sintéticas menos exaustivas e de baixo custo, estabilidade coloidal a longo prazo, abundância elementar e baixa toxicidade biológica e ambiental. Algumas interessantes propriedades ópticas como transferência óptica fotoinduzida, eletroquimioluminescência (ECL) e eficiência quântica tornam esses materiais cada vez mais atraentes tecnologicamente⁸.

PQC's podem apresentar também estruturas de grafites nanocristalinos, ou seja, são compostos nanoparticulados grafíticos *quase-esférico* de uma mistura de carbonos sp^2 confinados em um núcleo funcionalizado com uma extensão de grupos funcionais polares: alquila, carbonila, hidroxila e sulfonatos na superfície da nanopartícula⁵. Os PQC's se aproximam em suas características dos pontos quânticos de grafeno, e também maior quantidade de oxigênio em relação ao elemento carbono, chamados nanopartículas carbogênio⁹. Os PQC's possuem excelente solubilidade devido à presença de ácidos carboxílicos em sua superfície proporcionando a funcionalização de espécies orgânicas, poliméricas, inorgânicas e biológicas¹⁰.

Assim como os PQC's em tamanho e funcionalidade da superfície, ou seja, núcleo hibridizado sp^3 e pequenas quantidades de carbono grafítico, foi descoberto recentemente os nanomateriais compostos de nanodiamantes. Estes são produzidos pela moagem dos microdiamantes, através de deposição de vapor químico, processos de onda de choque ou detonação⁵. Enquanto as estruturas dos nanodiamantes é composta por cerca de 98% de carbono e resíduos de oxigênio, hidrogênio e nitrogênio. Finalmente em relação a fotoluminescência os nanodiamantes emitem a partir do local de vacância, carregado negativamente pelo nitrogênio, refletindo em uma maior absorção em 569 nm e emissão próxima a 700 nm¹¹.

Com o estudo das propriedades dos PQC's é possível verificar aplicações em dispositivos fotovoltaicos sensores e fotocatalise, pois possuem momentânea modificação superficial (a partir da presença dos grupos de superfície), boa solubilidade em solventes polares, extensa absorção óptica em comprimentos de onda e regiões próximas ao infravermelho⁸. Essas propriedades de fotoluminescência dos PQC's são devido ao efeito de confinamento quântico relativo ao tamanho nanométrico das partículas, diferentes armadilhas

emissivas na superfície e recombinação radiativa de éxcitons (formação de estados excitados eletrônicos), podendo ou não ocorrer aumento na intensidade após a passivação (propriedades de superfície)¹².

No âmbito do crescente avanço tecnológico dos últimos tempos, a indústria optoeletrônica mostra claramente a necessidade de pesquisas em diferentes nanomateriais¹³. A partir de novas abordagens e com o propósito de analisar o comportamento via síntese e caracterização de novos produtos manipulando átomos e moléculas, baseados na crescente capacidade tecnológica moderna esses novos materiais nanoestruturados estão sendo desenvolvidos com propriedades superiores aos já existentes¹³ como a formação de estados excitados eletrônicos (éxcitons).

Diversas aplicações estão em desenvolvimento devido a abrangência deste estudo no que diz respeito à obtenção das nanopartículas, sendo que variações significativas nas suas propriedades estruturais, físicas e químicas estão ligadas a modificações como o aumento da razão da área superficial (A_s) em relação ao volume da amostra e a diminuição do tamanho da partícula (D_p). À medida que ocorre o aumento da razão A_s/D_p , as dimensões das partículas diminuem o que leva a um predomínio progressivo das propriedades dos átomos que estão na superfície da partícula sobre aqueles que estão em seu interior (volume)¹.

Assim, esse trabalho teve por objetivo a preparação e o estudo de propriedades ópticas de pontos quânticos de carbono a partir de uma alternativa de material polimérico. Nesse sentido, as amostras foram preparadas a partir da queima do composto químico poli(etileno glicol) – poli(propileno glicol) – poli(etileno glicol) (P123). As propriedades ópticas foram analisadas a partir das técnicas de fluorescência e espectroscopia Raman.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais Luminescentes

Luminescência é a emissão de fótons ultravioleta, visível ou infravermelho de uma espécie eletricamente excitada. A palavra luminescência teve origem do latim e foi introduzida pelo físico e historiador Eilhardt Wiedemann em 1888, que descreve todos os fenômenos de luz que não são condicionados apenas pelo aumento da temperatura¹⁴.

Baseado no processo de caracterização de emissão espontânea, ela ocorre em quatro etapas: excitação, relaxação, termalização e recombinação; a fotoluminescência pode ser considerada como uma das propriedades mais importantes dos PQ's. A base da maioria dos

métodos de reconhecimento de íons e moléculas são associados ao complexo fluorescente por meio de técnicas espectroscópicas apropriadas¹⁴. A técnica de espectroscopia é utilizada no estudo das propriedades ópticas de materiais e heteroestruturas semicondutoras, ou seja, emissão espontânea radioativa de materiais⁵. A fluorescência significa a emissão de fótons que acompanham o estado S_1 e o relaxamento S_0 .

A emissão de fótons através de uma fonte de excitação externa, ou seja, armazenamento de energia através de um simples fenômeno de excitação dos átomos é então chamada fotoluminescência (fluorescência ou fosforescência), um dos possíveis efeitos físicos resultantes da interação da luz com a matéria¹⁴.

De acordo com a Regra de Stokes e observação empírica do Diagrama de Perrin-Jablonski, o comprimento de onda de uma emissão de fluorescência deve ser sempre maior do que a de absorção e tal decaimento de intensidade é formalmente comparado a um decaimento radiativo que também é exponencial, com um tempo de vida característico que se relaciona com sua durabilidade, ou seja, este reflete a vida útil média da molécula (radioelemento) antes da desintegração. A emissão de fótons de fluorescência portanto é espontânea. Em certas condições, pode ocorrer emissão estimulada (por exemplo, lasers de corante)¹⁴.

Associa-se a emissão de fótons aos estados eletrônicos singletos que são denominados S_0 (estado eletrônico fundamental), S_1 , S_2 e os tripletos T_1 , T_2 , etc (níveis vibracionais associados a cada estado eletrônico). O relaxamento S_0 é denominado fluorescência. A fosforescência caracteriza uma transição de emissão específica. No entanto o espectro de fluorescência está localizado em comprimentos de onda mais altos (menor energia) do que o espectro de absorção devido à perda de energia no estado excitado associado ao relaxamento vibracional. É permitido o retorno ao estado fundamental e ocorre rapidamente via emissão de um fóton. A taxa de emissão ocorre na ordem de 10^8 s^{-1} e o tempo de vida típico de fluorescência é da ordem de 10^{-9} s^{-1} ¹⁴.

Fato observado que a priori contraria o princípio da conservação de energia. No entanto, a temperatura ambiente, uma pequena fração de moléculas está num nível vibracional superior ao nível 0 (Lei de Boltzmann) no estado fundamental e no estado excitado. A baixas temperaturas, esse afastamento da Lei de Stokes deve desaparecer. Deste modo, o espectro de fluorescência se assemelha a primeira banda de absorção (regra da imagem espelhada)¹⁴.

Espectros de fluorescência são representados na maioria das vezes por espectros de emissão sendo uma curva de intensidade de fluorescência (I) em função do comprimento de onda (λ) com unidade de medida em nanômetros (nm), ou número de ondas (cm^{-1}). A Figura 1 representa espectros de emissão de um tipo de pontos quânticos de carbono com centro da

banda de absorção do espectro variando do azul (430 nm) ao amarelo (525 nm) com uma dependência dos comprimentos de onda de excitação. Nesse caso os pontos de carbono emitiram fluorescência azul, amarela e vermelha¹⁵.

A emissão de fotoluminescência brilhante e colorida¹⁵, é altamente sensível à estrutura química e à polaridade do solvente ao qual a molécula está dissolvida. Nesse sentido, o espectro de emissão pode ser deslocado para o azul se o grupo fluorescente for se aprofundando, por exemplo, em uma proteína, bicamada lipídica ou membrana natural¹⁴.

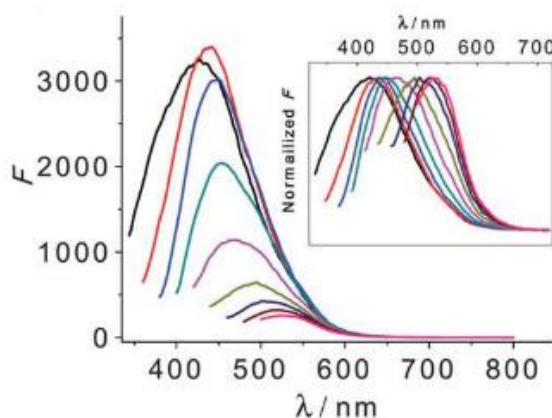


Figura 1 - O espectro mostra a fotoluminescência na região verde como exemplo de um carboidrato que através de uma rota de síntese forma pontos quânticos de carbono de acordo com a literatura¹⁵.

A diferença entre a primeira banda de absorção e o máximo de fluorescência é chamado deslocamento de Stokes. No entanto, moléculas excitadas permanecem no estado S_1 por um tempo (dezenas de picosegundos a centenas de nanosegundos) dependendo do tipo de molécula e do meio antes de emitir um fóton ou passar por processos de excitação. Após a excitação de moléculas por um pulso muito curto de luz, a intensidade diminui exponencialmente com um tempo característico, refletindo o tempo de vida da molécula em estudo no estado S_1 ¹⁴.

Diversos sistemas e processos biológicos envolvem moléculas que absorvem e emitem radiação na faixa do ultravioleta e visível do espectro. A fluorescência fornece informações como conformação, interações com solventes, distâncias intermoleculares e coeficiente de difusão rotacional de macromoléculas. Técnicas analíticas baseadas na detecção de fluorescência representam suma importância devido a sua alta sensibilidade e seletividade, juntamente com as vantagens da resolução espacial e temporal, cabendo a possibilidade de sensoriamento remoto usando fibras ópticas¹⁴.

Uma vez que a molécula é excitada pela absorção de um fóton, ela pode retornar ao seu estado fundamental com emissão de fluorescência, mas muitas outras vias de excitação

também são possíveis: conversão interna (retorno direto ao estado fundamental) sem emissão de fluorescência, cruzamento entre sistemas (possivelmente seguido de emissão de fosforescência), transferência de carga intramolecular e alteração conformacional¹⁶. As interações no estado excitado com outras moléculas também podem competir com a excitação: transferência de elétrons, transferência de prótons, transferência de energia, excimer ou formação de exciplex. Esse tempo médio representa a janela de tempo experimental para processos dinâmicos¹⁷.

O procedimento de medida baseia-se na energia de excitação, na temperatura e estrutura morfológica do sistema polimérico que está intimamente relacionado a intensidade de emissão. Assim, quando os estados excitados relaxam de forma não radiativa até os estados de menor energia diz-se que ocorre a fotoluminescência (logo após a excitação). Na fotoluminescência, as transições sempre ocorrem do nível vibracional mais baixo do estado excitado para os do estado fundamental liberando energia $h\nu$ (fóton de luz)¹⁸.

As emissões luminescentes de cada substância estão atreladas aos estados eletrônicos característicos da substância emissora. Especificamente, o fenômeno luminescente é uma emissão espectroscópica. De maneira geral, a fotoluminescência é um fenômeno óptico em que um material é excitado e exibe uma emissão de onda eletromagnética na forma de fótons. Esta onda eletromagnética irradiada tem um comprimento de onda maior do que a onda eletromagnética que causou esta luminescência. Complementarmente, o comprimento de onda de excitação de moléculas fluorescentes está localizado em uma faixa de comprimento de onda diferente do espectro de emissão¹⁹.

Diferentemente nas medidas de absorbância o sinal está relacionado à intensidade de um feixe de radiação de uma espécie absorvente, ou seja, devem ser considerados os efeitos de espalhamento e reabsorção. Contudo, existe a possibilidade de converter moléculas não-fluorescentes em derivados fluorescentes usando reagentes específicos²⁰. Os vários tipos de luminescência diferem entre si pela energia utilizada para a excitação, assim está atrelada aos seguintes fenômenos ópticos: a eletroluminescência, a catodoluminescência, a bioluminescência, a luminescência química, a fotoluminescência, fluorescência molecular, fosforescência e quimiluminescência²⁰.

Por ser considerada uma técnica extremamente sensível, a espectroscopia de luminescência é uma ferramenta analítica amplamente utilizada na resolução de problemas que requerem baixos limites de detecção, da ordem de ng. mL^{-1} , ou seja, de até três ordens de grandeza menores em comparação a outras metodologias como o UV-visível, sendo consequência do baixo sinal de fundo que as medidas fluorescentes apresentam²⁰. Entretanto,

certas classes de substâncias exibem luminescência nativa devido aos processos de desativação que ocorrem em uma molécula, através dos efeitos de espalhamento e reabsorção. Muitos autores têm estudado e se preocupado com este tema, propondo a otimização da eficiência luminosa¹⁷.

Outra característica importante da luminescência diz respeito à seletividade, porque espécies com rendimentos quânticos de fluorescência apreciáveis são menos comuns do que substâncias cuja fluorescência não pode ser detectada. Sendo assim, moléculas fluorescentes apresentam comprimento de onda característico de excitação e/ou emissão²⁰.

Contudo com o advento da sofisticação de instrumentação automatizada de espectrômetros de luminescência no que diz respeito a maior sensibilidade, seletividade, robustez, precisão, exatidão e rapidez, os resultados apresentam um substancial aumento de aplicações, sendo a espectroscopia de luminescência uma ferramenta analítica extremamente sensível e tem sido amplamente aplicada na resolução de problemas que requerem baixos limites de detecção, podendo ser facilmente encontrados na literatura muitos trabalhos mostrando análises ao nível de traços, ou seja concentrações menores que 0,01 %, além disso o método analítico pode resistir a pequenas e deliberadas variações dos parâmetros analíticos. Segundo Grosser (1992), a velocidade depende de fatores como aptidão e possui relação no campo estatístico²⁰.

2.2 Pontos Quânticos de Carbono

A palavra “ponto” sugere uma quantidade muito pequena a ser ocupada no espaço e define um potencial tridimensional com movimento eletrônico limitado a três dimensões espaciais x, y e z. A estrutura do ponto quântico é formada pelos átomos ligados onde estão a maior parte dos elétrons e somente algumas centenas deles estão livres²¹.

As dimensões características de um ponto quântico podem variar desde 5 nm até 100 nm permitindo que o número de elétrons contidos nele varie até dezenas ou centenas²¹. Analisando o tamanho do ponto quântico é possível a exploração de regimes não acessíveis em sistemas atômicos, como exemplo é possível conseguir um campo magnético através de um ponto quântico com fluxo de 1 T por micrômetro ao quadrado em laboratório, e para conseguir o mesmo fluxo através de um átomo, seria necessário um campo da ordem de 100.000.000 T²¹.

Os PQ's também podem ser formados por semicondutores nanocristalinos (NC's). O mecanismo de emissão dos PQC's ocorre através de radiação eletromagnética que excitam e

produzem um par elétron-buraco chamado éxciton. A propriedade fundamental dos PQ's é a fotoluminescência. Através das descobertas de nanotubos de carbono, juntamente com os fullerenos e o grafeno por lijima, Kroto, Smalley e Curl, em 1985, possibilitaram a compreensão de novos fenômenos de materiais à base de carbono. Os PQC's foram descobertos a partir de 2004 por processos de purificação de nanotubos de carbono de parede única por eletroforese, chamados na literatura de *carbon dots*, *carbon nanodots*, *carbon quantum-dots* sendo frequentemente chamados de C-dots⁵.

Devido ao tamanho nanométrico das partículas, recombinação radiativa dos éxcitons e diferentes armadilhas emissivas na superfície, as propriedades de fotoluminescência do PQC's são atribuídas ao efeito de confinamento quântico. Em relação à estrutura dos PQC's sabe-se que são compostos formados basicamente de uma nanopartícula gráfitica quase-esférica, ou seja, uma mistura de carbonos sp^2 ; por isso são considerados parentes próximos do grafeno. Estes carbonos se encontram confinados em um núcleo funcionalizado com uma variedade de grupos polares como hidroxila, carbonila, alquila e sulfonatos na superfície da nanopartícula⁵.

Pesquisas de interesse atual, através de métodos químicos e físicos, podem elucidar as propriedades que conferem características únicas aos PQC's, como no desenvolvimento de novos dispositivos optoeletrônicos, fotocatalíticos, fotovoltaicos, sensores como nanosondas e bioimagens⁵.

Um modelo clássico para a constituição dos PQC's é composto por um núcleo de carbono revestido por uma camada externa com grupos funcionais em sua superfície, Figura 2, dotado de composição majoritária de carbono em suas estruturas gráficas, bastante estáveis e baixa toxicidade²².

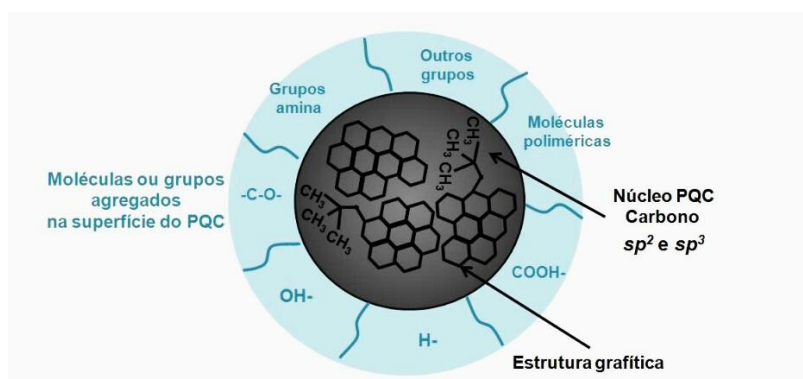


Figura 2 - Representação do Ponto Quântico de Carbono através da composição química e de sua área superficial²².

2.3 Poli(etileno glicol) – poli(propileno glicol) - poli(etileno glicol) (P123)

Inicialmente o termo polímero, de origem grega, significa poli (muitas) e meros (partes) originada em 1832 pelo químico sueco Jöns Jakob Berzelius sendo denominados materiais de origem natural, artificial ou sintética, de natureza orgânica ou inorgânica. São formados por unidades estruturais simples e menores denominados monômeros, ligados covalentemente entre si, formando macrocompósitos de maior qualidade, de pesos moleculares múltiplos ou de mesmo peso molecular²³.

No início do século XIX teve origem a investigação científica dos polímeros, através de Hancock, na Inglaterra. No início do século XX havia ausência de conhecimentos fundamentais sobre a estrutura dos materiais poliméricos. Em 1953, Staudinger recebeu o prêmio Nobel de Química pelo seu trabalho fundamental no estabelecimento da ciência de polímeros, assim a ciência e a indústria dos polímeros estavam firmemente implantadas²³.

Em 1930, Marks, Carothers, Flory, Meyer, entre outros contribuíram fortemente para o desenvolvimento destes materiais. Em 1933, Gibson, Fawcett e Swallow descobriram o polietileno representado na Figura 3, no ano seguinte W. H. Carothers descobriu o nylon (trabalhando na Dupont) desenvolvendo um trabalho pioneiro sobre a teoria das reações de polimerização por condensação. No ano de 1939 foi produzido industrialmente polietileno de alta pressão. A síntese artificial de materiais poliméricos está relacionada a reações orgânicas envolvendo tecnologia sofisticada²³.

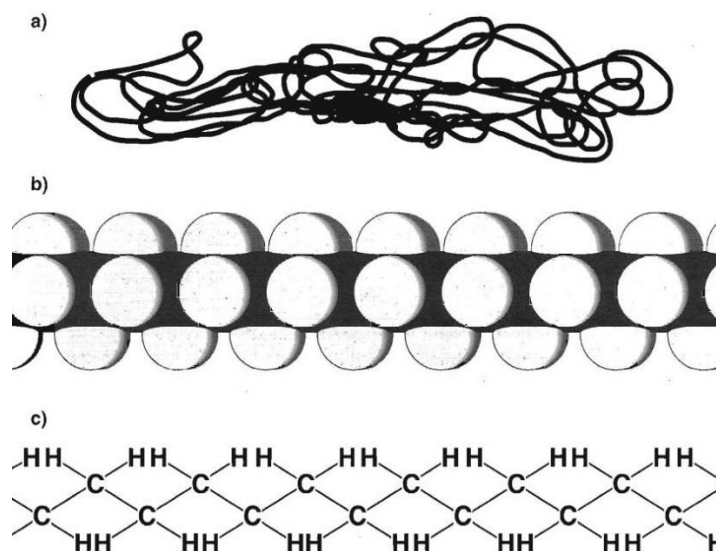


Figura 3 – Polietileno linear (a) Modelo de macromolécula completa (b) Modelos atômicos de Stuart (c) Fórmula molecular de um trecho da macromolécula²⁶.

Após a II Guerra Mundial, acelerou-se a investigação científica no desenvolvimento industrial, sendo que, através dos trabalhos de Natta (e Ziegler) surgiu a maioria dos polímeros poliolefínicos, também catalisadores organometálicos de polimerização, posteriormente, o polietileno de alta densidade e o polipropileno isotático, além destes os

poliuretanos (1937), os epóxidos (1939), o poli(tetrafluoroetileno) (1941), os silicones (1942), as resinas de poliéster insaturadas (1946), o polycarbonato (1956) e as poliamidas (descobertas em 1964), estes polímeros constituem a base de mais de 90 % dos plásticos utilizados atualmente²⁴.

Individualmente, os átomos possuem níveis de energia discretos, sendo que os elétrons podem ocupar apenas algumas posições energéticas bem definidas. Quando dois ou mais átomos aproximam-se para formarem moléculas, ocorre uma sobreposição dos estados individuais e um abaixamento da energia desses níveis, tornando o sistema mais estável. Na construção do modelo de polímero, os orbitais moleculares, que são degenerados em cada unidade monomérica que constituem a molécula, superpõem-se no espaço, o que aumenta sua degenerescência formando uma série de estados eletrônicos estendidos de uma molécula, denominadas bandas de energia²⁵. Muitas informações e propriedades são obtidas sobre átomos naturais medindo as energias necessárias para ceder ou remover elétrons²³.

Os polímeros constituem uma classe de moléculas muito mais complexas; para o mesmo monômero e diferentes condições reacionais, obtêm-se materiais com variações significativas no peso molecular e na sua distribuição, no encadeamento de meros, na taticidade do polímero e na configuração dos átomos que compõem a cadeia macromolecular²⁶.

Em alguns processos de polimerização observa-se massas molares menores que as esperadas teoricamente. Isto ocorre devido as reações de transferência em cadeia na qual a cadeia em crescimento passa a outra espécie presente no meio, terminando a cadeia prematuramente e formando outra espécie capaz de iniciar a polimerização. Os quatro processos cinéticos envolvidos são: *Iniciação* – momento em que se criam espécies ativas às quais se unirão posteriormente outras unidades do monômero no processo de *Propagação*, na *Terminação* ocorre interação entre espécies ativas combinando-se ou desproporcionando-se, e a transferência em cadeia²⁷.

Para fabricação de polímeros, alguns desses monômeros di-hidroxilados, líquidos, podem ser também utilizados na forma de epóxido, gasosos, conforme a tecnologia a ser utilizada. O etileno (PE) e o propileno (PP) constituem alguns dos principais monômeros epoxídicos utilizados. Empregando-se monômeros com mais de dois grupos funcionais, polímeros ramificados podem ser obtidos²⁶. A polimerização é mais complexa pela formação de *gel*, isto é, polímeros de peso molecular teoricamente infinito, ao lado de *sol*, fração que permanece solúvel e pode ser extraída da mistura reacional. A medida que há a mistura do *sol* com o *gel*, a mistura torna-se mais viscosa, até consistência de massa elástica e, finalmente,

rígida, apresentam um excepcional desempenho e que por algum tempo eram conhecidos como novos materiais²⁶.

A combinação química chamada polimerização se dá através de múltiplos monômeros por uma reação em cadeia ou por reações de poliadição ou policondessação. Assim, copolímero significa polímero formado por diferentes monômeros. O copolímero é uma macromolécula (cada uma será denominada unímero) formado por mais de um tipo de monômero ou repetições distintas que se juntam por meio de ligações químicas, constituído pela união de dois ou mais blocos por meio de interações químicas representadas na Figura 3. Um bloco é uma porção da macromolécula que contém várias unidades monoméricas iguais. O unímero pode apresentar diferentes estruturas dependendo da disposição dos blocos²⁸.

A maioria das aplicações dos copolímeros é possível devido a sua capacidade de solubilizar compostos de baixa polaridade em solventes com alta polaridade. Estes agregados anfifílicos são compostos pelos segmentos de óxido de etileno (EO) e um núcleo hidrofóbico composto pelos segmentos de óxido de propileno (PO). São intensas as interações entre os segmentos PPO e água²⁸.

Para o poli(etileno glicol) – poli(propileno glicol) – poli(etileno glicol) genericamente representados pela equação $E_{21}P_{67}E_{21}$, copolímero tribloco, possui alternante de estrutura do tipo ABA. Consiste em pelo menos dois tipos de monômeros (e não unidades estruturais)²³. O composto químico poli (etileno glicol) – poli (propileno glicol) - poli (etileno glicol) (P123) é um polímero de baixa massa molecular (5800 g/mol) cuja produção segundo Sabadini (1993) ocorre nessas três etapas (iniciação, propagação e terminação) onde o etileno glicol produz um poliéter realizada por ácidos e bases, mas não por radicais livres. Sua estrutura química é demonstrada na Figura 4 abaixo. A catálise usando o ácido de Lewis é rápida e de difícil controle. Geralmente os catalisadores básicos são preferidos. O óxido de etileno é polimerizado para produção de polímeros de baixa massa molecular (até 10.000) utilizando como agente iniciador etileno glicol na presença de hidróxido de sódio.

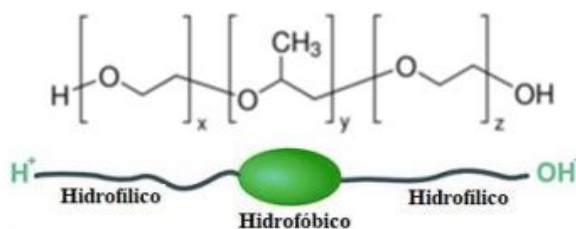


Figura 4 - Estrutura química do P123 com fórmula molecular $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$ ³.

Quando um polímero possui mais de um tipo de mero é designado copolímero (“*copolymer*”)²⁶. Os copolímeros tribloco, portanto, $(EO)_n(PO)_m(EO)_n$, em solução aquosa possuem a capacidade de agregação em determinada concentração e temperatura, em condições termodinâmicas específicas. O número de meros da cadeia polimérica é denominado grau de polimerização, sendo geralmente simbolizado por n ou DP (“*degree of polymerization*”)²⁶. Estes sistemas produzem propriedades físico-químicas únicas (solubilização de drogas insolúveis em água, baixa viscosidade, birrefringência, etc). São compostos que não são formados por moléculas neutras²⁸.

A capacidade de solubilização do P123 apresenta aumento significativo com o aumento da temperatura, além da característica de formação de gel a frio²⁹. Os blocos de poli-óxido de etileno (PEO) e blocos de poli-óxido de propileno (PPO) são bastante comercializados, onde o bloco PEO é hidrofílico e o bloco PPO é hidrofóbico, sendo o nome comercial para o composto P123, Pluronic. A nomenclatura é expressa por um símbolo composto por uma letra que indica a textura da amostra: L (líquido), P (pasta) ou F (flocos) e dois números, que estão relacionados à massa molar hidrofóbica (PPO) e à porcentagem hidrofílica (PEO), segmentos representados respectivamente na Tabela 1²⁸.

Tabela 1 – Polímero obtido através da reação deste com outro monômero²⁶.

Alguns monômeros epoxídicos mais importantes		
Polímero	Monômero	Substituinte -R-
PEO	Óxido de etileno	-CH ₂ -CH ₂ -
PPO	Óxido de propileno	-CH ₂ -CH(CH ₃)-

O óxido de etileno tem um caráter hidrofílico enquanto o óxido de propileno tem um caráter hidrofóbico, o que se traduz num copolímero anfifílico segundo Batrakova & Kabanove (2009); é não tóxico e biocompatível devido a elevada fração de cadeias de óxido de poli(etileno)³⁰.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O composto P123 da Sigma-Aldrich® de massa molecular 5800 g/mol foi utilizado como precursor para preparação das amostras em diferentes condições de tempo de preparo e temperatura monitorada no forno EDG 3P-S, 220 V. A quantidade utilizada foi de 2,5 g de amostra que corresponde a $4,3 \cdot 10^{-4}$ mol.

1ª Etapa: Síntese: Para preparação dos pontos quânticos foram utilizados 2,5000 g, aproximadamente, da amostra P123 em balança analítica nas CNTP, ou seja, 25 °C e 1 atm. Em seguida, a amostra já no béquer foi colocada no forno em diferentes condições de tempo e temperatura como mostra a Tabela 2. A temperatura foi monitorada através de um termopar presente no interior do béquer e para controlar o tempo foi utilizado um cronômetro.

Tabela 2 – Relação do tempo de preparo e temperatura de síntese da amostra.

Tempo de preparo	Temperaturas das amostras (°C)
1 h	200, 213, 250, 270, 320
1,5 h	200, 250

2ª Etapa: Preparo da amostra: Com uma pinça, transcorrido o tempo necessário, retirou-se a amostra do forno até atingir a temperatura ambiente (25 °C) e para preparação da solução foi utilizado álcool etílico absoluto PA.

3ª Etapa: Preparo da solução: Coletou-se 25 mL de solvente numa pipeta para prosseguir com a diluição de 2,5 g dessas amostras em etanol. Sendo assim, foram obtidas 7 soluções cujas amostras foram sintetizadas em diferentes condições como mostrou a Tabela 2 e mesma concentração 10 mg . mL⁻¹.

3.1 Técnicas de Caracterização

3.1.1 Fluorescência

O estudo da fluorescência, mais especificamente da fotoluminescência (PL) em solução preparadas a partir do P123 através de suas propriedades ópticas foi realizado tanto a temperatura ambiente quanto em temperatura variável. Não é uma técnica destrutiva e possibilita investigar a estrutura eletrônica dos materiais³¹. Pode ser utilizada em sistemas gasosos, líquidos e alguns tipos de sólidos³².

Constitui um fenômeno físico onde uma molécula absorve um fóton de energia ocasionando a promoção de um elétron a um estado de maior energia muitas vezes acompanhada de uma transição vibracional³². Para o estudo de sistemas luminescentes, como

é o caso da fluorescência, é utilizado um diagrama parcial de níveis e energia de uma molécula³³, como representado na Figura 5.

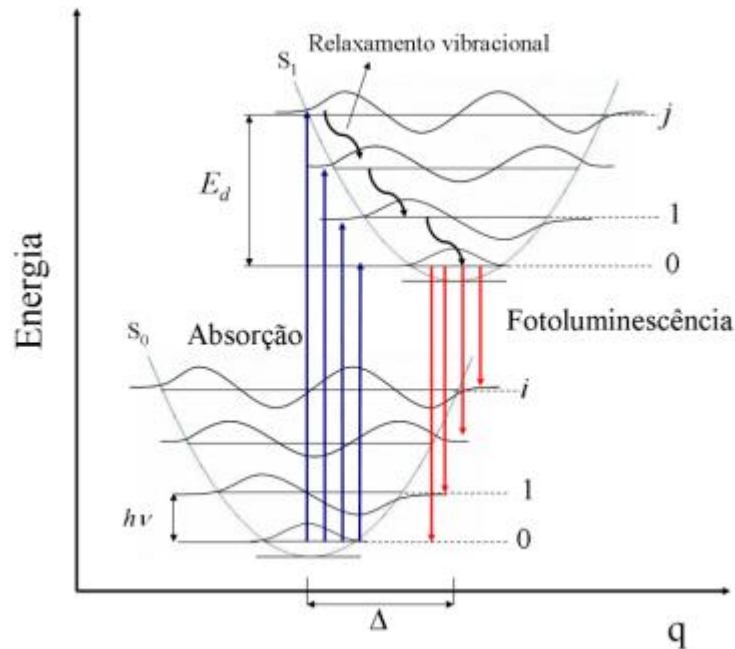


Figura 5 – Transições vibracionais do estado eletrônico fundamental para o excitado (Princípio de Franck-Condon), tanto para excitação eletrônica quanto para decaimento radiativo³¹.

Ocorre quando é incidido um feixe de luz em uma amostra a qual absorve a energia proveniente. Provoca a formação de pares elétron-lacuna pelo processo de foto-excitação, a energia incidente é ligeiramente maior que a energia da banda proibida, fazendo com que os elétrons dentro do material se movam para estados excitados permitidos. Quando retornam ao seu estado de equilíbrio, seu excesso de energia é liberado, podendo ser emitido através de luz (processo radiativo) sendo este relacionado a diferença energética entre dois estados eletrônicos envolvidos na transição (estado excitado para o estado fundamental)³².

É possível observar na Figura 6 as diferenças entre os estados singlete e tripleto, ou seja, os níveis de energia para estados fundamentais vibracionais de três estados eletrônicos excitados. Numerosos níveis de energia vibracionais estão associados a cada um dos quatro estados eletrônicos, sugerido pelas linhas horizontais mais finas. As linhas não sinuosas representam formas de conversão interna e externa do estado excitado de maneira não radiativa, podendo ser por conversão interna, externa e relaxação vibracional³².

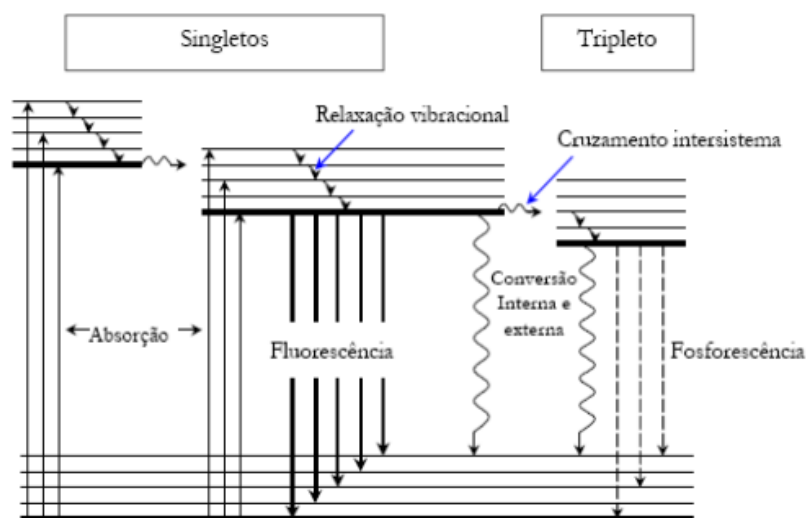


Figura 6 – Representação parcial de energia de um sistema luminescente. *Fonte: Skoog (2002) e Silverstein (2000).*

Para caracterização das amostras foi utilizado espectrofotômetro de fluorescência *Varian Cary Eclipse®* como esquematizado na Figura 7. São divididos em duas subcategorias: a primeira contém uma fonte de excitação com emissão de modo contínuo no tempo (foto-estacionário), obtendo-se os espectros eletrônicos de emissão ou excitação. O segundo opera de forma pulsada, onde as espécies são excitadas através de pulsos de radiação, e assim obter tempos de decaimento dos estados eletrônicos excitados e os espectros resolvidos no tempo¹⁸.

Este tipo de equipamento geralmente possui dois monocromadores, um relativo à emissão e o outro relativo à excitação, responsáveis pelo encaminhamento da radiação da fonte até a câmara que contém a amostra. Neste local, também são mantidos um ou mais detectores, que medem a intensidade da radiação transmitida pela amostra. As informações obtidas nos detectores são enviadas para um computador acoplado ao espectrofotômetro o qual coleta os dados e através de *softwares* fornece diferentes gráficos de espectro, como o Espectro de Excitação e o Espectro de Emissão¹⁸.

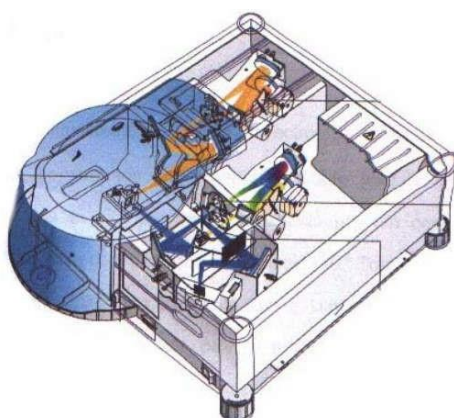


Figura 7 – Imagem ilustrativa do espectrofotômetro de fluorescência *Varian Cary Eclipse®*¹⁸.

O Espectro de Emissão mostra a intensidade da luz emitida pela amostra em função do comprimento de onda de emissão. Este espectro é obtido através da excitação da amostra por um feixe de radiação de comprimento de onda constante. O Espectro de Excitação mostra a variação da intensidade de emissão um material em função do comprimento de onda da luz utilizada para excitação. Inicialmente seleciona-se um comprimento de onda de emissão da amostra o qual terá sua intensidade de emissão monitorada em função do comprimento de onda da luz de excitação. O comprimento de onda utilizado geralmente é o que apresenta maior intensidade de emissão. A vantagem deste espectro é a possibilidade de determinar qual o comprimento de onda de excitação a emissão da amostra será maximizada¹⁸.

3.1.2 Espectroscopia Raman

É uma técnica fundamentada na interação da radiação eletromagnética com a matéria, fundamental na investigação dos níveis de energia dos átomos ou moléculas que estão associados aos movimentos vibracionais dos átomos que formam a molécula. Assim, através da simetria molecular, ou seja, aplicação da teoria de grupo pode-se prever as vibrações da molécula, descrever os modos vibracionais e sua atividade na espectroscopia Raman³⁴.

Efeito Raman é definido como sendo o espalhamento inelástico da radiação eletromagnética monocromática que interage com as moléculas. Sendo assim, a radiação espalhada é diferente da incidente³⁴. No espalhamento Raman Stokes, um fóton de energia $h\nu_o$ excita uma molécula no estado fundamental e essa passa para um estado intermediário (ou virtual) e em seguida decai para um estado vibracionalmente excitado de energia e_v emitindo um fóton com energia $h\nu - e_v$ ³⁵, Figura 8.

No espalhamento Rayleigh, a molécula, depois de excitada, decai emitindo um fóton idêntico ao incidido, portanto não há alteração na frequência, espalhamento elástico. No espalhamento Raman anti-Stokes, a molécula já se encontra num estado excitado, após sua interação com o fóton, ela passa para um estado virtual e decai até seu estado fundamental emitindo um fóton com energia $h\nu + e_v$ assim como na Figura 7. As bandas Stokes devem ter maior intensidade que as bandas anti-Stokes, pois a população dos estados excitados segue a distribuição de Boltzmann³⁵. Isso pode ser verificado experimentalmente:

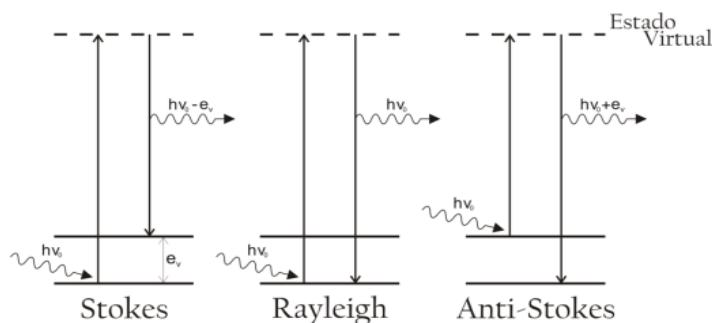


Figura 8 - Diagrama de mecanismos de espalhamento Raman e Rayleigh³⁶.

Nas moléculas, a região espectral depende do tipo de níveis energéticos envolvidos (eletrônicos, vibracionais, rotacionais)³³. Na espectroscopia Raman ocorre o espalhamento de luz, o qual depende do momento de dipolo induzido com a vibração (através do alto campo eletromagnético incidente)³³. O processo de espalhamento ocorre quando uma onda eletromagnética atinge a superfície de um material, uma parte da luz é refletida enquanto que o restante é transmitido para dentro do material, após o processo se apresenta com frequência maior ou menor do que a original, essas diferenças correspondem às frequências de vibração da molécula que mostra a intensidade relativa das linhas Stokes (I_A) e Anti-Stokes (I_S) através da frequência incidente e vibracional.

O espectro Raman de determinada molécula fornece uma série de picos ou faixas, correspondendo cada um ao modo vibracional característico daquela molécula. Seria a “impressão digital” de uma substância, possibilitando caracterizar a variação interatômica estrutural da molécula³⁴. Esses espectros foram medidos à temperatura ambiente com um espectrômetro *MonoVista CRS Raman (S&I)*. As amostras foram irradiadas com um raio laser focalizado por um microscópio *Olympus*. Para a excitação na geometria de retroespalhamento, foi utilizada a linha de 633 nm de um laser He-Ne de 35 mW.

Para um modo vibracional ativo, é considerado o momento de dipolo induzido da molécula para radiação eletromagnética, significa que deve ocorrer a variação da polarizabilidade da molécula (depende da radiação incidente), já no infravermelho deve haver momento dipolar intrínseco da molécula, fornecendo informações das ligações químicas, determinação estrutural de seus componentes³³.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectros de Fotoluminescência

Na Figura 9 está representado o espectro de emissão da molécula de P123 nas temperaturas de queima de 200, 250, 270 e 320 °C e tempo de síntese de 1h. Todos foram obtidos utilizando um comprimento de onda de excitação fixo de 350 nm e uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 mm e fenda de 5 nm de resolução. Observa-se uma banda larga com característica assimétrica, possivelmente composta de alguns processos de emissão, centrada na região de 425 nm e 470 nm, aproximadamente. Consequentemente, a amostra do composto P123 analisada na mesma concentração possui emissão luminescente no azul, em acordo com o que é reportado na literatura para pontos quânticos de carbono³⁷.

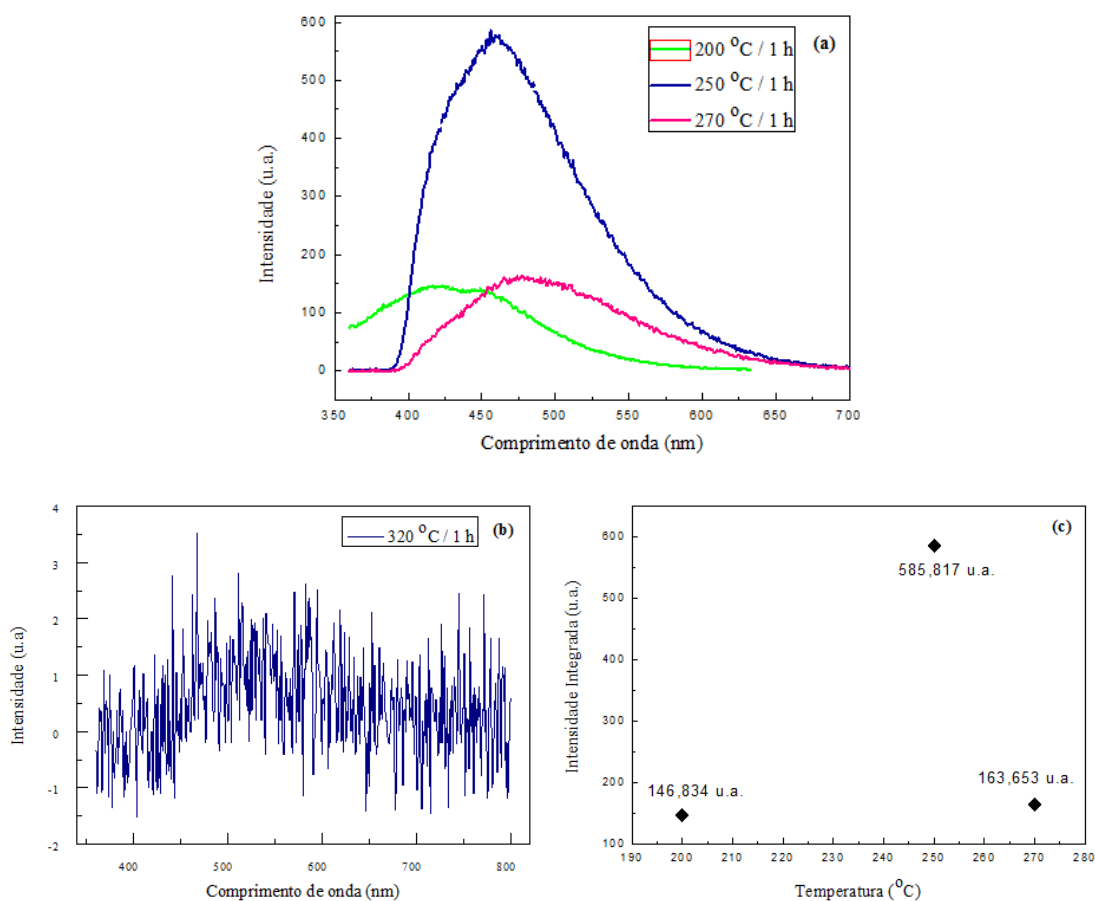


Figura 9 – (a) Espectro de emissão de fluorescência da amostra de P123 preparada à temperatura de 200 °C, 250 °C, 270 °C, durante 1 h, comprimento de onda de excitação de 350 nm. (b) Emissão de fluorescência da amostra de P123 preparada à temperatura de 320 °C durante 1 h, comprimento de onda de excitação de 350 nm. (c) Intensidade integrada da luminescência em relação à temperatura de síntese.

Como pode ser observado a partir de comparação dos espectros da Figura 9, a intensidade da luminescência aumenta em função da temperatura até 250 °C, seguida de diminuição com o aumento da temperatura de síntese até apresentar baixa emissão (na faixa

de ruído do equipamento) para amostra preparada a 320 °C. Tem sido relatado na literatura que a origem dessa emissão larga centrada no azul 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)³⁸. Assim, em princípio, a síntese em temperatura até 250 °C estaria promovendo liberação de grupos funcionais permitindo maior número de clusters sp^2 e sp^3 , ao passo que o aumento de temperatura estaria promovendo maior grau de carbonização das amostras, reduzindo a intensidade de emissão. É possível observar também que à medida que a temperatura de síntese aumenta, o centro do largo pico de emissão desloca-se para maiores comprimentos de onda.

Na Figura 10 são apresentados os espectros de emissão obtidos para amostras sintetizadas a 250 °C por 1,0 h e 1,5 h, utilizando um comprimento de onda de excitação fixo de 350 nm e uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 mm e fenda de 5 nm de resolução. É possível observar a partir de comparação desses espectros que o valor de intensidade apresenta pequeno decréscimo, indicando que mais tempo de queima pode estar relacionado à maior grau de carbonização.

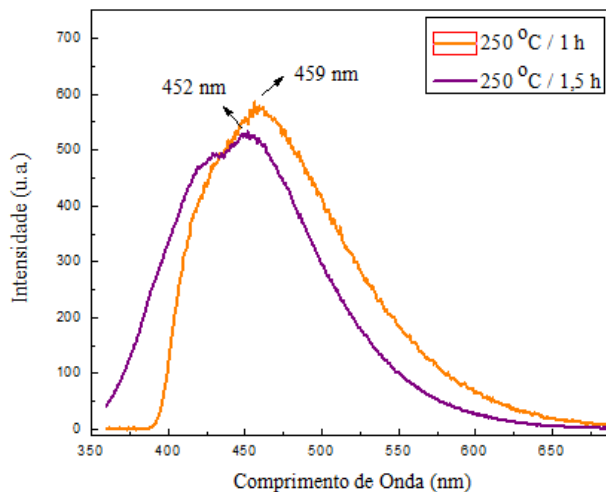


Figura 10 - Espectro de emissão de fluorescência da amostra de P123 preparada na temperatura de 250 °C durante 1,0 h (577,6 u.a.) e 1,5 h (523,4 u.a.).

Na Figura 11 são apresentados os espectros de emissão e excitação da amostra sintetizada a 213 °C por 1h medidos com de comprimento de onda de excitação de 350 nm e comprimento de onda de emissão de 431 nm. Em relação ao espectro de excitação, verifica-se pelo menos dois processos centrados em torno de 340 e 270 nm. Esse resultado pode estar associado a presença de diferentes agregados após a queima.

Espectros de excitação para as amostras P123 sintetizadas a 200 °C por 1,5 h, 250 °C e 270 °C por 1h são mostrados nas Figuras 12 e 13, respectivamente. Os valores de comprimento de onda de emissão nesses espectros foram 353, 456, 478 nm, respectivamente. É possível observar comparando os espectros de emissão que devido ao aumento de temperatura a intensidade relativa à excitação em torno de 270 nm diminui consideravelmente. Além disso, é possível verificar que a excitação com maior intensidade (em torno 340 nm para amostra sintetizada a 200 °C) na Figura 12 varia para maiores comprimentos de onda. A relaxação conformacional da cadeia gera um pequeno deslocamento da emissão conhecido como deslocamento Stokes³³, devido as propriedades físicas que estão relacionadas à resistência dos segmentos da cadeia polimérica e à resistência das forças intermoleculares entre as moléculas da polímero²⁶. Estes resultados indicam que o aumento de temperatura afeta os grupos funcionais responsáveis pela emissão fotoluminescente, possivelmente alterando a relação desses grupos funcionais e clusters de carbono sp^2 .

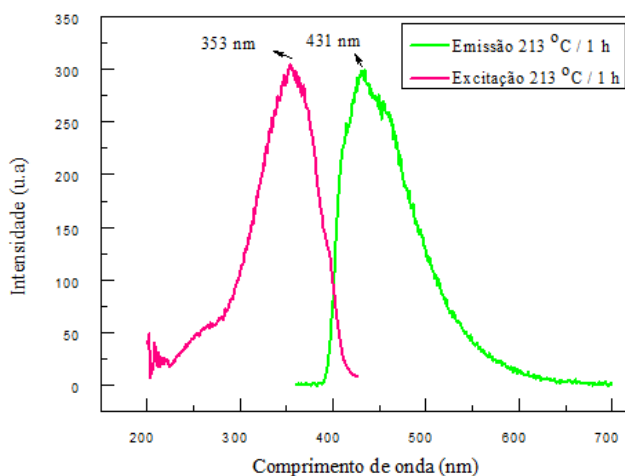


Figura 11 - Espectros de emissão e excitação da amostra P123 sintetizada a uma temperatura de 213 °C por 1 h.

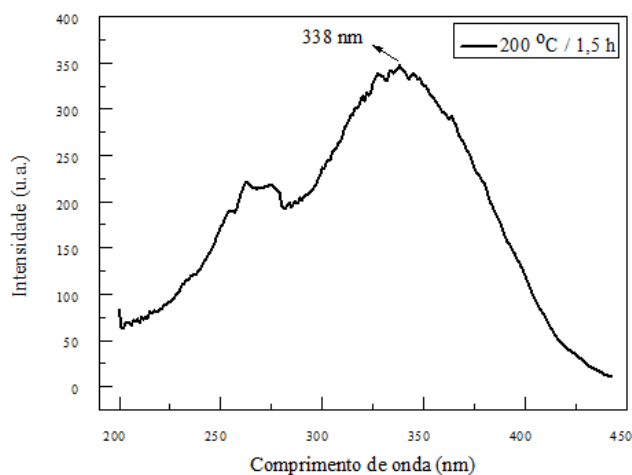


Figura 12 - Espectro de excitação da amostra P123 sintetizada a uma temperatura de 200 °C durante 1,5 h com comprimento de onda de emissão 423 nm.

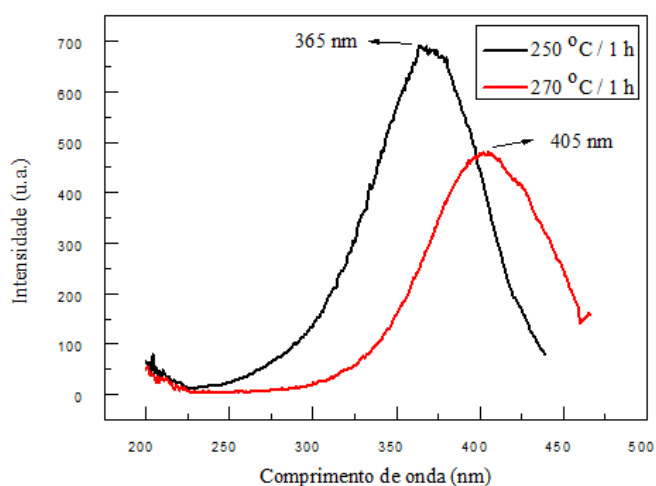


Figura 13 - Espectro de excitação a uma temperatura de 250 °C e 270 °C, durante 1 h da molécula de P123 com comprimentos de onda de emissão de 456 e 478 nm, respectivamente.

Na Figura 14 são mostrados os espectros de emissão da amostra sintetizada a 213 °C por 1h medidos com vários valores de comprimento de onda de excitação. Esses valores variaram de 350 nm a 690 nm com incremento de 10 nm. É possível observar que ocorre um deslocamento dos picos de emissão para maiores comprimentos de onda a medida que se aumenta o comprimento de onda de excitação atribuído a perturbações produzidas entre as interações entre cadeias³³, que ocorrem devido ligações hidrogênicas e interações dipolo-dipolo, ao lado de forças de Van der Waals²⁶. Esse comportamento também é observado na maioria dos materiais nanoestruturados à base de carbono que apresentam propriedades fotoluminescentes^{39,40}. Tem sido reportado que emissão independente do comprimento de

onda de excitação é decorrente de que tamanho e estados de superfície de clusters sp^2 são uniformes^{39,40}.

Do contrário, clusters sp^2 de diferentes tamanhos e diferentes tipos de emissão de cada cluster resultam em dependência do comprimento de onda de excitação na emissão. Este resultado é interessante do ponto de vista da possibilidade de obtenção de material com diferentes picos de emissão, embora passe ser difícil a separação desses diferentes tamanhos. Ademais, é na literatura que essa dependência é relatada para o óxido de grafeno (GO)^{39,40}.

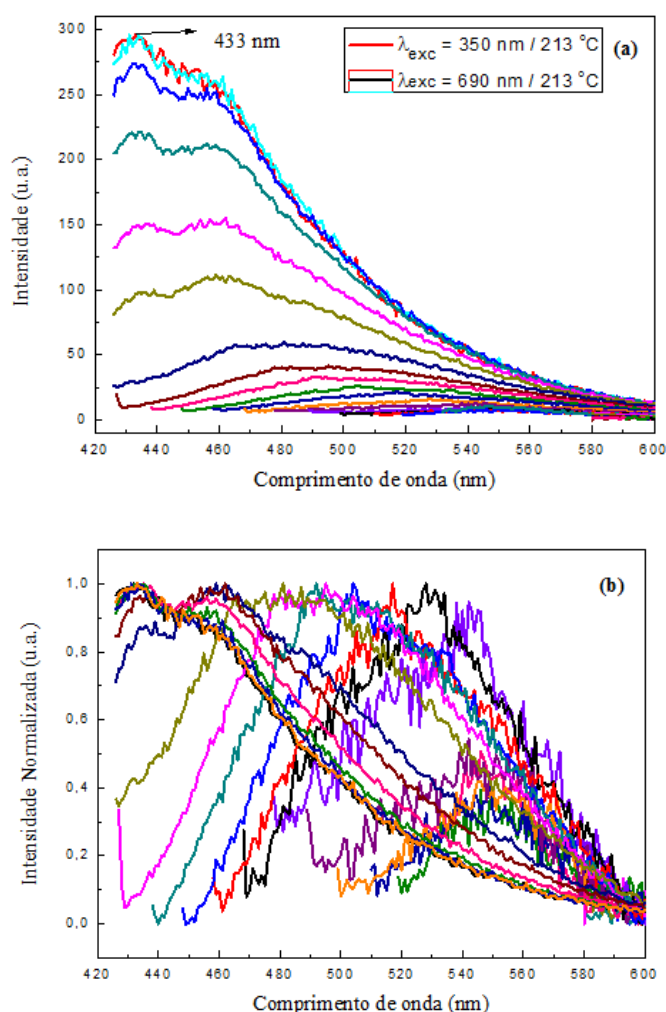


Figura 14 – Espectro de emissão de amostra P123 sintetizada a 213 °C, durante 1 h: (a) com vários comprimentos de onda de excitação, entre 350 nm e 690 nm com incremento de 10 nm e (b) seu correspondente normalizado.

4.2 Espectros Raman

A espectroscopia vibracional pode fornecer não apenas informações macroscópicas mas também informações microscópicas sobre a estrutura e dinâmica de moléculas inteiras, bem como seus vários grupos funcionais. A espectroscopia vibracional é uma técnica

relativamente sensível, que exige amostras pequenas para obter espectros com uma relação sinal-ruído favoráveis e um alto conteúdo de informação. Muitas características espectrais vibracionais dos surfactantes de baixo peso molecular são sensíveis à conformação de vários grupos funcionais, ao empacotamento entre cadeias, às interações entre e intra-cadeias e à mobilidade da cadeia⁴¹.

O homopolímero PEO e PPO possuem apenas unidades de óxido de etileno e unidades de óxido de propileno, respectivamente. Na Figura 16 (a) é mostrado espectro Raman para a amostra P123 não tratada termicamente. É possível observar a presença de vários modos de vibração sobrepostos principalmente entre frequências de 750 a 3500 cm^{-1} , fato este observado na Figura 15, de acordo com a literatura. Os espectros Raman dos copolímeros triblocos são muito sensíveis às mudanças estruturais e conformacionais. Esses modos, portanto, podem ser atribuídos a propriedade hidrofílica-lipofílica desses copolímeros⁴¹.

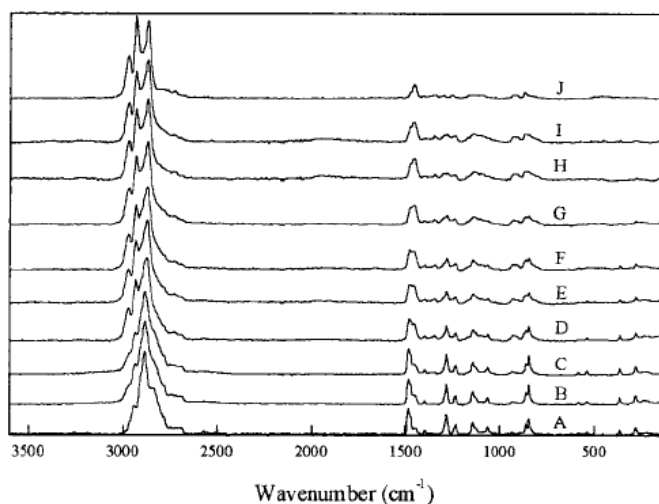
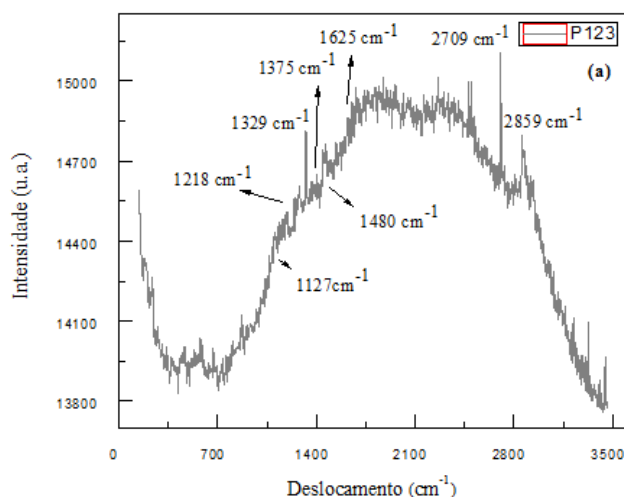


Figura 15 – Espectro Raman de copolímero em bloco PEO – PPO – PEO (H) P123⁴¹.



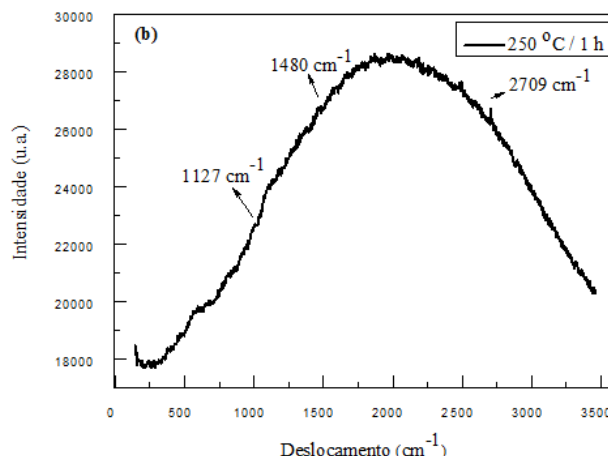


Figura 16 – (a) Espectro Raman de amostra P123 não tratada termicamente. (b) Espectro Raman de amostra P123 sintetizada à temperatura de 250 °C.

Na Figura 16 (b) é mostrado o espectro Raman para amostra P123 preparada a 250 °C por 1,0 h. Verifica-se que a intensidade de vários modos observados é diminuída, tornando-se uma larga banda. Assim, é possível inferir que o tratamento térmico esteja promovendo a eliminação de vários grupos funcionais que tenham modos vibracionais de interações do tipo C-O e CH₂. Na região de alongamento C-C e C-O, a intensidade da banda de 1141 cm⁻¹ é mais forte que a da banda de 1127 cm⁻¹ para PEO⁴¹.

Os estados conformacionais da unidade de óxido de etileno em poli (óxido de etileno) (PEO), PEO fundido e PEO em solução aquosa foram examinados anteriormente por Koenig e Angood. O PEO cristalino possui uma conformação helicoidal com sete unidades químicas (CH₂ – CH₂ – O) e duas voltas a uma distância de repetição de 19,3 Å⁴¹. Estes autores observaram que a intensidade da banda próxima a 844 cm⁻¹ é mais fraca que a da banda próxima a 860 cm⁻¹, a intensidade da banda próxima a 1141 cm⁻¹ é quase a mesma que a da banda próxima a 1127 cm⁻¹, a banda em 1235 cm⁻¹ muda para frequências mais altas perto de 1250 cm⁻¹, com diminuição significativa da intensidade. A intensidade da banda de 1280 cm⁻¹ diminui e existem duas bandas de igual intensidade em 1280 e 1296 cm⁻¹. As bandas de deslocamento 846 cm⁻¹ e 862 cm⁻¹ nas regiões de metileno e metil são observadas em todos os espectros de copolímeros de bloco. Também para o copolímero P123, a intensidade da banda 1.454 cm⁻¹ é relativamente a mesma comparada as intensidades 1.468 cm⁻¹ e 1480 cm⁻¹⁴¹.

Os copolímeros têm estrutura mais desordenada e interação intermolecular mais fraca em soluções aquosas em comparação com os copolímeros como sólidos ou líquidos puros. A vantagem evidente do uso de espectroscopia Raman para investigar o copolímero tribloco PEO-PPO-PEO, que se apresenta na forma de pasta é que as várias bandas nos espectros são sensíveis à estrutura e à alteração conformacional⁴¹.

5 CONCLUSÕES

Na espectrofotometria de fluorescência os processos de emissão demonstram que ocorre luminescência na região azul entre 425 – 470 nm, origem de emissão larga, conformação quântica e recombinação de pares elétron-buraco. Através da síntese e preparo do material é possível concluir que possa haver pontos quânticos de carbono a partir do material P123.

Até a temperatura de 250 °C observou-se um aumento na intensidade de luminescência no composto e formação de grupos funcionais sp^2 e sp^3 . No entanto, observou-se que a temperatura de 320 °C não há emissão devido a carbonização da amostra, conforme verificado na técnica de fluorescência.

Também foi verificado a relação do comprimento de onda de excitação em relação ao de emissão, ou seja, quando a emissão independe do comprimento de onda de excitação os clusters sp^2 são uniformes, porém para os diferentes tamanhos e diferentes tipos de emissão, a migração do éxciton é um processo intermolecular que resulta da transferência de energia entre os segmentos conjugados⁴⁰, a obtenção do material pode ser descrita para o óxido de grafeno.

Os modos vibracionais da espectroscopia Raman são sensíveis à conformação dos grupos funcionais da molécula, devido à polaridade do P123. Com o aumento da temperatura, alguns grupos funcionais como C-O e CH₂ são eliminados evidenciando uma banda larga com interação intermolecular mais fraca do que quando puros e estrutura mais desordenada.

É possível, portanto, abranger o estudo dos PQC's e sua aplicabilidade no desenvolvimento de novos dispositivos envolvendo o uso de emissão na faixa do azul.

6 REFERÊNCIAS

1. Rao, C.N.R., Cheetham, A.K. *Science and technology of nanomaterials: Current status and future prospects*. J Mater Chem. 2001;11(12):2887–94.
2. Colucci, R. Desenvolvimento de um compósito contendo polímero condutor (PEDOT : PSS) e material ORMOSIL (GPTMS) com aplicação na fabricação de dispositivos eletroluminescentes . Dissertação (mestrado) - *Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas*. 2016;116.
3. Pyrrho, M., Schramm, F.R. *A moralidade da nanotecnologia*. Cad. Saude Publica.

2012;28(11):2023–33.

4. Neto, P., Pardini L.C. Compósitos Estruturais. *Ciência e Tecnol. Blucher*; 2^a edição. 2016;416.
5. Machado, C.E., Vieira, K.O., Ferrari, J.L., Schiavon, M.A. *Carbon quantum dots: Chemical synthesis, properties and applications*. Rev. Virtual Quim. 2015;7(4):1306–46.
6. Sun Y.P., Zhou B., Lin Y., Wang W., Fernando K.A.S., Pathak P., et al. *Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence*. J. Am. Chem. Soc. 2006;128(24):7756–7.
7. Chaves, C.R. Síntese , Silanização e Caracterização de Pontos Quânticos de CdTe / CdS e CdS / Cd (OH)₂ para Aplicações em Sistemas Biológicos. Tese (doutorado) - *Universidade Federal de Pernambuco*. 2011;153.
8. Brinker, C. J. & Ginger D.N. *Anotechnology for S Ustainability : Energy Conversion , Storage , and Conservation*. *Nanotechnology*. 2012;5, 361–367.
9. de Oliveira Leite D., Prado R.J. *Espectroscopia no infravermelho: Uma apresentação para o Ensino Médio*. Rev. Bras. Ensino Fis. 2012;34(2).
10. Liu H., Ye T., Mao C. *Fluorescent Carbon Nanoparticles Derived from Candle Soot*. *Angew Chem Int Ed Engl*. 27 de agosto de 2007;46:6473–5.
11. Cauduro, A.L.F. Síntese , Fotoluminescência e Caracterização Elétrica de Nanoestruturas de ZnO. Dissertação (mestrado) - Microeletrônica, *Universidade Federal do Rio Grande do Sul*. 2012;138.
12. Baker, S.N.; Baker G.A. *Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights*. *Angew Chemie Int.* :49,6726.
13. Borschiver, S., Guimarães, M.J.O.C., Santos, T.N. dos, Silva, F.C. da, Brum, P.R.C. *Patenteamento em nanotecnologia: estudo do setor de materiais poliméricos nanoestruturados*. *Polímeros*. 2005;15(4):245–8.
14. Bernard, V. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Second Edition, *Journal of Biomedical Optics*. 2001;2.
15. Wang X., Qu K., Bailu X., Ren J., Qu X. *Microwave assisted one-step green synthesis*

- of cell-permeable multicolor photoluminescent carbon dots without surface passivation reagents.* J Mater Chem. 28 de fevereiro de 2011;21:2445–50.
16. Marion, J.B., Thornton, S. *Classical Dynamics of Particles & Systems*. Saunders College Publishing, third ed., 1988.
 17. Blasse, G., Grabmaier, B.C., New, B.H., London, Y., Tokyo, P., Kong, H., et al. *A General Introduction to Luminescent Materials*. Springer Verlag. 1994;232.
 18. Mano, D.S. Materiais Híbridos de Sílica / orgânico dopados com Rodamina-B : Propriedades Luminescentes e Emissão Laser Randômico. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus Rio Claro. 2017;93.
 19. Sotomayor, M.D.P.T., Dias, I.L., Lanza, M.R.V., Moreira, A.B., Kubota, L. *Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas*. Quim. Nova. 2008;31(7):1755–74.
 20. Martins, G.B.C., Sucupira, R.R., Suarez, P.A.Z. *Chemistry and colors*. Revista Virtual de Quimica. 2015;7(4):1508–34.
 21. Chiquito, A.J. *Pontos quânticos: átomos artificiais e transistores atômicos*. Rev. Bras. Ensino Física. 2001;23(2):159–67.
 22. Machado, R.T. Síntese e caracterização de pontos quânticos de carbono e produção de nanocompósitos poliméricos fotoluminescentes. *Universidade Federal de Santa Catarina*, 2019;65.
 23. Morawetz, H. *Aspectos históricos sobre desenvolvimento da ciência e tecnologia dos polímeros*. Polymers : The Origins and Growth of a Science. Editora John Wiley & Sons, 1985; 6-9.
 24. Para, M. *Polímeros e Materiais Poliméricos*. Manual para o Professor. 2014;1–34.
 25. Faleiros, M.M. Fotoluminescência excitada no ultravioleta em polímeros conjugados. Dissertação (mestrado) - Instituto de Física de São Carlos. 2007;75.
 26. Mano, E.B., Mendes, L.C. *Introdução a polímeros*. São Paulo, Blucher. 1999;191.
 27. Rodrigues, M.R., Neumann, M.G. *Fotopolimerização : Princípios e Métodos*. Polímeros, Ciência e Tecnologia. 2003;13:276–86.

28. Agudelo, A.J.P. Efeito de líquidos iônicos sobre a micelização de copolímeros tribloco. Dissertação (mestrado) - *Universidade Federal de Viçosa*. 2015;1–103.
29. Silva, D.S., Ribeiro. M.E.N.P., Nogueira, R.B.M., Oliveira, S.A., M., Trevisan, M.T.S.. Copolímeros Triblocos do tipo P123 e F127 e suas misturas: Solubilização Da Griseofulvina e mangiferina. Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros. *Universidade Federal do Ceará*. 2007 :1–7.
30. Soni, S.S, Brotons, G., Bellour, M., Narayanan, T., Gibaud, A. *Quantitative SAXS analysis of the P123/water/ethanol ternary phase diagram*. J Phys Chem B. 2006;110(31):15157–65.
31. Rodrigues, L. *Estudo da luminescência e eficiência quântica de materiais híbridos de sílica/orgânico dopados com Rodamina 6G*. Aleph. 2017;39 f.
32. Gonçalves, E. *Estudo do desenovelamento da papaína via espectroscopias de fluorescência e correlação bidimensional no infravermelho*. Aleph. 2009;1–74.
33. Valente, G.T. Fotogeração , migração e dissociação do éxciton em filmes de Polifluorenos (amorfos e ordenados) próximos de interface orgânica / inorgânica. Dissertação (mestrado) - *Instituto de Física de São Carlos*. 2012;115.
34. Sala, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. Ed. Unesp. 2019; 1ª edição:280.
35. Bassetto, J. Estudo das propriedades ópticas de poços quânticos de InGaAsN/GaAs para aplicação em dispositivos optoeletrônicos. *Universidade Estadual Paulista*. 2012;95.
36. Laranja, M.L. Síntese e caracterização de híbridos orgânico-inorgânicos luminescentes para aplicação em ensaios biológicos. Dissertação (mestrado) - *Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista*. São José do Rio Preto. 2013;121.
37. Takara, M. Propriedades Ópticas de Absorção e Emissão Fluorescente do Ácido orto-Aminobenzóico e seus Derivados em meio solvente. Tese (doutorado) - *Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão-Preto*. 2006;132.
38. Bhunia, S.K., Saha, A., Maity, A.R., Ray, S.C., Jana, N.R. *Carbon nanoparticle-based fluorescent bioimaging probes*. Sci Rep. 2013;3.

39. Dong Y., Shao J., Chen C., Li H., Wang R., Chi Y., et al. *Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid*. Carbon N Y. 2012;50(12):4738–43.
40. Cushing, S.K., Li, M., Huang, F., Wu, N. *Origin of Strong Excitation Wavelength Dependent Fluorescence of Graphene*. AC Nano. 2014;8(1):1002–13.
41. Guo C, Liu H, Wang J, Chen J. *Conformational structure of triblock copolymers by FT-Raman and FTIR spectroscopy*. J Colloid Interface Sci. 1999;209(2):368–73.