

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CAMPUS A.C SIMÕES

ITIARA MAYRA B. DE ALBUQUERQUE

ESTUDO DA FOTOLUMINESCÊNCIA DE PONTOS
QUÂNTICOS DE CARBONO AMINO-FUNCIONALIZADOS
SUBMETIDOS À TRATAMENTO TÉRMICO EM ESTADO
SÓLIDO

Maceió
2020

ITIARA MAYRA B. DE ALBUQUERQUE

ESTUDO DA FOTOLUMINESCÊNCIA DE PONTOS
QUÂNTICOS DE CARBONO AMINO-FUNCIONALIZADOS
SUBMETIDOS À TRATAMENTO TÉRMICO EM ESTADO
SÓLIDO

Trabalho de Conclusão de Curso submetido à Universidade Federal de Alagoas, como requisito necessário para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Maceió, 07 de setembro de 2020

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

A345e Albuquerque, Itiara Mayra B. de.
Estudo da fotoluminescência de pontos quânticos de carbono amino-
funcionalizados submetidos à tratamento térmico em estado sólido / Itiara
Mayra B. de Albuquerque . – 2020.
55 f. il. : figs. color.

Orientador: Eduardo Jorge da Silva Fonseca.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Física: Bacharelado) –
Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 49-52.
Apêndice: f. 54-55.

1. Pontos quânticos de carbono. 2. Fotoluminescência. 3. Tratamento
térmico. I. Título.

CDU: 535.37



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA

Ata da Defesa do Trabalho de Conclusão de Curso da aluna **Itiara Mayra Barbosa de Albuquerque**, matrícula **15113436**, intitulado **ESTUDO DA FOTOLUMINSCÊNCIA DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO AMINO-FUNCIONALIZADOS SUBMETIDOS A TRATAMENTO TÉRMICO EM ESTADO SÓLIDOS**.

Às **10:00** horas do dia **dezoito de setembro de dois mil e vinte**, foi instalada pela plataforma de Sistema de Webconferência RNP, a sessão pública de defesa do Trabalho de Conclusão de Curso a qual se submeteu a aluna **Itiara Mayra Barbosa de Albuquerque** do Curso de Física Bacharelado. A banca foi composta pelos professores **Prof. Dr. Eduardo Jorge da Silva Fonseca (Orientador do trabalho, IF-UFAL)**, **Profa. Dra. Elaine Cristina Oliveira da Silva** e **Profa. Dra. Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa**. Os membros desta banca avaliaram o referido trabalho e conferiram-lhe a seguinte menção **APROVADA**, atribuindo ao mesmo, respectivamente, as notas **(10); (10); (10)**, computando assim média **(10)** e autorizando os trâmites legais. Por oportuno, tendo em vista a melhoria da qualidade do trabalho, a banca sugere a tomada das seguintes providências:

Seguir as sugestões e correções feitas pela banca do texto apresentado.

Estando todos de acordo, lavrou-se a presente Ata.

Maceió, 18 de setembro de 2020.

1º Examinador: *Eduardo Jorge da Silva Fonseca*

2º Examinador: *Elaine Cristina Oliveira da Silva*

3º Examinador: *Elaine Cristina O. da Silva*

Visto da Coordenação:

Vinicius Manzonni Vieira

Prof. Vinicius Manzonni Vieira
Coordenador do Curso de Física Bacharelado
Portaria nº 65/2020 | DOU 07/04/2020
SIAPE: 2580000 | IF - UFAL

Agradecimentos

Agradeço a Deus pelos anos de graduação vividos na UFAL, oportunidades e pessoas que colocou no meu caminho.

A todos os professores e todas as professoras que me ensinaram além das disciplinas, como ser melhor (e como não ser) para aqueles que estão a minha volta.

De maneira especial quero agradecer ao professor Eduardo Jorge da Silva Fonseca que foi meu orientador de iniciação científica e quem deu a minha primeira oportunidade para adentrar no mundo da ciência e a quem espero ter correspondido a altura durante estes três anos.

Também quero agradecer a todas as professoras do IF-UFAL, especialmente àquelas que marcaram a minha vida com suas aulas, conselhos e força. Maria Tereza de Araujo, Maria Socorro Seixas Pereira e Fernanda Selingardi Matias, obrigada por ocuparem este lugar, que para muitas mulheres é tão difícil de ser alcançado, e ainda serem pessoas atentas aos demais.

Agradeço ao GON, primeiro grupo de pesquisa de que fiz parte, que sempre me acolheu tão bem e onde tanto aprendi graças a tantas pessoas competentes e laboratórios equipados em pleno funcionamento também graças as agências de fomento e portanto, agradeço a CAPES, CNPq e FAPEAL pela contribuição.

Agradeço a todas as amigas e amigos que fiz nesses anos entre CTEC, IM e IF. Com vocês as dores eram mais suportáveis e as alegrias sem fim.

Agradeço a minha família pelo suporte para que eu pudesse estudar com tranquilidade, principalmente ao meu pai.

Ao meu namorado Vinicius, com quem vivi as maiores aventuras das minha vida até hoje, compartilhei meus sonhos e realizei alguns. Muito obrigada, mesmo que o caminho seja longo, chegamos mais longe do que imaginávamos.

*"A ciência um dia acabará,
mas o amor nunca passará."
(A caridade - Gen verde)*

Resumo

Pontos quânticos de carbono (PQCs) são nanopartículas luminescentes de carbono, de dimensão zero, possuem um núcleo grafítico de carbono sp^2 e uma superfície composta por grupos funcionais e heteroátomos, conhecidos como defeitos. A fotoluminescência dos PQCs é uma das propriedades mais exploradas pelos pesquisadores, pois é afetada por vários parâmetros, inclusive a temperatura. Neste trabalho, pontos quânticos de carbono nitrogenados (PQCs-N) foram sintetizados via hidrotérmal a partir da quitosana e suas propriedades estruturais e fotoluminescentes foram estudadas em detalhes frente ao tratamento térmico pós síntese (TTS) no estado sólido. Além disso, buscou-se um melhor entendimento da física básica por trás dos mecanismos de fluorescência dessas nanopartículas antes e após o TTS no estado sólido, cujo estudo ainda encontra-se como um campo da ciência aberto a discussões. Os PQCs-N sintetizados apresentaram rendimento quântico de 4,36% e foram submetidos a ciclos de aquecimentos numa faixa de 30°C a 180°C enquanto sua fluorescência era analisada. Estudou-se ainda as propriedades físico-químicas e morfológicas das nanopartículas utilizando as técnicas de absorção UV-Vis, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia de força atômica (AFM). A partir dos resultados obtidos foi visto que o aquecimento causou mudanças irreversíveis na fluorescência dos PQCs-N. Ao realizar o primeiro ciclo do TTS nos PQCs-N no estado sólido foi observado um desvio para o vermelho, de aproximadamente 20 nm, na fluorescência de emissão (de 633 para 655 nm) com uma excitação de 532 nm. Por outro lado, para o segundo ciclo de aquecimento nenhum deslocamento foi observado e a emissão máxima permaneceu em 655 nm. Essas alterações refletiram no espectro de absorção dos PQCs-N após o TTS que passou a apresentar uma nova componente de absorção em 350 nm, sugerindo a presença de novos estados de superfície relativos a grupos nitrogenados. Esse comportamento de desvio da emissão devido ao tratamento térmico também foi observado nos PQCs-N em suspensão após TTS em mufla. Antes do TTS eles exibiam uma emissão dependente do comprimento de onda de excitação com fluorescência de emissão máxima em 436 nm quando excitados a 340 nm e passaram a ter ainda uma emissão dependente com máximo em 456 nm quando excitados a 380 nm. Além disso, as imagens de AFM indicaram que o tamanho dos PQCs-N não foi alterado com o TTS, apontando que o mecanismo de emissão não está relacionado ao efeito de confinamento quântico. Assim, o mecanismo de fluorescência dos PQCs-N estudados ocorre, principalmente, devido os grupos de superfície. O tratamento térmico nessas nanopartículas se mostrou uma via capaz de modificar a sua superfície acarretando mudanças na fluorescência.

Palavras-chave: PQC-N, fotoluminescência, tratamento térmico, superfície.

Abstract

Carbon quantum dots (CQDs) are zero-dimensional luminescent carbon based nanoparticles, with a sp^2 carbon core and a surface composed by functional groups and heteroatoms, known as defects. The luminescence of CQDs are the most explored photoluminescent properties by the researchers, because it is affected by many parameters, also the temperature. In this work, nitrogen carbon quantum dots (N-CDs), synthesized via hydrothermal from chitosan, and their structural and photoluminescent properties were studied in detail with the post-synthesis heat treatment (TTS) in the solid state. Moreover, a better understanding of basic physics was sought behind the fluorescence mechanisms of these nanoparticles before and after TTS in the solid state, that is still considered a field open to discussions. The synthesized PQC-N showed a quantum yield of 4.36 % and were subjected to heating cycles ranging from 30 ^{circ} C to 180 ^{circ} C while their fluorescence was analyzed. The physicochemical and morphological properties of nanoparticles were also studied using the techniques of UV-Vis absorption, infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR) and atomic force microscopy (AFM). From the obtained results, it was seen that the heating caused irreversible changes in the fluorescence of the N-CDs. When performing the first TTS cycle on solid PQC-N, a redshift of approximately 20 nm was observed in the emission fluorescence (from 633 to 655 nm) with an excitation of 532 nm. On the other hand, for the second heating cycle, no shift was observed and the maximum emission remained at 655 nm. These changes reflected in the absorption spectrum of the N-CDs after the TTS that started to present a new absorption component at 350 nm, suggesting the presence of new surface states related to nitrogen groups. This behavior of deviation of emission due to heat treatment was also observed in N-CDs in suspension after TTS in muffle. Before the TTS they exhibited an emission dependent on the excitation wavelength with maximum emission fluorescence at 436 nm when excited at 340 nm and started to have a dependent emission with a maximum at 456 nm when excited at 380 nm. In addition, AFM images indicated that the size of the PQC-N did not change with the TTS, pointing out that the emission mechanism is not related to the quantum confinement effect. Thus, the fluorescence mechanism of PQC-Nestudates occurs mainly due to surface groups. Thermal treatment in these nanoparticles proved to be a pathway capable of modifying their surface and causing changes in CDs-N fluorescence.

Keywords: N-CDs, photoluminescence, thermal treatment, surface.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Primeiro registro dos pontos quânticos de carbono. As partes coloridas da imagem foram reportadas por [Xu et al. 2004] como carbono fluorescente.	17
Figura 2 – Representação esquemática da estrutura do PQC dividido em um núcleo de carbono e superfície passivada pela presença de moléculas ou grupos funcionais.	18
Figura 3 – Representação dos processos típicos utilizados na síntese de PQCs e seus materiais precursores.	19
Figura 4 – Estrutura Química da Quitosana	20
Figura 5 – Transições eletrônicas entre níveis de energia moleculares.	21
Figura 6 – Diagrama de níveis energéticos que esquematiza o processo de fluorescência.	22
Figura 7 – Autora, 2020.	22
Figura 8 – Esquema de formação do exciton.	23
Figura 9 – Mecanismo de fluorescência dos PQCs associado ao grau de oxidação da superfície.	24
Figura 10 – PQCs produzidos a partir de três isômeros de fenilenodiamina, em ordem crescente de quantidade de nitrogênio.	25
Figura 11 – Comparação entre o tamanho do ponto quântico e o raio de Bohr do exciton.	26
Figura 12 – PQCs sintetizados a partir da fusão e carbonização de ácido cítrico e diaminonaftaleno. Os picos de emissão vão do azul até o vermelho e apresentam tamanho médio de 1.95, 2.41, 3.78, 4.90 e 6.68 nm.	27
Figura 13 – Representação de um PQC com fluoróforos na sua superfície e núcleo.	27
Figura 14 – Esquema que demonstra como os fluoróforos podem servir como sementes em reações com maior tempo de duração.	28
Figura 15 – Esquema de funcionamento de um espectrofluorímetro.	30
Figura 16 – Esquema de funcionamento de um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de fourier.	31
Figura 17 – Esquema de funcionamento de um espectrofotômetro UV/Vis.	32
Figura 18 – Comportamento da força entre ponta e amostra como função da distância entre a ponta e amostra.	33
Figura 19 – Sistemas de detecção.	34
Figura 20 – Esquema ilustrativo do processo de formação da imagem via AFM.	34
Figura 21 – Espectro de absorção UV-visível (linha verde) e espectro de emissão (linha azul) dos PQCs para caracterização dos PQCs-N à 30°C.	39

Figura 22 – Gráfico do comprimento de onda de emissão como função do comprimento de onda de excitação.	39
Figura 23 – Espectro FTIR para caracterizar os PQC _s -N à 30°C.	40
Figura 24 – Espectros de fluorescência dos PQC _s -N excitados à 532 nm, no primeiro ciclo de aquecimento. (a) Espectros de fluorescência variando a temperatura dos PQC _s -N e (b) Espectros de fluorescência dos PQC _s -N no início do primeiro ciclo de aquecimento (linha preta) e no final do primeiro ciclo de aquecimento (linha vermelha).	41
Figura 25 – Espectros de fluorescência dos PQC _s -N, excitados à 532 nm, no segundo ciclo de aquecimento. (a) Espectros de fluorescência variando a temperatura dos PQC _s -N. (b) Espectros de fluorescência dos PQC _s -N no início do segundo ciclo de aquecimento (linha preta) e no final do segundo ciclo de aquecimento (linha vermelha).	42
Figura 26 – Comprimento de onda de emissão do pico de maior intensidade em função da temperatura.	42
Figura 27 – Espectros de fluorescência dos PQC _s -N dependentes da excitação. (a) Espectro de fluorescência a 30°C. (b) Espectro de fluorescência a 180°C.	43
Figura 28 – Comprimento de onda do pico de maior intensidade da fluorescência dependente da excitação dos PQC _s -N a 30°C (pontos verdes) e 180°C (pontos vermelhos).	44
Figura 29 – Gráfico do comprimento de onda de emissão como função do comprimento de onda de excitação de PQC _s -N a 30°C (pontos vermelhos) e 180°C (quadrados pretos).	44
Figura 30 – Imagem de AFM dos PQC _s -N. (a) Imagem de AFM dos PQC _s -N à 30°C. (b) Imagem de AFM dos PQC _s -N à 180°C.	45
Figura 31 – Espectro FTIR dos PQC _s -N a 30°C e 180°C, no primeiro e segundo ciclo de aquecimento	46
Figura 32 – Espectro de absorção dos PQC _s -N à 30°C (linha verde), após o primeiro ciclo de aquecimento (linha vermelha) e após o segundo ciclo de aquecimento (linha azul).	47
Figura 33 – Gráfico das intensidades de fluorescência como função da absorbância para PQC _s -N (pontos azuis) e para sulfato de quinina (pontos verdes).	55

Lista de abreviaturas e siglas

PQC	Ponto Quânticos de Carbono
PQCs	Pontos Quânticos de Carbono
PQC-N	Ponto Quânticos de Carbono Nitrogenado
PQCs-N	Pontos Quânticos de Carbono Nitrogenados
FPCs-N	Filme de Pontos Quânticos de Carbono Nitrogenados
SPCs-N	Suspensão de Pontos Quânticos de Carbono Nitrogenados
TTS	Tratamento Térmico pós Síntese
PQ	Ponto Quântico
PQs	Pontos Quânticos
PQG	Ponto Quântico de Grafeno
PQGs	Pontos Quânticos de Grafeno
EQC	Efeito de Confinamento Quântico
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
AFM	Microscopia de Força Atômica
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X
IV	Infravermelho
PSD	Diodo Fotosensível de Quadrante

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Organização	16
2	PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO	17
2.1	Definição	17
2.2	Propriedades Óticas	20
2.2.1	PQC e a absorção	20
2.2.2	PQC e a fluorescência	21
2.2.2.1	Estados de Superfície	24
2.2.2.2	Confinamento Quântico	26
2.2.2.3	Fluorescência Molecular	27
2.3	PQC e a temperatura	28
2.4	Técnicas de Caracterização	29
2.4.1	Fluorescência	29
2.4.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	30
2.4.3	Espectroscopia Ultravioleta/Visível (UV/Vis)	31
2.4.4	Microscopia de Força Atômica (AFM)	33
3	METODOLOGIA	35
3.1	Síntese	35
3.1.1	Pontos Quânticos de Carbono Nitrogenados (PQCs-N)	35
3.2	Preparação da amostra para o tratamento térmico	35
3.2.1	Suspensão de Pontos Quânticos Nitrogenados (SPQCs-N)	35
3.2.2	Filme de Pontos Quânticos Nitrogenados (FPQCs-N)	35
3.3	Caracterização dos PQCs-N	36
3.3.1	Fluorescência de FPQCs-N	36
3.3.2	Fluorescência da SPQCs-N	36
3.3.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	36
3.3.4	Espectroscopia UV/Visível (UV/Vis)	36
3.3.5	Microscopia de Força Atômica (AFM)	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1	Caracterização antes do Aquecimento	38
4.2	Caracterização com Aquecimento	40
4.2.1	Fluorescência de FPQCs-N	40
4.2.2	Fluorescência das SPQCs-N	43

4.2.3	Microscopia de Força Atômica	44
4.2.4	FTIR	46
4.2.5	Absorção	47
5	CONCLUSÃO	48
6	PERSPECTIVAS	49
	REFERÊNCIAS	50
	APÊNDICES	54
	APÊNDICE A – RENDIMENTO QUÂNTICO	55

1 Introdução

Pontos quânticos de carbono (PQCs) são nanopartículas de carbono, possuem dimensão zero e são fotoluminescentes [Wang et al. 2019]. Conhecidos hoje como PQCs, foram reportados pela primeira vez em 2004 durante a purificação de nanotubos de carbono, e eram conhecidos apenas como nanopartículas de carbono [Xu et al. 2004]. São estruturalmente formados por um núcleo semi-esférico, cristalino e predominantemente grafítico formado por carbonos π aromáticos e pela sua superfície onde encontram-se distribuídos os grupos funcionais e heteroátomos. Eles chamam a atenção principalmente por suas propriedades luminescentes, fazendo com que o interesse da comunidade científica em estudá-los tenha crescido exponencialmente [Jelinek 2017].

Os PQCs apresentam similaridades com os pontos quânticos (PQs) semicondutores convencionais, mas justamente pelo fato de serem primordialmente formados por carbono PQCs apresentam vantagens frente aos PQs, como boa solubilidade e estabilidade em meio aquoso, biocompatibilidade, baixa toxicidade, além de que os PQCs se tornam funcionalizados já durante a sua síntese. O carbono é uma substância abundante na natureza, geralmente não tóxico, permitindo que as sínteses PQCs fossem largamente estudadas devido ao seu baixo custo, além disso possibilitou que a área de aplicação dessas nanopartículas fosse bastante explorada [Wang et al. 2019, Liu, Chen e Li 2019].

Sabe-se que a estrutura e composição dos PQCs desempenham um papel fundamental no seu mecanismo de fluorescência, em que os três mais aceitos são aqueles que envolvem estados de superfície, confinamento quântico e fluorescência molecular [Liu, Chen e Li 2019]. Porém, essa mesma razão faz com que a compreensão fundamental a respeito das propriedades fotofísicas dos PQCs ainda seja um campo com espaço para discussões.

Com isso, existem estudos que buscaram variar alguns parâmetros nos processos de síntese dessas nanopartículas, como tempo de síntese ou solvente utilizado por exemplo. Ou ainda estudos que submeteram PQCs já sintetizados a diferentes condições de pH ou temperatura. Todas essas alterações impactaram nas propriedades luminescentes dos PQCs, e estes trabalhos buscaram entender de que forma elas se davam e porque.

O estudo da temperatura em PQCs costuma ocorrer durante a síntese ou em termometria termometria, porém as discussões sobre que tipo de efeito a temperatura pode ter em PQCs após a sua síntese é pouco explorada, e o estudo a respeito de um tratamento térmico pós síntese de PQCs no estado sólido se faz ainda mais escasso [Macairan et al. 2019, Mohammed e Omer 2020, Zhao, Zhang e Zhou 2014, Liu et al. 2012, Zhang et al. 2020, Yu et al. 2012].

Portanto, neste trabalho foi proposto o estudo da fluorescência de PQCs sintetizados

a partir da quitosana via método hidrotermalque, submetidos a uma tratamento térmico pós síntese (TTS) de 30°C a 180°C, com o objetivo de verificar o que ocorre com a fluorescência e morfologia dessa nanopartícula, contribuindo com as discussões a respeito dos mecanismos de fluorescência dos PQCs.

1.1 Organização

O presente trabalho está organizado da seguinte forma:

Capítulo 2: revisão bibliográfica acerca dos pontos quânticos de carbono, com um breve histórico, principais características estruturais, rotas sintéticas e propriedades óticas. Também será possível encontrar explicações genéricas sobre mecanismos de fluorescência e absorção, além de informações sobre as técnicas que foram utilizadas, nesse trabalho, para estudar os PQC's.

Capítulo 3: metodologias utilizadas nas várias etapas do trabalho. Síntese, preparação das amostras para tornarem-se aptas para as diferentes técnicas, caracterizações físico-químicas através da absorção UV-Vis e espectroscopia FTIR, análise dos espectros de fluorescência e análise morfológica com AFM.

Capítulo 4: resultados e discussões obtidos com as análises.

Capítulo 5: conclusão do trabalho.

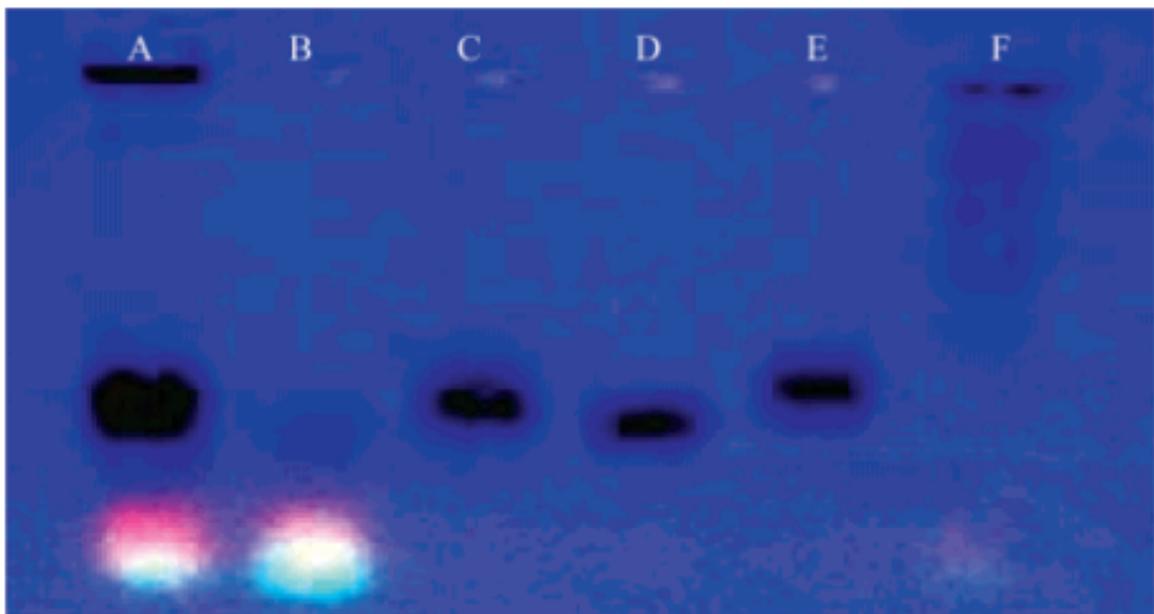
Capítulo 6: perspectivas.

2 Pontos Quânticos de Carbono

2.1 Definição

Os Pontos Quânticos de Carbono (PQCs) fazem parte do grupo de nanomateriais à base de carbono, são fotoluminescentes, quasi-esféricos e possuem dimensão zero [Liu, Chen e Li 2019, Yan et al. 2019]. Foram descobertos acidentalmente e reportados pela primeira vez há 16 anos por Xiaoyou Xu, em que durante a purificação de nanotubos de carbono foram observadas nanopartículas fluorescentes. Diante desse resultado inesperado os pesquisadores seguiram analisando esse novo material fluorescente e viram que sua estrutura era diferente de um nanotubo, não continham resíduos metálicos em sua composição, que poderiam ser provenientes da catálise dos nanotubos, porém continha o grupo carboxil, além dos elementos C,O,H,N [Xu et al. 2004].

Figura 1 – Primeiro registro dos pontos quânticos de carbono. As partes coloridas da imagem foram reportadas por [Xu et al. 2004] como carbono fluorescente.

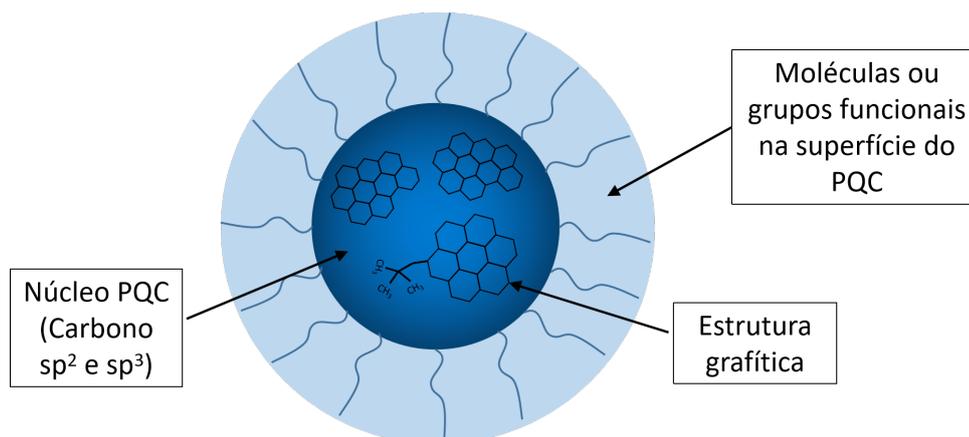


Fonte: Adaptado de [Xu et al. 2004].

Os PQCs podem ser estruturalmente divididos em duas partes: núcleo e superfície. Seu núcleo é semi-esférico, cristalino e predominantemente grafítico formado por carbonos π aromáticos sp^2 . Enquanto que na sua superfície encontram-se distribuídos os grupos funcionais que são geralmente amino, carboxil e hidroxil, como pode ser visto na Figura 2, os quais são provenientes do precursor utilizado na obtenção dos PQCs [Liu, Chen e Li 2019]. Devido à presença desses grupos funcionais os PQCs são hidrofílicos e apresentam

boa solubilidade e estabilidade em meio aquoso. Por serem constituídos em sua maior parte por carbono, apresentam baixa toxicidade e alta biocompatibilidade [Liu, Chen e Li 2019, Wang et al. 2019]. Além disso, podem ser sintetizados a partir de uma grande variedade de materiais precursores, contribuindo para que sua produção seja mais simples e com baixo custo [Wang et al. 2019, Liu, Chen e Li 2019].

Figura 2 – Representação esquemática da estrutura do PQC dividido em um núcleo de carbono e superfície passivada pela presença de moléculas ou grupos funcionais.



Fonte: Autora, 2020

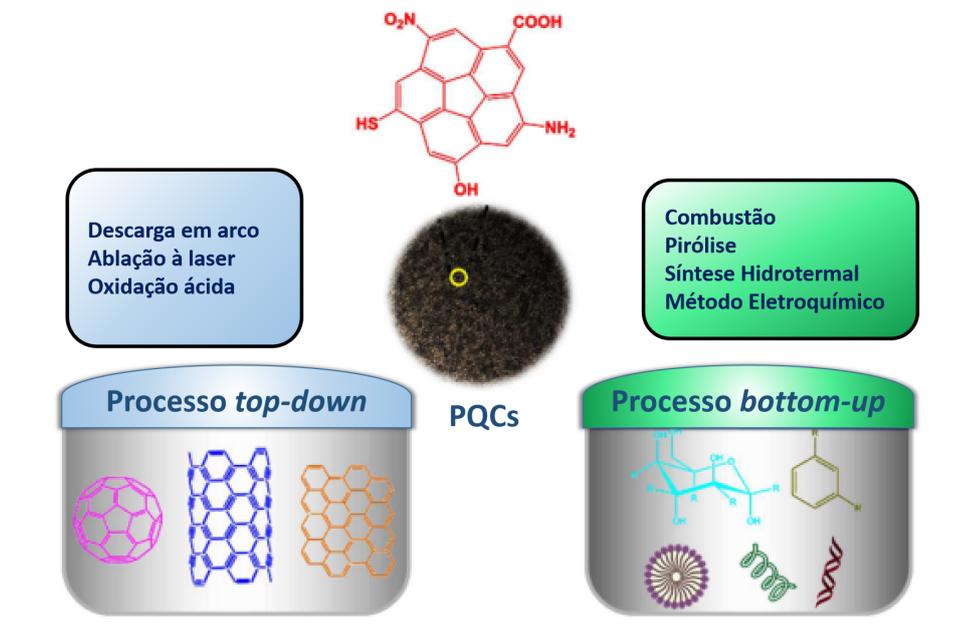
Desde a sua descoberta, os métodos de síntese dos PQC's foram bastante explorados e muitas técnicas foram desenvolvidas para prepará-los. Os mecanismos de formação dos PQC's costumam ser divididos em *Top-down* e *Bottom-up* como ilustrados na Figura 3 [Wang et al. 2019].

Na abordagem *Top-down* macromoléculas de compostos carbonáceos como folhas de carbono, carvão ativado e fibra de carbono, são desintegrados em partículas nanométricas devido à quebra das ligações entre os átomos de carbono, por meio de métodos físicos ou químicos, como a oxidação eletroquímica e a ablação à *laser* [Liu, Chen e Li 2019, Wang et al. 2019]. Esse método, geralmente, produz PQC com tamanho e estrutura molecular bem definidos, porém sem a presença de grupos funcionais na superfície. Além de envolver procedimentos difíceis de realizar, caros e de baixo rendimento de produção [Liu, Chen e Li 2019, Yuan et al. 2019].

Já no mecanismo *Bottom-up* moléculas pequenas são polimerizadas e carbonizadas a fim de formarem os PQC's através de reações químicas, em que os métodos hidrotermal e solvotermal são os mais comumente utilizados. Os PQC's produzidos a partir desse mecanismo já são funcionalizados durante a síntese, por causa dos heteroátomos e grupos funcionais provenientes dos precursores orgânicos [Liu, Chen e Li 2019].

Uma gama de materiais verdes podem ser utilizados na formação dos PQC's. Com esse tipo de material é possível aplicar o mecanismo *Bottom-up* pois as moléculas

Figura 3 – Representação dos processos típicos utilizados na síntese de PQC's e seus materiais precursores.



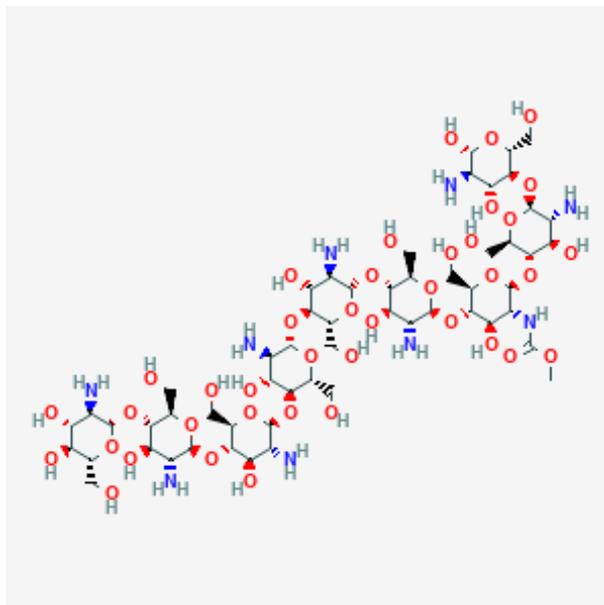
Fonte: Adaptado de [Wang et al. 2019].

orgânicas na biomassa podem ser polimerizadas e carbonizadas a fim de formar os PQC's a altas temperaturas. Mas também com esses materiais de biomassa é possível aplicar o mecanismo *Top-down*, pois alguns desses materiais podem ser quebrados em partículas nanométricas [Liu, Chen e Li 2019].

Com isso, o biomaterial precursor utilizado para sintetizar os PQC's desse trabalho foi a quitosana. A quitosana é um polissacarídeo derivado da quitina que pode ser encontrado na natureza no exoesqueleto de carangueijos e camarões, por exemplo [Chandy Thomas; Sharma 1990]. Ela possui uma grande quantidade de aminas primárias em sua estrutura química (Figura 4) e por isso os PQC's obtidos na síntese hidrotermal utilizada teve como produto PQC's ricos em nitrogênio [Qian e Zhang 2010].

Devido às diferentes fontes de carbono e sínteses os PQC's acabam tendo tamanhos, composições químicas da superfície e propriedades óticas diferentes. Eles têm chamado muito a atenção de pesquisadores por apresentarem propriedades fotoluminescentes sintonizáveis, geralmente comprimento de onda de emissão dependente da excitação e alta fotoestabilidade [Yan et al. 2019, Liu, Chen e Li 2019, Wang et al. 2019]. Normalmente apresentam absorção na região UV (230 - 320 nm) com uma cauda estendendo para a região visível [Cayuela et al. 2016, Yuan et al. 2019].

Figura 4 – Estrutura Química da Quitosana



Fonte: Obtido de [Information 2004]

O mecanismo da fotoluminescência ajustável dos PQC's ainda não possui uma única explicação capaz de descrevê-lo, mas sabe-se que ele está relacionado a um conjunto de fatores como: aos grupos de superfície dos PQC's, seu tamanho e também com a presença de moléculas orgânicas fluorescentes na sua estrutura [Liu, Chen e Li 2019]. Por tudo isso, houve um crescimento exponencial dos estudos relacionados aos PQC's desde a sua descoberta, explorando sínteses e analisando seus mecanismos de fluorescência e como eles são afetados por vários parâmetros (pH, solvente, temperatura, etc). Ainda assim o funcionamento destes mecanismos de fotoluminescência permanecem sem uma explicação universal e merecem ser melhor compreendidos [Jelinek 2017, Yuan et al. 2019, Chu et al. 2019].

2.2 Propriedades Óticas

2.2.1 PQC e a absorção

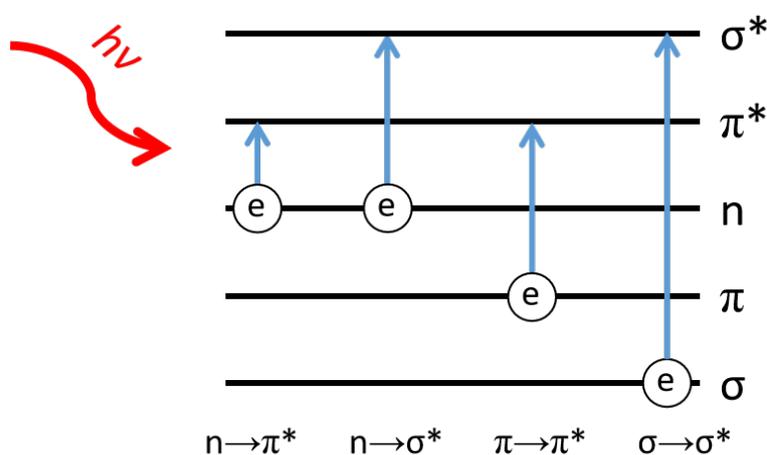
As radiações ultravioleta (190-380 nm) e visível (380-750 nm) ao interagirem com a matéria fazem com que elétrons no estado fundamental sejam promovidos a um nível mais energético, estabelecendo as transições eletrônicas [Valeur 2002]. Os PQC's possuem a característica de absorver energia dentro do espectro UV-visível o que ocorre frequentemente em sistemas orgânicos conjugados [Yuan et al. 2019, Cayuela et al. 2016].

As moléculas absorvem energia em determinados comprimentos de onda, estabelecendo transições eletrônicas que podem ser do tipo $\sigma\text{-}\sigma^*$, $\pi\text{-}\pi^*$, $n\text{-}\sigma^*$, $n\text{-}\pi^*$ (Figura 5). Moléculas formadas por ligações σ ao serem excitadas podem estabelecer uma transição

do tipo $\sigma\text{-}\sigma^*$ que é a mais energética de todas e está fora do intervalo do UV-VIS e por isso não ocorre no caso dos PQC's [Valeur 2002].

Compostos que possuem ligações duplas apresentam ligações π e ao absorverem energia estabelecem as transições π , como no caso do núcleo dos pontos quânticos de carbono que apresentam transições $\pi\text{-}\pi^*$ relacionadas aos carbonos aromáticos. Na superfície dos PQC's, onde estão os heteroátomos e grupos funcionais, ocorrem as transições $n\text{-}\pi^*$ devido à presença dos elétrons não ligantes associados aos heteroátomos e são as menos energéticas [Valeur 2002, Yuan et al. 2019].

Figura 5 – Transições eletrônicas entre níveis de energia moleculares.



Fonte: Autora, 2020.

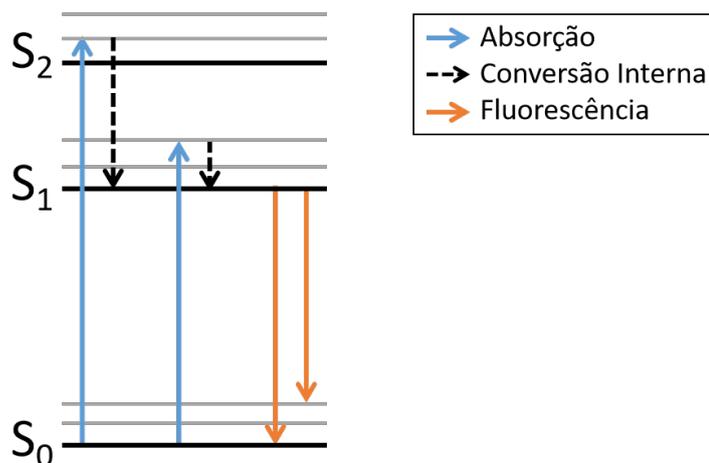
2.2.2 PQC e a fluorescência

De forma geral, a fluorescência ocorre quando um elétron emite luz ao retornar do estado eletronicamente excitado ao seu estado fundamental, por ter sido excitado anteriormente. Esse elétron pode sofrer conversões internas emitindo energia, geralmente, em forma de calor, passando assim, para um nível de menor energia no estado excitado. Enfim o elétron retorna ao estado fundamental emitindo um fóton (Figura 6), com um tempo de vida típico de 10 ns [Lakowicz 2006].

Em semicondutores sólidos os elétrons excitados podem ocupar vários níveis de energia e que por estarem tão próximos uns dos outros são considerados como contínuos. Diferentemente, nos pontos quânticos, devido ao seu tamanho pequeno, os elétrons ocupam níveis discretos de energia, pois existe uma distância finita entre eles [Bhagyaraj et al. 2018] (Figura 7).

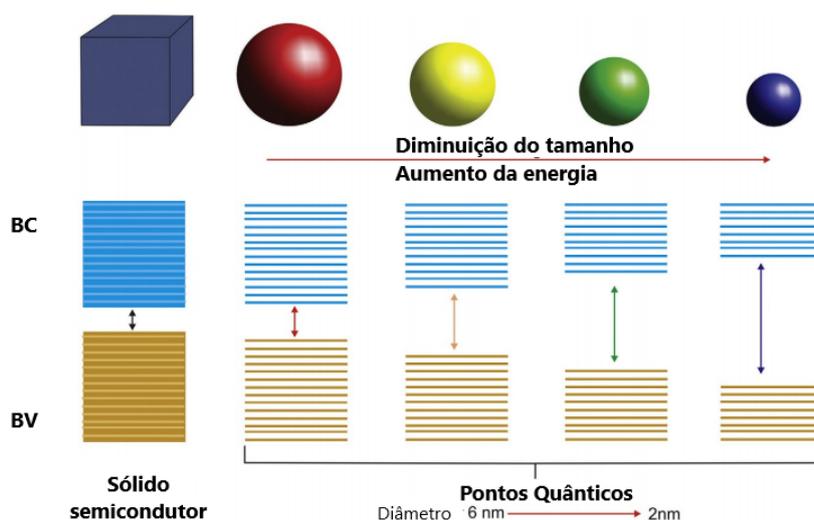
Dessa forma, ao excitar os elétrons presentes nos pontos quânticos semicondutores eles saltam para a banda de condução criando um buraco de carga oposta a do elétron na banda de valência, em que esse par elétron-buraco é conhecido como exciton. Assim, uma

Figura 6 – Diagrama de níveis energéticos que esquematiza o processo de fluorescência.



Fonte: Imagem produzida pela autora.

Figura 7 – Autora, 2020.

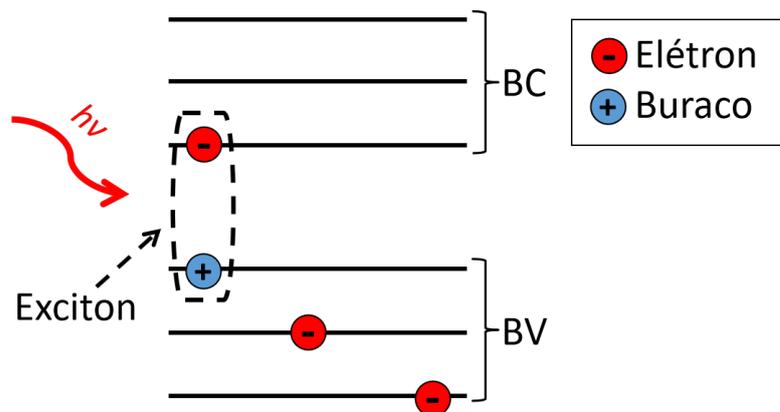


Fonte: Adaptado de [Bhagyaraj et al. 2018]

força de Coulomb é estabelecida entre o elétron e o buraco, fazendo-o retornar à banda de valência emitindo um comprimento de onda maior que a do fóton incidente, ou seja, de menor energia [Brki 2016].

Os pontos quânticos de carbono (PQCs), que são uma alternativa aos pontos quânticos convencionais, também apresentam fluorescência, apesar dos seus mecanismo apresentarem diferenças, e é uma propriedade de grande relevância que leva cientistas a estudá-lo mais e mais ao longo dos anos [Liu, Chen e Li 2019]. A fluorescência da maioria dos PQCs encontrados na literatura é dependente do comprimento de onda de excitação, e alguns pesquisadores atribuem isso ao fato de uma síntese produzir PQCs com diferentes tamanhos ou com diferentes armadilhas emissivas na superfície [Wang et al. 2019].

Figura 8 – Esquema de formação do exciton.



Fonte: Autora, 2020.

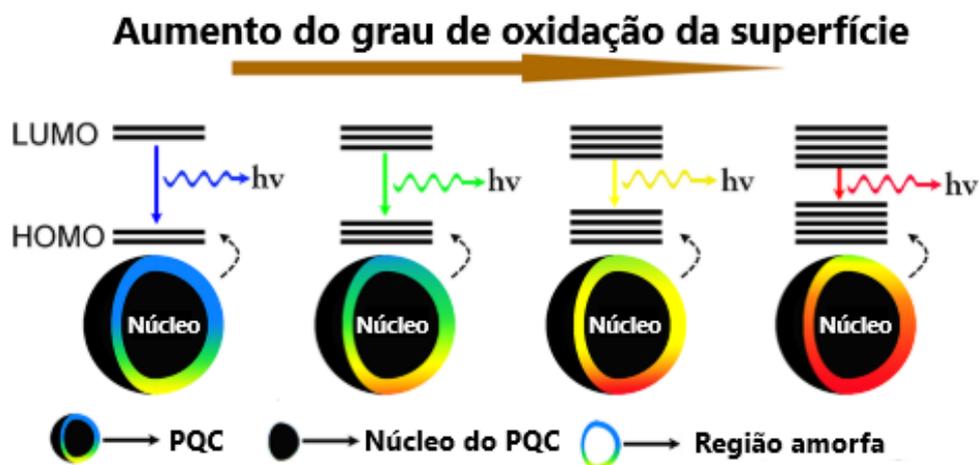
Diferentes respostas sobre os mecanismos que levam os PQC's a fluorescerem foram obtidas, contudo o mecanismo geral ainda não é tão claro quanto de outros nanomateriais semicondutores. Assim, os mecanismos de fluorescência mais aceitos atualmente para os PQC's são aqueles devido aos estados de superfície, confinamento quântico e fluorescência molecular [Liu, Chen e Li 2019],.

2.2.2.1 Estados de Superfície

Um dos mecanismos de fluorescência dos PQC's mais aceitos e importantes surge a partir dos defeitos dos estados de superfície. A superfície dos PQC's contém carbonos sp^2 e sp^3 , além de outros grupos funcionais que funcionam como centros de captura de excitons, dando origem à fluorescência relacionada aos defeitos dos estados de superfície. Em que o grau de oxidação da superfície, elementos e os grupos funcionais de superfície estão intimamente relacionados a esse processo [Yuan et al. 2019, Yan et al. 2019].

O grau de oxidação da superfície está relacionado com a presença de oxigênio na nanoestrutura e quanto maior for o grau de oxidação, maior será a quantidade de defeitos nela. Dessa forma, a oxidação da superfície acaba produzindo defeitos que atuam como centros de captura de excitons fazendo com que os estados de superfície influenciem na fluorescência, já que o tamanho do intervalo de banda pode ser atribuído às espécies de oxigênio incorporadas à estrutura dos PQC's, e ele acaba diminuindo com o aumento da quantidade de oxigênio na sua superfície [Ding et al. 2016] (Figura 9).

Figura 9 – Mecanismo de fluorescência dos PQC's associado ao grau de oxidação da superfície.



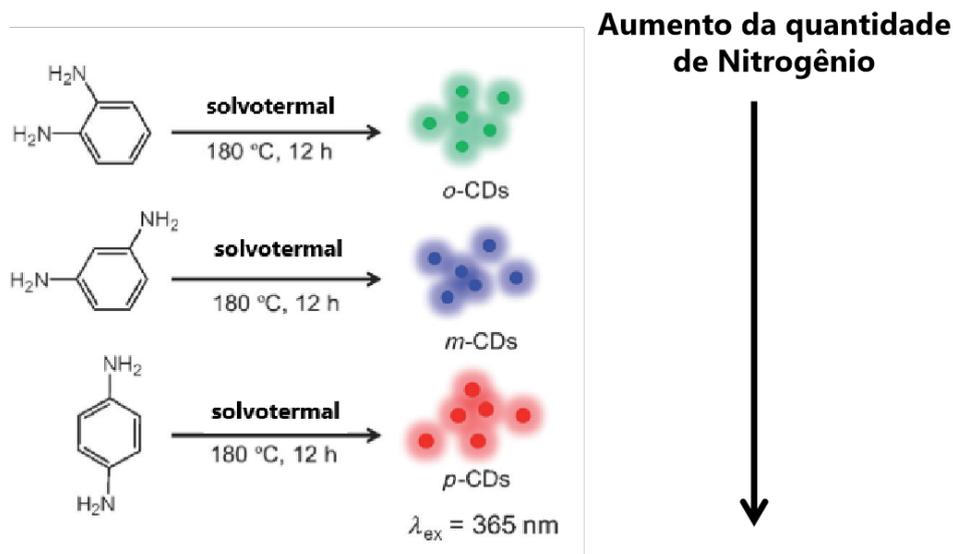
Fonte: Adaptado de [Ding et al. 2016].

Além do oxigênio, a introdução de outros átomos produz novos níveis de energia relacionados aos estados de superfície, como no caso do nitrogênio que resulta em emissões em comprimentos de onda mais longos e/ou com maiores valores de rendimento quântico. Além disso, a diferença no teor de nitrogênio também modula a cor da emissão [Jiang et al. 2015].

Não apenas a presença de nitrogênio nos PQC's impacta na sua fluorescência de emissão, mas também o tipo de nitrogênio. Dentre eles podem ser encontrados na estrutura dos PQC's nitrogênios amino, pirólico, piridínico e grafítico. Os nitrogênios amino estão distribuídos pela superfície, os piridínicos e pirólicos nas bordas e no núcleo, e o grafítico é

distribuído na estrutura gráfica dos PQCs [Yan et al. 2019] (Figura 10).

Figura 10 – PQCs produzidos a partir de três isômeros de fenilenodiamina, em ordem crescente de quantidade de nitrogênio.



Fonte: Adaptado de [Jiang et al. 2015].

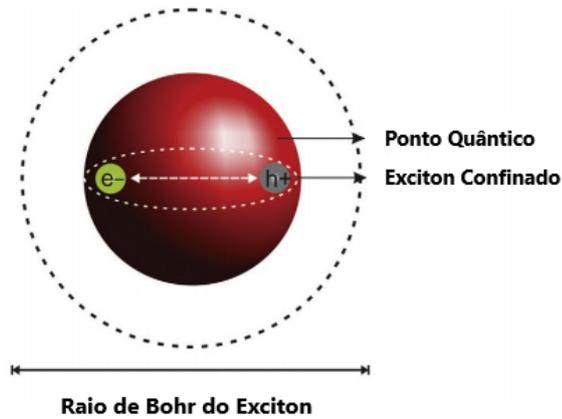
A presença de grupos funcionais na superfície dá origem à armadilhas de emissão que estão associadas a um nível de energia. Quanto maior for a capacidade do grupo funcional de doar elétrons, maior será a energia do seu nível. Assim, o comprimento de onda emitido pelos PQCs pode ser ajustado alterando os grupos funcionais na sua superfície [Yan et al. 2019].

Portanto, o grau de oxidação da superfície e a presença de elementos e grupos funcionais dopantes modificam a superfície dos PQCs gerando defeitos na sua superfície que são capazes de ajustar o comprimento de onda de emissão dessas nanopartículas [Yan et al. 2019].

2.2.2.2 Confinamento Quântico

Em partículas pequenas, como as nanométricas, o seu tamanho se aproxima da distância entre o buraco e o elétron, conhecida como raio de Bohr ([Bhagyaraj et al. 2018]) (Figura 11). Com isso, podemos considerar que a sua energia é baseada no problema da partícula na caixa, ou da partícula presa em poço potencial infinito (equação 2.1).

Figura 11 – Comparação entre o tamanho do ponto quântico e o raio de Bohr do exciton.



Fonte: Adaptado de [Bhagyaraj et al. 2018]

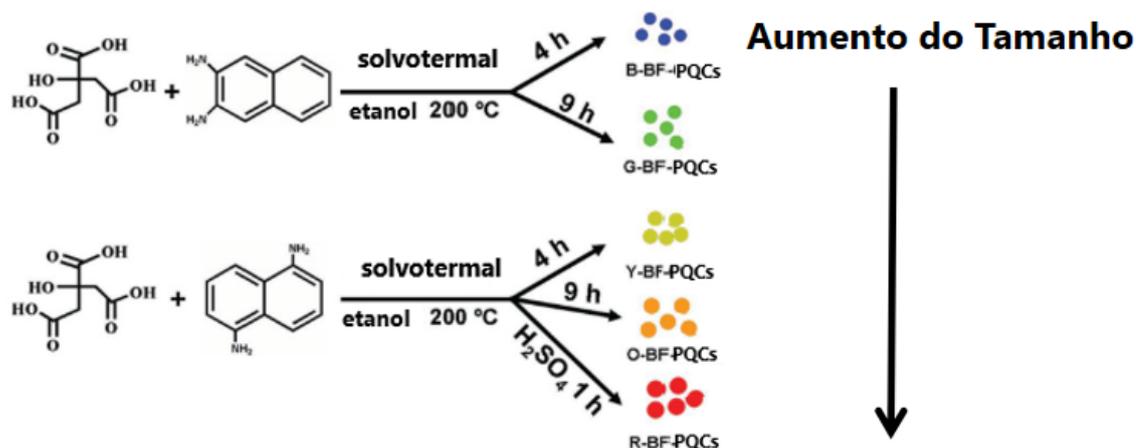
A energia de emissão do elétron dependerá do tamanho dessa caixa onde ele está preso, ou seja, do tamanho da partícula. Como a energia E_n e o comprimento L são inversamente proporcionais, quanto maior a partícula, menor será a energia emitida pelo elétron e assim ocorre o que chamamos de efeito de confinamento quântico (ECQ) [Bhagyaraj et al. 2018].

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2 m L^2}, \quad n = 1, 2, 3... \quad (2.1)$$

Esse efeito é comumente visto em PQs convencionais, pontos quânticos de grafeno (PQGs), mas também podem ocorrer nos PQCc [Bhagyaraj et al. 2018, Liu, Chen e Li 2019]. A fluorescência dos PQCc que possuem domínios π grandes e poucos grupos funcionais na sua superfície é em grande parte proveniente do efeito de confinamento quântico dos elétrons π conjugados. Devido ao tamanho confinado dos domínios π ocorre a separação da banda de valência e a de condução, permitindo a recombinação direta entre elétron e buraco, resultando na fluorescência de emissão [Yuan et al. 2017, Yan et al. 2019].

Como o intervalo de banda dos domínios π conjugados é considerado o principal centro de fluorescência dos estados do núcleo, quanto maior for o PQC maior será o tamanho dos domínios π conjugados e menor será o intervalo de banda, fazendo com que a energia da fluorescência emitida seja menor [Yan et al. 2019] (Figura 12).

Figura 12 – PQC's sintetizados a partir da fusão e carbonização de ácido cítrico e diamino-naftaleno. Os picos de emissão vão do azul até o vermelho e apresentam tamanho médio de 1.95, 2.41, 3.78, 4.90 e 6.68 nm.

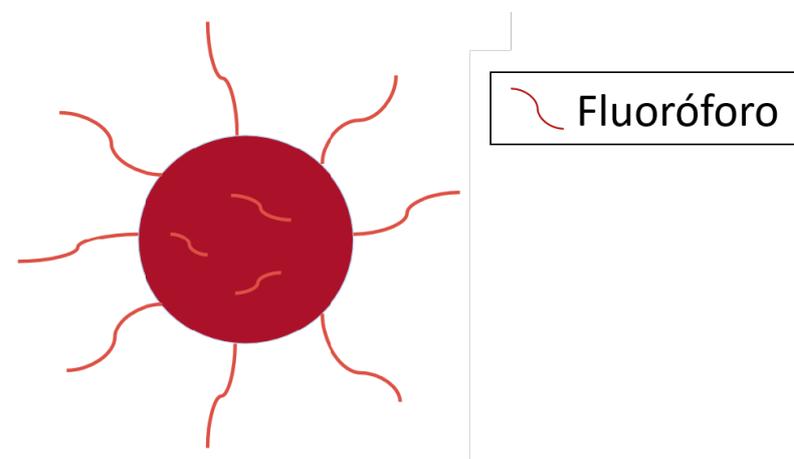


Fonte: Adaptado de [Yuan et al. 2017].

2.2.2.3 Fluorescência Molecular

Pequenas moléculas orgânicas fluorescentes, conhecidas como fluoróforos, podem ser encontradas nos PQC's tanto na sua superfície, quanto no interior do núcleo de carbono, como representado na Figura 13, podendo influenciar no mecanismo de fluorescência dos PQC's [Yan et al. 2019].

Figura 13 – Representação de um PQC com fluoróforos na sua superfície e núcleo.

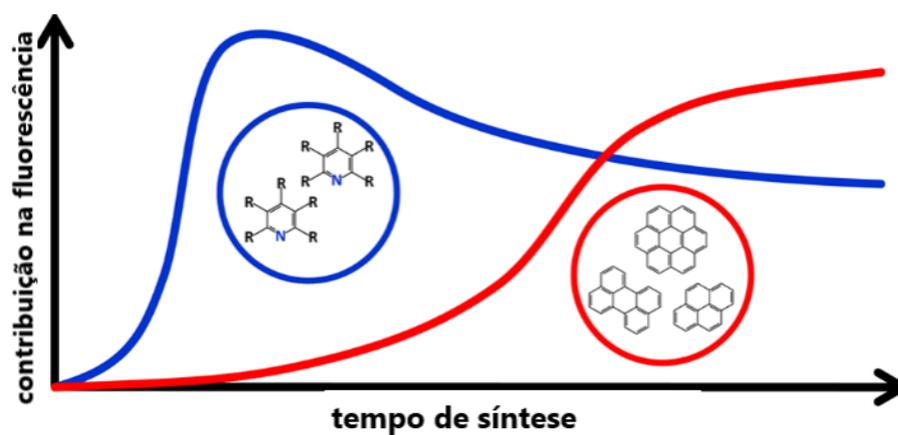


Fonte: Autora, 2020.

Esse mecanismo de fluorescência é comum em PQC's preparados a partir de métodos de síntese *bottom-up*, em que pequenas moléculas orgânicas são condensadas e carbonizadas [Liu, Chen e Li 2019, Yan et al. 2019]. Os fluoróforos podem servir como uma semente

para a formação de domínios aromáticos, pois PQC's formados à baixas temperaturas de carbonização a fluorescência molecular é predominante, enquanto que naqueles formados em altas temperaturas de carbonização é o núcleo que desempenha o papel mais importante na fluorescência, já que com o aumento da temperatura uma parte do fluoróforo molecular é consumida dando origem ao núcleo de carbono cristalino [Ehrat et al. 2017], como mostrado na Figura 14.

Figura 14 – Esquema que demonstra como os fluoróforos podem servir como sementes em reações com maior tempo de duração.



Fonte: Adaptado de [Ehrat et al. 2017].

A partir disso sabe-se também que a interação entre os mecanismos do intervalo de banda de fluorescência e da fluorescência molecular podem melhorar a fluorescência dos PQC's como um todo impactando nos comprimentos de onda de emissão [Yan et al. 2019].

Portanto, a fluorescência dos PQC's ocorre não apenas segundo os mecanismos descritos nesta seção, mas como resultado da ação conjunta de dois ou mais mecanismos, em que eles podem ser afetados pela variação de diversos parâmetros, como a temperatura por exemplo [Chu et al. 2019].

2.3 PQC e a temperatura

A temperatura é uma variável importante de ser analisada durante o estudo de PQC, pois ela pode impactar diretamente nas propriedades físico-químicas e morfológicas dessas nanoestruturas [Yan et al. 2019]. O estudo desse importante parâmetro em PQC's, geralmente, ocorre trabalhos que abordam a nanotermometria ou aqueles que variam a temperatura durante a síntese, mas poucos são os que exploram os efeitos de um TTS na fluorescência dessas nanopartículas no estado sólido.

Na nanotermometria, costuma-se explorar as aplicações que a variação na intensidade da fluorescência dos PQC's devido a temperatura podem ter, por exemplo, como sensores de temperatura em sistemas biológicos [Jaque e Vetrone 2012, Wang et al. 2015, Liu, Chen

e Li 2019]. Outra forma bastante estudada é aquela onde a variação da temperatura é feita durante a síntese dos PQC's podendo causar alterações no seu tamanho, intensificar os processos de oxidação da superfície e até mesmo formar moléculas orgânicas fluorescentes [Zhao, Zhang e Zhou 2014, Liu et al. 2012].

Contudo, a variação da temperatura em PQC's já sintetizados também pode causar alterações em suas propriedades óticas e trabalhos até chegaram a reportar alguns efeitos que essa mudança pode acarretar, principalmente, no que diz respeito a intensidade da fluorescência [Yu et al. 2012, Wang et al. 2015, Zhang et al. 2020]. Apesar desta área ser menos explorada que as citadas anteriormente, existe outra forma de estudar os efeitos da temperatura em PQC's que é ainda mais rara, aquela que se propõe a fazer um TTS em PQC's no estado sólido, sendo uma das motivações para o desenvolvimento deste trabalho.

Portanto, o estudo da dependência da fluorescência de pontos quânticos de carbono com relação a temperatura ainda é pouco explorado, porém é de grande importância, pois pode fornecer informações únicas a respeito do mecanismo de fluorescência dessas novas nanopartículas. E neste trabalho teremos a oportunidade de observar os efeitos de um tratamento térmico na fluorescência de PQC's nitrogenados.

2.4 Técnicas de Caracterização

2.4.1 Fluorescência

Na análise da fluorescência de emissão utiliza-se um espectrofluorímetro que costuma ser composto por dois monocromadores (um de excitação e outro de emissão), uma lâmpada, comumente de xenônio ou mercúrio, que serve como sistema de excitação e um sistema de detecção (tubo fotomultiplicador) [Martelli e Atvars 2018].

Dessa forma, a luz policromática emitida pela lâmpada é focalizada na entrada do monocromador de excitação que é difratada no comprimento de onda selecionado pela posição da grade de difração que existe na entrada do monocromador. Portanto, o monocromador de excitação seleciona o comprimento de onda a ser utilizado para a análise da amostra [Martelli e Atvars 2018].

No processo da análise a radiação incidente entra em contato com o porta- amostra e com um detector de referência, que permite medir o sinal da excitação através de um fotomultiplicador que mede o sinal da radiação emitida pela lâmpada. Assim, a fotomultiplicadora de referência mede a intensidade de emissão da lâmpada espalhada pela amostra, enquanto a fotomultiplicadora de emissão detecta o sinal de emissão da amostra. Assim, qualquer oscilação de sinal pode ser compensada eletronicamente por esta diferença de sinal (Figura 15) [Martelli e Atvars 2018].

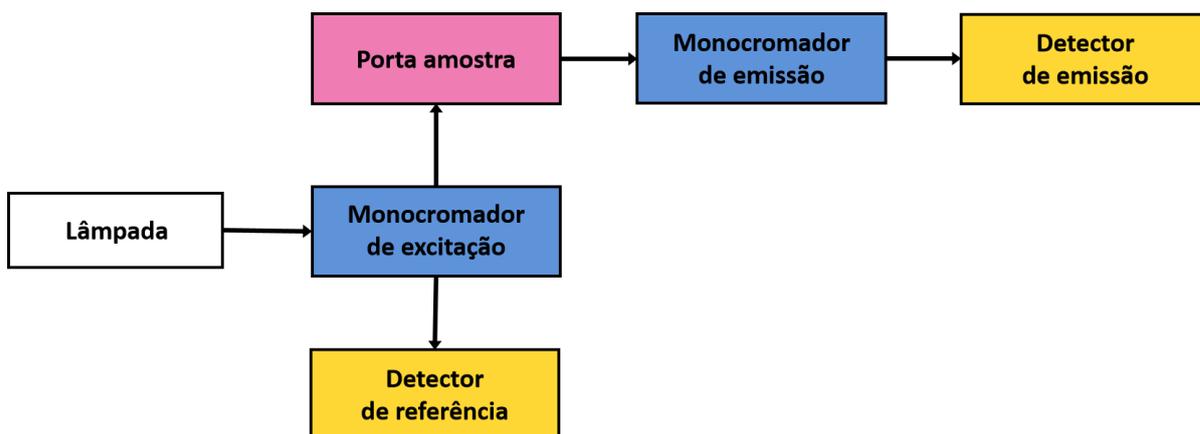
A radiação de emissão é focalizada na entrada do monocromador de emissão, que

também possui uma grade de difração, fazendo um ângulo de $90^\circ C$ com relação ao feixe que sai do porta-amostra e não é por acaso que essa geometria é adotada. Na verdade ela serve para não mascarar o sinal da emissão, já que a intensidade da radiação de excitação é muito maior que a de emissão [Martelli e Atvars 2018].

Enfim, a radiação chega à fotomultiplicadora de emissão que localiza-se na saída do monocromador de emissão. Portanto, quando a radiação incidente, de comprimento de onda previamente selecionado, entra em contato com a amostra esta é excitada a um estado eletrônico de maior energia e posteriormente emitirá fótons como já explanado na seção 2.2.2 [Martelli e Atvars 2018].

Esse tipo de técnica é importante no estudo de PQC's, pois a fluorescência é uma das propriedade óticas que chamam a atenção nessa nanopartícula. Em análises com espectrofluorímetro é possível observar, por exemplo, se os espectro de emissão do PQC é dependente ou independente da excitação e qual é o comprimento de onda de emissão que tem maior intensidade [Liu et al. 2016, Mikhraliieva et al. 2020].

Figura 15 – Esquema de funcionamento de um espectrofluorímetro.



Fonte: Autora, 2020.

2.4.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma ferramenta capaz de identificar grupos funcionais e até mesmo identificar componentes químicos através das posições das bandas de absorção no espectro infravermelho como números de onda [Coates 2006]. E assim, é possível utilizar esta técnica para identificar os grupos da superfície nos PQC's [Jiang et al. 2015, Yan et al. 2019, Holá et al. 2017].

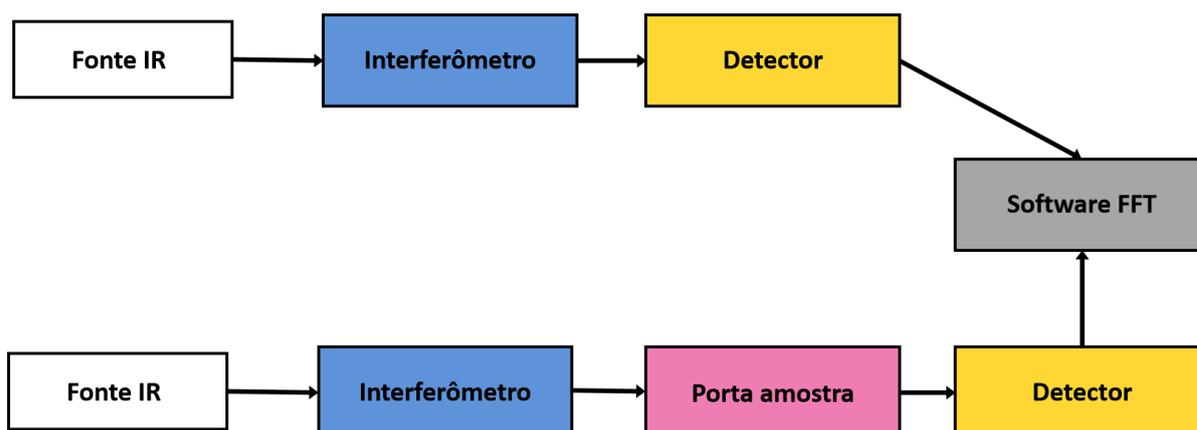
Para isso utiliza-se um espectrofotômetro de transformada de Fourier constituído de forma geral por uma fonte de radiação infravermelha (IV), interferômetro, porta amostra

e um sistema de detecção. O espectro utilizado nesse equipamento encontra-se na região média do espectro do infravermelho entre 4000 e 666 cm^{-1} [Mohamed et al. 2017].

Um feixe de radiação IV é produzido e emitido por meio de uma fonte de corpo negro brilhante. O feixe passa pelo interferômetro que produz um interferograma a partir da recombinação dos feixes que o atravessam com diferentes tamanhos de caminho acarretando em interferências construtivas e destrutivas. A radiação emitida pela fonte também atravessa a amostra que absorve apenas frequências específicas de energia, sendo algo característico de cada amostra analisada (Figura 16) [Mohamed et al. 2017].

Em seguida o detector mede o sinal do interferograma para todas as frequências simultaneamente, enquanto um feixe é sobreposto para fornecer um sinal de referência. Dessa forma, o sinal referência é subtraído do espectro da amostra através do *software* que faz a transformada de Fourier, gerando o espectro desejado [Mohamed et al. 2017].

Figura 16 – Esquema de funcionamento de um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de fourier.



Fonte: Autora, 2020.

Com isso, a partir do espectro FTIR, quatro regiões de tipos de ligações podem ser analisadas. As ligações simples (O-H, C-H, e N-H) podem ser detectadas nos números de onda mais altos ($2500-4000\text{ cm}^{-1}$), as ligações duplas em $1500-2000\text{ cm}^{-1}$, as triplas em $2000-2500\text{ cm}^{-1}$, que correspondem a regiões intermediárias e entre $650-1500\text{ cm}^{-1}$ estão os números de onda correspondentes a vibração de moléculas [Mohamed et al. 2017].

2.4.3 Espectroscopia Ultravioleta/Visível (UV/Vis)

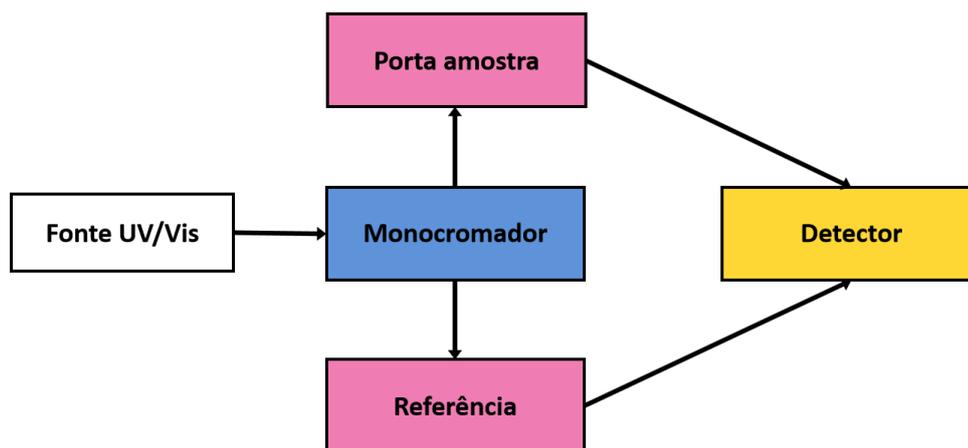
A espectroscopia UV/Vis baseia-se na análise quantitativa da absorção de radiação eletromagnética dentro do espectro do ultravioleta próximo ($180-390\text{ nm}$) e do visível ($390-780\text{ nm}$) por compostos químicos presentes nas amostras a serem estudadas. Para isso são utilizados espectrofotômetros que são equipamentos compostos basicamente por fontes de radiação eletromagnética, por um dispositivo que seleciona comprimento de onda,

conjunto de componentes ópticos, um ou mais detectores e um compartimento para a amostra [Worsfold e Kingdom 2017].

Em um mesmo espectrofotômetro normalmente existe mais de uma fonte de radiação. Para obter a radiação dentro do ultravioleta próximo, geralmente, utiliza-se uma lâmpada de deutério e para a radiação visível, um filamento de tungstênio. A amostra que irá absorver a radiação produzida fica contida em um porta amostras feito de quartzo (para a região quase ultravioleta), vidro ou plástico (para a região visível). Então, a radiação transmitida é detectada por um sistema de detecção, normalmente formado por um tubo fotomultiplicador, mas fototubos, fotodiodos e matrizes de diodos também têm sido usados na detecção [Atvars e Martelli 2018] (Figura 17).

Os PQC's absorvem dentro do espectro UV-Vis e portanto esta técnica é importante para conhecer os espectro de absorção dessa nanopartícula, sendo muito comum em trabalhos sobre PQC's [Yu et al. 2012, Liu, Chen e Li 2019].

Figura 17 – Esquema de funcionamento de um espectrofotômetro UV/Vis.



Fonte: Autora, 2020.

Dessa forma, quando a radiação de intensidade I incide sobre o porta amostras de lado b que contém uma amostra de concentração C , uma radiação de intensidade I_0 será transmitida e detectada. A razão entre I/I_0 corresponde à transmitância, e o logaritmo dessa razão é a absorvância $A = \log(I/I_0)$. Essa relação entre absorvância e concentração é conhecida como a lei de Beer (2.2) [Atvars e Martelli 2018].

$$A = \epsilon C b \quad (2.2)$$

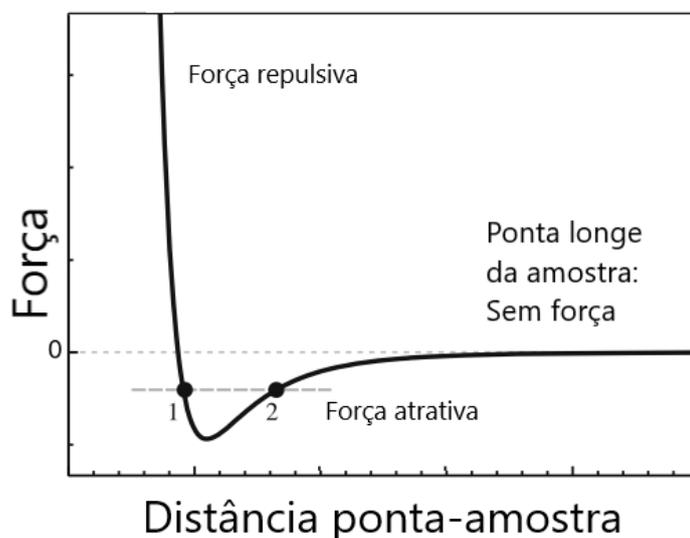
Em que A é a absorvância da solução (sem unidades); ϵ é a absorvância molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$); b é o comprimento do caminho da radiação através do meio absorvente (cm); e C é a concentração (mol L^{-1}) [Atvars e Martelli 2018].

2.4.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As medidas realizadas pelo microscópio de força atômica, para obtenção de imagens, medem as forças entre uma ponta atômica afiada e a amostra estudada. As forças de interação entre a ponta e a amostra que possuem maior influência na obtenção das imagens via AFM são as forças de Van der Waals e as forças repulsivas [Voigtländer 2015]. O microscópio de força atômica pode funcionar mediante três modos de operação: modo contato, modo não-contato e modo contato intermitente. Cada um desses modos de operação causa influências nas forças de interação entre a ponta e a amostra [Souza 2014].

A Figura 18 mostra a relação da força com a distância entre a ponta e amostra. Se a ponta está muito longe da superfície a força entre a ponta e a amostra pode ser negligenciada. Quando a ponta e amostra estão próximas, forças atrativas passam a ser exercidas entre a ponta e amostra, e para distâncias muito pequenas, fortes forças repulsivas são exercidas entre ponta e amostra [Voigtländer 2015].

Figura 18 – Comportamento da força entre ponta e amostra como função da distância entre a ponta e amostra.

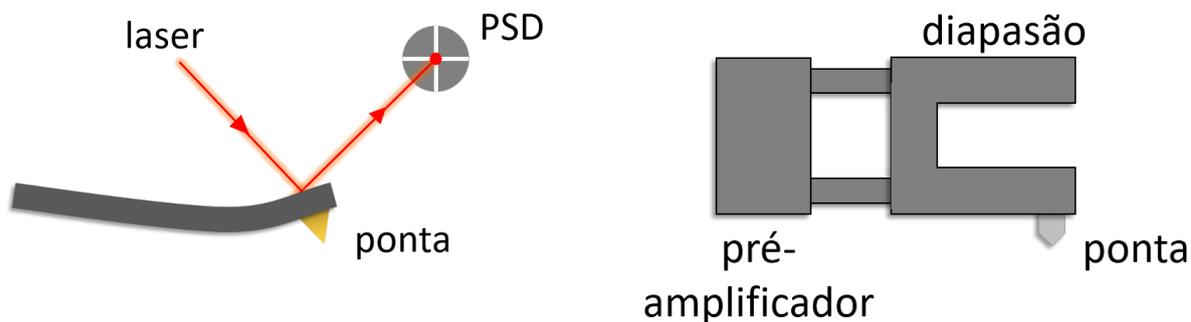


Fonte: Adaptado de [Voigtländer 2015].

A ponta que é utilizada para sondar a amostra localiza-se na extremidade de um *cantilever* que é defletido à medida que as forças atrativas e repulsivas são exercidas entre a ponta e a amostra. Assim, utiliza-se um sistema com dois modos de detecção que permitem identificar essa movimentação. No sistema de detecção à *laser*, um diodo fotosensível de quadrante (PSD) registra a deflexão do *cantilever* por meio da posição de um *laser* localizado na extremidade do *cantilever* onde a ponta está posicionada, como apresentado na Figura 19a. No sistema de detecção por diapasão de quartzo, a força existente entre a ponta e a amostra é transduzida para um sinal elétrico por meio do efeito piezométrico do quartzo e detectada por um pré-amplificador [Souza 2014] (Figura 19b).

Figura 19 – Sistemas de detecção.

- (a) Esquema ilustrativo do sistema de detecção a laser. (b) Esquema ilustrativo do sistema de detecção por diapasão de quartzo.

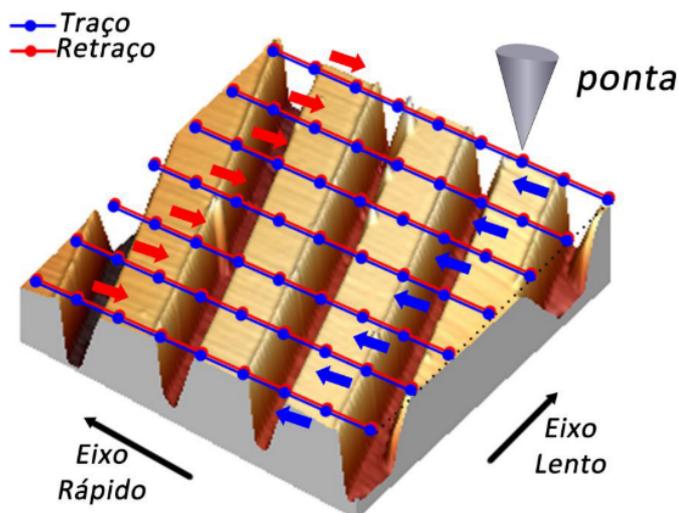


Fonte: Autora, 2020.

A imagem é formada a partir de uma varredura tridimensional realizada pela ponta ao se mover sobre toda a superfície da amostra, linha após linha, registrando uma medida a cada ponto. Chegando ao fim da primeira linha, a ponta retorna sobre a mesma, realizando medidas ponto a ponto antes de seguir para a linha seguinte, e segue assim até o fim da área selecionada [Souza 2014].

Como cada ponto possui uma posição x, y e z bem definidas as informações colhidas a partir das linhas varridas pela sonda são transformadas em uma imagem tridimensional [Souza 2014] Figura 20. E assim, esta técnica pode ser útil no reconhecimento da morfologia e tamanho dos PQC's.

Figura 20 – Esquema ilustrativo do processo de formação da imagem via AFM.



Fonte: Adaptado de [Souza 2014]

3 Metodologia

3.1 Síntese

3.1.1 Pontos Quânticos de Carbono Nitrogenados (PQCs-N)

Um gel de quitosana foi o material precursor utilizado para sintetizar os pontos quânticos de carbono (PQC-N) empregando o método hidrotermal. Para isso, primeiramente, 0.5 g de quitosana (Sigma-Aldrich) foram dissolvidos em 100 mL de uma solução de ácido acético glacial (10%) (Sigma-Aldrich $\geq 99,7\%$), com o auxílio de um agitador magnético durante 30 min, resultando em um gel de cor amarelo claro. Um volume de 12 mL deste gel foi transferido para uma autoclave de 25 mL feito de aço inoxidável e revestida com teflon. Esse conjunto foi aquecido a 180°C por 6 h e que ao final da reação formou uma solução marrom escura contendo os PQC-N. Essa solução marrom escura foi naturalmente resfriada e então centrifugada em alta velocidade (15.000 rpm) por 15 min e filtrada através do filtro de porosidade de 0,22 μm . Os PQCs-N obtidos foram armazenados a aproximadamente 4°C ¹.

3.2 Preparação da amostra para o tratamento térmico

3.2.1 Suspensão de Pontos Quânticos Nitrogenados (SPQCs-N)

Foram preparadas suspensões de PQC-N, em que 200 μL da solução de PQC-N (preparada segundo a subseção 3.1.1) foram depositados em uma placa Petri e aquecidos à temperatura desejada (30°C e 180°C) utilizando uma mufla. Os PQC-N foram removidos da mufla 30 min após o aquecimento ter alcançado a temperatura escolhida, e o que antes era uma solução passou para o estado sólido. Em seguida, essa amostra no estado sólido foi posta em suspensão ao adicionar 2 mL de água destilada. Os PQCs-N expostos a este processo foram utilizados nas medições dos espectros de fluorescência dependentes de excitação (PLE), espectros de absorção UV-VIS e espectros de FTIR.

3.2.2 Filme de Pontos Quânticos Nitrogenados (FPQCs-N)

Para preparar filmes de PQC-N foram depositados 25 μL da solução de pontos quânticos de carbono nitrogenados gota a gota em um substrato de silício e em outro de MICA. O filme de PQC-N ficou pronto após 15 minutos em um dessecador à vácuo. Os

¹ Os pontos quânticos de carbono nitrogenados utilizados neste trabalho foram sintetizados pelo Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR).

filmes de PQC-N depositados em substratos de silício e MICA foram preparados a fim de serem utilizados nas medições dos espectros de fluorescência dependentes da temperatura, e imagens de AFM (Microscopia de Força Atômica).

3.3 Caracterização dos PQC-N

3.3.1 Fluorescência de FPQCs-N

O FPQC-N foi analisado utilizando um espectrômetro Xplora (HORIBA, Kyoto, Japão) equipado com um *laser* de 532 nm, lente objetiva 10x (NA = 0.3 e WD 17.5 mm). Ele foi aquecido por meio de um aquecedor (INSTEC *hot and cold stage*) acoplado ao Xplora. Os espectros de fluorescência foram registrados durante o aquecimento de cada amostra de 30°C à 180°C, variando em intervalos de 30° C. Após o primeiro aquecimento a amostra foi resfriada até temperatura ambiente, concluindo um ciclo de aquecimento.

3.3.2 Fluorescência da SPQCs-N

Os espectros de fluorescência dependentes da excitação foram obtidos a partir da análise de suspensões de PQC-N utilizando o espectrofluorímetro FluoroLog®-3 (HORIBA, Kyoto, Japão) equipado com uma lâmpada Xenon (CW 450W), uma fotomultiplicadora detectora (modelo R928P), submetendo as amostras a uma variação de comprimento de onda de excitação de 310-532 nm. Os PQC-N foram aquecidos externamente, com uma mufla, a 30°C e 180°C e então colocadas em suspensão com água destilada, formando a SPQCs-N. A medição da amostra, tratada termicamente à 30°C e à 180°C, foi realizada à temperatura ambiente.

3.3.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de FTIR da SPQC-N, feita a partir de PQC-N tratados termicamente a 30°C ou 180°C, foi obtido utilizando o espectrômetro IRPrestige-21 (Shimadzu, Kyoto, Japão) acoplado a um acessório de atenuação total da reflectância (ATR) com um cristal de ZnSe. A faixa espectral utilizada foi 4000–800 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e 120 varreduras. As intensidades das bandas foram expressas em transmitância (%) com um acessório de reflectância difusa (DRS-8000).

3.3.4 Espectroscopia UV/Visível (UV/Vis)

Os espectros de absorção da SPQC-N foram colhidos através das medições utilizando o espectrômetro UV-3600 (Shimadzu, Kyoto, Japão) com uma faixa de 200-700 nm. A

medição da amostra, feita a partir de PQC-N tratados termicamente à 30°C ou 180°C, foi realizada à temperatura ambiente.

3.3.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As imagens dos PQC-N foram formadas a partir amostras de FPQCs-N tratadas termicamente a 30°C ou 180°C, utilizando um microscópio de força atômica em uma configuração padrão do AFM Multiview 4000TM (Nanonics, Israel) com um microscópio óptico combinado (BXFM, Olympus, Japão). O sistema AFM foi isolado acusticamente para reduzir interferências durante as medidas causadas pelo ruído do ambiente. O instrumento foi fixado em uma mesa de amortecimento ativa para suprimir ruídos mecânicos. A topografia (256 x 256 pixels) da amostra foi analisada no modo de contato com uma taxa de varredura de $0,3 \pm 1$ Hz. Imagens AFM foram processadas com o software WSxM [Horcas et al. 2007].

4 Resultados e Discussões

Nesta seção discutiremos os resultados obtidos ao caracterizar os pontos quânticos de carbono nitrogenados, preparados utilizando a quitosana como material precursor, que possuem fluorescência de emissão dependente do comprimento de onda de excitação. Dessa forma, estudaremos sua fotoluminescência de emissão ao variar o comprimento de onda de excitação e sua temperatura.

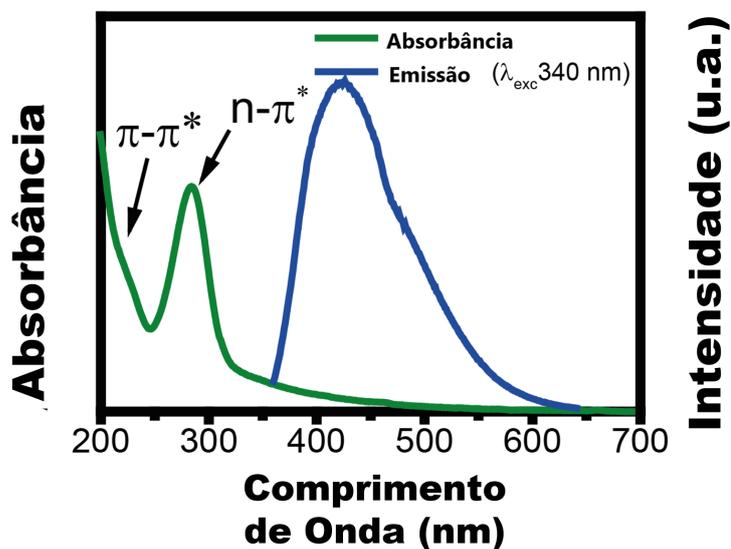
4.1 Caracterização antes do Aquecimento

Para conhecer as características físicas e químicas de PQC-N, antes do tratamento térmico, em suspensão foram realizadas medidas de absorção (UV/Vis) e FTIR. O espectro de absorção da amostra na Figura 21 apresenta dois picos de absorção UV/Vis, um em 221 nm associado às transições π - π^* relacionadas ao núcleo grafítico de carbono sp^2 e outro em 285 nm que está associado às transições n - π^* da superfície do PQC-N [Liu et al. 2016, Wang et al. 2015, Miao et al. 2018]. Ainda na Figura 21 observamos que o pico de maior intensidade de emissão ocorre em 450 nm (excitação em 340 nm) e é próximo à banda de absorção, apontando que a emissão é originada a partir das transições n - π^* [Miao et al. 2018]. Além disso, os PQCs-N apresentam espectro de emissão dependente da excitação (Figura 22) e um rendimento quântico de 4,36% que é comparável ao de outros PQCs já reportados (Figura 33) ([Yu et al. 2012, Yan et al. 2019]).

Utilizando a espectroscopia de infravermelho foi possível realizar uma análise qualitativa a respeito das estruturas químicas presentes na superfície dos PQC-N. A partir da medição dos modos vibracionais das moléculas presentes nos PQC-N foram identificados os seus grupos funcionais de superfície.

Na Figura 23 vemos o espectro de FTIR de PQC-N à 30°C que mostra uma banda intensa de absorção em 1790 - 1670 cm^{-1} de C=O proveniente de amida, em 3600 cm^{-1} há uma banda larga que corresponde à ligação -OH e a banda entre 3200 - 3100 cm^{-1} que originou-se a partir da presença de amins secundárias -NH. A banda em 1604 cm^{-1} corresponde à ligação C=C, 1530 cm^{-1} à ligação NH, 1363 cm^{-1} à ligação C-N=, 1221 cm^{-1} indica a presença de C-O [Liu et al. 2016]. A banda entre 2500- 2600 cm^{-1} é devido ao CO₂ presente na atmosfera [Webler et al. 2015].

Figura 21 – Espectro de absorção UV-visível (linha verde) e espectro de emissão (linha azul) dos PQC's para caracterização dos PQC's-N à 30°C.



Autora, 2020.

Figura 22 – Gráfico do comprimento de onda de emissão como função do comprimento de onda de excitação.

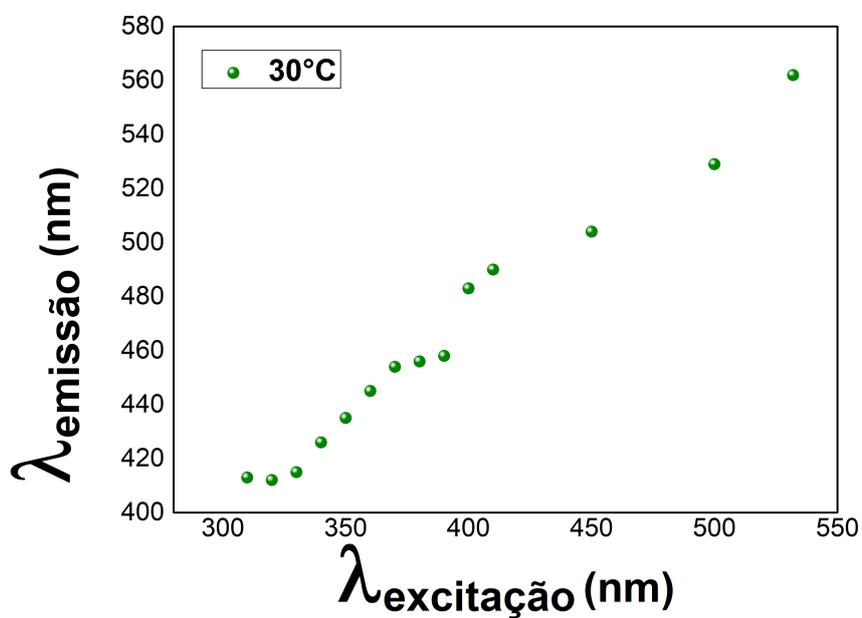
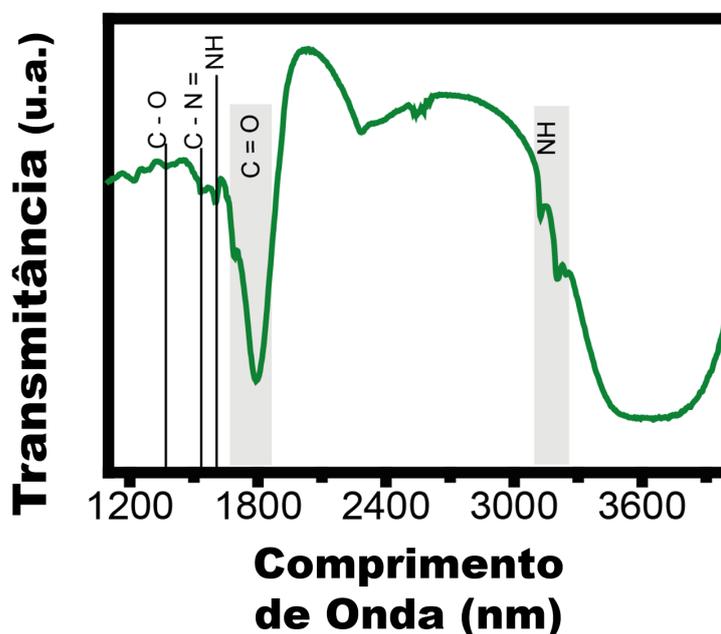


Figura 23 – Espectro FTIR para caracterizar os PQC-N à 30°C.



Autora, 2020.

4.2 Caracterização com Aquecimento

4.2.1 Fluorescência de FPQCs-N

Nas Figuras 24 e 25 encontram-se os resultados obtidos da análise da fotoluminescência dos filmes de PQC-N (preparados segundo a subseção 3.2.2) realizada utilizando o espectrômetro Xplora, em que a amostra foi excitada à 532 nm e submetida a um tratamento térmico de 30°C até 180°C com o auxílio de um forno acoplado ao sistema de espectroscopia.

Com o aquecimento foi observado um desvio de 20 nm no espectro de fluorescência de PQC-N na Figura 24a e o pico máximo de emissão que era em 635 nm passou a ser em 655 nm. Esse resultado é melhor retratado na Figura 24b quando o espectro de fluorescência do FPQC-N à 30°C no início do ciclo de aquecimento (linha preta) é sobreposto ao espectro de fluorescência do final do ciclo de aquecimento (linha vermelha) à 30°C após o tratamento térmico de 180°C. Dessa forma, o tratamento térmico causou um efeito irreversível no espectro de fluorescência do FPQC-N.

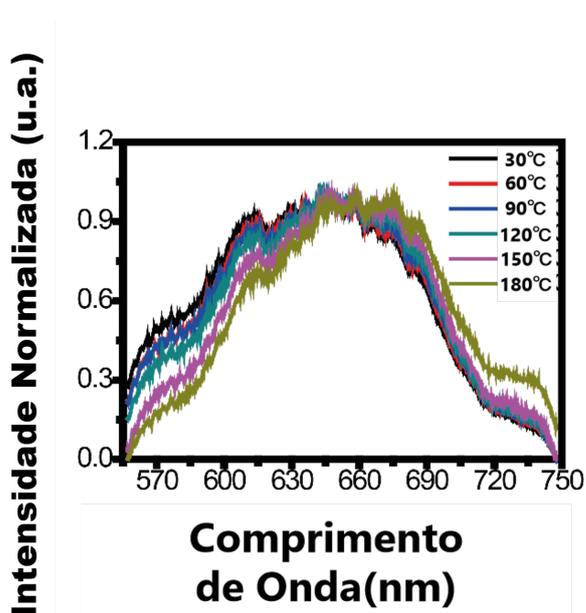
Em um segundo ciclo de aquecimento nenhuma mudança ocorreu no espectro de fluorescência do FPQC-N (Figura 25a). Assim, o espectro de fluorescência no início deste ciclo sobreposto ao do final mostrou que não houve alteração no espectro de fluorescência (Figura 25b), ou seja, não houve desvio no espectro e os picos de emissão máxima

permaneceram sempre em 655 nm.

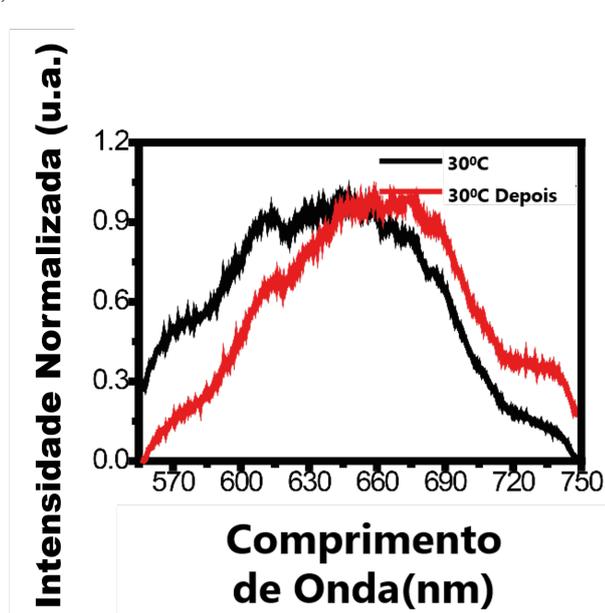
Essa verificação é corroborada pelo gráfico da variação do pico de maior intensidade como uma função da temperatura na Figura 28 ($\lambda_{excitacao} = 532nm$) No primeiro ciclo de aquecimento (pontos verdes) é observado um aumento no comprimento de onda de emissão de 635 para 655 nm. Enquanto que para o segundo ciclo de aquecimento (pontos azuis) o comprimento de onda de emissão permaneceu constante em 655 nm, evidenciando o efeito de tratamento térmico feito com o primeiro ciclo de aquecimento.

Figura 24 – Espectros de fluorescência dos PQC's-N excitados à 532 nm, no primeiro ciclo de aquecimento. (a) Espectros de fluorescência variando a temperatura dos PQC's-N e (b) Espectros de fluorescência dos PQC's-N no início do primeiro ciclo de aquecimento (linha preta) e no final do primeiro ciclo de aquecimento (linha vermelha).

(a)

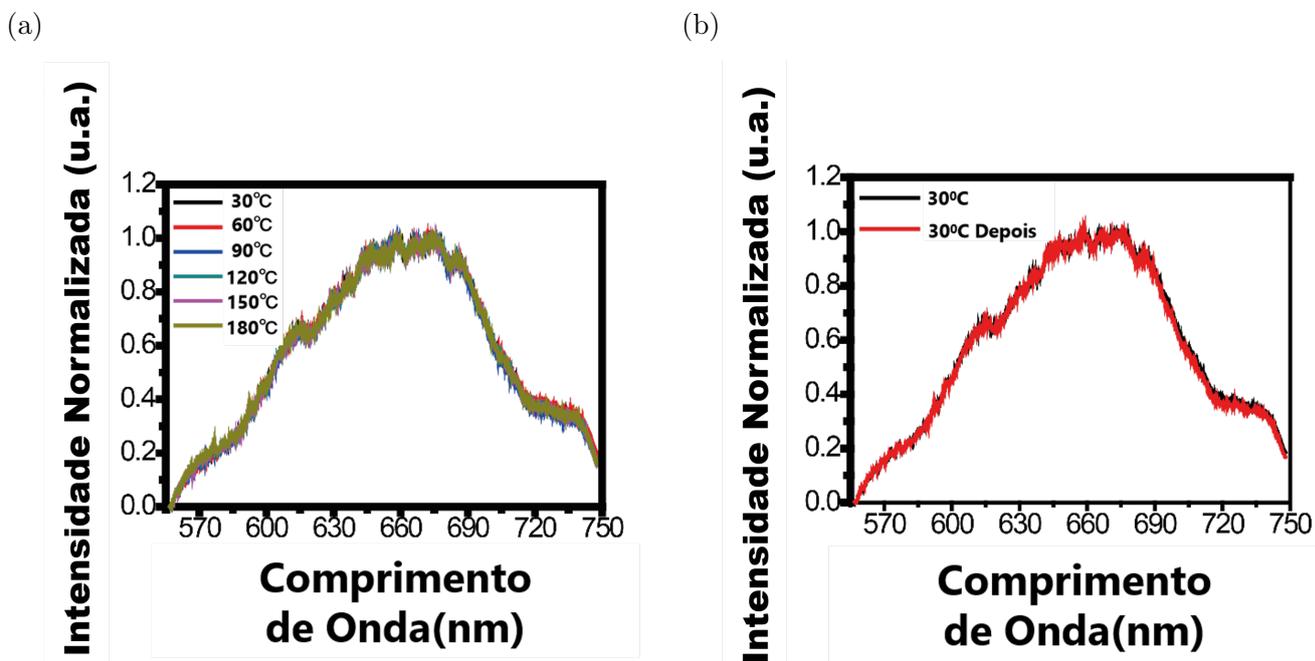


(b)



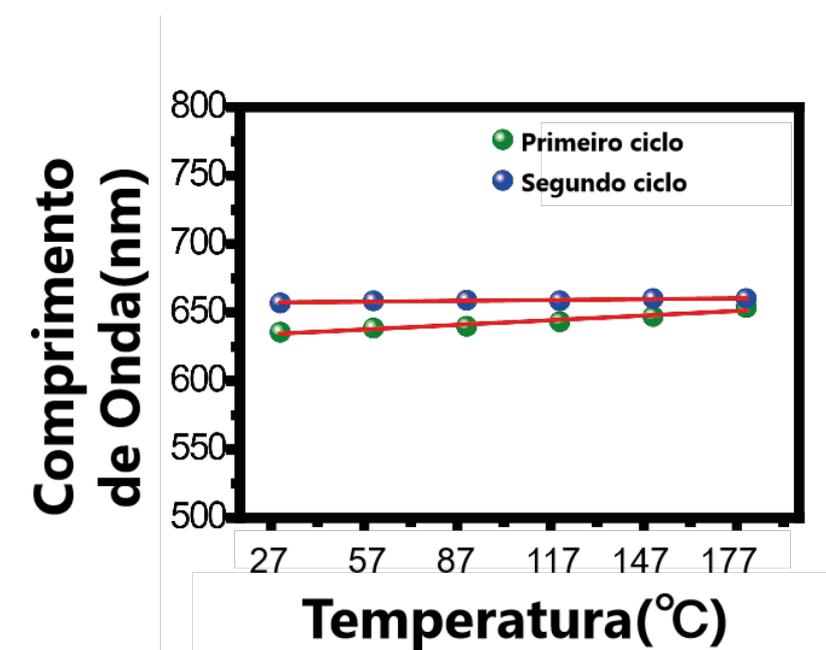
Autora, 2020

Figura 25 – Espectros de fluorescência dos PQC's-N, excitados à 532 nm, no segundo ciclo de aquecimento. (a) Espectros de fluorescência variando a temperatura dos PQC's-N. (b) Espectros de fluorescência dos PQC's-N no início do segundo ciclo de aquecimento (linha preta) e no final do segundo ciclo de aquecimento (linha vermelha).



Autora, 2020

Figura 26 – Comprimento de onda de emissão do pico de maior intensidade em função da temperatura.



Autora, 2020

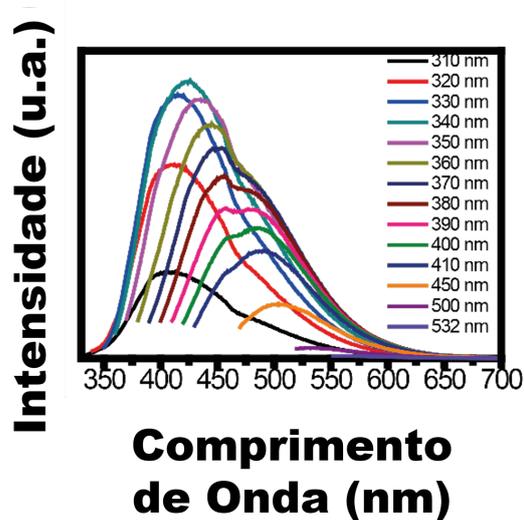
4.2.2 Fluorescência das SPQCs-N

Os resultados obtidos com a análise da fluorescência das SPQCs-N ao variar o comprimento de onda de excitação são equivalentes àqueles encontrados com o FPQC-N. Foram realizadas medidas à temperatura ambiente com as SPQCs, feitas a partir dos PQC-N no estado sólido previamente aquecidos (30°C e 180°C) e então colocados em meio aquoso, como detalhado na subseção 3.2.1. Para isso foi utilizado o espectrofluorímetro FluoroLog®-3.

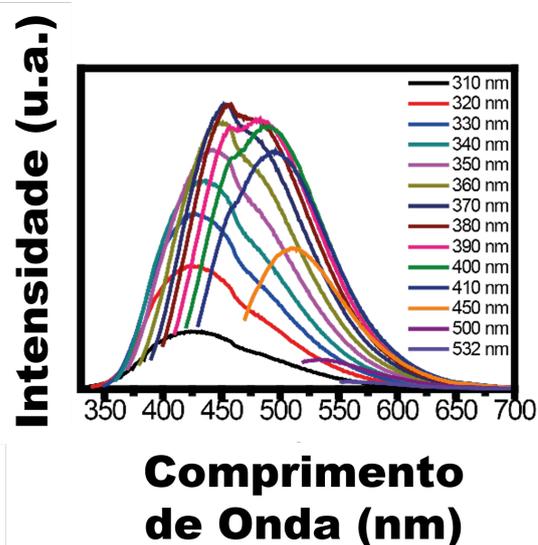
Na Figura 27 podemos encontrar os espectros de emissão dependentes da excitação das PQC-N a 30°C (Figura 27a) e 180°C em suspensão (Figura 27b) e a clara dependência da excitação na Figura (29). O pico de maior intensidade de emissão antes do aquecimento ocorre em 436 nm quando a amostra é excitada a 340 nm e após o aquecimento passa a ocorrer em 456 nm quando a SPQC-N é excitada a 380 nm. A Figura 28 mostra com mais clareza o máximo de cada intensidade a 30°C (pontos verdes) e 180°C (pontos vermelhos).

Figura 27 – Espectros de fluorescência dos PQC-N dependentes da excitação. (a) Espectro de fluorescência a 30°C. (b) Espectro de fluorescência a 180°C.

(a)



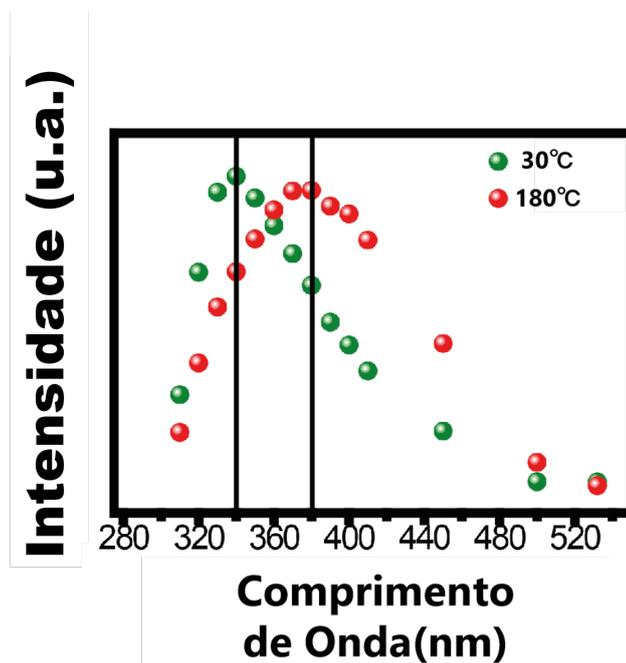
(b)



Autora, 2020.

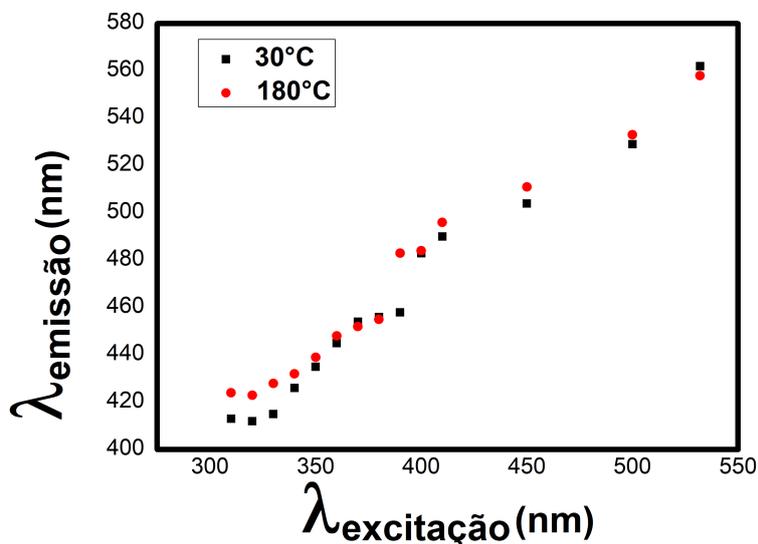
Analisando apenas os pontos onde as SPQCs-N são excitadas em 532 nm na Figura 29 não é possível verificar muito bem o desvio para o vermelho, pois para comprimentos de onda maiores esse tipo de alteração fica menos perceptível quando analisando em um espectrofluorímetro.

Figura 28 – Comprimento de onda do pico de maior intensidade da fluorescência dependente da excitação dos PQCs-N a 30°C (pontos verdes) e 180°C (pontos vermelhos).



Autora, 2020.

Figura 29 – Gráfico do comprimento de onda de emissão como função do comprimento de onda de excitação de PQCs-N a 30°C (pontos vermelhos) e 180°C (quadrados pretos).



Autora, 2020.

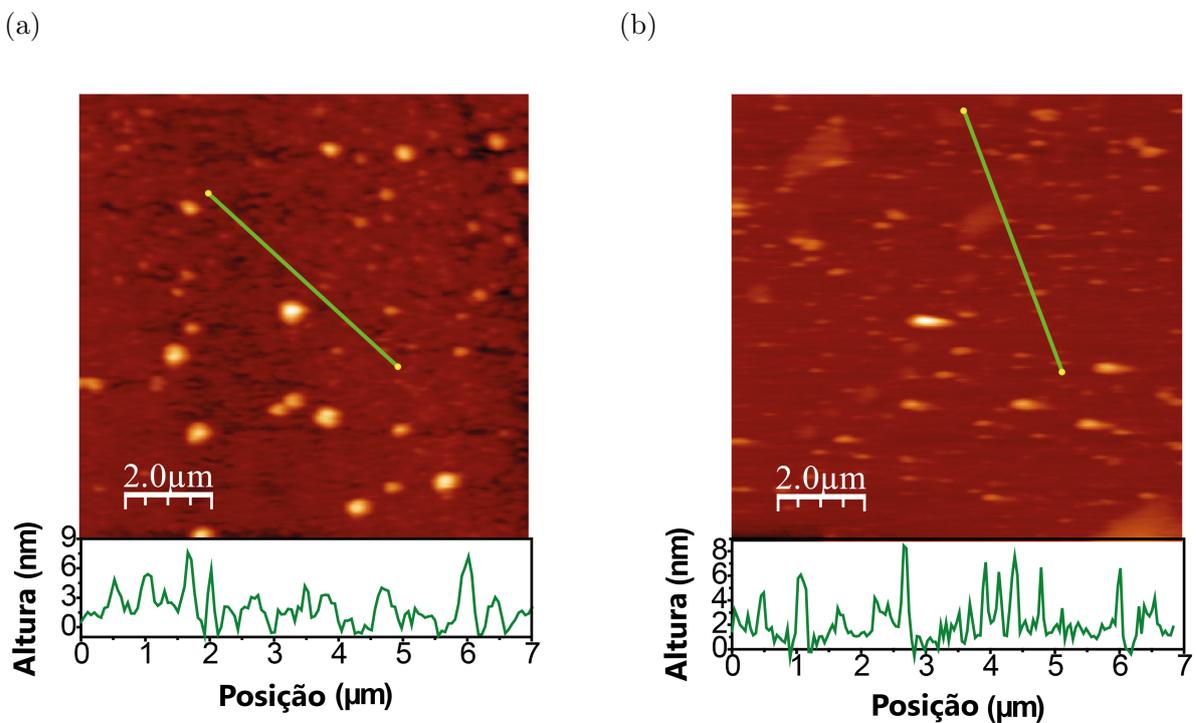
4.2.3 Microscopia de Força Atômica

Como forma de compreender qual a causa para o desvio para o vermelho da fluorescência foi investigado o tamanho de FPQC-N antes e depois do tratamento térmico,

pois o tamanho é uma variável que pode influenciar na fluorescência de pontos quânticos de carbono devido ao efeito de confinamento quântico [Liu, Chen e Li 2019].

As análises morfológicas do FPQC-N foram realizadas utilizando o microscópio de força atômica Multiview 4000 TM. A Figura 30 mostra as imagens de AFM de PQC-N à 30°C e à 180°C, respectivamente. Os pontos brilhantes presentes nas duas imagens são aglomerados de pontos quânticos de carbono. A fim de conhecer o tamanho de PQC-N, em ambas as temperaturas, foi traçado um perfil na região sem aglomerados. Assim, foi observado que o tamanho médio de PQC-N à 30°C (Figura 30a) é de aproximadamente 6 nm e permaneceu o mesmo à 180°C (Figura 30b).

Figura 30 – Imagem de AFM dos PQC-N. (a) Imagem de AFM dos PQC-N à 30°C. (b) Imagem de AFM dos PQC-N à 180°C.



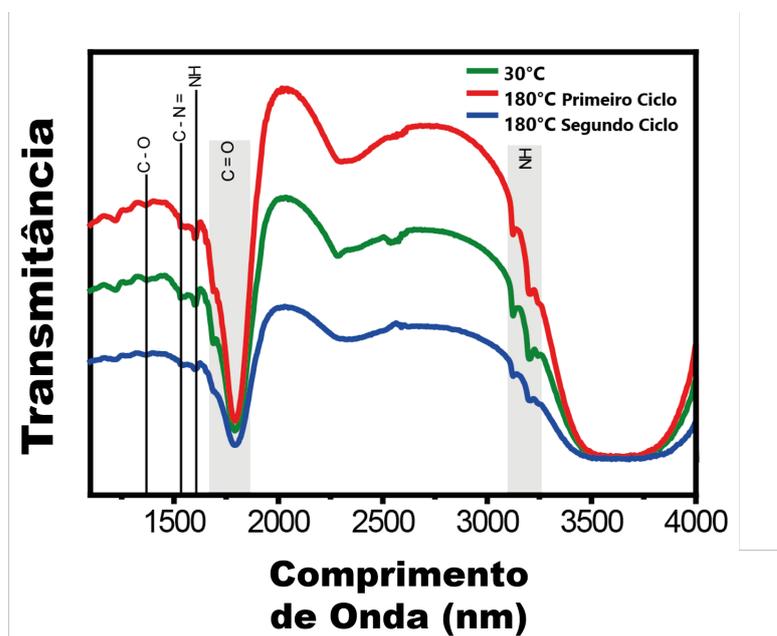
Autora, 2020.

Assim, o tratamento térmico não alterou o tamanho médio do PQC-N, descartando a hipótese de que o desvio para o vermelho da emissão poderia ter sido causado pelo efeito de confinamento quântico.

4.2.4 FTIR

A análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR) da SPQC-N, feita a partir de PQC-N no estado sólido tratados termicamente à 180°C e então postos em suspensão, não apresentou nenhuma alteração com relação a obtida com o tratamento de 30°C. Dessa forma, segundo essa técnica os grupos de superfície permaneceram os mesmos, contudo é possível supor que a o FTIR na verdade não foi capaz de exibir as mudanças na superfície da nanopartícula (Figura 31).

Figura 31 – Espectro FTIR dos PQC-N a 30°C e 180°C, no primeiro e segundo ciclo de aquecimento



Autora, 2020.

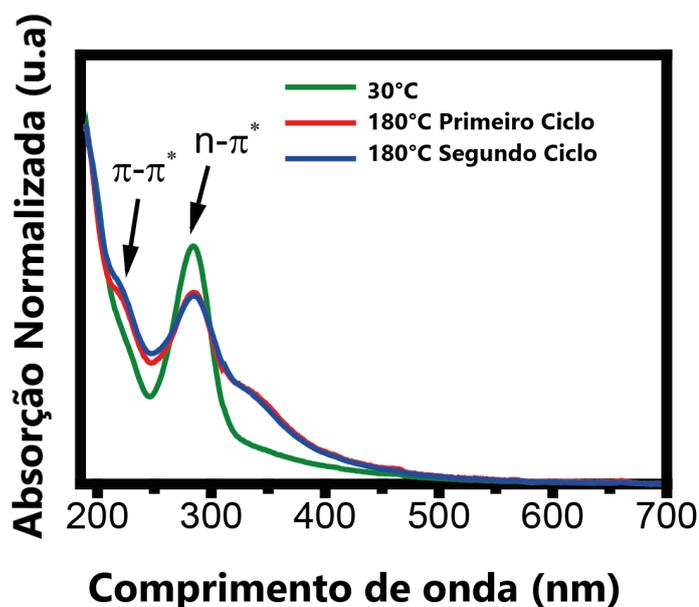
4.2.5 Absorção

O espectro de absorção de PQC-N à 30°C em suspensão apresentou duas bandas características, uma em 221 e outra em 285 nm (Figura 32) que correspondem às transições $\pi-\pi^*$ dos domínios aromáticos do núcleo de carbono e $n-\pi^*$ relacionadas aos grupos de superfície, respectivamente [Liu et al. 2016, Miao et al. 2018].

Após realizar um ciclo de aquecimento em PQC-N a 180°C (que posteriormente foram postos em suspensão), o espectro de absorção da SPQC-N obtida revelou uma mudança: o surgimento de uma nova banda em 350 nm. Realizando um segundo ciclo de aquecimento o espectro manteve-se igual (Figura 32). A banda em 350 nm está associada aos novos estados de superfícies indicando que eles surgiram devido ao tratamento térmico dos PQCs-N [Ding et al. 2016, Miao et al. 2018].

Essa banda, segundo estudos, está relacionada aos estados de superfície que surgem devido a um ambiente rico em nitrogênio [Hu et al. 2019]. Assim, mudanças na superfície do material devido a presença de grupos nitrogenados, seria uma hipótese para explicar o desvio para o vermelho do espectro de fluorescência de PQC-N com o aquecimento.

Figura 32 – Espectro de absorção dos PQC-N à 30°C (linha verde), após o primeiro ciclo de aquecimento (linha vermelha) e após o segundo ciclo de aquecimento (linha azul).



Autora, 2020.

5 Conclusão

Em conclusão, desenvolveu-se um estudo acerca de um tratamento térmico na fotoluminescência de pontos quânticos de carbono nitrogenados, a fim de compreender mais a respeito dos mecanismos de fluorescência desse material. O ponto de partida foi um estudo de revisão sobre essas nanopartículas, as principais explicações sobre seus mecanismos de fluorescência e técnicas usualmente utilizadas em suas análises.

Foram produzidos PQC_s-N com rendimento quântico de 4,36%, sintetizados a partir da quitosana via método hidrotermal e preparadas amostras de PQC_s-N no estado sólido em forma de filme (FPQC_s-N) e suspensão (SPQC_s-N), a fim de atenderem as especificidades dos equipamentos utilizados.

Assim, FPQC_s-N foram submetidos a ciclos de aquecimentos de 30°C a 180°C durante as análises de fluorescência e de AFM. Enquanto que para avaliar o comportamento das SPQC_s-N, nas análises de fluorescência utilizando o espectrofluorímetro, FTIR e absorção UV-Vis, os PQC_s-N foram aquecidos à 30°C e 180°C e então suspensos em solução aquosa.

O tratamento de 30°C a 180°C dos FPQC_s-N levou a um desvio para o vermelho e a uma modificação irreversível no perfil da sua fluorescência.

A análise das SPQC_s-N, feitas a partir do tratamento térmico de PQC_s-N à 30°C e à 180°C, mostrou que o espectro de emissão, em ambos os casos, é dependente do comprimento de onda de excitação. E que o comprimento de onda de excitação que causa a maior intensidade de emissão também sofreu alterações, passando de 340 nm (30°C) à 380 nm (180°C), devido ao tratamento térmico.

Foram realizadas imagens de AFM dos FPQC_s-N antes e depois do tratamento térmico e nenhuma alteração de tamanho foi observada. Este fato indicou que o tratamento térmico nos PQC_s-N foi responsável pelo surgimento desses novos estados de superfície e portanto, pelo desvio para o vermelho do espectro de emissão dos PQC_s-N.

O espectro de absorção da SPQC_s-N, feita com PQC_s-N tratados termicamente a 180°C, revelou o surgimento de uma banda em 350 nm que está associada a novos defeitos de superfície, possivelmente relacionados a um ambiente rico em nitrogênio.

Assim, o principal mecanismo de fluorescência presente nos PQC_s-N analisados nesse trabalho está relacionado com os estados de superfície. Além disso, foi demonstrado que a temperatura desempenha um papel importante no funcionamento dos mecanismos de fluorescência, sendo capaz de modificar os estados de superfície existentes inicialmente na amostra, inclusive de maneira irreversível.

6 Perspectivas

Mesmo com todos os resultados obtidos neste estudo sobre os PQC_s-N, feitos a partir da quitosana via hidrotermal, algumas questões continuam em aberto, cujas respostas envolvem análises dos grupos de superfície dos PQC_s-N, o seu tamanho e rendimento quântico.

Para verificar mais detalhadamente os grupos de superfície dos PQC_s-N tratados termicamente seria interessante utilizar técnicas mais sensíveis que o FTIR, como a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) [Andrade 1985]. Assim, essa técnica ajudaria a identificar os grupos funcionais presentes na superfície de PQC_s-N tratados termicamente e em que proporções eles aparecem.

Outra análise que pode vir a ser feita é a de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das nanopartículas tanto à 30°C como a 180°C à fim de checar se o seu tamanho médio é compatível com o observado nas imagens de AFM (6 nm) e se de fato não houve variação de tamanho com o tratamento térmico.

O rendimento quântico dos PQC_s-N utilizados nesse trabalho foi calculado apenas antes do tratamento térmico, sendo de 4,36%. Portanto o cálculo dessa quantidade após o tratamento térmico ainda está em aberto. Este valor de 4,36% é próximo a de outros PQC_s reportados na literatura, em que alguns deles foram aplicados em imageamento celular. Com isso, talvez seja possível que os PQC_s-N desse trabalho sirvam para aplicações no estudo de células [Liu et al. 2016, Jiang et al. 2015].

Além disso, é possível vir a analisar a variação da intensidade dos PQC_s-N a fim de entender sua aplicabilidade em nanotermometria de intensidade de luminescência [Jaque e Vetrone 2012].

Referências

- ANDRADE, J. D. X-ray photoelectron spectroscopy (xps). In: *Surface and interfacial aspects of biomedical polymers*. [S.l.]: Springer, 1985. p. 105–195. Citado na página 49.
- ATVARS, T. D. Z.; MARTELLI, C. Espectroscopia de luminescência. *Revista Chemkeys*, n. 2, p. 1–9, set. 2018. Disponível em: <<https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9613>>. Citado na página 32.
- BHAGYARAJ, S. M. et al. *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2018. ISBN 9780128052549. Citado 3 vezes nas páginas 21, 22 e 26.
- BRKI, S. Optical properties of quantum dots. *European International Journal of Science and Technology*, v. 5, n. 9, 2016. Citado na página 22.
- CAYUELA, A. et al. Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots: the need for consistency. *Chem. Commun.*, The Royal Society of Chemistry, v. 52, p. 1311–1326, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5CC07754K>>. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.
- CHANDY THOMAS; SHARMA, C. P. Chitosan-as a biomaterial. *Artificial Cells Blood Substitutes and Biotechnology*, Informa plc, v. 18, 01 1990. Disponível em: <<http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.3109/10731199009117286>>. Citado na página 19.
- CHU, K.-W. et al. Recent progress of carbon dot precursors and photocatalysis applications. *Polymers*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 11, n. 4, p. 689, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 28.
- COATES, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, p. 10815–10837, 2006. Citado na página 30.
- DING, H. et al. Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism. *ACS Nano*, v. 10, n. 1, p. 484–491, 2016. ISSN 1936086X. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 47.
- EHRAT, F. et al. Tracking the source of carbon dot photoluminescence: Aromatic domains versus molecular fluorophores. *Nano Letters*, v. 17, n. 12, p. 7710–7716, 2017. PMID: 29188711. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b03863>>. Citado na página 28.
- HOLÁ, K. et al. Graphitic Nitrogen Triggers Red Fluorescence in Carbon Dots. *ACS Nano*, v. 11, n. 12, p. 12402–12410, 2017. ISSN 1936086X. Citado na página 30.
- HORCAS, I. et al. Wsxn: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of scientific instruments*, American Institute of Physics, v. 78, n. 1, p. 013705, 2007. Citado na página 37.
- HU, C. et al. Design and fabrication of carbon dots for energy conversion and storage. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 48, n. 8, p. 2315–2337, 2019. ISSN 14604744. Citado na página 47.

- INFORMATION, N. C. for B. Chitosan. *PubChem Compound Summary for CID 71853*, PubChem, 2004. Citado na página 20.
- JAQUE, D.; VETRONE, F. Luminescence nanothermometry. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 15, p. 4301–4326, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 49.
- JELINEK, R. *Carbon Quantum Dots Synthesis, Properties and Applications*. Israel: Springer Nature, 2017. ISBN 9783319439099. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 20.
- JIANG, K. et al. Red, green, and blue luminescence by carbon dots: Full-color emission tuning and multicolor cellular imaging. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 54, n. 18, p. 5360–5363, 2015. ISSN 15213773. Citado 4 vezes nas páginas 24, 25, 30 e 49.
- LAKOWICZ, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3rd. ed. EUA: Springer Science, 2006. ISBN 9780387312781. Citado na página 21.
- LIU, M. L.; CHEN, B.; LI, M. Carbon dots: synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications. Royal Society of Chemistry, p. 449–471, 2019. Citado 12 vezes nas páginas 14, 17, 18, 19, 20, 22, 23, 26, 27, 28, 32 e 45.
- LIU, S. et al. Hydrothermal treatment of grass: a low-cost, green route to nitrogen-doped, carbon-rich, photoluminescent polymer nanodots as an effective fluorescent sensing platform for label-free detection of cu (ii) ions. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 24, n. 15, p. 2037–2041, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 29.
- LIU, X. et al. Simple Approach to Synthesize Amino-Functionalized Carbon Dots by Carbonization of Chitosan. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, v. 6, p. 1–8, 2016. ISSN 20452322. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/srep31100>>. Citado 4 vezes nas páginas 30, 38, 47 e 49.
- MACAIRAN, J.-R. et al. Intracellular ratiometric temperature sensing using fluorescent carbon dots. *Nanoscale Adv.*, RSC, v. 1, p. 105–113, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C8NA00255J>>. Citado na página 14.
- MARTELLI, C.; ATVARIS, T. D. Z. Espectroscopia eletrônica de emissão. *Revista Chemkeys*, n. 2, p. 1–7, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 30.
- MIAO, X. et al. Synthesis of Carbon Dots with Multiple Color Emission by Controlled Graphitization and Surface Functionalization. *Advanced Materials*, v. 30, n. 1, p. 1–8, 2018. ISSN 15214095. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 47.
- MIKHRALIEVA, A. et al. Excitation-Independent Blue-Emitting Carbon Dots from Mesoporous Aminosilica Nanoreactor for Bioanalytical Application. *ACS Applied Nano Materials*, v. 3, n. 4, p. 3652–3664, 2020. ISSN 2574-0970. Citado na página 30.
- MOHAMED, M. et al. Chapter 1 - fourier transform infrared (ftir) spectroscopy. In: HILAL, N. et al. (Ed.). *Membrane Characterization*. Elsevier, 2017. p. 3 – 29. ISBN 978-0-444-63776-5. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444637765000012>>. Citado na página 31.
- MOHAMMED, L. J.; OMER, K. M. Dual functional highly luminescence b, n co-doped carbon nanodots as nanothermometer and fe 3+/fe 2+ sensor. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 10, n. 1, p. 1–12, 2020. Citado na página 14.

QIAN, L.; ZHANG, H. Green synthesis of chitosan-based nanofibers and their applications. *Green Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 7, p. 1207–1214, 2010. Citado na página 19.

SOUZA, S. T. D. Microscopias de Varredura por Sondas Aplicadas ao Estudo de Amostras Biológicas, Vítreas e Cerâmicas. p. 134, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.

VALEUR, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Alemanha: Wiley-VCH, 2002. ISBN 352729919X. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 21.

VOIGTLÄNDER, B. *Scanning probe microscopy (SPM)*. Alemanha: Springer-Verlag, 2015. ISBN 9783662452394. Citado na página 33.

WANG, C. et al. A hydrothermal route to water-stable luminescent carbon dots as nanosensors for pH and temperature. *Carbon*, Elsevier Ltd, v. 82, n. C, p. 87–95, 2015. ISSN 00086223. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.10.035>>. Citado 3 vezes nas páginas 28, 29 e 38.

WANG, X. et al. A mini review on carbon quantum dots: Preparation, properties, and electrocatalytic application. *Frontiers in Chemistry*, v. 7, p. 671, 2019. ISSN 2296-2646. Disponível em: <<https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fchem.2019.00671>>. Citado 4 vezes nas páginas 14, 18, 19 e 22.

WEBLER, G. D. et al. Mg-doped biphasic calcium phosphate by a solid state reaction route: Characterization and evaluation of cytotoxicity. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier B.V, v. 162, p. 177–181, 2015. ISSN 02540584. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.05.055>>. Citado na página 38.

WILLIAMS ALUN T. RHYS; WINFIELD, S. A. M. J. N. Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer. *The Analyst (Royal Society of Chemistry)*, Royal Society of Chemistry, v. 108, 1983. Disponível em: <<http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1039/an9830801067>>. Citado na página 56.

WORSFOLD, P. J.; KINGDOM, U. *Spectrophotometry : Overview*. 3. ed. Elsevier Inc., 2017. 1–5 p. ISBN 9780124095472. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14265-9>>. Citado na página 32.

XU, X. et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n. 40, p. 12736–12737, 2004. PMID: 15469243. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja040082h>>. Citado 3 vezes nas páginas 9, 14 e 17.

YAN, F. et al. The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: a review. *Microchimica Acta*, Microchimica Acta, v. 186, n. 8, 2019. ISSN 14365073. Citado 9 vezes nas páginas 17, 19, 24, 25, 26, 27, 28, 30 e 38.

YU, P. et al. Temperature-dependent fluorescence in carbon dots. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 48, p. 25552–25557, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp307308z>>. Citado 4 vezes nas páginas 14, 29, 32 e 38.

YUAN, F. et al. Bright Multicolor Bandgap Fluorescent Carbon Quantum Dots for Electroluminescent Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*, v. 29, n. 3, 2017. ISSN 15214095. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 27.

YUAN, T. et al. Carbon quantum dots : an emerging material for optoelectronic applications. Royal Society of Chemistry, p. 6820–6835, 2019. Citado 5 vezes nas páginas [18](#), [19](#), [20](#), [21](#) e [24](#).

ZHANG, H. et al. Highly luminescent carbon dots as temperature sensors and “off-on” sensing of Hg^{2+} and biothiols. *Dyes and Pigments*, Elsevier, v. 173, p. 107950, 2020. Citado 2 vezes nas páginas [14](#) e [29](#).

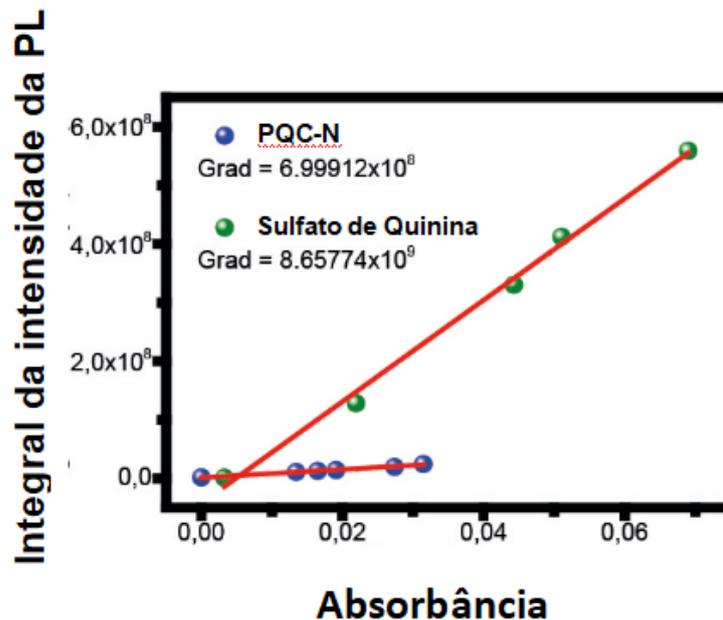
ZHAO, X. J.; ZHANG, W. L.; ZHOU, Z. Q. Sodium hydroxide-mediated hydrogel of citrus pectin for preparation of fluorescent carbon dots for bioimaging. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Elsevier, v. 123, p. 493–497, 2014. Citado 2 vezes nas páginas [14](#) e [29](#).

Apêndices

APÊNDICE A – Rendimento Quântico

Soluções diluídas de PQC-N foram empregadas para cálculo do rendimento quântico usando sulfato de quinina como padrão. A absorvância foi mantida menor que 0,1 (para evitar desvio da linha de absorvância e da concentração molar), com comprimento de onda de excitação de 320 nm. Os PQC-N foram colocados em cubeta de 10 mm para minimizar os efeitos da reabsorção. Em seguida, a intensidade de fotoluminescência integrada foi calculada como a área abaixo da curva de fotoluminescência na faixa de comprimento de onda de 340 a 600 nm. Os resultados foram plotados a partir da intensidade de fotoluminescência integrada como função da absorvância correspondente, a fim de obter a inclinação da curva para os PQC-N e para a amostra padrão (Figura 33).

Figura 33 – Gráfico das intensidades de fluorescência como função da absorvância para PQC-N (pontos azuis) e para sulfato de quinina (pontos verdes).



As inclinações dos gráficos lineares foram usadas para calcular o rendimento quântico usando a seguinte expressão ([Williams Alun T. Rhys; Winfield 1983]):

$$\phi_{amostra} = \phi_{padrao} \left(\frac{Grad_{amostra}}{Grad_{padrao}} \right) \left(\frac{\eta_{amostra}^2}{\eta_{padrao}^2} \right) \quad (A.1)$$

onde o índice padrão denota a amostra padrão (sulfato de quinina) e o índice amostra indique que se trata dos PQC_s-N. Além disso, ϕ denota o rendimento quântico, Grad o gradiente da análise de regressão linear e η o índice de refração. O índice de refração do solvente usado com os PQC_s-N (água) é igual a 1,33 e o índice de refração da solução contendo sulfato de quinina, preparada com H₂SO₄ 0,1 M, também foi considerado como 1,33. O rendimento quântico do sulfato de quinina foi considerado como 0,54.