

JULIANO FERNANDES TEIXEIRA

**ESTUDO DA ORIGEM DA LUMINESCÊNCIA EM PONTOS
QUÂNTICOS DE CARBONO PRODUZIDOS A PARTIR DE NEGRO DE
CARBONO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Alvaro Vianna Novaes C. Teixeira

Coorientador: Eduardo Nery Duarte de Araújo

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

T266e
2023
Teixeira, Juliano Fernandes, 1996-
Estudo da origem da luminescência em pontos quânticos de carbono produzidos a partir de negro de carbono. / Juliano Fernandes Teixeira. – Viçosa, MG, 2023.
1 dissertação eletrônica (87 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndices.

Orientador: Álvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Física, 2023.

Referências bibliográficas: f. 67-73.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2023.625>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Fotoluminescência. 2. Carbono. 3. Química quântica.
I. Teixeira, Álvaro Vianna Novaes de Carvalho, 1973-.
II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 22. ed. 535.355

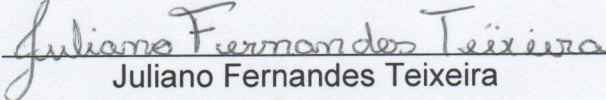
JULIANO FERNANDES TEIXEIRA

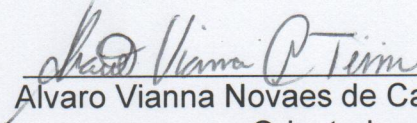
**ESTUDO DA ORIGEM DA LUMINESCÊNCIA EM PONTOS QUÂNTICOS DE
CARBONO PRODUZIDOS A PARTIR DE NEGRO DE CARBONO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 21 de julho de 2023.

Assentimento:


Juliano Fernandes Teixeira
Autor


Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira
Orientador

Dedico à minha família, com todo amor e gratidão.

Agradecimentos

Gostaria de expressar minha gratidão aos meus pais, Ilma e José Arlindo, e ao meu irmão Jaderson. Obrigado pelo amor, apoio e constante encorajamento que recebi de vocês como uma família.

Agradeço de coração ao meu orientador, Alvaro Vianna. Sua dedicação, apoio constante e conhecimento compartilhado desde a graduação foram pilares fundamentais para meu crescimento e sucesso. Obrigado por sua amizade, confiança e comprometimento. Agradeço ao meu coorientador Eduardo Nery, por todo o apoio e mentoria ao longo deste projeto. Agradeço ao Ray Nascimento, por ter começado este trabalho e por me envolver nesta pesquisa. Agradeço ao prof. Sukarno O. Ferreira, pela gentil assistência no uso do equipamento de raio X, ao prof. Sérgio L. A. Mello pelo treinamento oferecido nas medidas de AFM e agradeço à doutoranda Amanda Gonçalves pelo treinamento na técnica de eletroforese. Agradeço ao grupo de pesquisa de pontos quânticos formado por Andreza Germana, Mariana da Costa, Milton Lopes e Caio Henrique.

Agradeço à respeitável banca avaliadora composta por ilustres acadêmicos: a Professora Maria José Valenzuela Bell, do Departamento de Física da UFJF; a Professora Renata Pereira Lopes Moreira, do Departamento de Química da UFV; a Professora Mariana da Costa Novo Pimenta Brandão, do Departamento de Física da UFV; e o Professor Eduardo Nery Duarte de Araújo, do Departamento de Física da UFV.

Sei que a lista vai ser um pouco grande, mas acho importante meus amigos, pois de várias maneiras eles contribuíram para minha inspiração e bem-estar, fortalecendo meu trabalho de pesquisa. Portanto, quero agradecer a cada um dos seguintes amigos: Bruno, Arlindo, Breno, Gabriel Dantas, Mateus, Jefferson, Carlos, Romário, Allan, Karol, Sávio, Emílio, Thainá, Hugo, Lara, Pedro, Fernando, Wesley, Rayane, Ulisses, Tiago, Kairon, Milton, Caio, Isabela, Andriele, Gabriel Oliveira, Eloi, Hamilton, Rafael, Milena, Mariá, Marcela, Amanda, Franciele, Lâna, Janaísa, Vitória, Thamires, Matheus, Kelly, Juliana, Lis, Lucas e muitos outros amigos que têm sido fundamentais em minha vida.

Agradeço, ao departamento de Física da UFV, professores e funcionários. Agradeço a Capes pela bolsa de estudos, ao apoio do CNPq, FAPEMIG e FUNARBE.

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

“A amizade duplica as alegrias e divide as tristezas.”

(Francis Bacon)

Resumo

TEIXEIRA, Juliano Fernandes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2023. **Estudo da origem da luminescência em pontos quânticos de carbono produzidos a partir de negro de carbono.** Orientador: Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira. Coorientador: Eduardo Nery Duarte de Araújo.

Este trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar pontos quânticos de carbono. Para a produção utilizamos como rota o ataque químico de um material precursor feito de carbono. Os pontos quânticos de carbono (Cdots) produzidos foram caracterizados por medidas de absorvância, fotoluminescência, fluorescência resolvida no tempo, microscopia de força atômica e eletroforese. O material precursor foi deixado em refluxo por mais de 10 dias, sendo coletado e caracterizado alíquotas colhidas em 20, 30, 70, 100, 200 e 300 horas. Os resultados mostraram que os Cdots tem ampla absorção no ultravioleta com extensão até a faixa do visível, tendo fluorescência principal em 505 nm. Foram observados 5 picos secundários de emissão menos intensos e bem definidos cujo centro em 372, 391, 408, 431 e 456 nm, que são evidenciados quando excitados por comprimentos de onda na faixa de 275 nm a 325 nm. Não foi observada mudanças significativas de emissão com o tempo de síntese, mostrando que os Cdots produzidos dessa forma possuem um espectro característico. O tempo de vida médio da intensidade e amplitude medidos dos Cdots estão na faixa de 1 ns até 7 ns a depender do pico de emissão analisado, mostrando uma leve diminuição com o tempo de síntese. Medidas de AFM mostraram que os Cdots são aproximadamente esféricos com raio menor que 4 nm, possuindo distribuições de tamanhos ligeiramente diferentes para os diferentes tempos de síntese, e mesmo assim, não alterou o seu espectro de emissão. Com a eletroforese, constatamos que um perfil de distribuição de tamanhos similar para os diferentes tempos de síntese e que os Cdots possuem carga elétrica negativa. Com isso, mostramos que os Cdots preparados pela rota usada leva a pontos quânticos de baixíssimas variações de suas características de emissão, variando apenas a quantidade de material produzido com o tempo de síntese, sendo ideal para aplicações que necessitam de emissões precisas.

Palavras-chave: Materiais fotoluminescentes. Emissão. Pontos Quânticos Orgânicos.

Abstract

TEIXEIRA, Juliano Fernandes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July 2023. **Study of the origin of luminescence in carbon quantum dots produced from carbon black** . Adviser: Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira. Co-adviser: Eduardo Nery Duarte de Araújo.

This work aimed to produce and characterize carbon quantum dots. For production, we used the chemical attack route of a precursor material made of carbon. The produced carbon quantum dots (Cdots) were characterized by absorbance measurements, photoluminescence, time-resolved fluorescence, atomic force microscopy, and electrophoresis. The precursor material was refluxed for more than 10 days, and aliquots were collected and characterized at 20, 30, 70, 100, 200, and 300 hours. The results showed that the Cdots have broad ultraviolet absorption extending into the visible range, with the main fluorescence peak at 505 nm. Five secondary emission peaks were observed, less intense but well-defined, centered at 372, 391, 408, 431, and 456 nm, which are evident when excited by wavelengths in the range of 275 nm to 325 nm. No significant changes in emission were observed with synthesis time, indicating that the Cdots produced in this way have a characteristic spectrum. The average lifetime of intensity and amplitude measured for the Cdots ranged from 1 ns to 7 ns, depending on the analyzed emission peak, showing a slight decrease with synthesis time. AFM measurements showed that the Cdots are approximately sphericals with a radius smaller than 4 nm, and they exhibit slightly different size distributions for different synthesis times, but this did not alter their emission spectrum. Electrophoresis confirmed a similar size distribution profile for different synthesis times and showed that the Cdots have a negative electrical charge. Therefore, we demonstrate that the Cdots prepared using this route exhibit very little variation in their emission characteristics, with only the amount of produced material varying with synthesis time, making them ideal for applications that require precise emissions.

Keywords: Photoluminescent Materials. Emission. Organic Quantum Dots.

Lista de figuras

Figura 1 – Ilustração esquemática da produção de Cdots por rotas <i>Botton-up</i> e <i>Top-down</i>	21
Figura 2 – Estrutura do negro de carbono. Adaptado da referência [11]	22
Figura 3 – Diferentes tipos de negro de carbono. As características dos materiais foram obtidas na referência [12]	22
Figura 4 – Ilustração da incidência da luz na matéria e suas interações.	24
Figura 5 – Ilustração de orbital atômico das camadas s, p e d. As diferenças de cores representam a diferença de fase das funções de onda.	25
Figura 6 – Comportamento da energia potencial eletrostática durante aproximação de dois átomos de hidrogênio, formação de uma molécula. Adaptado da referência [18].	26
Figura 7 – Diagrama dos níveis de energia de orbitais moleculares ligantes e anti-ligantes formados pela sobreposição de orbitais atômicos.	27
Figura 8 – Representação do orbital híbrido sp formado pela sobreposição de 1 orbital s com 1 orbital p.	28
Figura 9 – Níveis de energia dos elétrons em uma molécula, representada em função de coordenadas nucleares Q . As linhas horizontais correspondem aos níveis vibracionais dos núcleos da molécula. Os números referem-se a: (1) absorção de luz; (2) relaxação da molécula no estado eletrônico excitado; (3) emissão fluorescente; (4)relaxação da molécula no estado eletrônico fundamental. Reproduzido da referência [19].	29
Figura 10 – Representação esquemática dos efeitos de confinamento quântico: o gap de energia (ou gap HOMO-LUMO) da partícula aumenta com a diminuição do tamanho, enquanto níveis discretos de energia surgem nas bordas das bandas. A separação de energia entre os níveis nas bordas das bandas também aumenta com a diminuição do tamanho. Adaptado de [22] e [23]	32
Figura 11 – Diagrama de Perrin-Jablonski. Reproduzido da referência [20].	33

Figura 12 – (a) Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) de GQDs para suas principais formas e populações correspondentes (p) com o aumento do tamanho médio dos GQDs. A linha pontilhada demarca a região cristalina no material e p é definido como razão do número de GQDs com uma forma principal em cada tamanho médio. Os tamanhos médios (d) foram estimados por imagens de HRTEM e estão indicados na parte inferior. A faixa de d encontrado em cada amostra é indicada pela setas na parte inferior. (b) Dependência do deslocamento do pico de PL em relação ao comprimento de onda de excitação, para GQDs com tamanhos médios de 5 a 35 nm. Reproduzido da referência [33].	35
Figura 13 – (a) Imagens de AFM de GQDs criados a partir de flocos de grafite. (b) Imagem de AFM ampliado correspondente à região marcada na imagem em (a). (c,d) Imagens de BF-HRTEM dos GQDs. A inserção em (c) mostra uma borda em zigzag. Reproduzido da referência [27].	35
Figura 14 – Imagens de TEM e HRTEM de CNDs preparados a partir de clorofórmio (CHCl_3) e dietilamina (DEA). Barra de escala = 5 nm nas imagens de HRTEM mostradas à direita de cada figura. Reproduzido da referência [34].	36
Figura 15 – Espectros TA com excitação (<i>Transient Absorption Spectrum</i>) com excitação em 400 nm. Cdot-1: CNDs sintetizados eletroquimicamente, Cdots 2: GQDs sintetizados por solvotermia, Cdot 3: CNDs sintetizados por micro-ondas. GSB: estado fundamental, ESA: absorção do estado excitado, SE: emissão estimulada. Reproduzido e adaptado de [35].	37
Figura 16 – (a) Rota de síntese de Cdots usando ureia e P-fenilenodiamina e separados por cromatografia. (b) Oito amostra de Cdots com emissões distintas. (c) Espectros de emissão correspondente às oito amostras, com máximos em 440 nm, 458 nm, 517 nm, 553 nm, 566 nm, 580 nm, 594 nm e 625 nm. [36]	38
Figura 17 – Esquema do processo de produção de pontos quânticos de carbono a partir de negro de carbono.	41

Figura 18 – Amostras coletadas ao longo do tempo de síntese. Todas amostras passaram por todas etapas descritas anteriormente.	41
Figura 19 – Esquema básico de funcionamento do espalhamento de luz.	42
Figura 20 – Esquema básico de um espectrofluorímetro.	44
Figura 21 – Ilustração de picos de segunda ordem em uma varredura de emissão ampla. Espectro de emissão para solução aquosa diluída de triptofano quando excitada com comprimento de onda de 270 nm. Adaptado de [40].	45
Figura 22 – Esquema básico de um espectrofluorímetro com resolução temporal. . .	46
Figura 23 – Decaimento temporal de fluorescência de L-triptofano dissolvido em água. Retirado da referência [41].	46
Figura 24 – Esquema de funcionamento de um AFM.	48
Figura 25 – Sistema montado para eletroforese em gel de agarose	49
Figura 26 – (a) Correlação temporal da intensidade da luz espalhada da solução com $[CB\ XC72R] = 6,22 \times 10^{-6}$ mg/mL em diferentes tempos de sonicação. (b) Comportamento do raio hidrodinâmico de partículas de negro de carbono XC72R em solução aquosa com o tempo de sonicação.	51
Figura 27 – Espectro de emissão com comprimento de onda de excitação em 300 nm da amostra de 20 horas analisada em diferentes etapas do processo de produção. Os picos que aparecem no comprimento de onda de 600 nm correspondem à difração de segunda ordem da luz incidente de 300 nm no monocromador do equipamento.	52
Figura 28 – Amostras com diferentes tempos de síntese diluídas sob luz ultravioleta e luz visível.	53
Figura 29 – Espectro de absorção de amostras SNDC com tempos diferentes de síntese.	53
Figura 30 – Espectros de emissão das amostras obtidas em diferentes tempos de síntese. Intensidades de emissão (PL) foram normalizadas pelo máximo e mínimo. Excitação: (a) 375 nm; (b) 350 nm; (c) 325 nm; (d) 300 nm; (e) 275 nm e (f) 250 nm. Os picos estreitos não são provenientes da emissão das amostras, mas da difração de segunda ordem da luz incidente.	54

Figura 31 – Espectros de emissão das amostras obtidas em diferentes tempos de síntese e sob diferentes comprimentos de excitação. Intensidades foram normalizadas pelo máximo e mínimo. Amostra com tempo de síntese de: (a) 20 horas; (b) 30 horas; (c) 70 horas; (d) 100 horas; (e) 200 horas e (f) 300 horas. Os picos de difração de segunda ordem da luz incidente no monocromador foram retirados para melhor visualização.	55
Figura 32 – Deconvoluções nos espectros de fluorescência da amostra de 300 horas. Excitação: (a) 250 nm; (b) 275 nm; (c) 300 nm; (d) 325 nm; (e) 350 nm e (f) 375 nm. Os picos correspondente à difração de segunda ordem da luz incidente no monocromador do equipamento foram retirados pois não correspondem à emissão da amostra.	56
Figura 33 – Comprimentos de onda de emissão correspondentes aos picos da deconvolução por comprimento de onda de excitação. A linha pontilhada corresponde ao valor médio dos pontos de mesma cor. Amostra com tempo de síntese de: (a) 20 horas; (b) 30 horas; (c) 70 horas; (d) 100 horas; (e) 200 horas e (f) 300 horas.	57
Figura 34 – (a) Comprimento de onda de emissão médio com o tempo de síntese. (b) Espectro característico dos Cdots com picos dados pela média obtida em (a).	57
Figura 35 – Intensidade de emissão dos picos correspondentes a cada componente identificada na deconvolução. Amostra com tempo de síntese de: (a) 20 horas; (b) 30 horas; (c) 70 horas; (d) 100 horas; (e) 200 horas e (f) 300 horas. Os índices de I a VII são os mesmos apresentados na Figura 34.	58
Figura 36 – Medidas de decaimento temporal de fluorescência das amostras excitadas com 300 nm, exceto em (d) que foi excitada com 330 nm. Os picos de emissão analisados foram: (a) 400 nm; (b) 450 nm; (c) 510 nm e (d) 590 nm. Por motivos de clareza, não foram plotados todos os dados.	59
Figura 37 – Tempo de vida médio da intensidade para emissões em: (a) 400 nm; (b) 450 nm; (c) 510 nm e (d) 590 nm.	60
Figura 38 – Tempo de vida médio da amplitude para emissões em: (a) 400 nm; (b) 450 nm; (c) 510 nm e (d) 590 nm.	60

Figura 39 – Imagens de AFM das amostras coletadas em diferentes tempos de síntese: (a) 20 horas; (b) 30 horas; (c) 70 horas; (d) 100 horas; (e) 200 horas e (f) 300 horas.	61
Figura 40 – Histograma da distribuição de tamanhos das imagens obtidas por AFM para amostra com tempo de síntese de: (a) 20 horas; (b) 30 horas; (c) 70 horas; (d) 100 horas; (e) 200 horas e (f) 300 horas.	62
Figura 41 – Histograma da distribuição de volume das partículas pelo raio para amostra com tempo de síntese de: (a) 20 horas; (b) 30 horas; (c) 70 horas; (d) 100 horas; (e) 200 horas e (f) 300 horas.	63
Figura 42 – Perfil eletroforético das amostras de Cdots em gel de agarose. À esquerda temos a imagem original e à direita temos a imagem do gel sob luz ultravioleta.	64
Figura 43 – Espalhamento dinâmico de luz (DLS) e espalhamento dinâmico de luz depolarizada (DDLDS).	75
Figura 44 – (a) Correlação temporal da intensidade da luz espalhada no tempo da solução com $[SDS] = 10$ mM e $[CB] = 0,0073$ mg/mL. A curva em verde corresponde ao ajuste dos dados pela Equação 4.2. (b) Comportamento do raio hidrodinâmico com o aumento da concentração de negro de carbono XC305. A curva em azul é um guia para os olhos. . .	78
Figura 45 – Correlação temporal da intensidade da luz espalhada no tempo da solução com $[SDS] = 10$ mM e $[CB] = 2,09 \times 10^{-3}$ mg/mL. (a) Medidas de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) (b) Medidas de Espalhamento Dinâmico de Luz Depolarizada (DDLDS). As curvas em verde correspondem aos ajuste de cada medida pela Equação 4.2.	79
Figura 46 – (a) Taxa de crescimento de Γ com o módulo quadrático do vetor de espalhamento (q^2). (b) Imagem da partícula de CB com surfactante CTAC obtida por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Adaptado de [58]. O retângulo em vermelho possui comprimento $L = 250$ nm e largura $d = 70$ nm para efeitos de comparação.	80

Figura 47 – (a) Correlação temporal da intensidade da luz espalhada no tempo da solução com $[SDS] = 10 \text{ mM}$ e $[CB] = 2.09 \times 10^{-3} \text{ mg/mL}$ em diferentes tempos de sonicação. A curva em verde corresponde ao ajuste dos dados pela Equação 4.2. (b) Comportamento do raio hidrodinâmico do negro de carbono XC305 com o tempo de sonicação.	81
Figura 48 – Gráfico de Zimm. A reta em verde corresponde a extrapolação da concentração de negro de carbono para zero. A reta em vermelho corresponde a extrapolação do ângulo para zero.	82
Figura 49 – Deconvoluções nos espectros de fluorescência da amostra de 20 horas.	83
Figura 50 – Deconvoluções nos espectros de fluorescência da amostra de 30 horas.	83
Figura 51 – Deconvoluções nos espectros de fluorescência da amostra de 70 horas.	84
Figura 52 – Deconvoluções nos espectros de fluorescência da amostra de 100 horas.	84
Figura 53 – Deconvoluções nos espectros de fluorescência da amostra de 200 horas.	85
Figura 54 – Deconvoluções nos espectros de fluorescência da amostra de 300 horas.	85

Lista de Siglas e Abreviaturas

AFM	Microscopia de Força Atômica
CB	<i>Carbon Black</i> , Negro de Carbono
Cdots	Pontos Quânticos de Carbono
CNDs	Pontos Quânticos de Nanopartículas de Carbono
CPDs	Pontos Quânticos Poliméricos de Carbono
DDLS	Espalhamento dinâmico de luz depolarizada
DLS	Espalhamento dinâmico de luz
Em.	Comprimento de onda de emissão
Ex.	Comprimento de onda de excitação
GQDs	Pontos Quânticos de Grafeno
SDS	Dodecil sulfato de sódio
S	Sobrenadante
SLS	Espalhamento estático de luz
SNDC	Sobrenadante, neutralizado, dializado e centrifugado
SND	Sobrenadante, neutralizado e dializado
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
UFJF	Universidade Federal de Juiz de Fora
UFV	Universidade Federal de Viçosa

Sumário

1	Introdução	17
2	Pontos Quânticos de Carbono	19
2.1	Características gerais dos pontos quânticos de carbono	19
2.2	Negro de Carbono	21
3	Interação da Luz com a Matéria	24
3.1	De átomos à moléculas	25
3.2	Fotoluminescência	32
3.3	Mecanismos de fotoluminescência dos Cdots	34
4	Técnicas Experimentais	39
4.1	Rota de Produção dos Pontos Quânticos de Negro de Carbono	39
4.2	Espalhamento de Luz	41
4.3	Espectroscopia UV-Vis	43
4.4	Fluorescência Resolvida no Tempo	45
4.5	Microscopia de Força Atômica	47
4.6	Eletroforese	48
5	Resultados	50
5.1	Espalhamento de luz	50
5.1.1	Caracterização do negro de carbono XC72R	50
5.2	Caracterização Óptica	51
5.2.1	Medidas de Absorbância	53
5.2.2	Medidas de Fotoluminescência	54
5.2.3	Fluorescência resolvida no tempo	58
5.3	Caracterização Morfológica	61
5.3.1	Microscopia de Força Atômica	61
5.3.2	Eletroforese	63
6	Conclusões	65
	Referências	67

Apêndices	74
APÊNDICE A Espalhamento de luz	75
A.1 Espalhamento Dinâmico de Luz Depolarizada	75
A.2 Espalhamento Estático de Luz	76
A.3 Caracterização do Negro de Carbono XC305	77
APÊNDICE B Deconvoluções	83
APÊNDICE C FRT	86

1 Introdução

A produção de pontos quânticos de carbono vêm ganhando destaque no meio científico, uma vez que esta estrutura possui propriedades ópticas e condutoras muito interessantes para aplicações tecnológicas, com destaque para a fotoluminescência. Os pontos quânticos de negro de carbono, apesar de não terem forte fotoluminescência como os produzidos por semicondutores, vêm ganhando espaço devido ao reduzido custo de produção, de baixo impacto ao meio ambiente e, principalmente, por não serem tóxicos. Além disso, os pontos quânticos de carbono possuem em sua superfície, vários grupos funcionais com oxigênio que os permitem serem funcionalizados e adquirirem novas propriedades. A sua fotoluminescência ainda não é inteiramente compreendida. Dentre os possíveis mecanismos de explicação para sua fotoluminescência, temos o efeito de confinamento quântico, o estado da superfície, presença de grupos químicos na superfície, e emissão intensificada por reticulação [1]. Esses mecanismos sugerem a possível origem de emissão dos Cdots, mas não o explicam completamente e muitas vezes são contraditórios. Diante desse quadro a motivação desse trabalho foi caracterizar os Cdots produzidos ao longo do tempo de síntese, com o objetivo de elucidar as características de emissão e estrutura e contribuir para determinar a origem para a sua luminescência. Estes estudos são importantes, pois geram possibilidades de aplicações desses materiais. Nosso trabalho visa contribuir ao conhecimento existente e busca possibilidades de novas aplicações. Neste projeto, caracterizamos dois tipos de negro de carbono, que são materias precursores para a produção de pontos quânticos. Caracterizamos os pontos quânticos de negro de carbono produzidos por oxidação com ácido nítrico para, posteriormente, estudar as interações destes com outros materiais.

Este trabalho foi organizado da seguinte forma: no capítulo 2 abordamos as características gerais dos pontos quânticos de carbono e apresentamos as características do material precursor negro de carbono. No capítulo 3: apresentamos os diferentes fenômenos de interação da luz com a matéria, a descrição da teoria de orbitais moleculares com foco em transições eletrônicas e os mecanismos de fotoluminescência dos pontos quânticos de carbono encontrados na literatura. No capítulo 4 apresentamos a rota de produção dos pontos quânticos de carbono e descrevemos as técnicas experimentais utilizadas para caracterização do material. No capítulo 5 apresentamos e discutimos os principais resulta-

dos. Neste capítulo, mostramos as caracterizações do negro de carbono por espalhamento de luz. Em seguida, apresentamos todas as caracterizações dos pontos quânticos de carbono produzidos. No capítulo 6 descrevemos as principais conclusões.

2 Pontos Quânticos de Carbono

2.1 Características gerais dos pontos quânticos de carbono

Os pontos quânticos de carbono (Cdots) foram acidentalmente descobertos em 2004 durante a purificação de nanotubos de carbono usando ácido nítrico. O grupo de pesquisadores, ao usar o método eletroforético para separar o material, conseguiu isolar um nova classe de nanomateriais fotoluminescentes [2]. Na busca por caracterizar e explicar a fotoluminescência dos Cdots, diversos estudos foram realizados com base nos conhecimentos já consolidados sobre pontos quânticos à base de semicondutores.

A fotoluminescência de pontos quânticos de semicondutores é explicada pelo confinamento quântico devido ao seu tamanho nanométrico. Ao incidir luz ultravioleta nesse material, elétrons migram da banda de valência para banda de condução, formando um éxciton. Quando o elétron volta para seu estado fundamental, a energia do éxciton é, então, emitida como fóton. O gap de energia depende do tamanho da partícula. Dessa forma, ao diminuir o tamanho, o comprimento de onda de emissão diminui e energia aumenta [3]. Diferentemente dos pontos quânticos de semicondutores, o mecanismo de fotoluminescência dos Cdots não é totalmente explicado pelo confinamento quântico e ainda não é inteiramente compreendido. Foi identificado, em Cdots, quatro mecanismos de fotoluminescência: confinamento quântico, estados de superfície, estados da molécula e emissão intensificada por reticulação [1].

A principal vantagem dos Cdots em relação aos pontos quânticos de semicondutores se deve ao fato de serem compostos por elementos não tóxicos, fazendo dos Cdots uma poderosa ferramenta bioanalítica particularmente útil. Diversas aplicações dos Cdots surgiram nesse ramo, sendo usados como marcadores de células normais e cancerígenas, tratamentos fototerápicos, como agentes de entrega de drogas e genes em terapias cancerígenas, além de naturalmente possuírem propriedades antivirais, antibióticas, anticancerígenas e antioxidante [4]. Outras aplicações também foram investigadas, principalmente em células fotovoltaicas, o uso de Cdots melhora a conversão de energia solar em elétrica, reduzindo a taxa de recombinação de pares elétrons-buracos [5]. A produção de LEDs com Cdots também tem se tornado de grande interesse, pelo fato da produção ser barata e de baixo impacto ao meio ambiente [6]. Outras aplicações já estão sendo investigadas, como sen-

sores de íons, sensor de pH, criptografia de informação e fotocatalizador de materiais poluentes [7–10]. São várias possibilidades de aplicações e diversos Cdots já estão sendo produzidos com propriedades específicas para atender à diferentes necessidades.

Além da principal característica de fotoluminescência, os Cdots possuem elevada solubilidade em água, alta mobilidade, alta condutividade elétrica, possibilidade da adição de vários grupos químicos em sua superfície e alta resistência à fotodegradação [1]. Os grupos químicos na superfície dos Cdots permitem que eles sejam facilmente funcionalizados com outras moléculas por meio de ligações químicas, iônicas ou ligações de hidrogênio. Esse processo de funcionalização ou passivação permite modular as características dos Cdots, podendo aumentar o rendimento quântico, alterar a fotoluminescência de emissão e atender novas aplicações para esse material.

Em geral, os pontos quânticos de carbono possuem tamanhos menores que 10 nm e são classificados em três tipos: pontos quânticos de grafeno (GQDs), pontos quânticos de nanopartículas de carbono (CNDs) e pontos quânticos poliméricos de carbono (CPDs). Os GQDs são formados por uma ou poucas camadas de grafeno. Os CNDs são nanopartículas de carbono amorfo podendo conter regiões com camadas grafíticas ou de grafeno. Finalmente, os CPDs são agregados de polímeros orgânicos ou um núcleo de carbono com cadeias poliméricas [1].

Para produzir os Cdots é necessário um material de carbono, conhecido como precursor, e uma rota de produção. As rotas de produção costumam ser divididas em *bottom-up* e *top-down* (Figura 1). Na rota *bottom-up* (de baixo para cima), Cdots são formados por reações químicas utilizando como material precursor moléculas orgânicas. Nessa rota diversas abordagens podem ser feitas. Por exemplo, tratamento com plasma, rotas templadas, síntese por micro-ondas e tratamento hidrotérmico [1]. A rota *top-down* (de cima para baixo), consiste em abordagens para diminuir o tamanho de materiais de carbono, como pó de grafite, fibra de carbono, grafeno e até mesmo fuligem. Para essa rota, podemos utilizar das seguintes abordagens: oxidação eletroquímica, ablação a laser, ultrassom, descarga elétrica em arco e oxidação química [1].

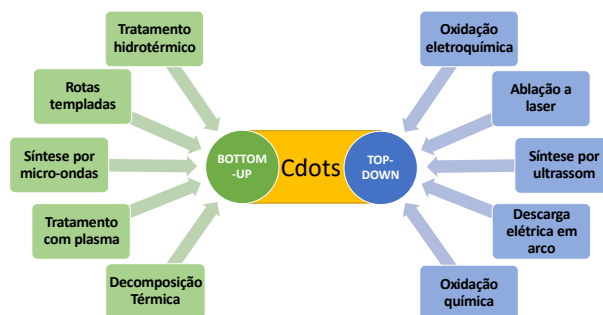


Figura 1: Ilustração esquemática da produção de Cdots por rotas *Bottom-up* e *Top-down*.

É importante ressaltar que as propriedades dos Cdots dependem do material precursor e da rota usada na produção. Dessa forma, o estudo dos fatores que influenciam as propriedades dos Cdots é um desafio, sendo necessário uma investigação de diferentes Cdots para uma comparação sistemática.

2.2 Negro de Carbono

Em nosso trabalho, utilizamos como material precursor o negro de carbono, que também é conhecido como negro de fumo, do inglês *carbon black*. O negro de carbono é um material amorfo de configurações complexas formado por agregados de dimensões coloidais. Várias outras fontes de carbono podem ser utilizadas para a produção dos Cdots como, por exemplo, a fuligem que é composta por subprodutos impuros resultantes da combustão de carvão e óleos. O principal motivo de escolher o negro de carbono se deve ao fato de ser de baixo custo, possuir uma característica física e química padronizada e forma altamente pura de carbono amorfo. A composição química do negro de carbono depende do processo de fabricação, sendo majoritariamente composto por carbono (> 97%), hidrogênio, oxigênio, enxofre, nitrogênio e alguns traços de hidrocarbonetos. O negro de carbono consiste em várias partículas agregadas conhecidas como partículas primárias ou nódulos. Essas partículas primárias são formadas por pequenas pilhas de camadas quasi-grafite concêntricas com imperfeições que pode ser descrito por um modelo paracristalino. Nas bordas dessas camadas de carbono temos grupos funcionais: fenóis, hidroquinonas, quinonas, grupos neutros com um oxigênio, ácidos carboxílicos, lactonas e grupos neutros contendo dois oxigênios [11].

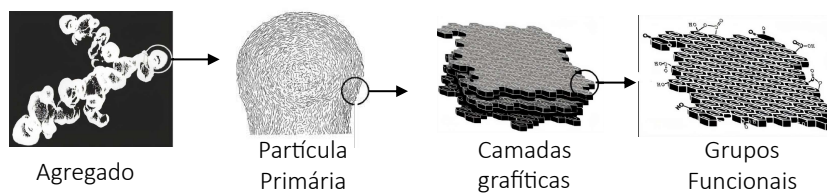


Figura 2: Estrutura do negro de carbono. Adaptado da referência [11]

Existem vários processos de produção dos negros de carbono, o mais comum, e que corresponde a $> 97\%$ do negro de carbono produzido no mundo, é o processo baseado na combustão parcial de óleos aromáticos a temperaturas de 1400°C a 1800°C . Também é possível produzir negro de carbono pelos processos de decomposição térmica de gases naturais ou decomposição do acetileno a temperaturas de 800°C a 1000°C [11]. Os vários processos e matérias primas resultam em diferentes negro de carbono que se diferenciam em relação ao tamanho dos nódulos e dos agregados, área superficial, condutividade elétrica e composição química na superfície. Na Figura 3 temos alguns tipos de negro de carbono disponíveis comercialmente com as respectivas áreas superficiais e tamanhos dos nódulos.

XC305	XC605	XC72R
Área superficial: $71\text{ m}^2/\text{g}$	$76\text{ m}^2/\text{g}$	$254\text{ m}^2/\text{g}$
Tamanho do nódulo: 27 nm	30 nm	$20 - 50\text{ nm}$

Figura 3: Diferentes tipos de negro de carbono. As características dos materiais foram obtidas na referência [12]

A maior parte do negro de carbono produzido é utilizado na indústria automotiva para aumentar a resistência de borrachas em pneus. Outros usos consistem na produção de plásticos, tintas e baterias. Na fabricação de plásticos, o negro de carbono torna o produto resistente a radiação UV. Na fabricação de tintas, o negro de carbono oxidado melhora a dispersão dos pigmentos [11]. Novos usos do negro de carbono tem chamado a atenção, como em sensores químicos, baterias, células fotovoltaicas e como precursor de pontos quânticos [13, 14]. Nessas aplicações, o negro de carbono precisa ser funcionalizado, o que pode ser feito por adsorção de moléculas na superfície, tratamento térmico ou oxidação. Esses processos alteram a microestrutura, morfologia e composição química das partículas de negro de carbono.

Ao incidir luz ultravioleta no negro de carbono, não é observada nenhuma fotoluminescência. Para torná-lo fotoluminescente seu tamanho e superfície precisam ser modificados. Dessa forma, o negro de carbono é utilizado como precursor em um rota de síntese para a produção dos Cdots. A rota de oxidação química por ataque ácido é o método mais comum na fabricação de pontos quânticos de negro de carbono. Esse tratamento quebra os agregados em partículas menores, solubiliza as nanopartículas de carbono, torna a superfície rica em grupos funcionais de oxigênio, como grupos carboxílicos, e o material adquire propriedades de fotoluminescência. Um mecanismo possível de oxidação por ácido nítrico do negro de carbono, consiste na interação de duas moléculas de HNO_3 na superfície e oxigênio, com evolução subsequente de H_2O e NO_x (óxidos de nitrogênio) como subprodutos de HNO_3 . Da superfície é liberado CO_2 e CO como resultado da degradação do negro de carbono e nitrogênio é introduzido a ele como grupos nitro [15].

Os pontos quânticos de negro de carbono tem baixo rendimento quântico devido aos defeitos de superfície [16]. Porém, isso pode ser elevado por meio de funcionalização dos grupos químicos presentes na superfície. Diversos métodos de funcionalização podem ser usados como, por exemplo, dopagem com heteroátomos, funcionalização com químicos na superfície, funcionalização covalente por ligação direta carbono-carbono e funcionalização com polímeros.

3 Interação da Luz com a Matéria

A luz interage com a matéria de diversas formas. Ao incidir luz no meio material, acontecem fenômenos de reflexão, propagação e transmissão que são explicados pela óptica linear (Figura 4). A reflexão ocorre na superfície do material onde parte da luz incidente é refletida e a outra parte se propaga no meio material. Se essa luz encontrar outro meio ela se reflete novamente e a outra parte é transmitida. Durante a propagação da luz na matéria, podemos observar diversos outros fenômenos: refração, absorção, luminescência e espalhamento. No processo de refração ocorre a redução da velocidade da luz no meio em comparação a luz no vácuo. Esse processo não afeta a intensidade da luz que se propaga e é descrito pela lei de Snell. A absorção da luz pelo material converte a energia da luz em outros modos de energia. Como, por exemplo, aumentando a energia térmica do material, provocando excitações eletrônicas e até mesmo provocar reações químicas. O processo de absorção, diminui a intensidade da luz e é responsável, por exemplo, pela coloração dos objetos ao absorver seletivamente certas faixas de comprimento de onda [17].

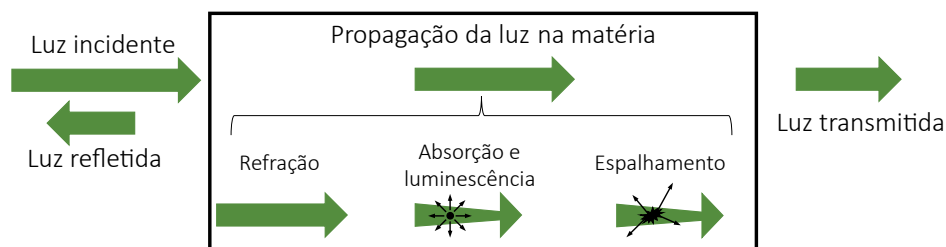


Figura 4: Ilustração da incidência da luz na matéria e suas interações.

A luminescência é um processo que resulta na emissão de luz causada por transições eletrônicas no material. É um termo geral que abrange diversos fenômenos, como: fotoluminescência, eletroluminescência, termoluminescência, bioluminescência, etc. O que diferencia cada um destes é o estímulo usado para as transições, por exemplo, se estimulada por fótons, temos o fenômeno de fotoluminescência, quando estimulada por mudanças de temperatura, temos a termoluminescência. Em geral, a luminescência resulta na emissão de luz em todas as direções, geralmente com frequência diferente da luz incidente e nem sempre é acompanhada da absorção.

Finalmente, no processo de espalhamento a luz é espalhada em todas as direções. Quando a frequência da luz incidente não é alterada dizemos que o espalhamento é elástico

ou quasi-elástico. Caso altere, é chamado de espalhamento inelástico. Além desses processos de óptica linear, outros fenômenos de óptica não linear podem ocorrer quando a intensidade de luz incidente é muita alta ou quando o meio tem propriedades altamente não lineares.

3.1 De átomos à moléculas

A fim de compreender melhor os processos de absorção e fotoluminescência, vamos discutir, inicialmente, em nível atômico até chegar em transferências de energias em uma molécula.

Um átomo é formado por um núcleo com prótons e neutrons e por camadas eletrônicas numeradas de 1 a 7, que começam pela camada mais próxima ao núcleo. Cada camada pode conter um número máximo de elétrons, cuja quantidade é determinada pela equação $2n^2$, onde n é o número da camada. Essas camadas são divididas em subcamadas menores, chamadas de orbitais atômicos que são descritos por funções de onda Ψ , soluções da equação de Schrödinger, e fornecem a densidade de probabilidade de encontrar o elétron em torno do núcleo atômico. Na [Figura 5](#), podemos ver esquematicamente alguns orbitais atômicos presentes na camada s, p e d. As diferenças de cores representam a diferença de fase das funções de ondas que descrevem o orbital atômico.

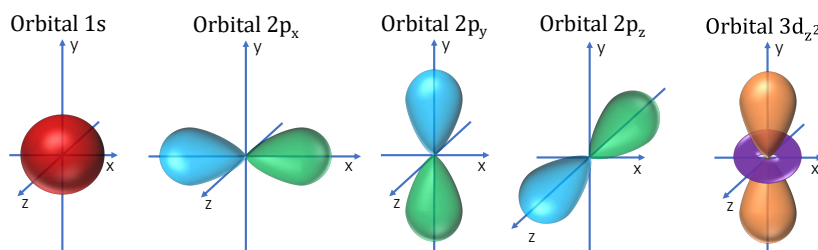


Figura 5: Ilustração de orbital atômico das camadas s, p e d. As diferenças de cores representam a diferença de fase das funções de onda.

Pelo princípio de exclusão de Pauli não mais que dois elétrons podem ocupar o mesmo orbital atômico e os dois elétrons devem ter spins opostos. Esse princípio garante que os elétrons ocupem diferentes orbitais e subcamadas dentro de uma camada eletrônica seguindo a distribuição eletrônica de Pauli. Os elétrons responsáveis pelas ligações químicas com outros átomos são aqueles que estão na última camada do átomo, conhecida como camada de valência. Sendo assim, nossa discussão passa a ser sobre os

elétrons na camada de valência e iremos introduzir conceitos sobre a teoria dos orbitais moleculares.

Na [Figura 6](#) é mostrado esquematicamente o comportamento do potencial eletrostático durante a aproximação de dois átomos de hidrogênio, que possuem apenas um elétron e orbital do tipo 1s. A atração eletrostática entre o núcleo de um átomo (prótons) com o orbital atômico do outro (elétron) resulta na sobreposição dos orbitais atômicos e na formação de uma molécula simples. Essa aproximação acontece até o momento em que os núcleos começam a se repelir eletrostaticamente. A distância correspondente ao mínimo de energia é conhecida como comprimento de ligação e é uma configuração energeticamente estável [18].

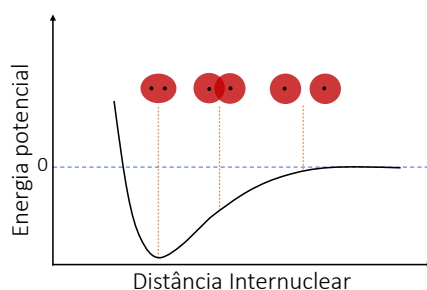


Figura 6: Comportamento da energia potencial eletrostática durante aproximação de dois átomos de hidrogênio, formação de uma molécula. Adaptado da referência [18].

Por faltar apenas um elétron na última camada, a ligação entre os dois átomos de hidrogênio é propiciada pela tendência dos átomos completarem a sua camada de valência a fim de ficarem mais estáveis, conhecida como regra do octeto proposta por G. N. Lewis. Neste caso, pelo fato dos átomos compartilharem o elétron, a ligação é conhecida como ligação covalente [18]. No exemplo descrito acima, ao traçar uma linha imaginária conectando os núcleos dos átomos, podemos observar que o orbital molecular formado por orbitais atômicos do tipo s possuem simetria cilíndrica. Todas ligações covalentes que possuem simetria cilíndrica, são chamados de ligações sigma (σ), veja [Figura 7](#). Orbitais do tipo p que se sobrepõem linearmente alinhados também possuem simetria cilíndrica e, portanto, fazem ligações σ .

Devido ao comportamento de onda do elétron, as funções de onda que descrevem os orbitais atômicos podem interagir construtivamente ou destrutivamente. As interferências construtivas geram orbitais moleculares ligantes (σ e π) e interferências destrutivas geram orbitais moleculares antiligantes (σ^* e π^*). Como pode ser visto na [Figura 7](#), orbitais

moleculares ligantes possuem uma densidade eletrônica maior entre os núcleos, o que mantém os átomos unidos e, assim, possuem um estado de menor energia. Já nos orbitais moleculares antiligantes, existe uma região onde não se pode encontrar elétrons conhecida como nodo. Dessa forma, o núcleo de um átomo está mais exposto a repulsão eletrostática do outro núcleo fazendo com que esse orbital molecular seja menos estável e possua um estado de energia maior em comparação ao orbital ligante. Pelo diagrama de energia (Figura 7), podemos ver que o orbital molecular ligante é mais estável do que o antiligante.

Quando dois orbitais atômicos do tipo p se sobrepõem construtivamente, lado a lado, formam um orbital molecular ligante π . Analogamente ao que foi discutido, quando se sobrepõem destrutivamente, formam um orbital molecular antiligante π^* . Já é interessante observar que, para atingir a configuração molecular antiligante, é necessário transferir energia para a molécula.

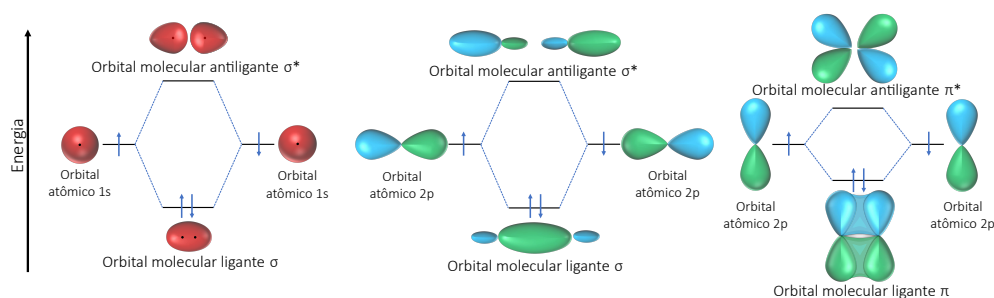


Figura 7: Diagrama dos níveis de energia de orbitais moleculares ligantes e antiligantes formados pela sobreposição de orbitais atômicos.

Quando a configuração de orbitais atômicos não gera interações construtivas ou destrutivas, chamamos de orbitais moleculares não ligantes (n). Essa configuração tem mesma energia que os orbitais isolados e normalmente esses orbitais estão com pares de elétrons desemparelhados. Um exemplo simples de orbitais moleculares não ligantes, consiste na formação da molécula HF, em que o orbital s do hidrogênio sobrepõe com o orbital $2p_z$ do flúor para formar orbitais moleculares σ e σ^* , mas os orbitais $2p_x$ e $2p_y$ não tem outro orbital disponível para sobrepor, então eles se tornam orbitais moleculares não ligantes n. A energia dos orbitais moleculares n ficam entre a energia dos orbitais moleculares antiligantes e ligantes.

No caso de ligações entre átomos diferentes, a eletronegatividade de cada átomo é importante. O orbital atômico do átomo mais eletronegativo contribui mais para o orbital molecular ligante, já o átomo menos eletronegativo contribui mais para o orbital molecular antiligante, resultando em um orbital molecular assimétrico.

Em um átomo, pode ocorrer a sobreposição de orbitais atômicos diferentes e que resultam em orbitais híbridos. Como exemplo, a sobreposição de um orbital s com um p resultando em um orbital híbrido sp é mostrado na [Figura 8](#). Esse processo é conhecido como hibridização e é propiciado pela promoção de um elétron a uma orbital atômico superior para hidridizar os orbitais da camada de valência permitindo assim mais ligações. Mesmo que haja um custo energético na promoção do elétron, a hibridização permite realizar um número maior de ligações que provoca a liberação de mais energia e, sendo assim, energeticamente vantajoso.

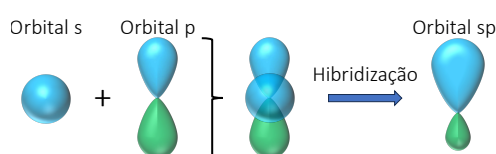


Figura 8: Representação do orbital híbrido sp formado pela sobreposição de 1 orbital s com 1 orbital p.

Orbitais híbridos sp^2 e sp^3 também podem ser formados e correspondem à sobreposição de 1 orbital s com 2 orbitais p, e 1 orbital s com 3 orbitais p, respectivamente. Analogamente ao que foi discutido anteriormente, estes orbitais híbridos podem formar orbitais moleculares ligantes e antiligantes.

Estes são alguns dos mecanismos responsáveis pelas formações de ligações químicas em moléculas simples de 2 átomos. Quando um conjunto de átomos formam uma molécula temos a superposição das funções de onda ou orbitais atômicos de cada átomo que resulta em um sistema complexo possuindo estados de energias bem definidos. Esses estados dependem do arranjo espacial, ou da geometria dos núcleos presentes na molécula. No estado fundamental, todos os elétrons da molécula estão nos orbitais de menor energia. Ao fornecer energia à molécula uma nova configuração eletrônica é obtida, conhecida como estado excitado.

Seja a função de onda $\psi_{\text{elétr}}$ que descreve cada elétron na molécula ou átomo. Pela hipótese de Born e Oppenheimer, na qual podemos tratar a dinâmica de elétrons e núcleos separadamente, a função total da molécula será:

$$\Psi_{\text{total}} = \psi_{\text{elétr}}(r, Q) \times \psi_{\text{nucl}}(Q), \quad (3.1)$$

onde r são as coordenadas para os elétrons e Q são coordenadas do núcleo.

No gráfico da [Figura 9](#), temos representado os níveis de energia dos elétrons de uma molécula em função das coordenadas nucleares Q . O estado de menor energia da molécula é descrito pela curva E_1 e o primeiro estado excitado é descrito pela curva E_2 . É importante observar que, em cada nível de energia E_i os núcleos atômicos podem vibrar com frequência ν_j^{vib} em torno da sua posição de equilíbrio com seus j modos normais de vibração. Dessa forma, para cada energia E_i temos acrescidas energias $h\nu_j^{vib}$ correspondentes às energias vibracionais da molécula, que estão representadas pelas linhas horizontais em cada curva da [Figura 9](#). Fazendo um paralelo ao caso simples que foi discutido antes, o orbital molecular ligante corresponderia a energia E_1 e o orbital molecular antiligante a energia E_2 [19].

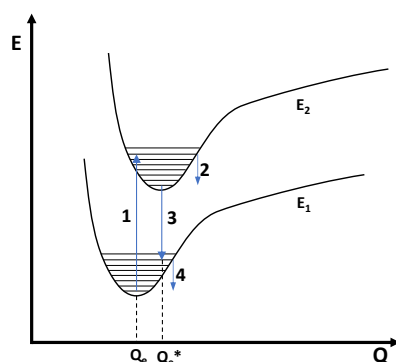


Figura 9: Níveis de energia dos elétrons em uma molécula, representada em função de coordenadas nucleares Q . As linhas horizontais correspondem aos níveis vibracionais dos núcleos da molécula. Os números referem-se a: (1) absorção de luz; (2) relaxação da molécula no estado eletrônico excitado; (3) emissão fluorescente; (4) relaxação da molécula no estado eletrônico fundamental. Reproduzido da referência [19].

Para temperatura ambiente ou temperatura menor, considerando a molécula no seu estado fundamental (E_1). Quando a molécula é irradiada com radiação eletromagnética, ou fótons de energia $h\nu_a$, com energia igual a diferença de energia dos estados eletrônicos $E_2(Q_e^*) - E_1(Q_e)$, pela condição de frequência de Bohr, a molécula absorverá essa energia e ocorrerá a transição eletrônica do estado fundamental (E_1) para o primeiro estado excitado (E_2), no qual a molécula assume uma nova distribuição eletrônica. A condição de frequência de Bohr é dada na [Equação 3.2](#).

$$\Delta E_a = E_2(Q_e^*) - E_1(Q_e) = h\nu_a. \quad (3.2)$$

O processo de absorção ocorre em intervalos de tempo da ordem de 10^{-15} s, durante o qual altera-se rapidamente as posições dos elétrons e praticamente sem alterar

as posições dos núcleos. Este fenômeno é conhecido como princípio de Franck-Condon e resulta numa transição vertical como é mostrado na etapa 1 da Figura 9. Como a distribuição eletrônica se alterou, o sistema encontra-se fora de equilíbrio. Dessa forma, ocorre uma relaxação de toda molécula estabelecendo uma nova configuração para as posições nucleares: coordenada Q_e^* e energia E_2 [20]. Em sequência, ocorre um processo de conversão interna associado aos níveis vibracionais no estado excitado que dura cerca de 10^{-12} s ou menos (Figura 9, Etapa 2). A fluorescência acontece quando ocorre a transição do primeiro estado excitado para o estado fundamental (Figura 9, Etapa 3), neste processo haverá emissão de um fóton com energia $h\nu_f$, que corresponde exatamente a diferença das energias:

$$\Delta E_f = E_2(Q_e^*) - E_1(Q_e^*) = h\nu_f. \quad (3.3)$$

Em geral, o processo fluorescência possui duração da ordem de 10^{-8} s. Esse tempo é conhecido como tempo de vida de fluorescência e corresponde ao tempo em que a molécula permanece no estado excitado. Em comparação, a absorção (10^{-15} s) e a conversão interna (10^{-12} s) são processos que ocorrem muito mais rápido do que a fluorescência. Como a molécula no estado excitado possui energia maior do que no estado fundamental, temos que:

$$h\nu_a > h\nu_f, \text{ ou seja, } \frac{hc}{\lambda_a} > \frac{hc}{\lambda_f}, \quad (3.4)$$

o que implica em $\lambda_f > \lambda_a$, ou seja, o comprimento de onda da luz emitida é maior do que o comprimento de onda da luz absorvida. Essa relação foi experimentalmente comprovada e é conhecida como deslocamento de Stokes.

O que foi discutido até aqui são relações para apenas uma molécula. Quando temos um material formado por várias moléculas, a sobreposição dos orbitais de cada átomo é algo extremamente complicado de ser resolvido. Definimos o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) e o orbital molecular não ocupado de menor energia (LUMO) para compreender a fotoluminescência destes materiais. A diferença de energia entre HOMO e LUMO é conhecida como energia de “gap” da molécula. Para um molécula simples no estado excitado, o orbital molecular antiligante corresponde ao LUMO e o orbital molecular ligante corresponde ao HOMO.

Em um material cristalino, cujos átomos estão dispostos em uma rede periódica

infinita, simplificações podem ser feitas para descrever o comportamento dos elétrons. Ao considerar que os elétrons no material cristalino estão sujeitos a um potencial periódico oriundo da disposição periódica dos átomos na rede, os elétrons podem ser descritos por uma função de onda que é combinação de um fator de periodicidade da função de onda no espaço recíproco e uma função periódica no espaço. Essa função de onda é conhecida como função de Bloch e descreve o elétron como combinações de ondas planas que estendem por todo material. Como resultado dessa descrição, os níveis de energia discretos dos elétrons em cada átomo isolado se tornam bandas de energia contínuas no material. A banda de valência (BV) é ocupada pelos elétrons de mais baixa energia e são aqueles elétrons que estão “presos” aos átomos. A banda de condução (BC) fica acima da banda de valência e contem níveis de energia desocupados ou parcialmente ocupados. Nessa banda (BC) os elétrons são “livres” para se mover pelo material contribuindo para a condução elétrica no material. Entre a banda de valência e a banda de condução temos uma banda proibida, cujas energias os elétrons não podem assumir. A diferença entre BC e BV corresponde a energia de gap (E_g), sendo o mínimo de energia necessária para o elétron da banda de valência passar para banda de condução [21]. Quando o elétron da BV passa para BC, deixa um buraco na banda de valência formando uma quasipartícula chamada de éxciton, que corresponde ao par elétron da BV e buraco ligados por interação coulombiana.

A simplificação ao considerar uma rede periódica infinita é pouco plausível no contexto do mundo real. Para partículas de tamanho finito, quando reduzimos a tamanhos próximos ao raio de Bohr do éxciton, que, dependendo do material, varia de ~ 2 nm a ~ 50 nm, os efeitos do confinamento espacial passam a alterar as propriedades elétricas e ópticas desses materiais [22]. Ao confinar os elétrons reduzindo o tamanho da partícula, começam a aparecer níveis discretos de energia nas bordas das bandas e o gap de energia aumenta com a diminuição do tamanho da partícula (Figura 10). Esse efeito é conhecido como confinamento quântico, que permite alterar propriedades ópticas como absorção e fotoluminescência do material apenas pela redução do seu tamanho e formato.

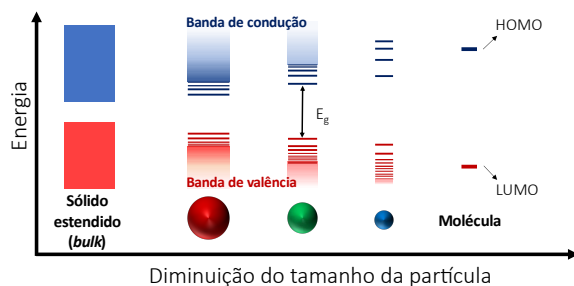


Figura 10: Representação esquemática dos efeitos de confinamento quântico: o gap de energia (ou gap HOMO-LUMO) da partícula aumenta com a diminuição do tamanho, enquanto níveis discretos de energia surgem nas bordas das bandas. A separação de energia entre os níveis nas bordas das bandas também aumenta com a diminuição do tamanho. Adaptado de [22] e [23]

3.2 Fotoluminescência

Uma vez que a molécula é excitada por absorção de fótons, ela pode retornar ao estado fundamental emitindo fótons. Mas esse é um dos possíveis processos de dissipação de energia. A molécula pode passar para o estado fundamental sem emissão de fótons, apenas por conversão interna. Pode realizar transferência de carga intramolecular e mudança conformacional. Além disso, pode dissipar a energia a outras moléculas, como transferência de prótons, transferência de energia, formação de excímeros ou exciplexos [20].

No diagrama de Perrin-Jablonski (Figura 11) temos uma representação esquemática dos processos de absorção, relaxação e fotoluminescência que ocorrem em uma molécula. A fotoluminescência é o processo de emissão de fótons por um material quando este é excitado por fótons. Esse fenômeno engloba a fluorescência e a fosforescência, duas formas de fotoluminescência que ocorrem em tempos distintos. No diagrama, S_0 representa o estado fundamental singlete, S_1 , S_2 , ..., corresponde os estados singletos excitados e T_i são estados tripletos. O processo de absorção (10^{-15} s) corresponde a transições verticais de S_0 para estados singletos excitados, representados por setas ascendentes.

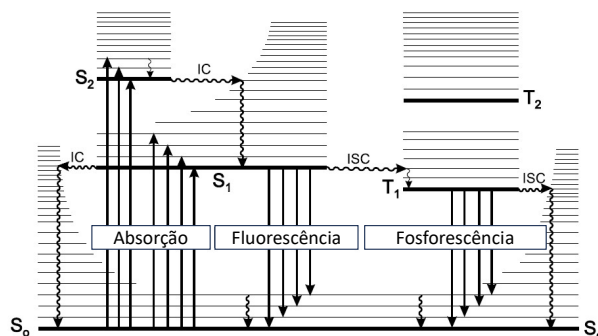


Figura 11: Diagrama de Perrin-Jablonski. Reproduzido da referência [20].

A transição dos estados excitados para o fundamental é representada como uma seta descendente que conecta os níveis de energia correspondentes. Diferentes processos podem ser responsáveis por essa dissipação de energia. Em sequência iremos destacar o principais.

O processo de conversão interna corresponde a uma transição não radioativa em que dissipa a energia pela relaxação vibracional da molécula. Esse processo ocorre entre estados de mesma multiplicidade de spin e possui duração na escala de tempo de 10^{-13} s a 10^{-11} s. A conversão interna pode ocorrer de estados excitados para o fundamental, mas é menos observada, pois o gap de energia entre os estados S_1 e S_0 é muito maior.

A fluorescência corresponde a transição eletrônica do estado singlete S_1 para estado singlete fundamental S_0 . A energia nessa transição é convertida na emissão de fótons. Apesar da emissão de fótons ser mais rápida do que o tempo de absorção, a molécula permanece no estado S_1 antes de emitir. Esse tempo é por volta de 10^{-10} s a 10^{-7} s e corresponde ao tempo de vida da molécula.

Outra possível transição, corresponde ao cruzamento intersistema, no qual ocorre a transição eletrônica de estados singletos excitados para estados tripletos (T_i) devido à influência do acoplamento spin-orbita. Desse estado tripleto, a transição para o singlete fundamental pode ser não radioativa (apenas por conversão interna) ou emitir fótons. Quando emite fótons, o processo é conhecido como fosforescência e é definida como a transição radioativa de estados tripletos para estado singlete fundamental. Essa transição é mais lenta, possui duração na faixa de 10^{-6} s a 10^1 s, pois envolve a mudança de spin do elétron.

As características de fluorescência de uma molécula podem ser afetadas por vários parâmetros, como, íons, pH, pressão, viscosidade, temperatura, polaridade, potencial elétrico e *quenchers*. Os *quenchers* são substâncias ou compostos que podem reduzir ou

apagar a fluorescência de uma molécula. Eles interagem com o estado excitado da molécula de modo a dissipar a energia por processos não radioativos, como calor, transferência de energia para outro composto e transferência de carga.

Esses conceitos fundamentais que são essenciais para compreender o tópico dos pontos quânticos de carbono e nos fornecerão a base necessária para explorar mais a fundo o assunto que será apresentado em sequência.

3.3 Mecanismos de fotoluminescência dos Cdots

Existe um grande debate sobre a origem da fotoluminescência dos pontos quânticos de carbono. Dentre os questionamentos, alguns estudos sugerem que a fotoluminescência é oriunda do núcleo das partículas [24–26], outros estudos mostram que os estados de superfície são responsáveis [27, 28] e outros sugerem que são os grupos químicos na superfície [29–32]. Em sequência são apresentados os principais resultados que pautam essas propostas.

Uma das propostas do possível mecanismo de fotoluminescência corresponde ao efeito de confinamento quântico em nanoilhas de grafeno presentes nos Cdots [33]. Na referência [33], o grupo de pesquisadores produziram pontos quânticos de grafeno (GQDs) de diferentes tamanhos (de 5 nm a 35 nm) e avaliaram sua fotoluminescência. Como mostrado na Figura 12, o comprimento de onda de emissão correspondente ao pico do espectro aumenta com o aumento do tamanho médio de 5 nm até 17 nm, o que está de acordo com o efeito de confinamento quântico. Porém, a partir tamanhos maiores que 17 nm, o comprimento de onda de emissão diminui com o aumento do tamanho, o que é um comportamento anômalo. O estudo sugere a influência da configuração de bordas das regiões cristalinas, abaixo de 17 nm temos bordas mistas de zigzag e *armchair*, já para acima de 17 nm é majoritário o formato *armchair*.

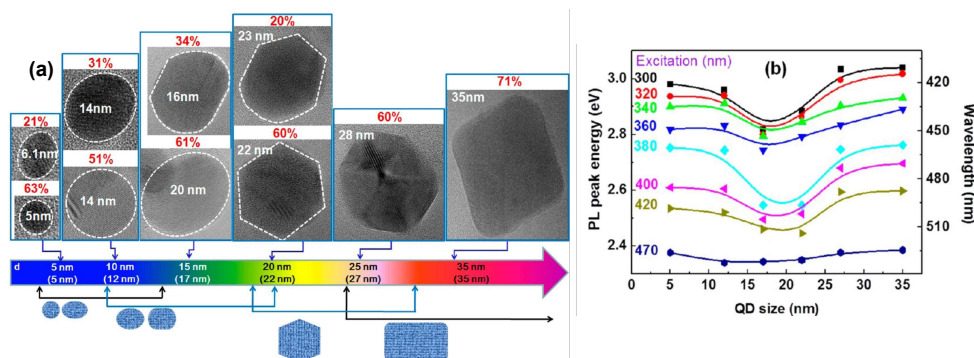


Figura 12: (a) Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) de GQDs para suas principais formas e populações correspondentes (p) com o aumento do tamanho médio dos GQDs. A linha pontilhada demarca a região cristalina no material e p é definido como razão do número de GQDs com uma forma principal em cada tamanho médio. Os tamanhos médios (d) foram estimados por imagens de HRTEM e estão indicados na parte inferior. A faixa de d encontrado em cada amostra é indicada pela setas na parte inferior. (b) Dependência do deslocamento do pico de PL em relação ao comprimento de onda de excitação, para GQDs com tamanhos médios de 5 a 35 nm. Reproduzido da referência [33].

Em outro estudo (referência [27]), foram apresentadas imagens de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução em campo brilhante (BF-HRTEM) de GQDs obtidos a partir de flocos de grafite (Figura 13). Os resultados sugerem que as transições eletrônicas de HOMO para LUMO são devidas a estrutura de carbono (zigzag na borda), que é constituída de um átomo carbono com um par de elétrons desemparelhados em estado tripleto, possuindo um elétron desemparelhado no orbital s e outro no orbital p (configuração $s1p1$).

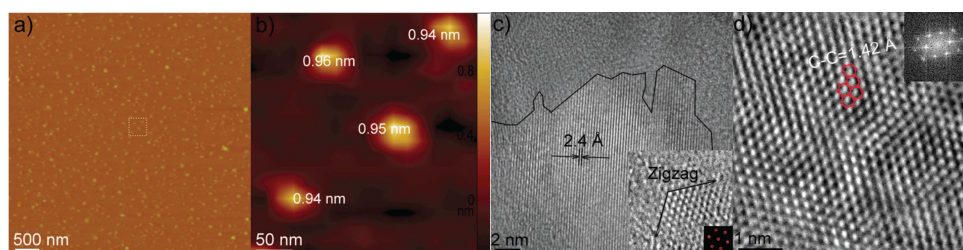


Figura 13: (a) Imagens de AFM de GQDs criados a partir de flocos de grafite. (b) Imagem de AFM ampliada correspondente à região marcada na imagem em (a). (c,d) Imagens de BF-HRTEM dos GQDs. A inserção em (c) mostra uma borda em zigzag. Reproduzido da referência [27].

Na referência [28], é mostrado que, devido ao formato zigzag nas bordas, ocorrem transições do estado HOMO para orbital σ (4 eV) e em seguida para o orbital π (0,57 eV) e finalmente para estado LUMO (3,43 eV). No estudo, dois tamanhos de GQDs foram

analisados e ambos apresentaram comportamento de absorção e emissão semelhantes, o que sugere que o efeito fotoluminescência é principalmente devido ao formato zigzag na borda e não pelos efeitos de confinamento.

Na [Figura 14](#) temos imagens de TEM e HRTEM de CNDs produzidos a partir de clorofórmio e dietilamina. As imagens mostram a presença de algumas nanoilhas cristalinas em meio ao carbono amorfo circundante. Essas nanoilhas cristalinas possuem parâmetro de rede 0,21 nm, 0,26 nm e 0,36 nm bem próximos aos planos (100), (020) e (002) do grafite [34]. Esses resultados são corroborados com medidas de espectroscopia Raman, que mostra presença picos em $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ atribuídos a banda D e G, respectivamente. A banda D é relacionada à hibridização do carbono em domínios sp^3 , conhecida como banda de desordem devido ligações dos átomos de carbono em configuração tetragonal. A banda G, conhecida como banda grafite corresponde a ligações entre carbonos na configuração planar do carbono correspondente a domínios sp^2 .

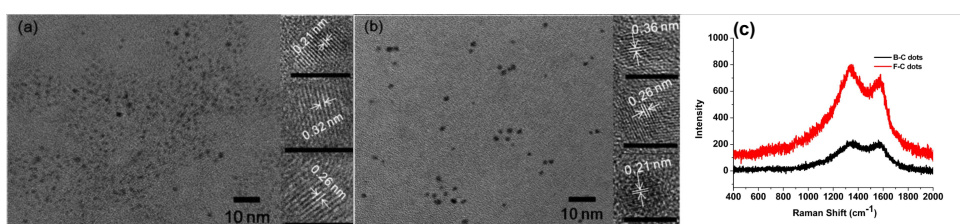


Figura 14: Imagens de TEM e HRTEM de CNDs preparados a partir de clorofórmio (CHCl_3) e dietilamina (DEA). Barra de escala = 5 nm nas imagens de HRTEM mostradas à direita de cada figura. Reproduzido da referência [34].

Em um outro estudo (referência [35]), três Cdots com espectro de fotoluminescência semelhante e cristalinidades diferentes foram analisados. O primeiro (CD-1) sintetizado por ablação eletroquímica de eletrodos de grafite possui alta cristalinidade. O segundo (CD-2) produzido a partir de óxido de grafeno, possui cristalinidade menor. O terceiro (CD-3) foi produzido a partir da carbonização por micro-ondas de moléculas e este é o menos cristalino de todos. No gráfico da [Figura 15](#) é apresentado medidas de espectroscopia de absorção transitória de femtossegundos. Ao excitar o material é observado picos positivos e quando há uma emissão estimulada é observado picos negativos. Nesse trabalho é mostrado que dependendo da cristalinidade dos Cdots muda-se a importância da emissão estimulada em relação a absorção do estado estimulado. A partir da análise, os resultados mostraram que com a diminuição do grau de cristalização, aumentou-se a eficiência quântica. Acredita-se, que a cristalinidade do material atua como um reser-

vatório temporário para os portadores gerados, que em sequência seguem para possíveis agentes de emissões, como grupos químicos da superfície.

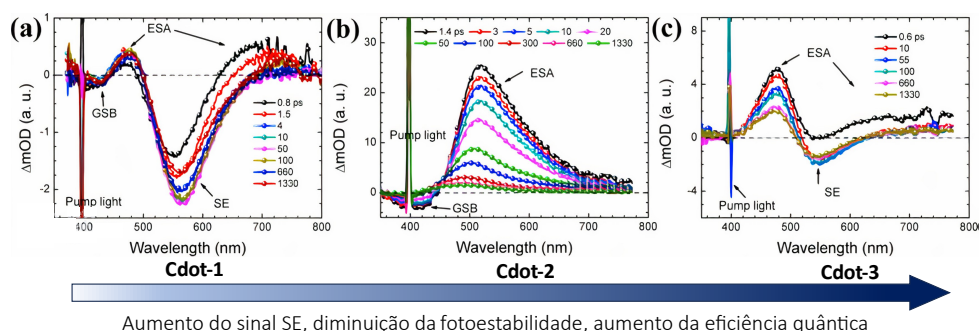


Figura 15: Espectros TA com excitação (*Transient Absorption Spectrum*) com excitação em 400 nm. Cdot-1: CNDs sintetizados eletroquimicamente, Cdots 2: GQDs sintetizados por solvotermia, Cdot 3: CNDs sintetizados por micro-ondas. GSB: estado fundamental, ESA: absorção do estado excitado, SE: emissão estimulada. Reproduzido e adaptado de [35].

Além disso, observaram que por meio da redução química dos grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) em hidroxilas ($-\text{OH}$), a fotoluminescência com emissão principal próximo da cor verde muda para a azul. Em valores de pH altos ou baixos, protonação ou desprotonação dos grupos carboxílicos, suprimiram a emissão no verde. A variedade de estados e grupos químicos na borda, sendo alguns estados não radioativos (armadilhas), gera uma competição dos centros de emissão e armadilhas.

Na referência [36], pesquisadores produziram pontos quânticos de carbono a partir de uréia e p-fenilenodiamina usando a rota hidrotérmica. Por meio da cromatografia, os autores conseguiram separar os Cdots em diferentes emissões do azul até o vermelho (Figura 16). Os resultados de microscopia de força atômica mostraram que todos os Cdots possuíam distribuição similar de tamanho, sugerindo que a fotoluminescência não seja explicada por confinamento quântico e sim por grupos químicos na superfície. O estudo mostra que as diferentes emissões estão relacionadas à quantidade de grupos carboxila no material, e propõe que o fator de estado de superfície relacionado a defeitos na superfície criados pela oxidação melhor explica a fotoluminescência desses Cdots.

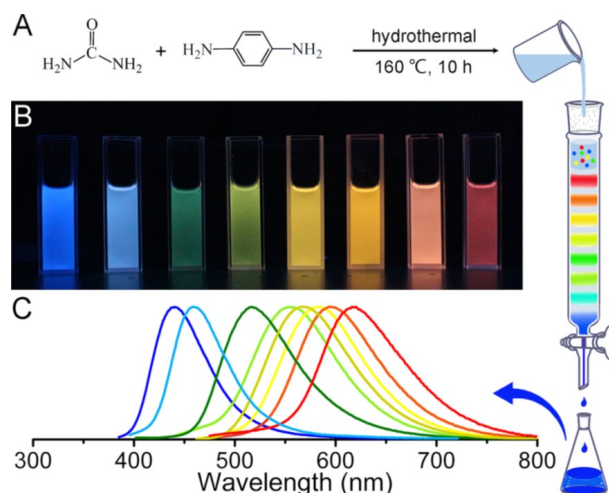


Figura 16: (a) Rota de síntese de Cdots usando ureia e P-fenilenodiamina e separados por cromatografia. (b) Oito amostra de Cdots com emissões distintas. (c) Espectros de emissão correspondente às oito amostras, com máximos em 440 nm, 458 nm, 517 nm, 553 nm, 566 nm, 580 nm, 594 nm e 625 nm. [36]

As emissões em verde e azul também foram estudadas em pontos quânticos de grafeno (GQDs) e de óxido de grafeno (GOQDs) [32]. Os resultados mostraram que a emissão no verde dos GOQDs tem origem em estados de defeitos com grupos funcionais oxigenados e a emissão em azul dos GQDs origina-se de estados intrínsecos na estrutura altamente cristalina.

Como relatado, o estudo sobre a origem da fotoluminescência dos Cdots ainda é um tópico em aberto. Várias propostas e resultados obtidos, mostram a complexidade desse material. Para entender as variáveis envolvidas, é necessário uma produção controlada de Cdots e um estudo sistemático de vários tipos de Cdots, na tentativa de compreender as variáveis que influenciam e assim propor um mecanismo que explique a fluorescência desse material.

4 Técnicas Experimentais

Nesse capítulo será descrito o procedimento que será usado na produção dos pontos quânticos de negro de carbono e as principais técnicas que serão utilizadas na sua caracterização.

4.1 Rota de Produção dos Pontos Quânticos de Negro de Carbono

Materiais: Carbon Black XC72R (Cabot Corporation); ácido nítrico (Dinâmica) e acetona (Ciavicco).

A oxidação do negro de carbono por ataque químico é uma das possíveis formas de produzir pontos quânticos cuja rota envolve 4 processos e será descrita a seguir.

Preparo da solução precursora

Foram adicionados aproximadamente 0,7 g de CB XC72R em 75 mL de água deionizada no erlenmeyer e deixado por 1 hora em sonicação na cuba de ultrassom da marca Cristófoli de potência 160 W e frequência ultrassônica de 42 kHz contendo 1100 mL de água (Figura 17, Etapa 1). Nessa etapa, o ultrassom dispersa o CB em água e quebra os agregados em tamanhos menores. Após a sonicação, é adicionado mais 55 mL de água deionizada e 70 mL de ácido nítrico (63,91 g/mol) da fabricante Dinâmica. A solução final tem volume total de 200 mL e 5 M de ácido nítrico.

Produção dos Cdots

A solução precursora é colocada em um balão de três bocas e é aquecida à temperatura de ebulição (~ 100 °C) e mantida sob agitação magnética. O balão de três bocas foi imerso em óleo de silicone, aquecido a 115 °C por uma chapa de aquecimento. Como ocorre a evaporação do solvente da solução, fizemos o processo de refluxo. Nele, um tubo condensador, onde circula água a 20 °C, condensa o vapor do solvente, fazendo-o retornar à solução (Figura 17, Etapa 2). Esse processo, permite deixar a solução por várias horas à temperatura de ebulição, sem ocorrer a perda de solvente por evaporação. Deixamos a solução sob refluxo, e foram realizadas coletas ao logo de 300 horas .

Neutralização do pH

Ao atingir a temperatura ambiente, a solução coletada passa por uma separação

de fases, resultando em um sedimento preto contendo carbon black e um sobrenadante amarelo com pontos quânticos. Coletamos cuidadosamente o sobrenadante e descartamos o corpo de fundo. Na solução sobrenadante, mesmo em meio ácido, já é possível observar fotoluminescência. A fim de neutralizar o pH, utilizamos carbonato de sódio, que foi aquecido previamente para retirar qualquer umidade presente. Em seguida, adicionamos o necessário de carbonato de sódio na solução sobrenadante sob agitação até atingir pH neutro (Figura 17, Etapa 3).

Diálise

A solução com pH neutralizado possui pontos quânticos, íons e possivelmente subprodutos resultantes da neutralização. Para obter apenas pontos quânticos, a solução foi colocada em sacos de diálise e submersa em água deionizada. Membranas de diálise normalmente são membranas de celulose semipermeáveis que, quando submersas em água, retêm partículas acima de certa massa molar e, por difusão, as partículas mais leves passam. Em nosso caso, utilizamos sacos de diálise de peso molecular de 1000 Da, que retêm os pontos quânticos e deixa passar os sais para o meio de água deionizada (Figura 17, Etapa 4). A condutividade elétrica da água de diálise foi monitorada utilizando um condutivímetro digital modelo Digimed DM-32. Durante um período de 8 dias, foram realizadas cerca de 10 trocas de água, aguardando-se até que a condutividade da água de diálise estabilizasse dentro da faixa de 1 a 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$, valor próximo ao encontrado na água deionizada (0,1 - 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Somente após atingir essa estabilidade de condutividade é que o processo de diálise foi concluído.

Purificação e separação

Após a diálise, foi adicionado um volume equivalente de acetona à solução. A mistura foi, então, centrifugada por 15 minutos a 4000 rpm. Esse processo permitiu a separação dos componentes com base em sua densidade, resultando em um sobrenadante contendo pontos quânticos e um precipitado com pontos quânticos e subprodutos. O sobrenadante foi cuidadosamente coletado e colocado em uma chapa de aquecimento para evaporar toda acetona (Figura 17, Etapa 5).

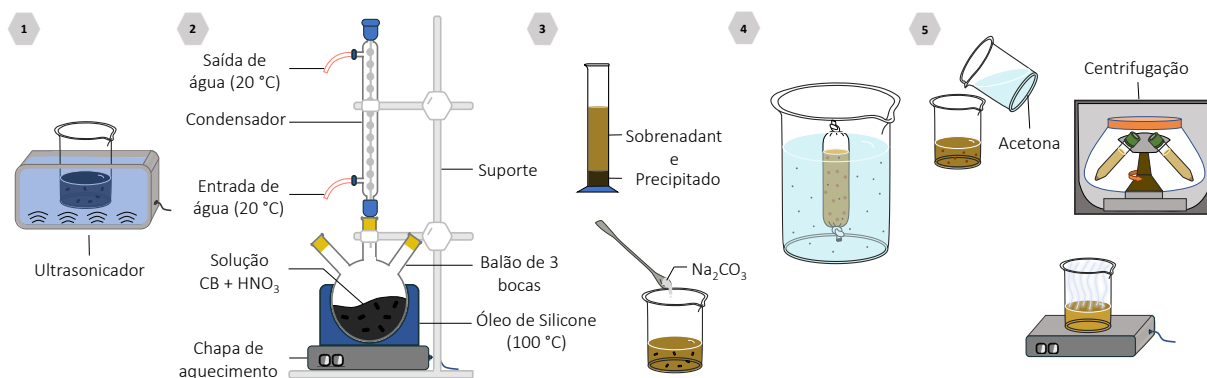


Figura 17: Esquema do processo de produção de pontos quânticos de carbono a partir de negro de carbono.

Ao fim de todas as etapas descritas acima, obteve-se pontos quânticos de carbono dispersos em água deionizada para os diferentes tempos de síntese (Figura 18). Essas amostras foram caracterizadas por várias técnicas que serão descritas em sequência.

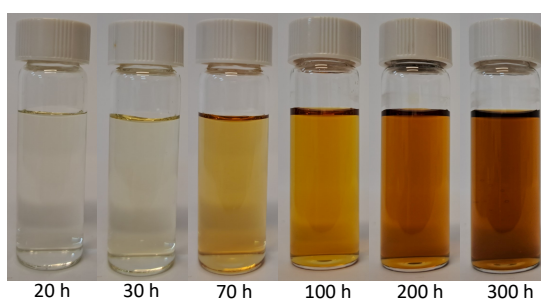


Figura 18: Amostras coletadas ao longo do tempo de síntese. Todas as amostras passaram por todas as etapas descritas anteriormente.

4.2 Espalhamento de Luz

Espalhamento de luz é uma técnica experimental usada para obter informações sobre a estrutura, dinâmica, massa molar e interações de soluções coloidais, sendo amplamente aplicada para estudos de macromoléculas, polímeros, proteínas e agregados dispersos em meios fluidos [37].

A técnica pode ser dividida em duas variantes principais: o espalhamento dinâmico de luz e o espalhamento estático de luz¹. Em ambos os casos, um feixe de luz é incidido em uma solução que espalha a luz em todas as direções. Um detector posicionado a um ângulo θ capta a luz espalhada pela amostra e envia os dados a um correlacionador, que analisa a intensidade média ou o grau de semelhança entre dois sinais de intensidade em diferentes

¹ Além dessas duas, temos mais variantes como velocimetria Doppler a laser, microrreologia, espectroscopia de difusão de onda e espalhamento Rayleigh forçada.

tempos, caracterizando as flutuações da intensidade da luz espalhada pelas partículas em movimento. Na [Figura 19](#) é mostrado os componentes utilizados para medidas de espalhamento de luz. Na ampliação dada na amostra é possível observar o feixe de laser espalhado pela solução.

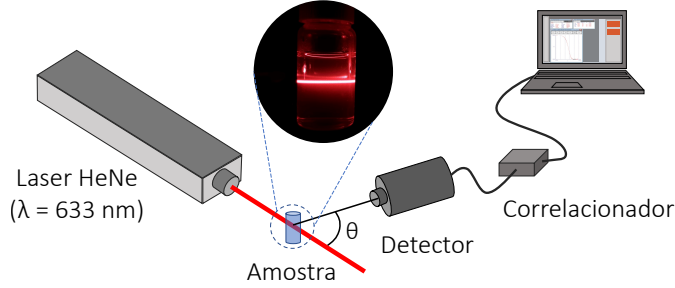


Figura 19: Esquema básico de funcionamento do espalhamento de luz.

No espalhamento dinâmico de luz ou DLS (do inglês *Dynamic Light Scattering*), através da análise das flutuações da intensidade da luz espalhada ao longo do tempo, $I(t)$, podemos obter dados sobre a dinâmica das estruturas, como o coeficiente de difusão e o raio hidrodinâmico das partículas. A grandeza medida é a função de autocorrelação da intensidade de luz espalhada no tempo, $G^{(2)}(\tau)$, e é descrita pela [Equação 4.1](#).

$$G^{(2)}(\tau) \equiv \langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle = \langle I(0) \cdot I(\tau) \rangle. \quad (4.1)$$

Fazendo a normalização da [Equação 4.1](#) e utilizando a relação de Siegert que permite calcular para sistemas diluídos a função de autocorrelação da função temporal do campo elétrico ($g^{(1)}(t)$) [38], temos:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{G^{(2)}(\tau)}{\langle I \rangle^2} = 1 + \beta |g^{(1)}(t)|^2 = 1 + \beta \exp(-2\Gamma\tau), \quad (4.2)$$

onde β depende do número de áreas de coerência observada pelo detector, sendo determinado experimentalmente. O parâmetro Γ é definido como $\Gamma = Dq^2$, sendo D o coeficiente de difusão translacional e q o vetor de espalhamento que são dados por:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h}, \quad q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (4.3)$$

em que, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, η é a viscosidade dinâmica da solução, R_h o raio hidrodinâmico das partículas, n o índice de refração da solução, λ o comprimento de onda do laser no vácuo e θ o ângulo de espalhamento. Medindo a cor-

relação temporal da intensidade da luz espalhada podemos obter o Γ e, assim, determinar o raio hidrodinâmico da partícula (R_h).

Utilizamos um equipamento multiangular da Brookhaven com correlacionador Turbocorr de 522 canais e tempos de correlação de até 100 ns que possui sistema de posicionamento angular do detector (contador de fótons) de 8° a 150° e possui um laser de HeNe (632,8 nm) de 75 mW de potência. Neste trabalho o uso da técnica de espalhamento de luz em sistemas aquosos com negro de carbono nos possibilitou determinar o tamanho a massa molar média ponderada e a interação das partículas de negro de carbono.

Todas medidas de espalhamento de luz foram realizadas no Laboratório de Microfluídica e Fluidos complexos do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

4.3 Espectroscopia UV-Vis

Através da técnica de espectroscopia UV-Vis (Ultravioleta-Visível) podemos obter informações sobre as transições eletrônicas no material através da intensidade de luz absorvida em função do comprimento de onda da luz incidente. As moléculas do material absorvem luz com certos comprimentos de onda, onde os fótons incidentes fazem com que os elétrons sejam excitados para níveis de energias maiores. O processo de relaxamento subsequente, onde os elétrons voltam ao estado fundamental, pode resultar na emissão de fótons [39]. Por meio dessa técnica podemos obter o espectro de absorção e de emissão das amostras.

Medidas de absorção e emissão dos Cdots foram realizadas em um espectrofluorímetro. Neste equipamento uma lâmpada de xenônio emite uma luz contínua de vários comprimentos de onda que, ao passar por um monocromador, geralmente formado por várias redes de difração, permite separar e controlar o comprimento de onda incidente na amostra. Como pode ser visto na [Figura 20](#), o equipamento possui 3 detectores, um para medir a intensidade da luz incidente I_0 , outro para medir a intensidade transmitida I_T (detector A) e outro para medir a intensidade da luz emitida I_E (detector B), como pode ser visto na [Figura 20](#).

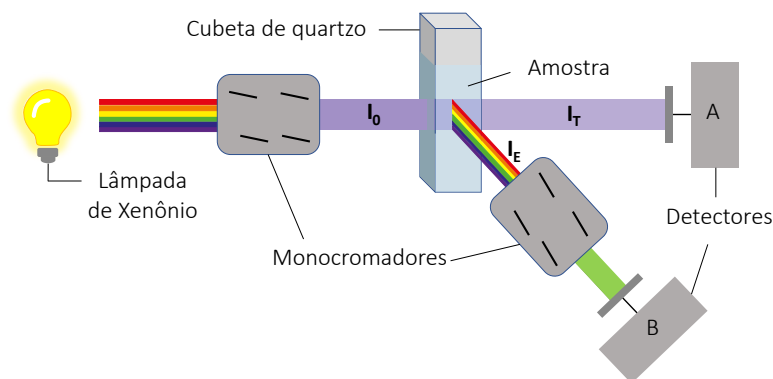


Figura 20: Esquema básico de um espectrofluorímetro.

Para medidas de absorção mede-se transmitância (T) do feixe ao passar pela amostra. A transmitância corresponde à razão entre a intensidade de luz transmitida I_T pela incidente I_0 em função do comprimento de onda da luz incidente. Assim, o equipamento fixa o comprimento de onda incidente, mede a intensidade incidente e transmitida para o respectivo comprimento de onda e calcula a transmitância. Esse processo é repetido para vários comprimentos de onda, o que permite obter um gráfico de intensidade de luz transmitida pela amostra em função do comprimento de onda. Para determinar a absorbância (A), é necessário medir a transmitância da amostra T_a e também do solvente T_s . Dessa forma, podemos subtrair o sinal do solvente fazendo o seguinte cálculo:

$$A = -\log\left(\frac{T_a}{T_s}\right). \quad (4.4)$$

Para medidas de emissão evita-se a detecção simultânea da luz que excitou a amostra colocando um detector a 90° com o feixe incidente. Nessa medida, é mantido fixo o comprimento de onda de excitação e o detector B mede a intensidade emitida I_E para os diferentes comprimentos de onda emitidos pela amostra. Quando o solvente emite é necessário fazer a subtração desse sinal. No nosso caso, o solvente é água deionizada e como não há interação entre emissão solvente-amostra, não foi necessário fazer a subtração do sinal.

Na [Figura 21](#) é um resultado típico de medidas de fluorescência. A excitação com comprimento de onda 270 nm de uma solução aquosa contendo triptofano, resulta em um pico Rayleigh (270 nm), um pico de Raman (297 nm), emissão do triptofano (350 nm) e, em seguida, acima de 500 nm, uma repetição desses picos como efeitos de segunda ordem. O primeiro pico corresponde ao espalhamento Rayleigh (elástico) que ocorre quando a luz espalhada tem o mesmo comprimento de onda da luz incidente.

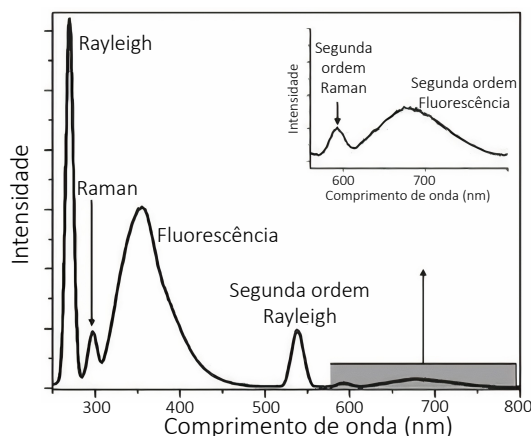


Figura 21: Ilustração de picos de segunda ordem em uma varredura de emissão ampla. Espectro de emissão para solução aquosa diluída de triptofano quando excitada com comprimento de onda de 270 nm. Adaptado de [40].

O pico correspondente ao Raman está associado aos modos vibracionais das moléculas que, nesse exemplo há dois modos de estiramento O–H (simétrico e assimétrico) e um modo de flexão da molécula de água. A segunda ordem Rayleigh está relacionada ao monocromador usado no equipamento para isolar o comprimento de onda desejado a partir da luz incidente [40].

As medidas foram realizadas no espectrofluorímetro da HORIBA Scientific equipado com uma lâmpada de xenônio 150 W e um detector fotodiodo de silício para medidas de absorção e uma fotomultiplicadora para medidas de emissão. A fenda por onde passa a luz (*slit*) no equipamento foi configurado em 4 nm. Todas medidas foram realizadas no Laboratório de Caracterização Óptica de Materiais do Departamento de Física da UFV.

4.4 Fluorescência Resolvida no Tempo

Medidas de fluorescência resolvida no tempo permitem obter tempo de permanência de partículas no seu estado excitado, conhecido como tempo de vida.

A fluorescência resolvida no tempo é similar à fluorescência estática, porém se difere ao utilizar uma luz pulsada para excitar a amostra. Após a excitação de uma população de moléculas por um pulso de luz muito curto, a intensidade de fluorescência diminui exponencialmente com um tempo característico, refletindo o tempo de vida médio das moléculas no estado excitado. Nessas medidas, o tempo que a amostra leva para sair do estado fundamental para o excitado é extremamente rápido, tipicamente cerca de 10^{-15} s e, assim, esse processo de absorção é desprezado e o tempo medido corresponde ao tempo

de vida da partícula.

Como mostrado na [Figura 22](#), uma fonte de luz pulsada, geralmente com largura do pulso da ordem de picossegundos, passa por um semi-espelho que divide o feixe de luz em dois caminhos. No primeiro caminho, o feixe de luz pulsada é detectado por uma fotomultiplicadora, produzindo um sinal eletrônico de partida. No segundo caminho o feixe de luz pulsada incide na amostra fazendo com que esta também emita um pulso de luz. Esse pulso de luz emitido pela amostra passa por um monocromador que seleciona o comprimento de onda de emissão a ser detectado pela fotomultiplicadora, gerando um sinal eletrônico de chegada. Os sinais eletrônicos de chegada e partida são correlacionados por um conversor tempo-amplitude, que possibilita determinar o tempo t_i entre a detecção do pulso de partida e a do pulso de chegada. Esse resultado é enviado a um analisador multicanal registra em um histograma o numero de ocorrência do evento correspondente ao tempo t_i [19].

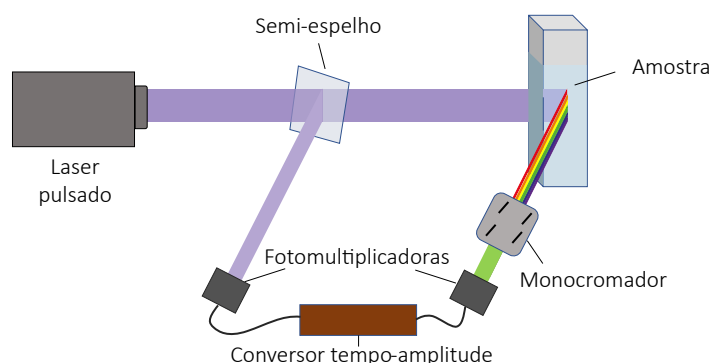


Figura 22: Esquema básico de um espectrofluorímetro com resolução temporal.

Na [Figura 23](#), temos um resultado típico de decaimento temporal da fluorescência.

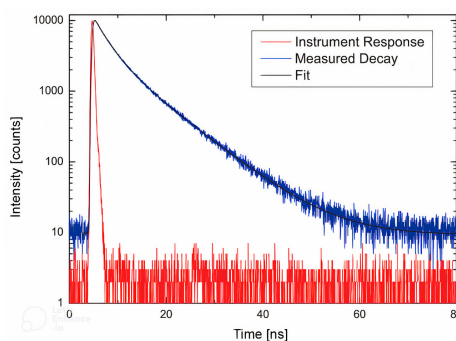


Figura 23: Decaimento temporal de fluorescência de L-triptofano dissolvido em água. Retirado da referência [41].

A curva em vermelho corresponde a resposta do instrumento e a azul a medida

de decaimento temporal da amostra. A medida da amostra é ajustada pela soma de decaimentos exponenciais dado pela [Equação 4.5](#):

$$I(t) = \sum B_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}, \quad (4.5)$$

onde, B_i é a intensidade fracionária correspondente [20]. Em nosso trabalho, soluções aquosas com Cdots foram medidas e nossa curva de resposta ou de referência foi obtida ao medir água deionizada.

As medidas foram realizadas no Laboratório do Grupo de Engenharia e Espectroscopia de Materiais do Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora. Foi utilizado um espectrômetro da *Edinburgh Instruments*, modelo FL920, como fonte de excitação uma lâmpada ultra-rápida (de nanosegundos), de arco corrente preenchida com hidrogênio, tensão de 6,8 kV, frequência de 40 kHz e tensão variável de 0,4 a 0,7 bar.

4.5 Microscopia de Força Atômica

Microscopia de Força Atômica (AFM) pertence à categoria de microscopias de varredura por ponta sobre a superfície de uma amostra detectando mudanças em seu relevo. Presa em um suporte chamado cantilever a ponta interage com a superfície da amostra por repulsão eletrostática e interação de van der Waals, causando deflexões na haste do cantilever e desviando um laser que incide sobre ela. A reflexão do laser na haste é detectada por um fotodiodo que envia essas informações a um computador onde é construída a topografia da amostra [42]. A movimentação da amostra para a varredura de sua superfície é feita por um sistema piezoelétrico. Existem dois modos básicos de operação: modo contato e modo contato intermitente. No modo contato a ponta fica em contato com a amostra durante a varredura, sendo este modo recomendado para amostras sólidas, de modo que as forças laterais entre a ponta e a amostra não cause defeitos na amostra. No modo contato intermitente a ponta oscila em sua frequência de ressonância. Quando entra em contato intermitente a superfície da amostra causa uma redução da sua amplitude de oscilação e, ao varrer diferentes alturas, acaba gerando uma variação na amplitude de oscilação ([Figura 24](#)). Esse modo é aconselhável para amostras macias, pois reduz as forças laterais entre a ponta e a amostra.

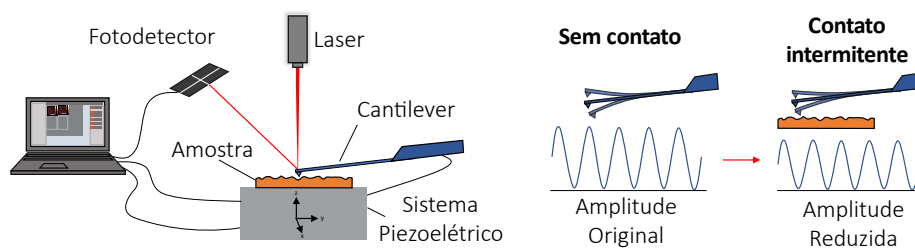


Figura 24: Esquema de funcionamento de um AFM.

As amostras para medidas no AFM foram preparadas em substrato mica que, por possuir uma superfície extremamente plana, pouco rugosa e hidrofílica, permite fácil aderência do CNDs em sua superfície. Foi realizado o gotejamento de uma solução diluída de Cdots em substrato mica e levada ao forno a 60 °C para secar antes das medidas no AFM.

O equipamento utilizado foi o modelo NanoSurf Flex AFM que permite varreduras com resolução na escala nanométrica. Em nossas medidas, foi utilizado uma ponta modelo Tap300Al-G com constante elástica de 40 N/m no modo contato intermitente com frequência de ressonância de 286,3 KHz. As análises de alturas dos Cdots nas imagens obtidas foram realizadas por meio do software livre *Gwyddion* [43].

Todas medidas de AFM foram realizadas no Laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física da UFV.

4.6 Eletroforese

A eletroforese em gel é uma técnica muito utilizada para separar partículas com base no seu tamanho e carga elétrica, utilizando para isso um campo elétrico. Essa técnica é muito usada na separação de frações de proteínas, hemoglobina, DNA e RNA, sendo também possível caracterizar a massa relativa e seu ponto isoelétrico [44].

O princípio básico de funcionamento dessa técnica consiste aplicar um campo elétrico em um meio líquido ou gel contendo o material a ser separado. Ao aplicar o campo elétrico, o material começa a se mover no gel devido a força elétrica na qual estão submetidas. Como mostrado na [Figura 25](#), são feitos poços no gel onde se deposita o material a ser separado. Esse gel fica submerso em uma solução tampão e, por eletrodos, é produzido um campo elétrico no meio. Durante a eletroforese as partículas carregadas negativamente se movem ao longo do gel em direção ao ânodo. Já partículas positivas se

movem em direção ao cátodo.

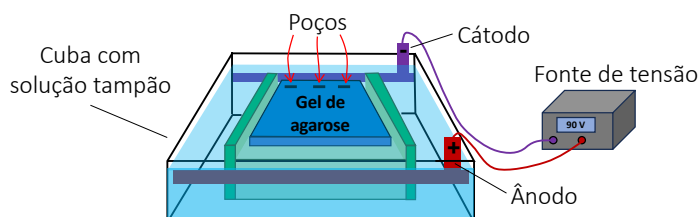


Figura 25: Sistema montado para eletroforese em gel de agarose

Atualmente existem diferentes tipos de eletroforese e diferentes géis e soluções tampões são utilizadas a depender do objetivo. Em nosso trabalho, a técnica foi utilizada para identificar a característica elétrica e o perfil de tamanhos dos Cdots. Foi preparado o gel misturando pó de agarose 1% em solução tampão tris-acetato-EDTA (TAE). A mistura foi aquecida no microondas até o ponto de ebulição (cerca de 1 minuto) e, em seguida, colocado em um molde para resfriar até se transformar em gel. Então o gel foi submerso em solução tampão em uma cuba com eletrodos e foi adicionado nos poços do gel $30 \mu\text{L}$ de solução concentrada com Cdots. Em sequência foi aplicado uma diferença de potencial de 90 V nos eletrodos e deixado por, aproximadamente, 30 minutos.

A eletroforese foi realizada no Laboratório de Física Biológica do Departamento de Física da UFV.

5 Resultados

5.1 Espalhamento de luz

Em nossa primeira investigação, utilizamos as técnicas de espalhamento dinâmico de luz (DLS), espalhamento dinâmico de luz depolarizada (DDLDS) e espalhamento estático de luz (SLS) para caracterizar o negro de carbono XC305. A descrição das duas últimas técnicas e os resultados obtidos estão apresentados no [Apêndice A](#).

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos pela técnica de espalhamento dinâmico de luz para avaliar o efeito do ultrassom na redução do tamanho dos agregados de negro carbono XC72R.

5.1.1 Caracterização do negro de carbono XC72R

O negro de carbono XC72R, foi caracterizado por espalhamento de luz a fim de monitorar o tamanho dos agregados que formam o CB com o tempo de sonicação. Foi preparado uma solução estoque com $[CB] = 0,83 \text{ mg/mL}$ e mantida em sonicação ao longo de 5 horas e meia. Ao longo desse tempo, foram retiradas alíquotas de $15 \mu\text{L}$ e dispersadas em 2 mL de água deionizada para ser medida no DLS. Na ([Figura 26a](#)) temos a curva de correlação temporal da intensidade de luz espalhada para algumas amostras. Analogamente à caracterização para o negro de carbono XC 305 temos, na [Figura 26b](#) o comportamento do raio hidrodinâmico do negro de carbono XC72R com o tempo de sonicação.

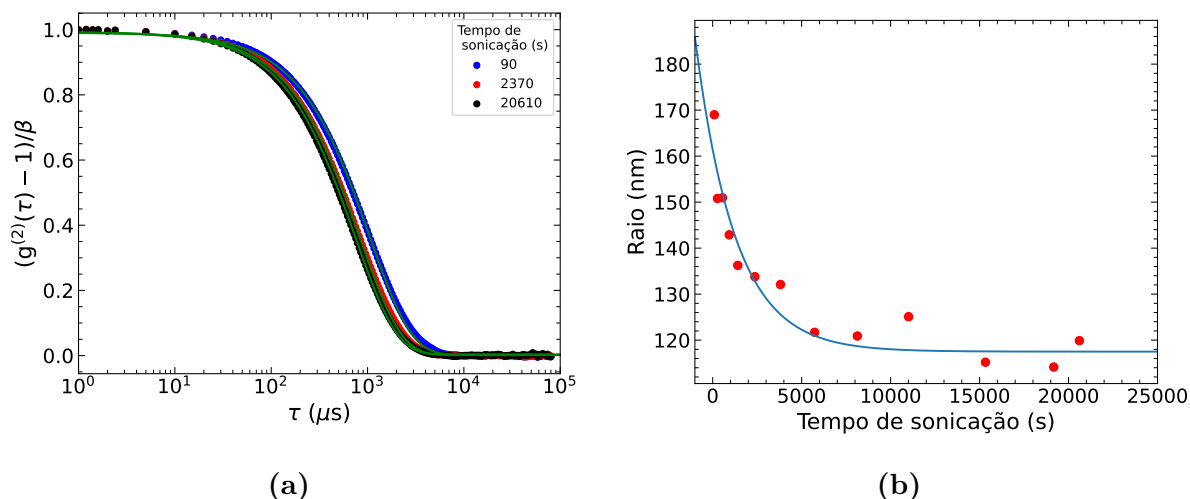


Figura 26: (a) Correlação temporal da intensidade da luz espalhada da solução com $[\text{CB XC72R}] = 6,22 \times 10^{-6} \text{ mg/mL}$ em diferentes tempos de sonicação. (b) Comportamento do raio hidrodinâmico de partículas de negro de carbono XC72R em solução aquosa com o tempo de sonicação.

Novamente podemos observar que, após 1 hora, o raio da partícula praticamente se mantém constante, com o valor final de raio de cerca de 120 nm. E, pelo mesmo argumento utilizado anteriormente, vimos que a sonicação é muito importante para a redução de tamanho de dispersão do negro de carbono, que é hidrofóbico, mesmo não sendo possível a fragmentação até se alcançar o tamanho das partículas primárias. Se comparado com o resultado para o negro de carbono XC305 (Figura 47b), o negro de carbono XC72R teve uma maior variação de raio com o tempo de sonicação.

Além da caracterização do negro de carbono, tentamos determinar o tamanho dos pontos quânticos de carbono por DLS, mas não foi possível o tamanho dos Cdots isolados, uma vez que só foi observado tamanhos condizentes com agregados de Cdots com centenas de nanômetros (resultados não mostrados aqui).

5.2 Caracterização Óptica

Antes de caracterizar os Cdots após passarem por todas etapas de produção, monitoramos previamente a fotoluminescência durante os processos de produção. As amostras foram identificadas de acordo com a descrição abaixo:

- S: sobrenadante após a produção dos Cdots (Etapa 2);
- SND: sobrenadante, neutralizado e dialisado (Etapa 4);

- SNDC: sobrenadante, neutralizado, dialisado, centrifugado e após a evaporação da acetona (Etapa 5).

Na [Figura 27](#) temos o espectro de emissão da amostra de 20 horas em diferentes partes do processo de produção sob excitação com comprimento de onda de 300 nm. Os picos que aparecem no comprimento de onda de 600 nm corresponde à difração de segunda ordem do luz incidente de 300 nm no monocromador do equipamento. A intensidade de emissão aumenta à medida que os as etapas avançam. É importante notar que o resultado correspondente a S possui a menor emissão. Nesse caso, os Cdots estão dispersos e solução ácida, sugerindo que a protonação dessas partículas diminui consideravelmente a emissão. De SND para SNDC, observamos uma intensificação na fotoluminescência, mostrando que o processo de purificação contribui para o aumento de emissão dos Cdots. O mesmo foi observado para as demais amostras.

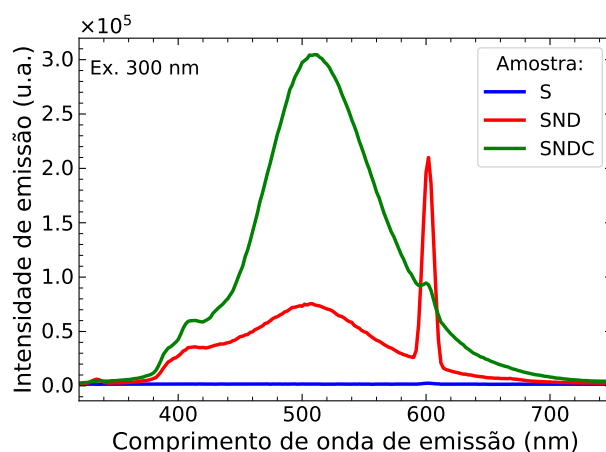


Figura 27: Espectro de emissão com comprimento de onda de excitação em 300 nm da amostra de 20 horas analisada em diferentes etapas do processo de produção. Os picos que aparecem no comprimento de onda de 600 nm correspondem à difração de segunda ordem da luz incidente de 300 nm no monocromador do equipamento.

Esta foi uma caracterização breve, mas que oferece uma visão preliminar dos resultados obtidos. A partir daqui todos os resultados apresentados serão das amostras após passarem por todas etapas de produção (SNDC).

Para medidas de caracterização óptica as soluções com os Cdots mostradas na [Figura 18](#) necessitaram ser diluídas. Soluções muito concentradas apresentam *quenching* da fluorescência e efeitos de auto-absorção que tornam as medidas imprecisas. Assim, as

soluções foram diluídas em água deionizada e estão mostradas na [Figura 28](#), onde também é mostrado as mesmas amostras sob luz UV.

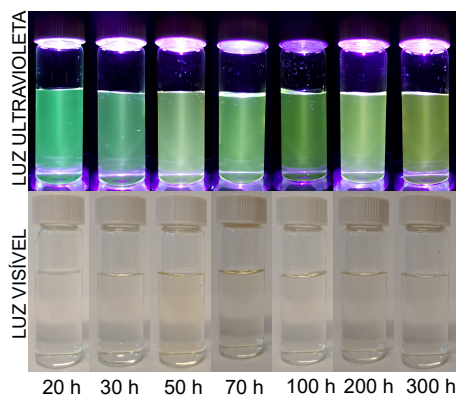


Figura 28: Amostras com diferentes tempos de síntese diluídas sob luz ultravioleta e luz visível.

Os espectros de absorção e emissão dos Cdots foram investigados durante o tempo de síntese e os resultados serão apresentados a seguir.

5.2.1 Medidas de Absorbância

O espectro de absorção das amostras coletadas em diferentes tempos de síntese é mostrado na [Figura 29](#).

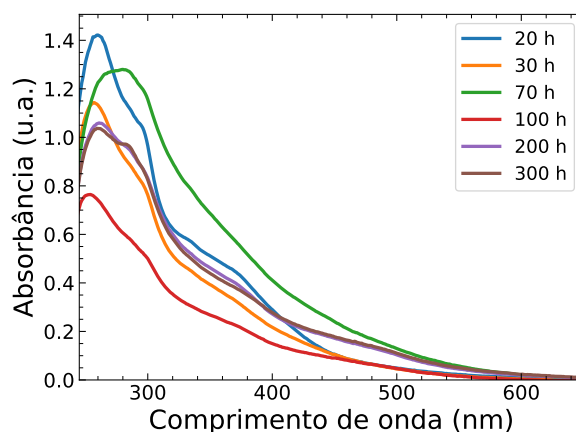


Figura 29: Espectro de absorção de amostras SNDC com tempos diferentes de síntese.

Os resultados mostram que, para todas amostras, foi observado uma faixa extensa de absorção com picos na região do UV e um “ombro” que se estende na região do visível. Os picos de absorção entre 250 nm e 300 nm são relativos a transições $\pi - \pi^*$ de ligações C=C em domínios sp^2 . Essas transições ocorrem quando elétrons localizados nos orbitais

moleculares ligantes π são excitados para os orbitais moleculares antiligantes π^* . Já o ombro (acima de 300 nm) são relativos a transições $n - \pi^*$ de ligações C=O em domínios sp^3 , sendo transições de orbitais moleculares não ligantes n para orbitais moleculares antiligantes π^* [45–47].

5.2.2 Medidas de Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência foram realizadas para as diferentes amostras diluídas usando diferentes comprimentos de onda de excitação. Na Figura 30 são mostrados os espectros de emissão das amostras obtidas nos diferentes tempos de síntese. É importante observar que escolhemos não apresentar o pico correspondente à difração de segunda ordem no monocromador, pois este sinal não corresponde à emissão da amostra e sim devido ao monocromador. No topo de cada gráfico é mostrado o comprimento de onda da radiação usada para excitar a amostra (Ex.). Nas curvas de (b) a (f) são observados picos estreitos que correspondem à difração de segunda ordem da luz incidente no monocromador tendo o dobro do comprimento de onda dessa luz e não fazem parte da emissão das amostras.

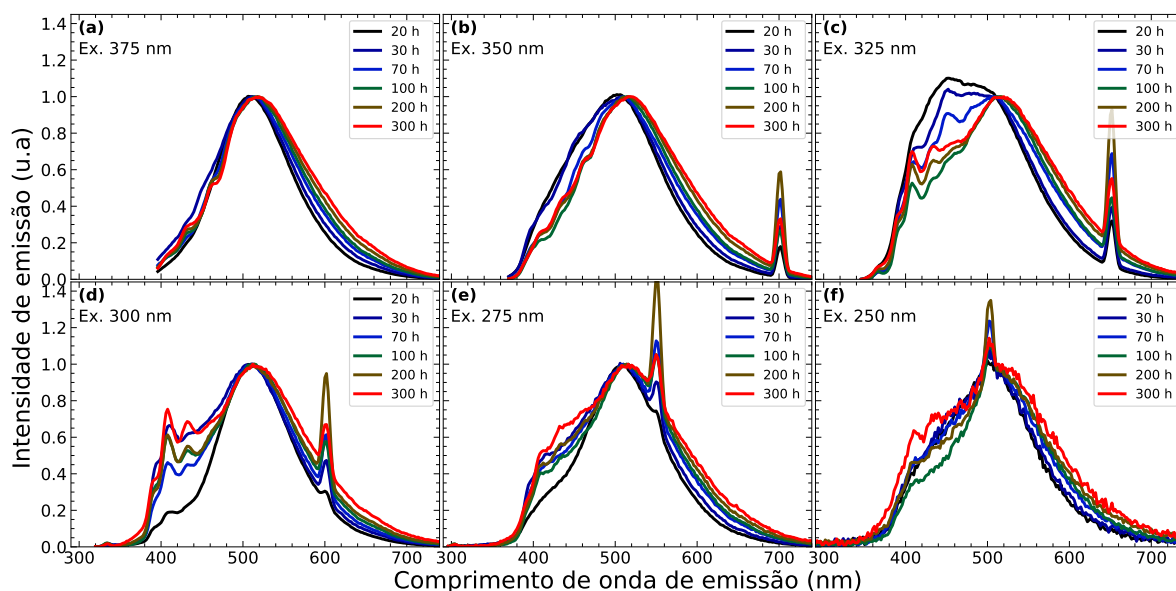


Figura 30: Espectros de emissão das amostras obtidas em diferentes tempos de síntese. Intensidades de emissão (PL) foram normalizadas pelo máximo e mínimo. Excitação: (a) 375 nm; (b) 350 nm; (c) 325 nm; (d) 300 nm; (e) 275 nm e (f) 250 nm. Os picos estreitos não são provenientes da emissão das amostras, mas da difração de segunda ordem da luz incidente.

Os resultados mostram que o tempo de síntese não altera o pico principal de emissão dos Cdots. Com base nesse resultado, a mudança de tonalidade das soluções

mostradas na Figura 18 sugere que, com o tempo de síntese, aumenta-se a concentração de Cdots sem alterar o pico de emissão destes.

Estes mesmos resultados são mostrados na Figura 31, onde é fácil observar que o pico principal de emissão permanece inalterado quando excitado com comprimentos de onda entre 250 nm e 400 nm. No entanto, podemos notar que picos de emissão secundários na faixa de 390 nm a 440 nm se tornam mais proeminentes quando a amostra foi excitada com comprimentos de onda entre 275 nm e 325 nm. Além disso, na Figura 30, é possível observar que todas as amostras exibem esses picos secundários, sendo a amostra de 300 horas com picos secundários mais intensos e definidos.

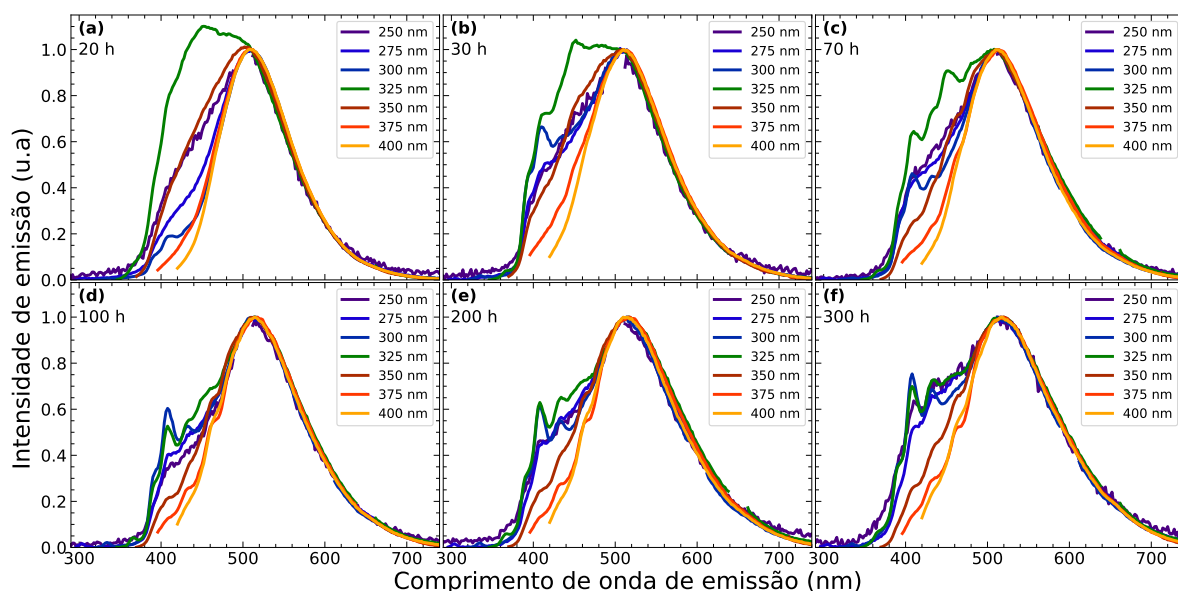


Figura 31: Espectros de emissão das amostras obtidas em diferentes tempos de síntese e sob diferentes comprimentos de excitação. Intensidades foram normalizadas pelo máximo e mínimo. Amostra com tempo de síntese de: (a) 20 horas; (b) 30 horas; (c) 70 horas; (d) 100 horas; (e) 200 horas e (f) 300 horas. Os picos de difração de segunda ordem da luz incidente no monocromador foram retirados para melhor visualização.

A origem desses picos secundários não possuem uma explicação estabelecida e não foram encontrados resultados semelhantes na literatura para pontos quânticos de carbono. O ataque ácido no negro de carbono provoca uma transformação estrutural e química na superfície. Em pontos quânticos de grafeno produzidos a partir de negro de carbono XC72 por ataque ácido, já foram identificados estruturas grafiticas, grupos de carboxila e hidroxila [48]. Nossa hipótese considera que a emissão do pico primário esteja relacionado a estrutura grafitica no material e os picos secundários devido às transições eletrônicas de grupos funcionais presentes na superfície.

Para confirmar essa hipótese será necessário identificar esses grupos químicos e correlacionar suas emissões em outros materiais.

Com o objetivo de separar e identificar as diferentes contribuições ou componentes presentes no espectros medidos, realizamos a deconvolução de cada uma das curvas mostradas na [Figura 31](#). Por uma questão de clareza e relevância, é mostrado na [Figura 32](#) as deconvoluções apenas da amostra 300 horas, as demais estão no [Apêndice B](#). No topo de cada gráfico é mostrado o comprimento de onda da radiação usada para excitar a amostra (Ex.). A curva vermelha mostra o resultado da convolução.

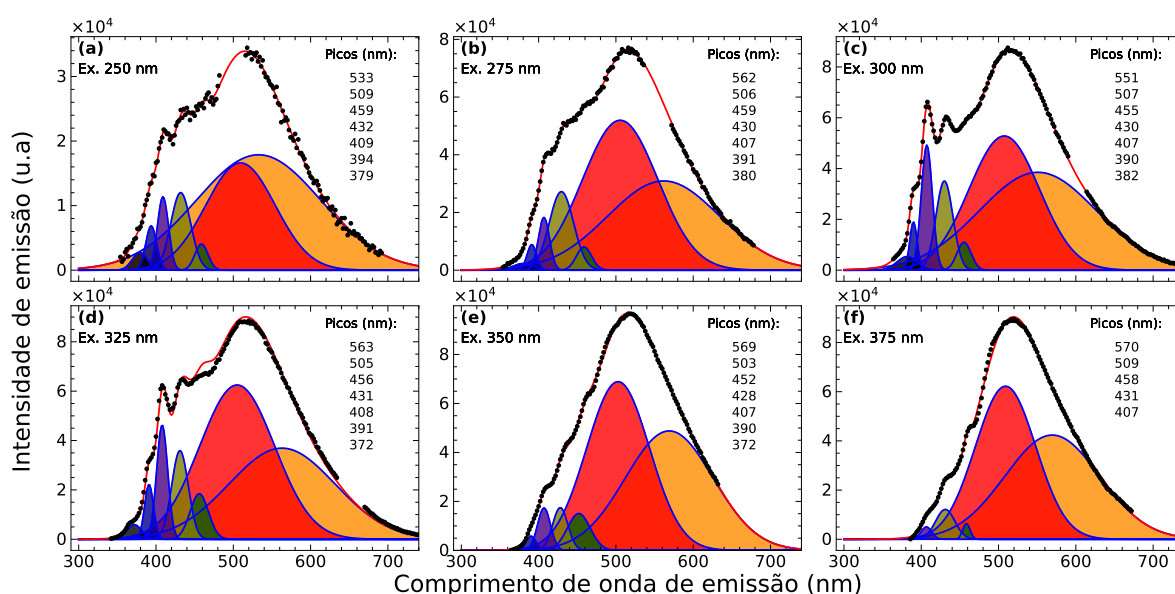


Figura 32: Deconvoluções nos espectros de fluorescência da amostra de 300 horas. Excitação: (a) 250 nm; (b) 275 nm; (c) 300 nm; (d) 325 nm; (e) 350 nm e (f) 375 nm. Os picos correspondente à difração de segunda ordem da luz incidente no monocromador do equipamento foram retirados pois não correspondem à emissão da amostra.

Pela deconvolução, foi possível obter, para cada componente presente no espectro, o comprimento de onda de emissão, altura e a largura total à meia altura (FWHM). Os resultados relativos aos picos de emissão em relação ao comprimento de excitação para cada amostra estão mostrados na [Figura 33](#). Podemos observar que os máximos dos picos de emissão permanecem praticamente inalterados independentemente do comprimento de onda de excitação e tempo de síntese. Isso mostra que os Cdots possuem um perfil espectral característico independente do comprimento de excitação e do tempo de síntese.

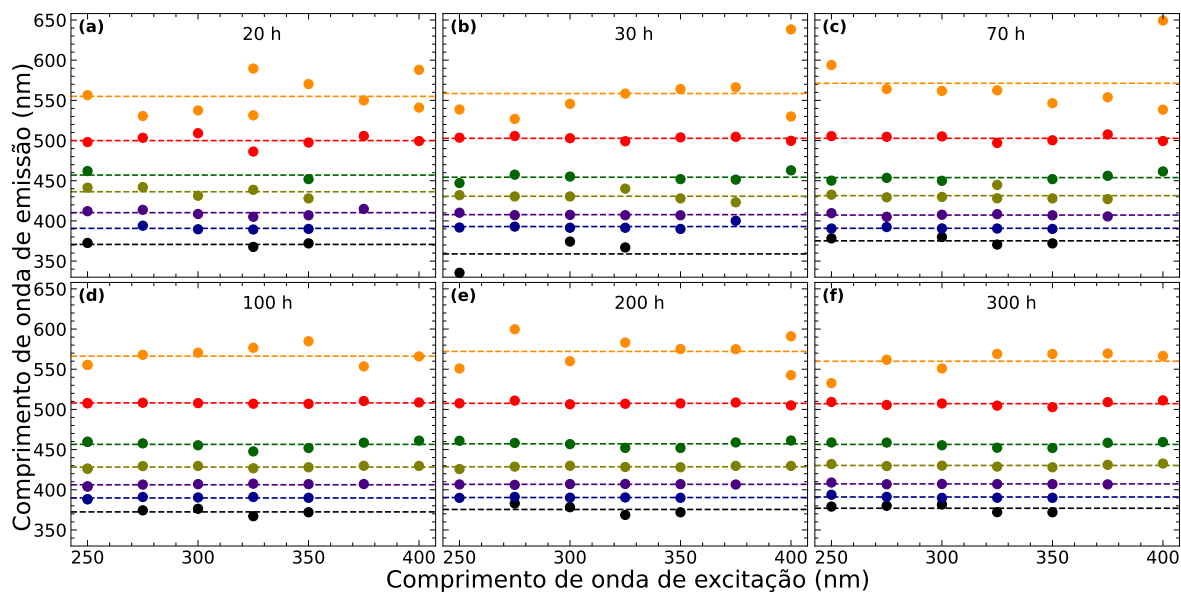


Figura 33: Comprimentos de onda de emissão correspondentes aos picos da deconvolução por comprimento de onda de excitação. A linha pontilhada corresponde ao valor médio dos pontos de mesma cor. Amostra com tempo de síntese de: (a) 20 horas; (b) 30 horas; (c) 70 horas; (d) 100 horas; (e) 200 horas e (f) 300 horas.

Calculamos a média do comprimento de emissão para todos os comprimentos de onda de excitação, a fim de obter um o pico de emissão médio para cada componente espectral de cada amostra em estudo. Esse resultado é mostrado na [Figura 34](#). A média desses picos são: 372 nm (I), 391 nm (II), 408 nm (III), 431 nm (IV), 456 nm (V), 505 nm (VI) e 563 nm (VII), sendo o pico em 505 nm o de emissão principal e mais intensa.

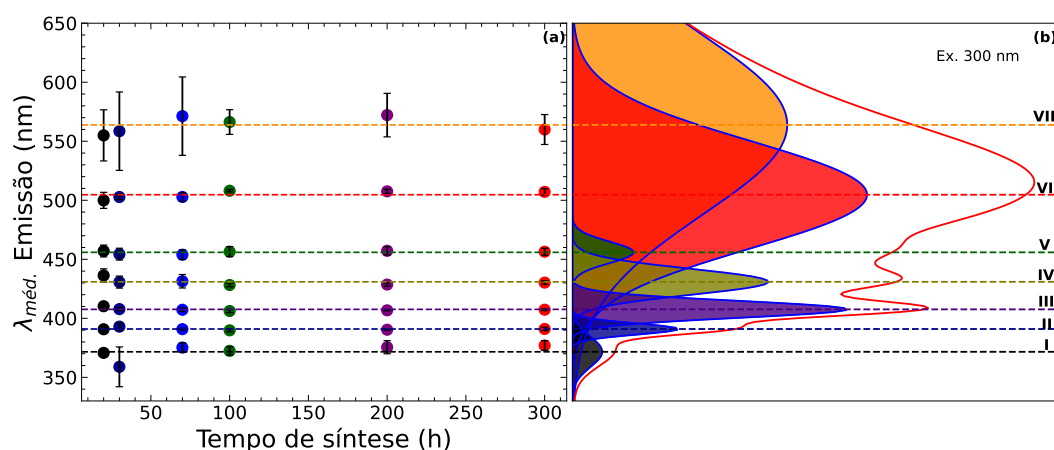


Figura 34: (a) Comprimento de onda de emissão médio com o tempo de síntese. (b) Espectro característico dos Cdots com picos dados pela média obtida em (a).

Determinamos a altura de cada pico, ou seja, a intensidade dos picos correspondentes a cada componente identificada na deconvolução e os resultados estão mostrados

(Figura 35). Pela Figura 35f, resultado para amostra de 300h, podemos observar que os picos principais (em vermelho e laranja) atingem o máximo de emissão quando excitados com comprimentos de onda por volta de 350 nm. Já os picos secundários atingem o máximo quando excitados em comprimentos de onda próximo a 317 nm. Para as demais amostras não há uma distinção tão evidente como a de 300h. Os resultados sugerem que com o tempo de síntese, os picos secundários se tornam mais intensos e evidentes em relação ao pico principal (emissão em 505 nm), o que fortalece a hipótese que esses picos podem estar relacionado ao aumento de grupos funcionais formados na superfície devido ao ataque ácido.

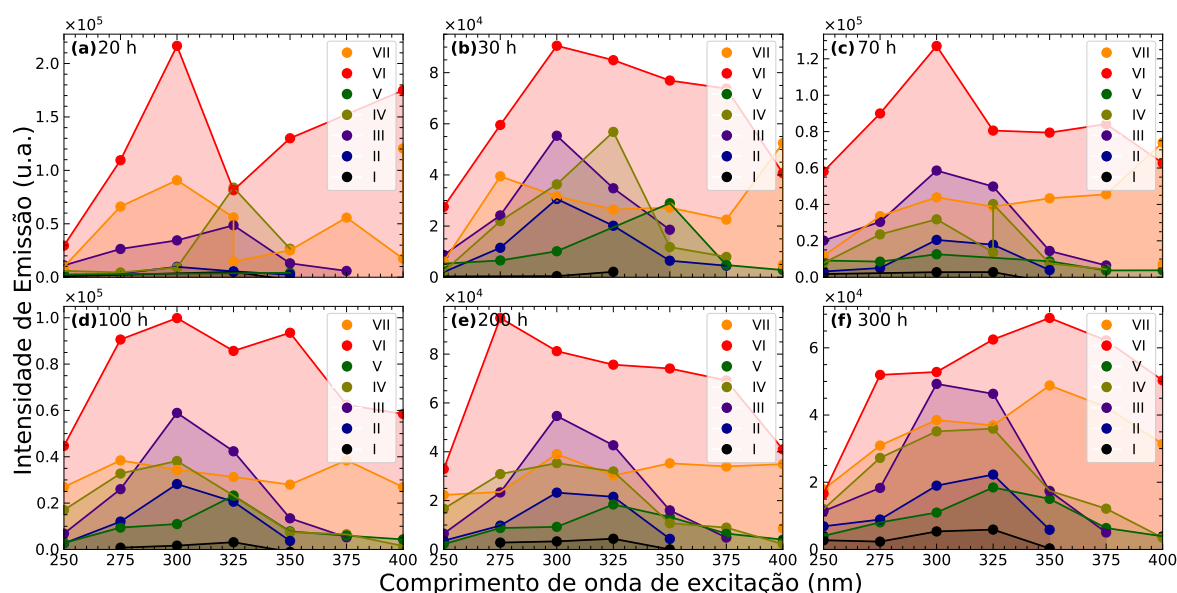


Figura 35: Intensidade de emissão dos picos correspondentes a cada componente identificada na deconvolução. Amostra com tempo de síntese de: (a) 20 horas; (b) 30 horas; (c) 70 horas; (d) 100 horas; (e) 200 horas e (f) 300 horas. Os índices de I a VII são os mesmos apresentados na Figura 34.

5.2.3 Fluorescência resolvida no tempo

Medidas de decaimento temporal de fluorescência foram feitas para quatro diferentes comprimentos de emissão: 400 nm, 450 nm, 510 nm e 590 nm. Esses comprimentos de onda foram escolhidos com base nas deconvoluções do espectro de fluorescência. O comprimento de excitação foi de 300 nm para quase todas, exceto para a emissão em 590 nm que foi excitado com 330 nm a fim de sair da região do segundo harmônico. As curvas de decaimento temporal da fluorescência são mostradas na Figura 36.

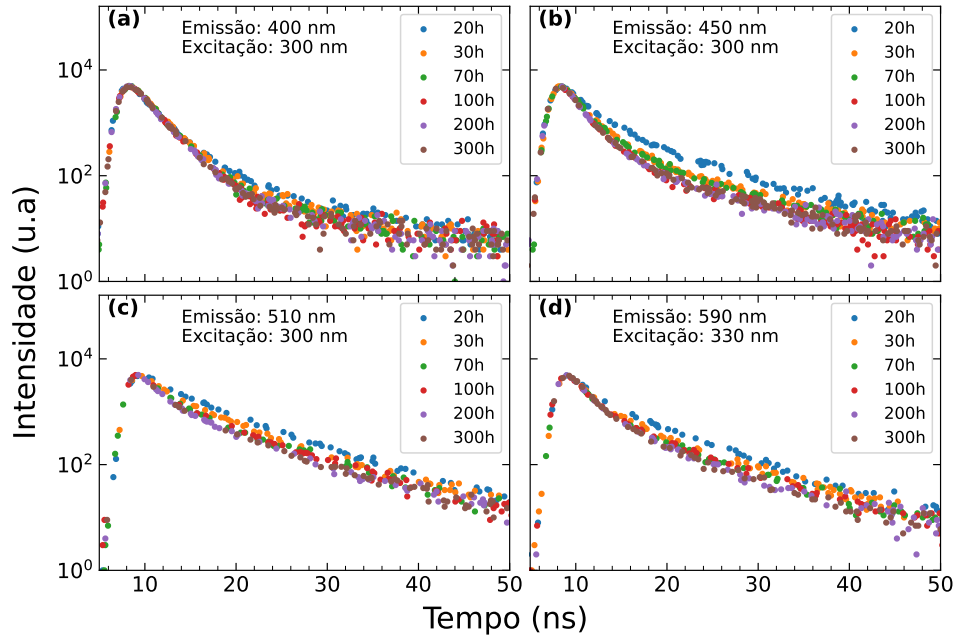


Figura 36: Medidas de decaimento temporal de fluorescência das amostras excitadas com 300 nm, exceto em (d) que foi excitada com 330 nm. Os picos de emissão analisados foram: (a) 400 nm; (b) 450 nm; (c) 510 nm e (d) 590 nm. Por motivos de clareza, não foram plotados todos os dados.

Cada curva foi ajustada pela [Equação 4.5](#), sendo utilizado de duas a três exponenciais. Dessa forma, obtivemos até 3 tempos de vida para cada amostra. Os parâmetros obtidos pelo ajuste estão apresentados no [Apêndice C](#). Com estes parâmetros, calculamos o tempo de vida médio da intensidade definido pela [Equação 5.1](#). Essa média pondera os tempos de vida de cada população excitada pela contribuição relativa dessas populações para a fluorescência total. O tempo de vida médio da intensidade leva em consideração a contribuição relativa de cada tempo de vida na intensidade total da fluorescência [49].

$$\tau_{mI} = \frac{\sum B_i \tau_i^2}{\sum B_i \tau_i}. \quad (5.1)$$

Os valores de tempo de vida médio da intensidade são apresentados na [Figura 37](#). Ao comparar os diferentes comprimentos de onda emissão, os resultados mostram que os tempos médios de vida da intensidade estão na faixa de 2 ns a 7 ns. É observado que τ_{mI} aumenta com comprimento de onda de emissão, mas não há uma mudança significativa com o tempo de síntese. Estes resultados são compatíveis com os encontrados na literatura para pontos quânticos de carbono [45, 50, 51].

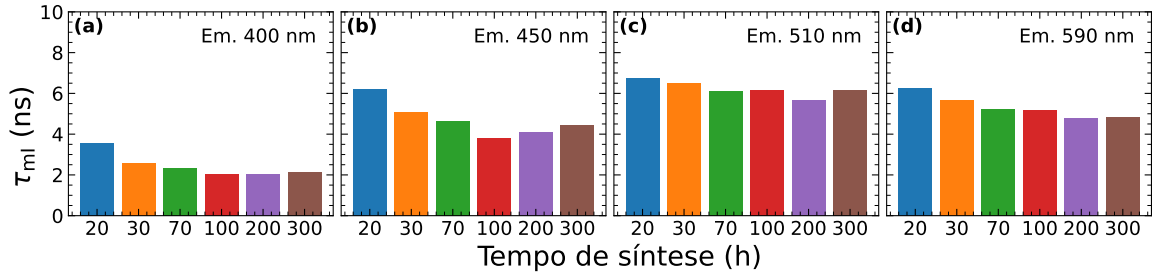


Figura 37: Tempo de vida médio da intensidade para emissões em: (a) 400 nm; (b) 450 nm; (c) 510 nm e (d) 590 nm.

Além do tempo de vida médio da intensidade, calculamos o tempo de vida médio da amplitude definido pela Equação 5.2, cujos resultados são apresentados na Figura 38. Essa média pondera os tempos de vida com base nas amplitudes relativas das diferentes populações excitadas e representa o tempo médio que um fluoróforo “fictício” teria se fosse responsável por toda a fluorescência observada [49].

$$\tau_{mA} = \frac{B_i \tau_i}{\sum B_i}. \quad (5.2)$$

O tempo de vida médio da amplitude das amostras em diferentes comprimentos de emissão é apresentado na Figura 38. Comparando os resultados para os diferentes picos de emissão, o tempo de vida médio varia de 1 ns a 6 ns. Analogamente ao resultado anterior, há um aumento de τ_{mA} com o comprimento de onda de emissão. é observado uma pequena diminuição do tempo médio de vida da amplitude com o tempo de síntese.

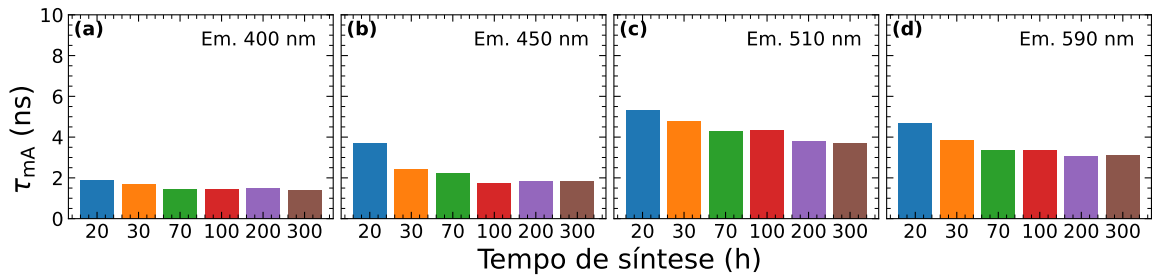


Figura 38: Tempo de vida médio da amplitude para emissões em: (a) 400 nm; (b) 450 nm; (c) 510 nm e (d) 590 nm.

Na literatura não é muito claro qual tempo de vida médio deve ser usado, ambos são muito usados em diversas condições. Normalmente o tempo de vida médio da amplitude é mais utilizado. Diante disso, decidimos apresentar ambos resultados. Assim, concluímos que o tempo de síntese não muda a característica da emissão de modo importante, mas observamos uma tendência de diminuir os tempos médios com o tempo de síntese.

5.3 Caracterização Morfológica

Nesta seção serão apresentadas as medidas de microscopia de força atômica e eletroforese em gel de agarose. Essas caracterizações nos possibilitaram investigar o tamanho dos Cdots, formato e sua carga elétrica.

5.3.1 Microscopia de Força Atômica

Na [Figura 39](#) são mostradas imagens topográficas dos Cdots depositados em mica e medidas por microscopia de força atômica (AFM) das amostras coletadas em diferentes tempos de síntese. Pelas imagens podemos observar que os Cdots são partículas esferoidais e possuem alturas menores que 8 nm. Este é um resultado similar a estudos feitos em outros Cdots [[30](#), [48](#), [52](#)].

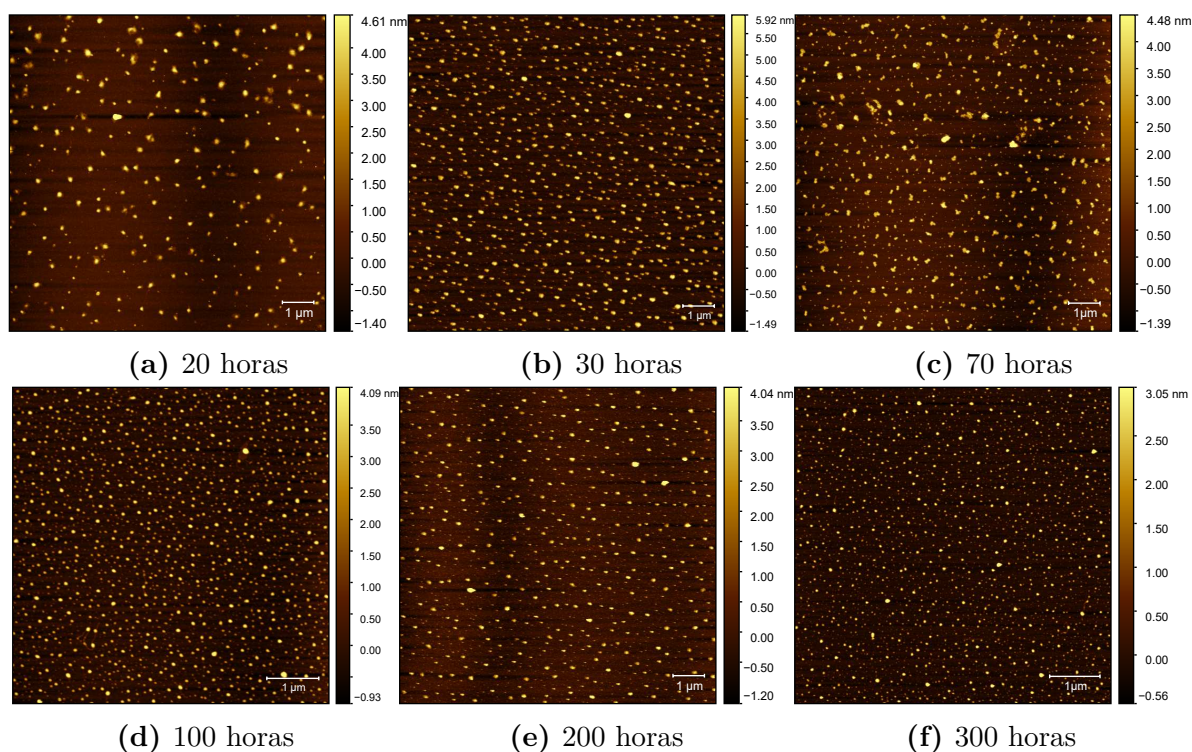


Figura 39: Imagens de AFM das amostras coletadas em diferentes tempos de síntese: (a) 20 horas; (b) 30 horas; (c) 70 horas; (d) 100 horas; (e) 200 horas e (f) 300 horas.

Na [Figura 39](#) é mostrado apenas uma imagem de cada amostra, mas realizamos várias medidas e utilizado o programa livre *Gwyddion*, obtivemos as alturas de cerca de 10000 partículas. A partir desses dados construímos um histograma de contagem por raios, que é mostrado na [Figura 40](#).

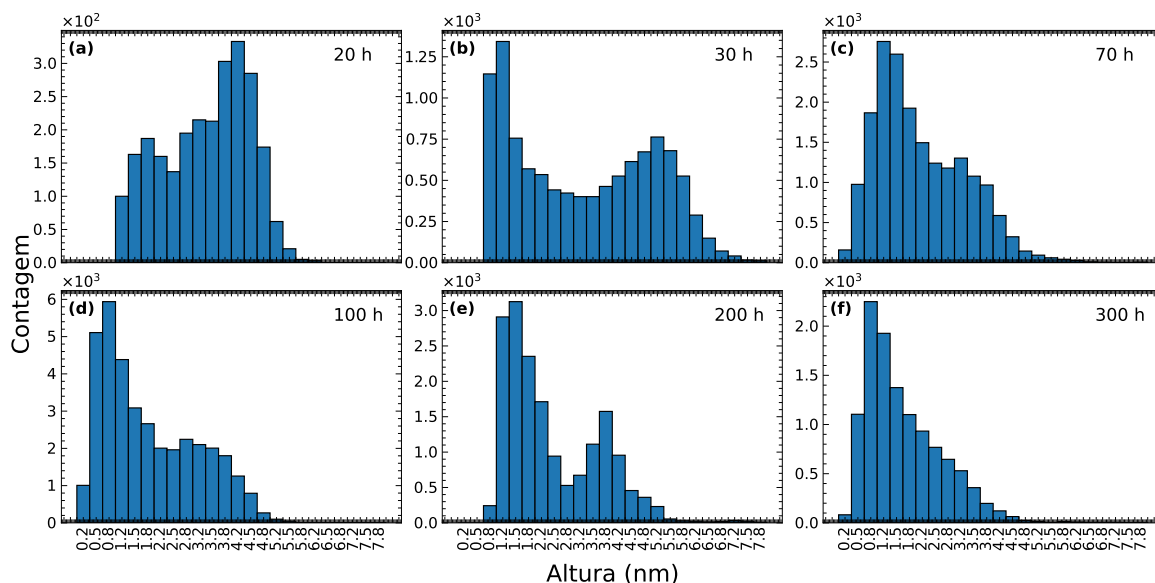


Figura 40: Histograma da distribuição de tamanhos das imagens obtidas por AFM para amostra com tempo de síntese de: (a) 20 horas; (b) 30 horas; (c) 70 horas; (d) 100 horas; (e) 200 horas e (f) 300 horas.

Pelo histograma de altura, podemos notar para os tempos iniciais de síntese duas distribuições de tamanhos distintas. Com o tempo de síntese é observado uma evolução de duas populações de tamanho para uma de tamanho menor. Este resultado, mostra que mesmo que as amostras possuem distribuições de tamanhos diferentes isso não afetou o perfil do espectro de emissão. Isso mostra que não é clara a relação entre emissão e tamanho dos Cdots como é observada para pontos quânticos de semicondutores. Como comparação, para o ponto quântico semiconductor CdTe é observado variação do pico de emissão do verde para o vermelho com aumento do raio de 0,8 nm à 1,4 nm [53], ou seja, mesmo que pequena a variação de tamanho a emissão desse material é totalmente afetada.

Considerando que os Cdots sejam partículas esféricas, a partir do raio calculamos o volume ocupado por cada partícula. Dessa forma, obtemos um histograma de volume por raio que está sendo mostrado na [Figura 41](#).

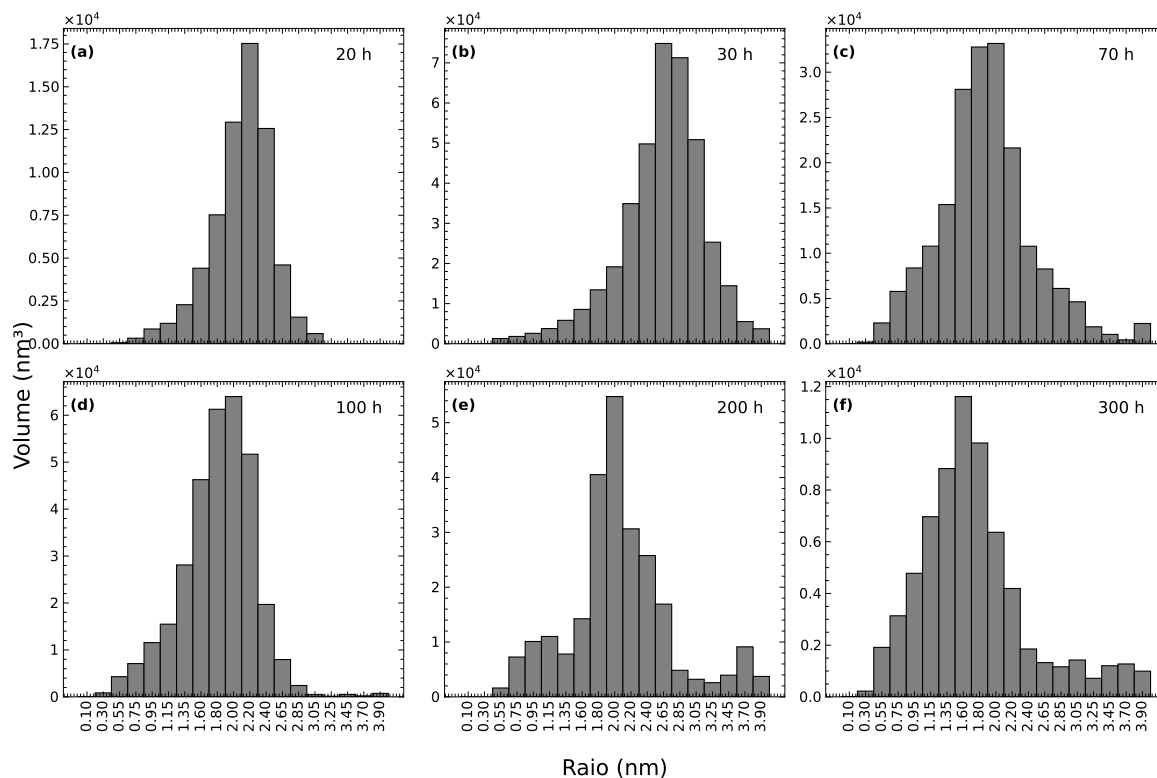


Figura 41: Histograma da distribuição de volume das partículas pelo raio para amostra com tempo de síntese de: (a) 20 horas; (b) 30 horas; (c) 70 horas; (d) 100 horas; (e) 200 horas e (f) 300 horas.

Pelo histograma de volume por raio, é fácil observar que do volume total de Cdots produzido, as partículas de raio próximo a 2 nm tem maior contribuição.

5.3.2 Eletroforese

Realizamos uma eletroforese em gel de agarose para analisar a distribuição de tamanhos dos Cdots. Para essa medida as soluções foram concentradas o máximo possível por meio de evaporação. As amostras de cada tempo de síntese foram colocadas no gel de agarose e aplicou-se uma diferença de potencial de 90 V por 30 min. Na [Figura 42](#) é mostrado o perfil eletroforético das amostras. Pela configuração em que foi aplicada e deslocamento dos pontos quânticos no gel a diferença de potencial, mostrou que os Cdots possuem carga negativa.

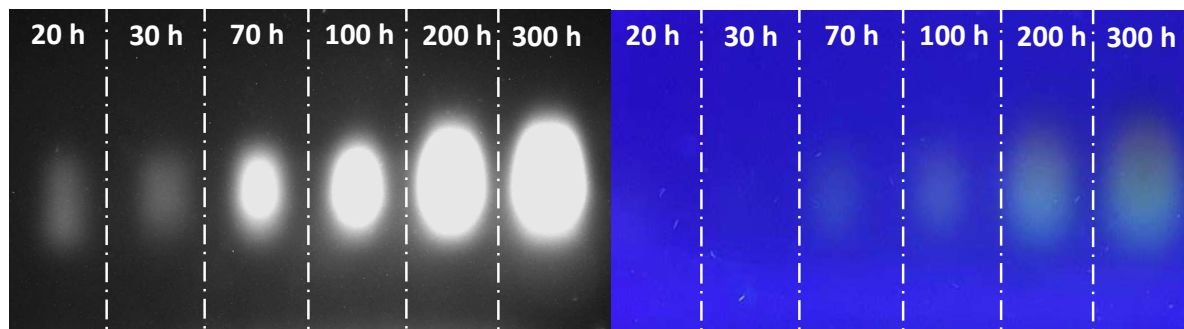


Figura 42: Perfil eletroforético das amostras de Cdots em gel de agarose. À esquerda temos a imagem original e à direita temos a imagem do gel sob luz ultravioleta.

A imagem mostra que todas as amostras tiveram o mesmo deslocamento e possuem uma distribuição de tamanhos similar, mais uma vez mostrando que o tempo de síntese não afeta consideravelmente o tamanho dos Cdots. Pela imagem do gel sob luz ultravioleta, a distribuição vertical do perfil eletroforético, é notável uma transição suave de cores na emissão dos cdots. Esse resultado sugere que os Cdots possuem uma dependência de tamanho com a emissão. No entanto, essa hipótese não é suficiente pois a diferença de concentração ao longo do gel pode causar este efeito. Para avaliar a dependência com o tamanho precisamos de técnicas alternativas para separar os Cdots em diferentes tamanhos e medir o espectro de emissão de cada parte.

6 Conclusões

Neste trabalho pontos quânticos de carbono foram preparados a partir do negro de carbono e caracterizados pelas técnicas de espectroscopia UV-Vis, fluorescência resolvida no tempo, microscopia de força atômica e eletroforese.

O negro de carbono XC72R foi caracterizado pelo espalhamento de luz para analisar o efeito da sonicação na quebra dos agregados negro de carbono XC72R a fim de promover a dispersão do material em água e reduzir o tamanho para produção de pontos quânticos. Os resultados mostraram que foi possível reduzir o raio das partículas do negro de carbono XC72R até 120 nm em 1 hora de sonicação.

A rota utilizada foi efetiva na produção dos Cdots usando negro de carbono XC72R. Os Cdots produzidos apresentam ampla absorvância no ultravioleta que se estende para o visível. Os espectros de emissão das amostras coletadas em diferentes tempos de síntese, apresentam emissão principal por volta de 505 nm e picos de emissão secundários entre 370 nm e 460 nm que, em nosso conhecimento, não foram observados até então. A emissão principal é independente do tempo de síntese e do comprimento de onda de excitação. As emissões secundárias estão presentes em todos espectros, porém essa emissão mostrou-se mais evidente quando excitadas com comprimentos de onda na faixa de 275 nm a 325 nm.

Pelas medidas de fluorescência resolvida no tempo, foi possível determinar o tempo de vida em diferentes emissões. Os resultados mostraram que as emissões em 400 até 590 teve um aumento no tempo de vida médio da intensidade faixa de 2 ns a 7 ns e o tempo de vida médio da amplitude de 1 a 6 ns. Também foi observado uma pequena diminuição do tempo de vida médio da amplitude com o tempo de síntese.

As medidas de AFM mostraram que os Cdots para todas amostras são esferoidais e possuem raio menor que 4 nm. Pelas imagens, constatamos que as amostras possuem distribuições de tamanhos diferentes mas isso não afetou a emissão dos Cdots, sugerindo que não há dependência direta da emissão com o tamanho da partícula como é observado para pontos quânticos semicondutores. Também, foi possível determinar que do volume total de Cdots produzidos, as partículas de raio próximo a 2 nm tem maior contribuição ao volume.

O perfil eletroforético das amostras revelaram uma distribuição de tamanho similar

para as Cdots coletados em diferentes tempos de síntese. Além disso, o deslocamento dos Cdots no gel de agarose revelaram que eles possuem carga elétrica negativa.

Baseado nos resultados de AFM e espectroscopia UV-Vis, reforçamos a hipótese que a origem de emissão nos Cdots não está relacionada ao efeito de confinamento quântico, pois a diminuição de tamanho dos Cdots com o tempo de síntese não afetou o espectro de emissão. Assim, sugerimos que a emissão dos Cdots esteja relacionada aos grupos químicos na superfície do material.

A partir dos resultados obtidos, várias perspectivas foram identificadas para futuras pesquisas. Dentre elas, desejamos identificar os grupos químicos presentes nos Cdots pela técnica de transformada de fourier no infravermelho (FTIR). Isso nos possibilitará investigar a possível origem dos picos de emissão secundários observados. Outra perspectiva consiste em aplicar os Cdots em células para possíveis investigações biológicas. Alinhado a isso, desejamos estudar os Cdots com o azul de metileno, um composto aromático, solúvel em água e muito usado como corante na produção têxtil. Nosso objetivo será investigar a interação destes materiais e na possibilidade de produzir um biosensor. Mais uma possibilidade de investigação, consiste em aplicar os Cdots em células fotovoltaicas para aumentar a eficiência de conversão da energia solar em elétrica.

Referências

- [1] Shoujun Zhu, Yubin Song, Xiaohuan Zhao, Jieren Shao, Junhu Zhang, and Bai Yang. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. *Nano research*, 8(2):355–381, 2015.
- [2] Xiaoyou Xu, Robert Ray, Yunlong Gu, Harry J Ploehn, Latha Gearheart, Kyle Raker, and Walter A Scrivens. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *Journal of the American Chemical Society*, 126(40):12736–12737, 2004.
- [3] E. Moreau, I. Robert, L. Manin, V. Thierry-Mieg, J. M. Gérard, and I. Abram. Quantum cascade of photons in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, 87:183601, Oct 2001.
- [4] Junjun Liu, Rui Li, and Bai Yang. Carbon dots: A new type of carbon-based nanomaterial with wide applications. *ACS Central Science*, 6(12):2179–2195, 2020.
- [5] Hwain Lim, Yang Liu, Hak Yong Kim, and Dong Ick Son. Facile synthesis and characterization of carbon quantum dots and photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, 660:672–677, 2018.
- [6] Fanglong Yuan, Zhibin Wang, Xiaohong Li, Yunchao Li, Zhan’ao Tan, Louzhen Fan, and Shihe Yang. Bright multicolor bandgap fluorescent carbon quantum dots for electroluminescent light-emitting diodes. *Advanced materials*, 29(3):1604436, 2017.
- [7] Khalid M Omer, Kosar H Hama Aziz, Yousif M Salih, Diary I Tofiq, and Aso Q Hassan. Photoluminescence enhancement via microwave irradiation of carbon quantum dots derived from solvothermal synthesis of l-arginine. *New Journal of Chemistry*, 43(2):689–695, 2019.
- [8] Pei Yang, Ziqi Zhu, Tao Zhang, Wei Zhang, Weimin Chen, Yizhong Cao, Minzhi Chen, and Xiaoyan Zhou. Orange-emissive carbon quantum dots: toward application in wound ph monitoring based on colorimetric and fluorescent changing. *Small*, 15(44):1902823, 2019.

- [9] Wei Li, Wan Zhou, Zhishan Zhou, Haoran Zhang, Xuejie Zhang, Jianle Zhuang, Yingliang Liu, Bingfu Lei, and Chaofan Hu. A universal strategy for activating the multicolor room-temperature afterglow of carbon dots in a boric acid matrix. *Angewandte Chemie*, 131(22):7356–7361, 2019.
- [10] Shadi Sawalha, Hala Azzam, Rasha Bin Ali, Hanan Dweikat, and Kayan Anaya. Photodegradation of methylene blue by carbon nanodots synthesized from olive solid wastes. In *Proceedings of the 9th Jordan International Chemical Engineering Conference (JICHEC9)*, volume 12, page 14, 2021.
- [11] Meng-Jiao Wang, Charles A Gray, Steve A Reznick, Khaled Mahmud, and Yakov Kutsovsky. Carbon black. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000.
- [12] Corporação cabot. <https://www.cabotcorp.com.br/>. Acessado em 10 de maio de 2023.
- [13] Saeed Khodabakhshi, Pasquale F Fulvio, and Enrico Andreoli. Carbon black reborn: Structure and chemistry for renewable energy harnessing. *Carbon*, 162:604–649, 2020.
- [14] Juthaporn Wutthiprom, Nutthaphon Phattharasupakun, and Montree Sawangphruk. Turning carbon black to hollow carbon nanospheres for enhancing charge storage capacities of LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiMnCoO_2 , and LiFePO_4 lithium-ion batteries. *ACS omega*, 2(7):3730–3738, 2017.
- [15] Wonyong Choi and Ming-Taun Leu. Nitric acid uptake and decomposition on black carbon (soot) surfaces: Its implications for the upper troposphere and lower stratosphere. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(39):7618–7630, 1998.
- [16] Juliana B Parra, Karina C Silva, Pedro AS Valezin, Raphael G Martins, Rodolfo R Gomes, Rafael S Pereira, Fernando M de Melo, Andreia de A Morandim-Giannetti, Ronaldo G dos Santos, Luz Consuelo GA Panzarini, et al. Preparation of fluorescent carbon-based dots from waste tire pyrolysis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 31:2224–2231, 2020.
- [17] Mark Fox. *Optical properties of solids*. American Association of Physics Teachers, 2002.
- [18] Paula Yurkanis Bruice. *Organic chemistry*. Pearson, 2015.

- [19] Amando Siuiti Ito, Marina Berardi, and Wallance Moreira Pazin. *Fluorescência e aplicações em Biofísica*, chapter Observação da Fluorescência, pages 17–30. Livraria da Física, 2016.
- [20] Bernard Valeur and Mário Nuno Berberan-Santos. *Molecular fluorescence: principles and applications*. John Wiley & Sons, 2012.
- [21] Charles Kittel. *Introdução à Física do Estado Sólido. Oitava Edição*. LTC Livros Técnicos e Científicos Editora, 2006.
- [22] Freddy T Rabouw and Celso de Mello Donega. Excited-state dynamics in colloidal semiconductor nanocrystals. *Photoactive Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Fundamentals and Applications*, pages 1–30, 2017.
- [23] Caroline de Mayrinck, André Felipe Vale da Fonseca, and Marco Antônio Schiavon. Nanocristais de perovskitas coloidais: Histórico, propriedades e aplicações. *Química Nova*, 43:1264–1276, 2020.
- [24] Jianhua Shen, Yihua Zhu, Xiaoling Yang, and Chunzhong Li. Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices. *Chemical communications*, 48(31):3686–3699, 2012.
- [25] Mingyue Xue, Mengbing Zou, Jingjin Zhao, Zhihua Zhan, and Shulin Zhao. Green preparation of fluorescent carbon dots from lychee seeds and their application for the selective detection of methylene blue and imaging in living cells. *Journal of Materials Chemistry B*, 3(33):6783–6789, 2015.
- [26] Pengfei Xue, Jie Gao, Yubin Bao, Jibin Wang, Qiuying Li, and Chifei Wu. An analysis of microstructural variations in carbon black modified by oxidation or ultrasound. *Carbon*, 49(10):3346–3355, 2011.
- [27] Liangxu Lin and Shaowei Zhang. Creating high yield water soluble luminescent graphene quantum dots via exfoliating and disintegrating carbon nanotubes and graphite flakes. *Chemical communications*, 48(82):10177–10179, 2012.
- [28] Dengyu Pan, Jingchun Zhang, Zhen Li, and Minghong Wu. Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots. *Advanced materials*, 22(6):734–738, 2010.

- [29] Marta J Krysmann, Antonios Kelarakis, Panagiotis Dallas, and Emmanuel P Giannelis. Formation mechanism of carbogenic nanoparticles with dual photoluminescence emission. *Journal of the American Chemical Society*, 134(2):747–750, 2012.
- [30] Haipeng Liu, Tao Ye, and Chengde Mao. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot. *Angewandte chemie*, 119(34):6593–6595, 2007.
- [31] Tian Gao, Xi Wang, Li-Yun Yang, Huan He, Xiao-Xu Ba, Jie Zhao, Feng-Lei Jiang, and Yi Liu. Red, yellow, and blue luminescence by graphene quantum dots: syntheses, mechanism, and cellular imaging. *ACS applied materials & interfaces*, 9(29):24846–24856, 2017.
- [32] Fei Liu, Min-Ho Jang, Hyun Dong Ha, Je-Hyung Kim, Yong-Hoon Cho, and Tae Seok Seo. Facile synthetic method for pristine graphene quantum dots and graphene oxide quantum dots: origin of blue and green luminescence. *Advanced materials*, 25(27):3657–3662, 2013.
- [33] Sung Kim, Sung Won Hwang, Min-Kook Kim, Dong Yeol Shin, Dong Hee Shin, Chang Oh Kim, Seung Bum Yang, Jae Hee Park, Euyheon Hwang, Suk-Ho Choi, et al. Anomalous behaviors of visible luminescence from graphene quantum dots: interplay between size and shape. *ACS nano*, 6(9):8203–8208, 2012.
- [34] Hui Nie, Minjie Li, Quanshun Li, Shaojun Liang, Yingying Tan, Lan Sheng, Wei Shi, and Sean Xiao-An Zhang. Carbon dots with continuously tunable full-color emission and their application in ratiometric ph sensing. *Chemistry of Materials*, 26(10):3104–3112, 2014.
- [35] Lei Wang, Shou-Jun Zhu, Hai-Yu Wang, Song-Nan Qu, Yong-Lai Zhang, Jun-Hu Zhang, Qi-Dai Chen, Huai-Liang Xu, Wei Han, Bai Yang, et al. Common origin of green luminescence in carbon nanodots and graphene quantum dots. *ACS nano*, 8(3):2541–2547, 2014.
- [36] Hui Ding, Shang-Bo Yu, Ji-Shi Wei, and Huan-Ming Xiong. Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism. *ACS nano*, 10(1):484–491, 2016.
- [37] Linda S Hirst. *Fundamentals of soft matter science*, chapter Light scattering, pages 194–199. CRC press, 2019.

- [38] Bruce J Berne and Robert Pecora. *Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics*. Courier Corporation, 2000.
- [39] Zhebo Chen, Todd G. Deutsch, Huyen N. Dinh, Kazunari Domen, Keith Emery, Arnold J. Forman, Nicolas Gaillard, Roxanne Garland, Clemens Heske, Thomas F. Jaramillo, Alan Kleiman-Shwarsctein, Eric Miller, Kazuhiro Takanabe, and John Turner. *UV-Vis Spectroscopy*, pages 49–62. Springer New York, New York, NY, 2013.
- [40] David M Jameson. *Introduction to fluorescence*. Taylor & Francis, 2014.
- [41] Picoquant. <https://www.picoquant.com/applications/category/life-science/time-resolved-fluorescence>. Acessado em 20 de junho de 2023.
- [42] Yongho Seo and Wonho Jhe. Atomic force microscopy and spectroscopy. *Reports on Progress in Physics*, 71(1):016101, dec 2007.
- [43] David Nečas and Petr Klapetek. Gwyddion: an open-source software for spm data analysis. *Open Physics*, 10(1):181–188, 2012.
- [44] Reiner Westermeier. *Electrophoresis in practice: a guide to methods and applications of DNA and protein separations*. John Wiley & Sons, 2016.
- [45] Carlo Maria Carbonaro, Daniele Chiriu, Luigi Stagi, Maria Francesca Casula, Swapneel V Thakkar, Luca Malfatti, Kazumasa Suzuki, Pier Carlo Ricci, and Riccardo Corpino. Carbon dots in water and mesoporous matrix: Chasing the origin of their photoluminescence. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(44):25638–25650, 2018.
- [46] Bingyan Han, Mingbo Yu, Tingting Pen, Ying Li, Xixi Hu, Rongchao Xiang, Xufen Hou, and Gaohong He. One-step extraction of highly fluorescent carbon quantum dots by a physical method from carbon black. *New Journal of Chemistry*, 41(13):5267–5270, 2017.
- [47] Reyna Berenice González-González, Lucy Teresa González, Marc Madou, César Leyva-Porras, Sergio Omar Martínez-Chapa, and Alberto Mendoza. Synthesis, purification, and characterization of carbon dots from non-activated and activated pyrolytic carbon black. *Nanomaterials*, 12(3):298, 2022.

- [48] Yongqiang Dong, Congqiang Chen, Xinting Zheng, Lili Gao, Zhiming Cui, Hongbin Yang, Chunxian Guo, Yuwu Chi, and Chang Ming Li. One-step and high yield simultaneous preparation of single-and multi-layer graphene quantum dots from ex-72 carbon black. *Journal of Materials Chemistry*, 22(18):8764–8766, 2012.
- [49] Alain Sillen and Yves Engelborghs. The correct use of “average” fluorescence parameters. *Photochemistry and photobiology*, 67(5):475–486, 1998.
- [50] Yu Wang, Sergii Kalytchuk, Yu Zhang, Hengchong Shi, Stephen V Kershaw, and Andrey L Rogach. Thickness-dependent full-color emission tunability in a flexible carbon dot ionogel. *The journal of physical chemistry letters*, 5(8):1412–1420, 2014.
- [51] Mariia O Dekaliuk, Oleg Viagin, Yuriy V Malyukin, and Alexander P Demchenko. Fluorescent carbon nanomaterials: “quantum dots” or nanoclusters? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(30):16075–16084, 2014.
- [52] Shadi Sawalha, Alessandro Silvestri, Alejandro Criado, Simona Bettini, Maurizio Prato, and Ludovico Valli. Tailoring the sensing abilities of carbon nanodots obtained from olive solid wastes. *Carbon*, 167:696–708, 2020.
- [53] Milton Lopes de Lana Junior. Nanocompósito de polímero aquoso semicondutor e pontos quânticos coloidais de cdte: produção e caracterização. 2019.
- [54] Wolfgang Schärtl. *Light scattering from polymer solutions and nanoparticle dispersions*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [55] Maria M Tirado and José Garcia De La Torre. Rotational dynamics of rigid, symmetric top macromolecules. application to circular cylinders. *The Journal of Chemical Physics*, 73(4):1986–1993, 1980.
- [56] Charles Tanford. *Physical chemistry of macromolecules*, chapter Light scattering, pages 275–315. Wiley, 1961.
- [57] J Perez Holmberg, Z Abbas, E Ahlberg, M Hasselov, and J Bergenholtz. Nonlinear concentration dependence of the collective diffusion coefficient of tio2 nanoparticle dispersions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(28):13609–13616, 2011.

-
- [58] H Ridaoui, A Jada, L Vidal, and J-B Donnet. Effect of cationic surfactant and block copolymer on carbon black particle surface charge and size. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 278(1-3):149–159, 2006.

Apêndices

APÊNDICE A – Espalhamento de luz

A.1 Espalhamento Dinâmico de Luz Depolarizada

O espalhamento dinâmico de luz depolarizada (DDLDS) nos permite investigar as dimensões médias de partículas alongadas dispersas em solução. Como mostrado na [Figura 43](#), para um experimento de espalhamento de luz, a luz do laser tem polarização vertical e é usado um polarizador antes do detector para a luz espalhada ser detectada também com polarização vertical. Dizemos que essa é a configuração vertical-vertical (VV). Já para o espalhamento de luz depolarizado, o sistema é montado na configuração vertical-horizontal (VH): o laser incidente com polarização vertical e a luz espalhada devendo ser detectada com a polarização horizontal. A informação sobre o formato é obtida pela análise das duas configurações. Quando as partículas tem formato esférico, na configuração VH, não é detectada nenhuma intensidade, pois as partículas espalham a luz com polarização vertical. No entanto, partículas alongadas espalham a luz com polarização vertical e horizontal e, assim, na configuração VH é detectada intensidade da luz espalhada com polarização horizontal.

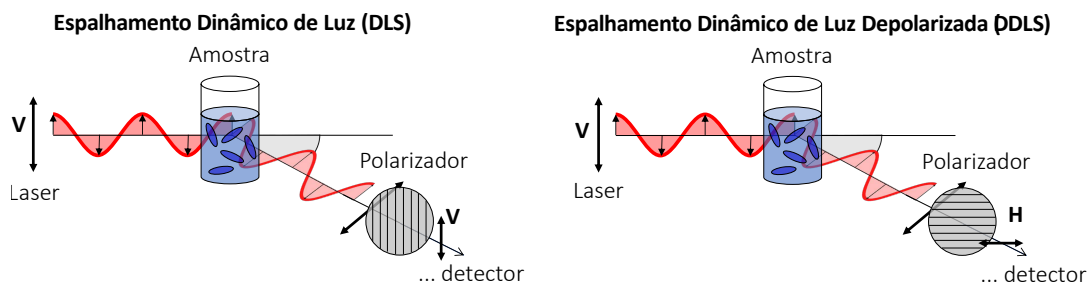


Figura 43: Espalhamento dinâmico de luz (DLS) e espalhamento dinâmico de luz depolarizada (DDLDS).

Essa técnica, além do coeficiente de difusão translacional (D), permite a determinação do coeficiente de difusão rotacional (Θ). A função de correlação temporal para partículas alongadas monodispersas é dada pela [Equação A.1](#) [54].

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta \exp \left[-2 \left(Dq^2 + 6\Theta \right) \tau \right]. \quad (\text{A.1})$$

Usando a relação de Broersma [54], considerando partículas cilíndricas rígidas não interagentes, os coeficientes de difusão são dados por:

$$D = \frac{k_B T}{3\pi n L} \left[\delta - \frac{\gamma_{\parallel} + \gamma_{\perp}}{2} \right], \quad \Theta = \frac{3k_B T}{\pi \eta L^3} [\delta - \xi] \quad (\text{A.2})$$

onde, os parâmetros δ , γ_{\perp} , γ_{\parallel} e ξ são funções das características da amostra, L é o comprimento e d a largura [55]:

$$\delta = \ln \left(\frac{2L}{d} \right); \quad (\text{A.3})$$

$$\xi = 1,14 \frac{0,2}{\delta} + \frac{16}{\delta^2} - \frac{63}{\delta^3} + \frac{62}{\delta^4}; \quad (\text{A.4})$$

$$\gamma_{\parallel} = 0,807 + \frac{0,15}{\delta} + \frac{13,5}{\delta^2} - \frac{37}{\delta^3} + \frac{22}{\delta^4}; \quad (\text{A.5})$$

$$\gamma_{\perp} = -0,193 + \frac{0,15}{\delta} + \frac{8,1}{\delta^2} - \frac{18}{\delta^3} + \frac{9}{\delta^4}. \quad (\text{A.6})$$

Com os parâmetros D e Θ medidos pelo espalhamento DDLS, é possível determinar o comprimento L e a largura d das partículas em solução.

A.2 Espalhamento Estático de Luz

No espalhamento estático de luz ou SLS (do inglês *Static Light Scattering*) é possível fazer um levantamento da dependência angular da média de ensemble da intensidade da luz espalhada pelas estruturas em solução. O princípio da técnica se baseia no fato de que a luz espalhada por todos pontos na solução depende da disposição espacial da matéria e do ângulo de observação. Mudando a concentração do soluto podemos, assim, determinar parâmetros como: raio de giro R_g , forma das partículas (fazendo a razão entre raio de giro e raio hidrodinâmico), segundo coeficiente de virial B e massa molar média ponderada ($\overline{M_w}$) das partículas coloidais [56]. A intensidade média para os diferentes ângulos e concentrações (c) dispostas em um gráfico, conhecido como gráfico de Zimm [54, 56], nos permite obter os parâmetros a partir da descrição dada pela Equação A.7.

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{\overline{M_w}} \left(1 + q^2 \frac{\langle R_g^2 \rangle}{3} + 2Bc \right), \quad (\text{A.7})$$

onde, a constante óptica K e a razão de Rayleigh R_θ são dadas por:

$$K = \frac{2\pi^2 n^2 (\partial n / \partial c)^2}{N_A \lambda^4}, \quad R_\theta = \frac{I(\theta) r^2}{I_0}, \quad (\text{A.8})$$

sendo, I a intensidade média da luz espalhada, I_0 a intensidade da luz incidente, N_A a constante de Avogadro e r a distância do centro espalhador ao detector.

A.3 Caracterização do Negro de Carbono XC305

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos ao utilizar as variantes da técnica de espalhamento de luz para caracterizar o negro de carbono XC305.

Em nossa primeira investigação, utilizamos o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) para dispersar o negro de carbono XC305 em água deionizada com a aplicação de ultrassom. O SDS é um surfactante aniônico que possui, em sua estrutura molecular, uma região hidrofílica composta por um grupo SO_4^- e uma hidrofóbica formada por uma cadeia linear composta por seis carbonos. Essa propriedade o torna um excelente agente para dispersar em água o negro de carbono que é hidrofóbico. Preparamos uma solução com 10 mM de SDS, adicionamos o negro de carbono XC305 (0,077 mg/mL) e deixamos no ultrassom por 30 minutos. Essa solução estoque foi utilizada para avaliar o raio hidrodinâmico dos agregados de CB com em diversas concentrações. Para realizar essa avaliação, adicionamos em 2 mL de SDS a 10 mM porções da solução estoque em incrementos. Em seguida, procedemos com a realização de medidas de DLS sob um ângulo de 90° para diversas concentrações do negro de carbono XC305, a fim de determinar a faixa de concentração adequada para as medidas de DLS.

Na [Figura 44a](#) é mostrado, para uma concentração de CB de $7,3 \times 10^{-3}$ mg/mL, a curva de correlação temporal da intensidade da luz espalhada. Esse resultado foi ajustado pela [Equação 4.2](#), de modo a obter o parâmetro Γ , sendo $\Gamma = Dq^2$, a partir da qual é possível determinar o raio hidrodinâmico (R_h) pela [Equação 4.3](#). Essa análise foi realizada para concentrações de 1×10^{-4} mg/mL até $2,3 \times 10^{-2}$ mg/mL e na [Figura 44b](#) é mostrado o comportamento do raio hidrodinâmico das partículas nessa faixa concentração de CB XC305.

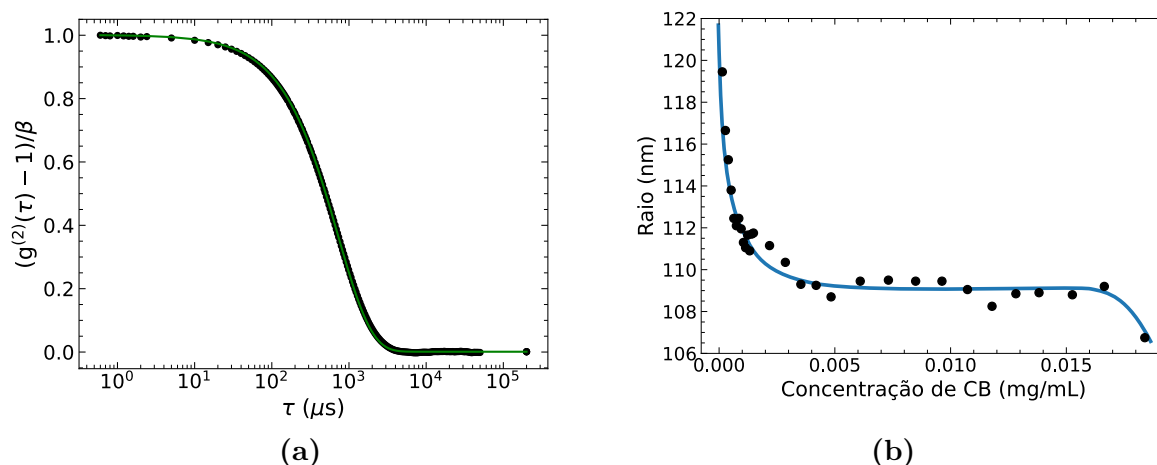


Figura 44: (a) Correlação temporal da intensidade da luz espalhada no tempo da solução com $[SDS] = 10 \text{ mM}$ e $[CB] = 0,0073 \text{ mg/mL}$. A curva em verde corresponde ao ajuste dos dados pela [Equação 4.2](#). (b) Comportamento do raio hidrodinâmico com o aumento da concentração de negro de carbono XC305. A curva em azul é um guia para os olhos.

Os resultados da [Figura 44b](#) mostram, para baixas concentrações, uma diminuição do raio hidrodinâmico com o aumento da concentração. Esse comportamento atípico não é esperado para sistemas de alta diluição, uma vez que, nesse regime, a difusão dos espalhadores (soluto) não deveria ser afetada de modo significativo pela presença de mais soluto. A diminuição do raio aparente (ou aumento da difusividade) é observada para sistemas concentrados, como agregados e géis, e é associada a um efeito de difusão coletiva [57]. Na faixa de concentração de $4 \times 10^{-3} \text{ mg/mL}$ a $15 \times 10^{-3} \text{ mg/mL}$, o diâmetro ficou praticamente constante e corresponde a faixa ideal para as caracterizações pela técnica DLS. A partir de $17 \times 10^{-3} \text{ mg/mL}$ foi observado um atenuação da intensidade do laser a medida que a luz se propagava na amostra. Fato esse devido a alta concentração do soluto. Essa absorção leva a uma queda do raio hidrodinâmico aparente, provavelmente devido ao aquecimento local da amostra e conseqüentemente ao aumento da difusividade do CB.

A fim de avaliar o formato dos agregados de negro de carbono, realizamos medidas de espalhamento dinâmico de luz (DLS) e espalhamento dinâmico de luz depolarizada (DDLS) sob vários ângulos. A amostra em que as medidas foram realizadas possui 10 mM de SDS e $2,09 \times 10^{-3} \text{ mg/mL}$ de negro de carbono XC305, estando dentro da faixa de regime diluído. As curvas de correlação temporal da intensidade de luz espalhada para o espalhamento DLS são mostradas na [Figura 45a](#) e, para o espalhamento DDLS,

na [Figura 45b](#). Fazendo o ajuste das curvas encontramos o valor de Γ para cada ângulo e o resultado de Γ pelo vetor de espalhamento quadrático q^2 é mostrado no gráfico da [Figura 46a](#). Podemos observar que Γ aumenta linearmente com q^2 e a inclinação corresponde ao coeficiente de difusão D . Pelo coeficiente de difusão foi encontrado um raio hidrodinâmico de $R_{\text{DLS}} = (107 \pm 2)$ nm e para o espalhamento DDLS, $R_{\text{DDLS}} = (114 \pm 3)$ nm. Pelo coeficiente linear do ajuste dos dados do espalhamento DDLS e pela [Equação A.1](#) foi possível determinar o coeficiente de difusão rotacional $\Theta = (39 \pm 3)$ rad/s, indicando que as partículas ou agregado de negro de carbono possuem um formato alongado.

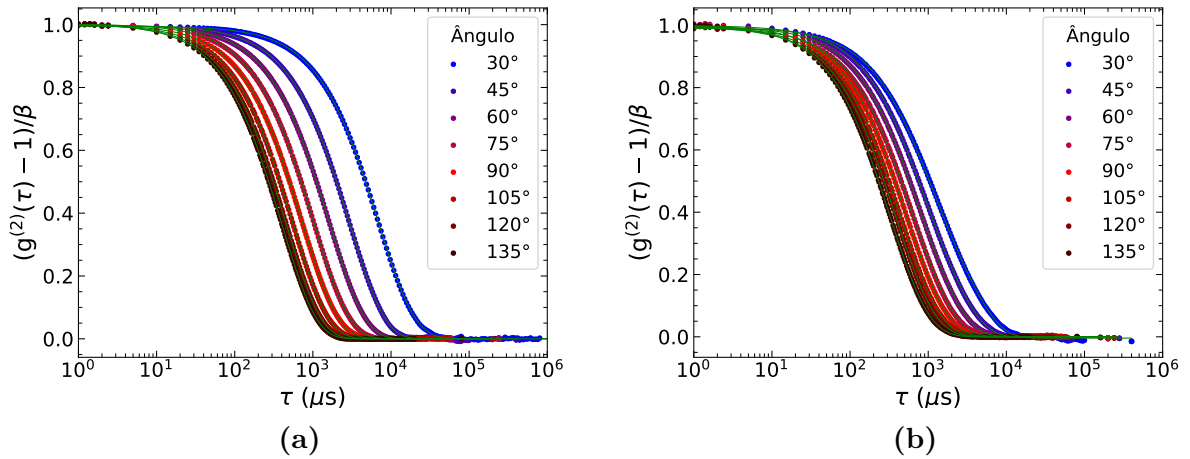


Figura 45: Correlação temporal da intensidade da luz espalhada no tempo da solução com $[\text{SDS}] = 10$ mM e $[\text{CB}] = 2.09 \times 10^{-3}$ mg/mL. **(a)** Medidas de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) **(b)** Medidas de Espalhamento Dinâmico de Luz Depolarizada (DDLS). As curvas em verde correspondem aos ajuste de cada medida pela [Equação 4.2](#).

Por meio da solução numérica da [Equação A.2](#) com os parâmetros D e Θ encontrados pelo espalhamento DDLS, obtivemos um comprimento $L = 250$ nm e largura $d = 70$ nm. Este resultado é compatível com o observado para esse material [\[58\]](#), e uma comparação com o resultado de TEM é mostrado na [Figura 46b](#).

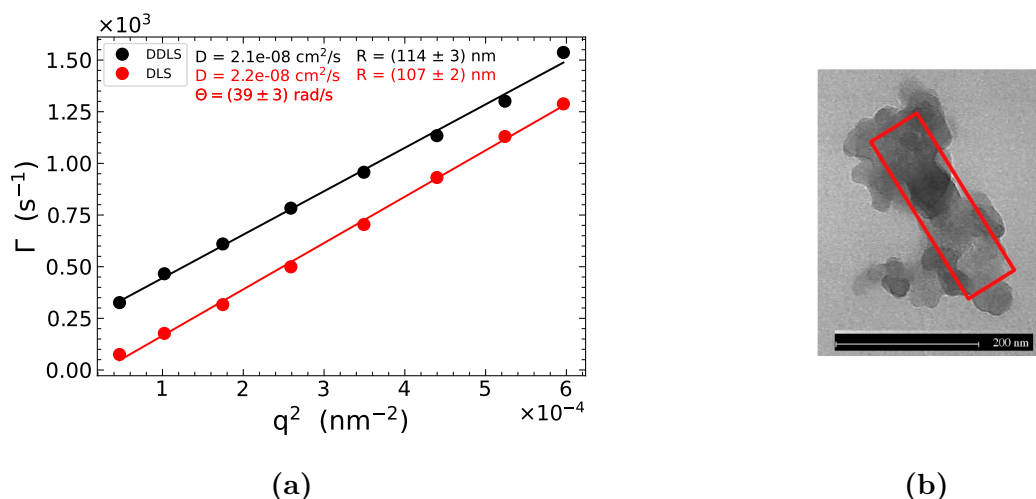


Figura 46: (a) Taxa de crescimento de Γ com o módulo quadrático do vetor de espalhamento (q^2). (b) Imagem da partícula de CB com surfactante CTAC obtida por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Adaptado de [58]. O retângulo em vermelho possui comprimento $L = 250 \text{ nm}$ e largura $d = 70 \text{ nm}$ para efeitos de comparação.

Com o objetivo de reduzir o tamanho dos agregados de negro de carbono, avaliamos o efeito da sonicação por meio de uma cuba de ultrassom de frequência ultrassônica de 45 kHz contendo 1100 mL de água. Foi preparada uma nova solução estoque com $[\text{SDS}] = 10,0 \text{ mM}$ e $[\text{CB}] = 0,85 \text{ mg/mL}$ e mantida em sonicação durante 7 horas. Ao longo desse tempo, alíquotas de $15 \mu\text{L}$ foram coletadas e dispersas em 2 mL com 10 mM de SDS para medida de espalhamento DLS a um ângulo de 90° . Foi medida a correlação temporal da intensidade da luz espalhada para amostras com diferentes tempos de sonicação (Figura 47a). Pelo ajuste das curvas, calculamos o raio hidrodinâmico das partículas e no gráfico da Figura 47b é mostrado o comportamento do raio hidrodinâmico das partículas com o tempo de sonicação da solução.

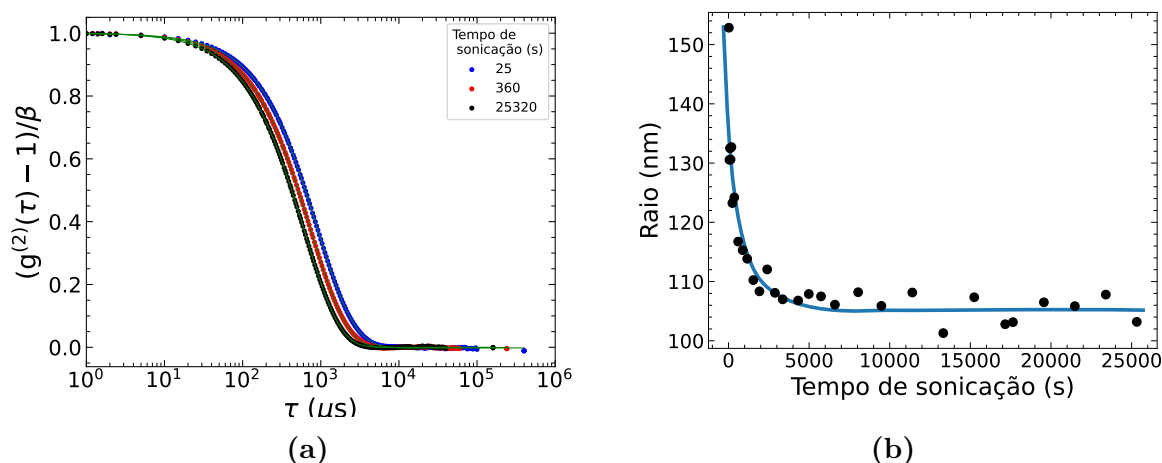


Figura 47: (a) Correlação temporal da intensidade da luz espalhada no tempo da solução com $[\text{SDS}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{CB}] = 2.09 \times 10^{-3} \text{ mg/mL}$ em diferentes tempos de sonicação. A curva em verde corresponde ao ajuste dos dados pela [Equação 4.2](#). (b) Comportamento do raio hidrodinâmico do negro de carbono XC305 com o tempo de sonicação.

O resultado mostra que a sonicação dispersa o negro de carbono e reduz o tamanho dos agregados da ordem de micrômetros até $\sim 107 \text{ nm}$ em apenas 1 hora. A partir de 1 hora até 7 horas, o raio hidrodinâmico permaneceu praticamente constante, mostrando que, o tamanho das partículas primárias é de $2R_h = 215 \text{ nm}$, ou que o equipamento de ultrassom utilizado não fornece energia o suficiente para romper os agregados. Como para esse CB o tamanho esperado das partículas é de 27 nm , conclui-se que a segunda hipótese é mais provável, e, então não foi possível reduzir as partículas a tamanhos menores que 10 nm para produção dos Cdots. É válido ressaltar, no entanto, a relevância da sonicação na dispersão do negro de carbono, visando um subsequente ataque químico para a produção dos Cdots.

Para determinar os parâmetros moleculares do negro de carbono foram realizadas medidas de espalhamento estático de luz variando a concentração de 0 a $1,96 \mu\text{g/mL}$ e ângulos de 45° a 105° . Os resultados estão no gráfico de Zimm da [Figura 48](#).

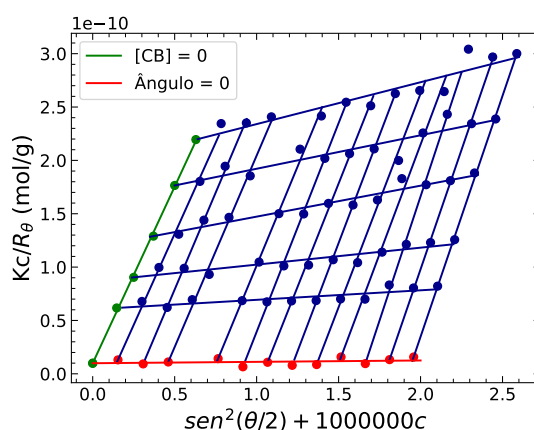


Figura 48: Gráfico de Zimm. A reta em verde corresponde a extrapolação da concentração de negro de carbono para zero. A reta em vermelho corresponde a extrapolação do ângulo para zero.

Pelo gráfico de Zimm, fazendo a extrapolação da dependência angular para a diluição infinita, ou seja, concentração 0, foi possível determinar o raio de giro médio $R_g = \sqrt{\langle R^2 \rangle} = (379 \pm 71)$ nm. Extrapolando a curva da dependência de concentração para ângulo zero, conseguimos determinar o segundo coeficiente virial $B = (6 \pm 8) \times 10^{-7}$ cm³mol/g, mostrando que não há interação forte o suficiente para ser determinada pela técnica.

Através da extrapolação para ângulo 0 e concentração 0, determinamos a massa molar média ponderada do negro de carbono XC 305 $\overline{M}_w = (1,0 \pm 0,4) \times 10^{11}$ g/mol. Com os valores de R_g e \overline{M}_w , calculamos a densidade das partículas $\rho = (7 \pm 3) \times 10^2$ kg/m³. Este valor está razoavelmente dentro da faixa de densidade esperada pelas especificações técnicas da empresa (200 - 600 kg/m³) [12].

Todas essas caracterizações do negro de carbono XC305 foram realizadas no início da nossa pesquisa. Apesar de ser possível produzir pontos quânticos a partir do negro de carbono XC305, decidimos não utilizá-lo. O motivo foi devido a rota de produção por ataque químico ser mais eficiente na redução do tamanho de negro de carbono com área superficial maior. O negro de carbono XC305 possui área superficial de 71 m²/g enquanto o negro de carbono XC72R possui área superficial de 254 m²/g. Diante disso, o negro de carbono XC72R foi escolhido como precursor para produção dos pontos quânticos e foi realizado uma breve caracterização que será descrita a seguir.

APÊNDICE B – Deconvoluções

Nas Figuras abaixo temos as deconvoluções nos espectros de fluorescência das amostras de 20, 30, 70, 100, 200, e 300 horas.

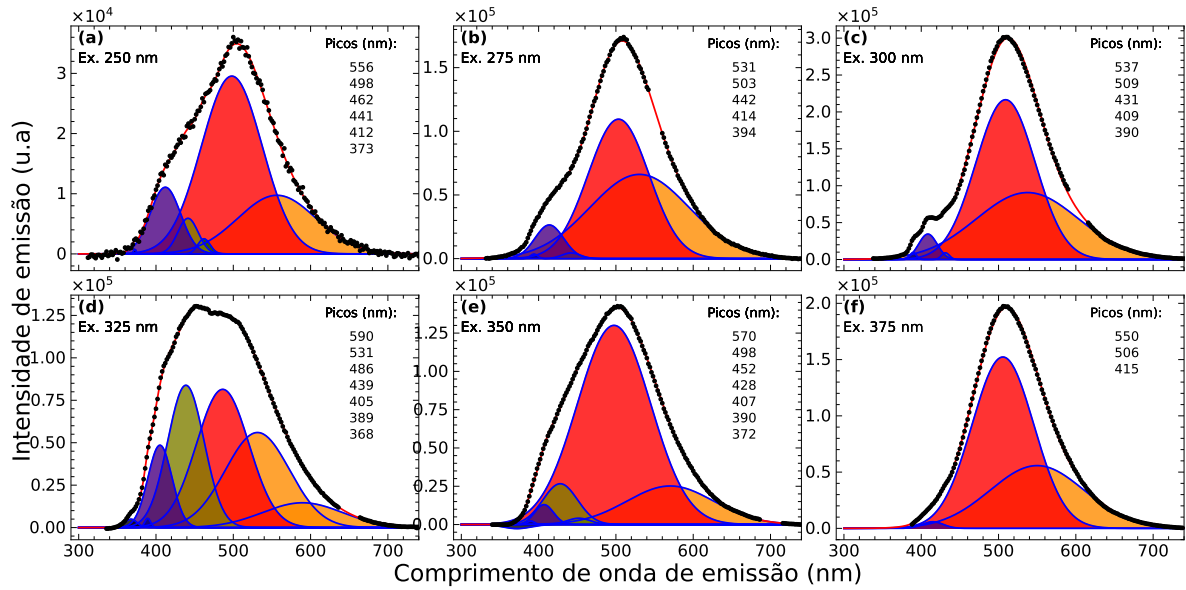


Figura 49: Deconvoluções nos espectros de fluorescência da amostra de 20 horas.

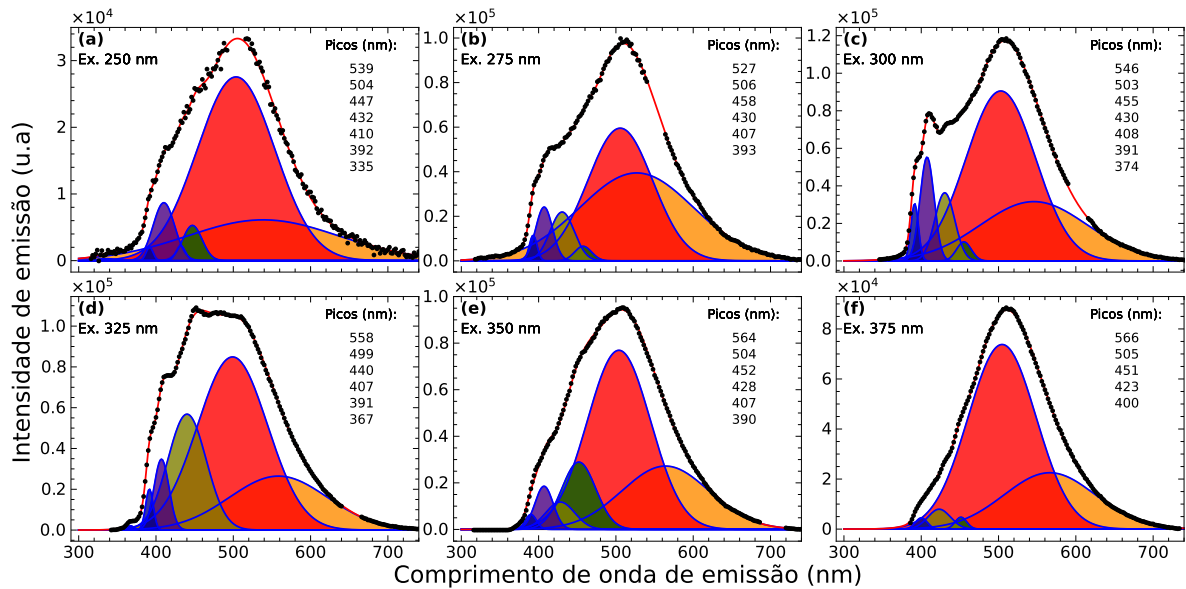


Figura 50: Deconvoluções nos espectros de fluorescência da amostra de 30 horas.

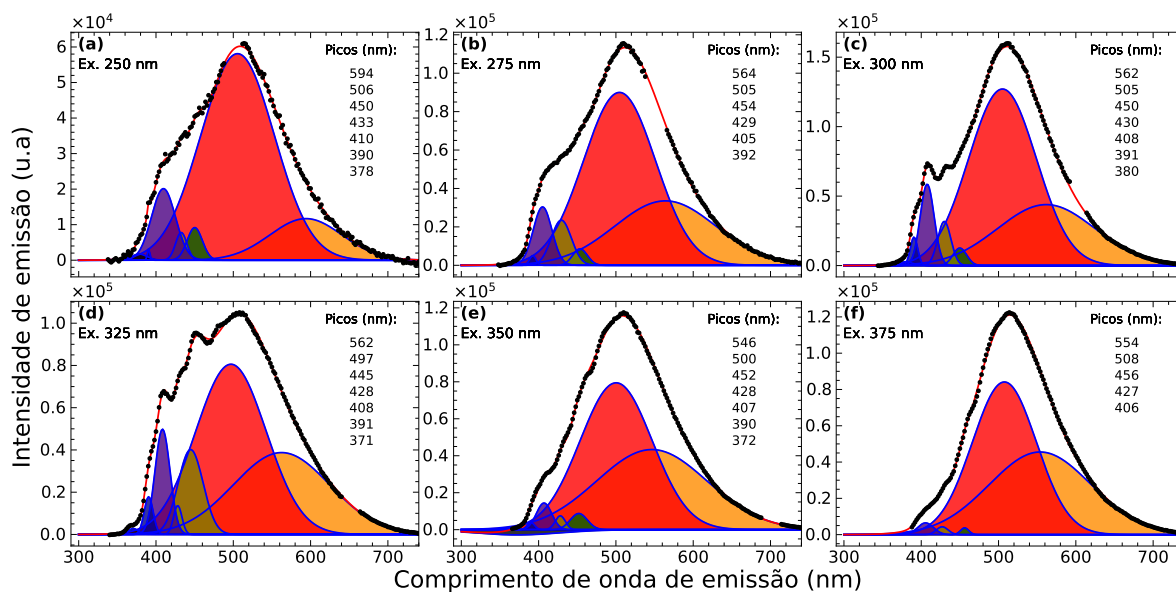


Figura 51: Deconvoluções nos espectros de fluorescência da amostra de 70 horas.

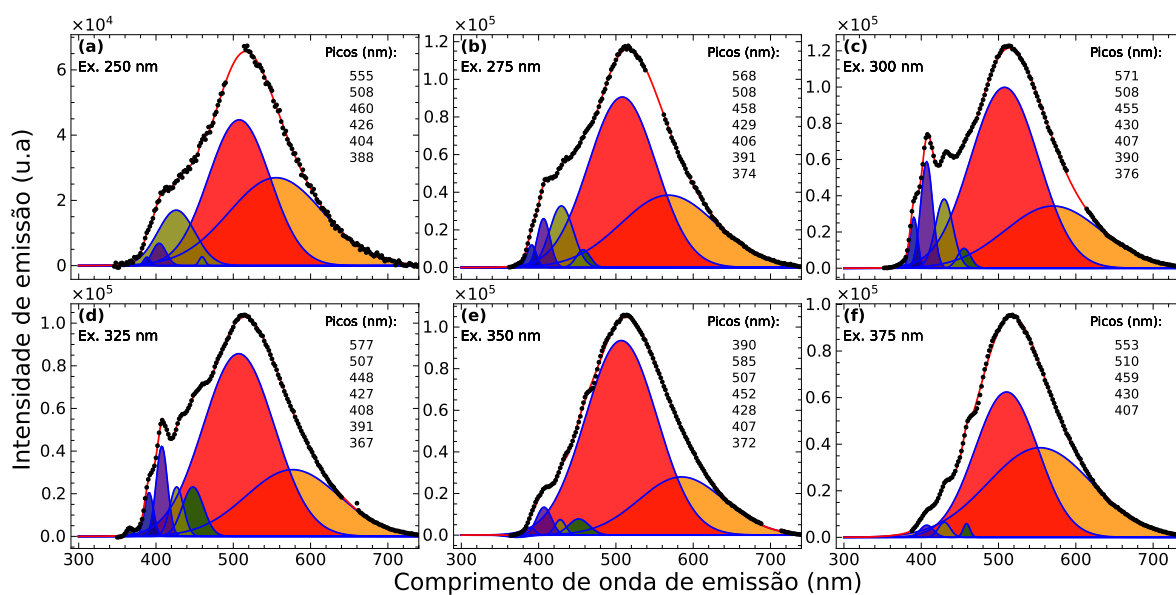


Figura 52: Deconvoluções nos espectros de fluorescência da amostra de 100 horas.

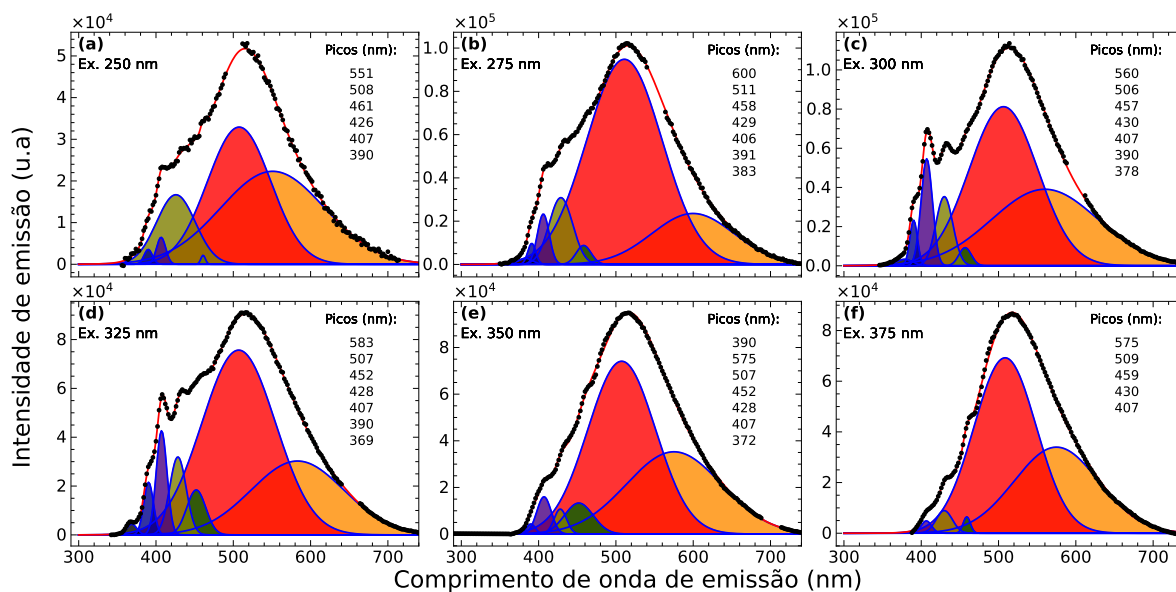


Figura 53: Deconvoluções nos espectros de fluorescência da amostra de 200 horas.

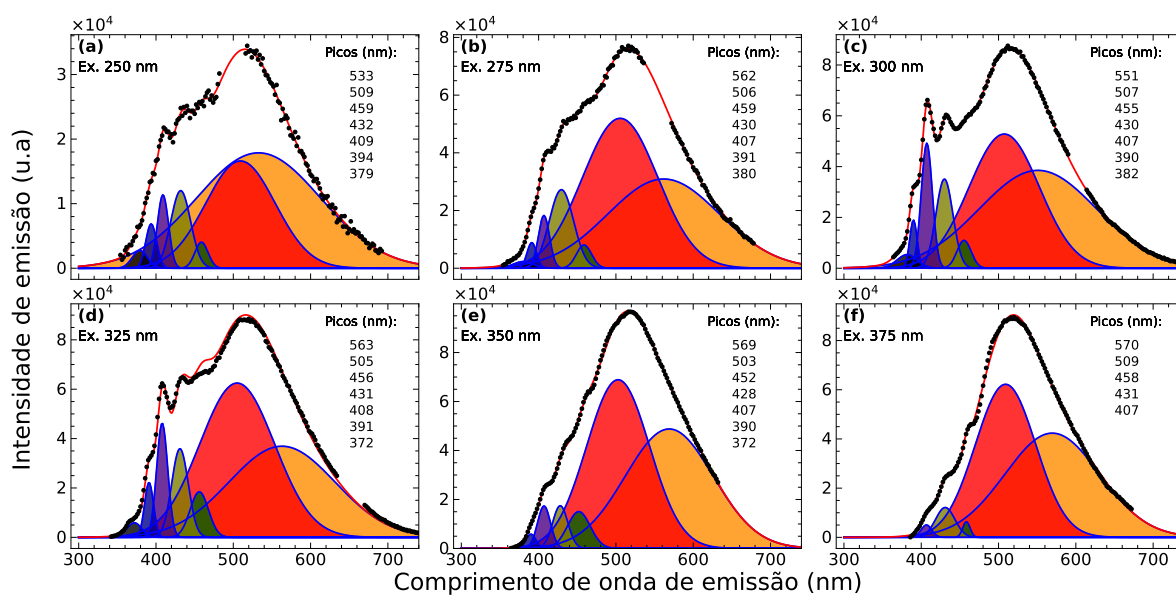


Figura 54: Deconvoluções nos espectros de fluorescência da amostra de 300 horas.

APÊNDICE C – FRT

Nas Tabelas abaixo temos os parâmetros obtidos pelo ajuste das curvas de decaimento temporal de fluorescência das amostras. O parâmetro τ corresponde ao tempo de vida e B a amplitude normalizada.

Amostra	τ_1 (ns)	B_1 (%)	τ_2 (ns)	B_2 (%)	τ_3 (ns)	B_3 (%)
20 h	$0,41 \pm 0,02$	43,7	$2,36 \pm 0,06$	47,0	$6,6 \pm 0,3$	9,4
30 h	$0,18 \pm 0,03$	27,5	$1,88 \pm 0,04$	62,4	$4,6 \pm 0,3$	10,1
70 h	$0,10 \pm 0,03$	30,3	$1,70 \pm 0,04$	59,4	$4,1 \pm 0,3$	10,3
100 h	$0,14 \pm 0,03$	27,8	$1,2 \pm 0,3$	20,1	$2,26 \pm 0,08$	52,1
200 h	$0,21 \pm 0,04$	26,5	$1,5 \pm 0,2$	42,4	$2,6 \pm 0,2$	31,0
300 h	$0,19 \pm 0,03$	36,0	$1,8 \pm 0,1$	50,0	$3,2 \pm 0,4$	14

Tabela 1 – Análise da fluorescência em **400 nm** das amostras excitadas com comprimento de onda de 300 nm.

Amostra	τ_1 (ns)	B_1 (%)	τ_2 (ns)	B_2 (%)	τ_3 (ns)	B_3 (%)
20 h	$0,64 \pm 0,03$	36,0	$3,2 \pm 0,1$	37,4	$8,4 \pm 0,2$	27,0
30 h	$0,31 \pm 0,03$	37,6	$1,95 \pm 0,05$	42,1	$7,2 \pm 0,1$	20,3
70 h	$0,30 \pm 0,03$	33,0	$1,69 \pm 0,05$	46,1	$6,6 \pm 0,2$	20,9
100 h	$0,22 \pm 0,03$	35,5	$1,53 \pm 0,04$	49,8	$6,0 \pm 0,1$	14,7
200 h	$0,53 \pm 0,02$	51,2	$2,01 \pm 0,08$	36,9	$7,1 \pm 0,2$	11,2
300 h	$0,45 \pm 0,02$	55,0	$2,12 \pm 0,08$	33,0	$7,4 \pm 0,2$	12

Tabela 2 – Análise da fluorescência em **450 nm** das amostras excitadas com comprimento de onda de 300 nm.

Amostra	τ_1 (ns)	B_1 (%)	τ_2 (ns)	B_2 (%)	τ_3 (ns)	B_3 (%)
20 h	$0,59 \pm 0,06$	16,5	$3,4 \pm 0,3$	25,3	$7,5 \pm 0,1$	58,2
30 h	$0,43 \pm 0,05$	17,3	$2,58 \pm 0,03$	29,0	$7,38 \pm 0,08$	53,7
70 h	$1,13 \pm 0,02$	44,1	$6,75 \pm 0,04$	55,9		
100 h	$1,23 \pm 0,02$	26,5	$2,4 \pm 0,3$	24,5	$7,13 \pm 0,1$	49,1
200 h	$1,17 \pm 0,02$	50,7	$6,49 \pm 0,04$	49,3		
300 h	$0,42 \pm 0,03$	32,6	$2,5 \pm 0,2$	27,7	$7,3 \pm 0,1$	39,7

Tabela 3 – Análise da fluorescência em **510 nm** das amostras excitadas com comprimento de onda de 300 nm.

Amostra	τ_1 (ns)	B_1 (%)	τ_2 (ns)	B_2 (%)	τ_3 (ns)	B_3 (%)
20 h	$1,23 \pm 0,02$	38,6	$6,85 \pm 0,03$	61,4		
30 h	$1,08 \pm 0,02$	48,4	$6,41 \pm 0,04$	51,6		
70 h	$1,15 \pm 0,02$	55,8	$6,17 \pm 0,04$	44,3		
100 h	$1,20 \pm 0,02$	56,4	$6,17 \pm 0,05$	43,6		
200 h	$1,23 \pm 0,02$	62,0	$6,00 \pm 0,05$	37,9		
300 h	$1,33 \pm 0,02$	62,2	$6,11 \pm 0,05$	37,8		

Tabela 4 – Análise da fluorescência em **590 nm** das amostras excitadas com comprimento de onda de 330 nm.