

LUIS HENRIQUE MORENO SILVA

SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ DE PVA E
QUANTUM DOTS DE CARBONO PARA APLICAÇÕES EM
FOTÔNICA

São Paulo

2021

LUIS HENRIQUE MORENO SILVA

SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ DE PVA E
QUANTUM DOTS DE CARBONO PARA APLICAÇÕES EM
FOTÔNICA

Monografia apresentada no curso de Tecnologia de
Materiais da FATEC - SP como requisito parcial para
obtenção do título de Tecnólogo em Materiais na
ênfase em Materiais Poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Davinson Mariano da Silva

São Paulo

2021

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Davinson Mariano da Silva pelo auxílio e apoio durante o desenvolvimento do trabalho, além de ser um enorme amigo.

À Ana Paula De Mello Rocha por toda ajuda com a síntese das nanopartículas e por ter cedido a melhor amostra sintetizada.

Ao meu amigo Eng. Carlos André Fortes da Rocha por me acompanhar incansavelmente durante toda a minha trajetória acadêmica.

Aos meus amores Yuna e Charlie por estarem presentes em minha vida, me apoiando em cada etapa.

*“Sou suficientemente orgulhoso de saber alguma coisa
para ter a modéstia de admitir que não sei tudo.”*

(Vladimir Nabokov)

RESUMO

As nanopartículas luminescentes de carbono (Cdots) se destacam pela baixa toxicidade, abundância de precursores e baixo impacto ambiental, podendo substituir os pontos quânticos tradicionais que apresentam em sua composição elementos tóxicos. No entanto, existem limitações na utilização dos Cdots em suspensão líquida. Para aumentar o leque de aplicações dos Cdots, este trabalho realizou o estudo do processo de adição das nanopartículas, oriundas da sacarose, em filmes de álcool polivinílico para fabricação de nanocompósito luminescentes. Os nanocompósitos obtidos foram analisados por espectroscopia de absorção e emissão. Observou-se que nos nanocompósitos ocorreu o alargamento e deslocamento da banda de emissão para o infravermelho próximo, quando comparadas aos Cdots em suspensão. Os materiais fabricados neste trabalho poderão ser aplicados como sensores químicos, conversores de luz e, até mesmo, na área biomédica.

Palavras-chave: Cdots; Álcool Polivinílico; Nanocompósito; Fotoluminescência.

ABSTRACT

The luminescent carbon nanoparticles (Cdots) stand out for their low toxicity, abundance of precursors and low environmental impact, being able to replace the traditional quantum dots that present toxic elements in their composition. However, there are limitations in the use of Cdots in liquid suspension. To increase the range of applications for Cdots, this work studied the process of adding nanoparticles from sucrose to polyvinyl alcohol films for the manufacture of luminescent nanocomposites. The nanocomposites obtained were analyzed by absorption and emission spectroscopy. It was observed that in nanocomposites there was a broadening and displacement of the emission band to the near infrared, when compared to suspension Cdots. The materials manufactured in this work can be applied as chemical sensors, light converters and even in the biomedical area, such as chemical sensors, light converters and even in the biomedical field.

Keywords: Cdots; Polyvinyl Alcohol; Nanocomposite; Photoluminescence.

LISTA DE ABREVIATURAS

CDots	-	Carbon Dots
DMSO	-	Dimetilsulfóxido
NFC	-	Nanopartícula Florescente de Carbono
OH	-	Hidroxila
PVA	-	Álcool Polivinílico
PVAc	-	Polivinil acetato
QDs	-	Quantum Dots
T _c	-	Temperatura de cristalização
T _g	-	Temperatura de transição vítrea
T _m	-	Temperatura de fusão cristalina
UV	-	Ultravioleta
VAM	-	Acetato de Vinila

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Taça de Licurgo (a) sem emissão de luz e (b) com emissão de luz.	14
Figura 2 - Nanocristais de um camaleão em um estado (a) relaxado e (b) excitado.	14
Figura 3 - Níveis de energia dos orbitais moleculares (a). Transições de energia entre os orbitais moleculares (b).	17
Figura 4 - (a) Espectro de absorção e (b) espectro de emissão, obtido com comprimento de excitação a 400 nm do quantum dot quantum dot CdTe-AMP.	17
Figura 5 - Mecanismo de formação dos pontos quânticos de carbono.	19
Figura 6 - Monômero que após sua polimerização origina uma cadeia polimérica...	20
Figura 7 - Tipos de cadeias poliméricas mais comuns; (a) linear; (b) ramificada; e (c) com ligações cruzadas.....	21
Figura 8 - Estrutura do polímero amorfo e semicristalino.....	21
Figura 9 - Variação do volume específico com o aumento da temperatura, para um sólido amorfo, um polímero semicristalino e um sólido cristalino.....	24
Figura 10 - Variação do volume específico durante um ciclo térmico de aquecimento e resfriamento de um polímero semicristalino.	25
Figura 11 - Reação química para a obtenção do PVA: (a) polimerização do acetato de vinila resultando no poli (acetato de vinila); (b) reação de hidrolização do poli (acetato de vinila) tendo como produto final o (c) PVA	26
Figura 12 - Mecanismo de interação entre Cdot e matriz de PVA.....	27
Figura 13 - Comparação de matéria orgânica sob emissão UV durante 30h ininterruptas, sendo (A) em filme, (B) com filme de PVA e (C) filme de nanocompósito PVA/Cdot.....	28
Figura 14 - Emissão de PVA/Cdot (a) sem tartrazina e (b) com tartrazina.....	29
Figura 15 - Espectro de emissão do Cdot com diferentes concentrações de tartrazina.	29
Figura 16 - Emissão do filme de PVA/Cdot excitados em diversos comprimentos de onda.	30
Figura 17 - Massa carbonácea obtida.	32

Figura 18 - Aparato experimental utilizado no processo de dopagem com nitrogênio.	32
Figura 19 - Filmes depositados em uma lamínula de vidro (a) PVA, (b) PVA/Cdot 1 e (c) PVA/Cdot 2	34
Figura 20 - Esquema ilustrativo da realização da espectroscopia de emissão	36
Figura 21 - Esquema ilustrativo da realização da espectroscopia absorção.....	37
Figura 22 - Absorbância da suspensão de Cdot e dos filmes de PVA, PVA/Cdot 1 e PVA/Cdot 2.....	39
Figura 23 - Fotoluminescência do Cdot em suspensão e dos nanocompósito em 542nm.	40
Figura 24 – (a) níveis de energia da absorção e emissão dos Cdots e (b) ilustração do efeito de HB no mecanismo de fluorescência.	41

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
	2.1. Nanopartículas.....	13
	2.1.1 Pontos quânticos.....	15
	2.1.2 Pontos quânticos de carbono.....	18
	2.2. Polímeros	20
	2.2.1 Comportamento Térmico dos Polímeros.....	22
	2.2.3 Propriedades Físicas e Químicas do PVA	25
	2.3. Mecanismo de interação PVA/Cdot.	27
	2.4. Aplicações do filme PVA/quantum dot.....	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	31
	3.1 Obtenção do CDOT.	31
	3.1.1 Obtenção do precursor	31
	3.1.2 Dopagem com nitrogênio	32
	3.1.3 Síntese em DMSO	33
	3.2 Fabricação dos filmes poliméricos.....	33
	3.3 Adição de Cdot em PVA	33
	3.4 Técnicas de caracterização	34
	3.4.1 Espectroscopia de emissão.	35
	3.4.2 Espectroscopia de absorção.....	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
	4.1 Espectroscopia de absorção.....	38
	4.2 Espectroscopia de emissão.....	39
5	CONCLUSÃO.....	42
6	REFERÊNCIAS.....	43

1 INTRODUÇÃO

Os pontos quânticos, do inglês *Quantum Dots* (Qds), surgiram em 1980, consistem em nanopartículas fluorescentes geralmente de materiais semicondutores, exibindo propriedades espectroscópicas dependentes do tamanho provenientes do confinamento quântico. Além disso, a maioria dos Qds apresenta em sua composição elementos tóxicos como cádmio e chumbo, o que limita as aplicações devido a toxicidade e contaminação ambiental (VASCONCELOS, 2019; SANDRI, et al., 2017).

Como alternativa verde para os pontos quânticos tradicionais, os pontos quânticos de carbono, do inglês *Carbon Dots* (Cdots) vêm sendo extensivamente estudados. Os Cdots podem ser sintetizados a partir de diversas matérias-primas, entre elas a sacarose. Neste caso, a cana-de-açúcar pode ser utilizada como a fonte de carbono para a produção dos Cdots. Essa é uma escolha interessante, dada o baixo custo de matéria prima e sua elevada disponibilidade no Brasil.

É importante salientar que os Cdots possuem características vantajosas, como uma elevada biocompatibilidade e baixa fotodegradação, com grande potencial em aplicações como em sensores químicos, conversores de luz e na área biomédica. (VASCONCELOS, 2019; TRAVLOU, et al., 2018; KWAN, et al., 2020; PATIL, et al., 2020; JUNPARK, 2019)

No entanto, existem limitações na utilização dos Cdots em suspensão líquida. Ao utilizar uma matriz sólida é possível aumentar o leque de aplicações. Neste contexto, o álcool polivinílico, conhecido como PVA, pode ser muito adequado para a fabricação de nanocompósitos, sendo um polímero altamente disponível e hidrossolúvel, com alto poder aderente e elevada capacidade de formação de filmes (MORAES, et al., 2008). Além disso, o PVA apresenta alta compatibilidade com os Cdots devido às ligações de hidrogênio que ocorrem entre matriz e partículas.

Este trabalho propõe avaliar o processo de inserção dos Cdots na matriz polimérica de PVA, tomando como base trabalhos anteriores do grupo de pesquisa de fotônica pertinentes à FATEC-SP para obtenção dos Cdots, que será o material disperso no nanocompósito, apresentando distribuição homogênea das partículas na matriz e exiba capacidade luminescentes igual, ou melhor, aos dos Cdots em suspensão líquida. Para verificar a influência da matriz polimérica no desempenho dos

pontos quânticos, utilizou-se as técnicas de espectroscopia de absorção e emissão óptica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção abordará os principais conceitos e definições sobre os Cdots, polímero PVA e as possíveis aplicações do nanocompósito gerado pelos dois materiais.

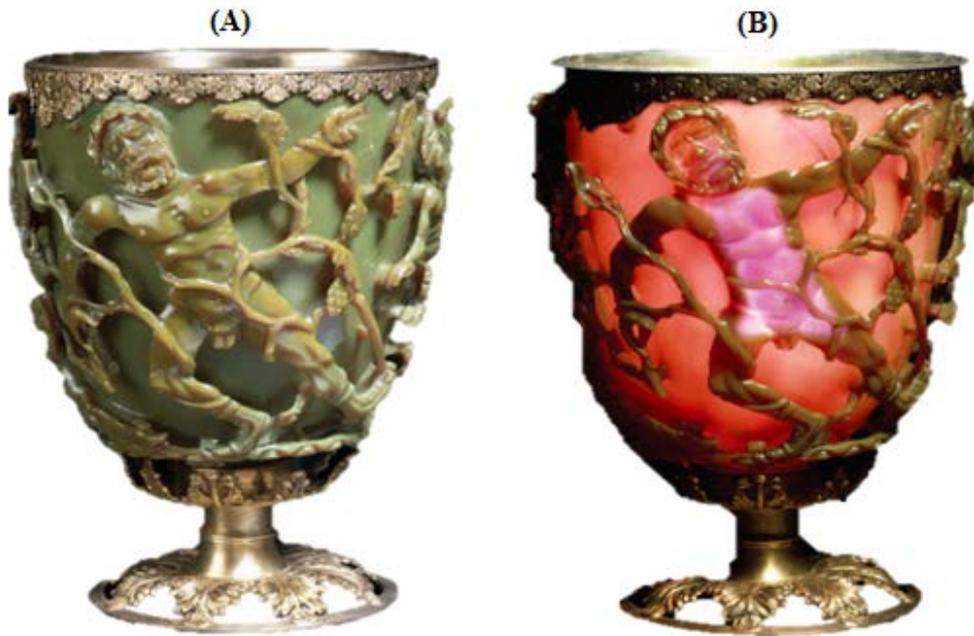
2.1 Nanopartículas

O estudo das nanopartículas vem amadurecendo de forma substancial nas últimas duas décadas. Porém, desde os primórdios da ciência o ser humano investiga, mesmo que de forma rudimentar a época, qual seria o limite de divisão de um corpo. Demócrito (460 a.C – 370 a.C) já formulava pensamentos a respeito de qual seria a composição básica de objetos, e que a menor partícula deste objeto oferecia as informações gerais do corpo. Em vista disso, chegou a teorizar como seria a característica desta “pequena partícula”, atualmente sabemos que o modelo proposto é bem distinto do real, porém, devido a capacidade de análise, Demócrito é tido como o primeiro expoente da teoria atômica (LAÉRCIO, 2020).

Ainda no decorrer da história, muitos outros cientistas objetivaram seus estudos na determinação no que deveria ser a característica comum dos corpos. Embora ainda não possuíssem discernimento sobre suas propriedades, essas civilizações antigas sabiam que determinados compostos, quando adicionados à areia (sílica), visando à produção de vidros, podiam fornecer diferentes cores ao vidro produzido. Um exemplo bastante interessante é a precipitação de nanopartículas de ouro para obtenção do vidro nas cores rubi ouro ou rubi vermelho.

A taça de Licurgo, figura 1, é um objeto produzido pelos romanos no século IV, sua cor é alterada dependendo da direção em que a radiação transpassa pela taça. Sendo assim, é possível visualizar a cor vermelha, quando iluminado por trás, ou verde, quando iluminada pela frente. Esse efeito ótico pode ser explicado pela presença de pequenas proporções de nanopartículas de ouro e prata dispersas no vidro (LEONHARDT, 2007).

Figura 1 - Taça de Licurgo (a) sem emissão de luz e (b) com emissão de luz.

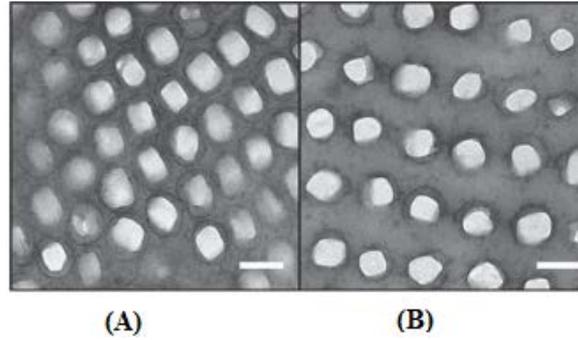


Fonte: LEONHARDT, 2007

A nanotecnologia foi aplicada pela natureza há 90 milhões de anos, o camaleão é um animal que consegue alterar o espaço entre seus nanocristais para que consiga absorver e refletir luz para a regulação da temperatura corporal.

Nanocristais estão dispersos em uma camada de pele, o espaço entre eles pode ser manipulado, permitindo alterar o comprimento de onda emitido. Em um estado excitado, ocorre o espaçamento dos nanocristais, logo é possível identificar a emissão de espectros que comportam desde o verde claro até o vermelho, no estado relaxado as emissões ocorrem do azul ao verde, a figura 2 demonstra a distribuição da rede cristalina de um camaleão em estado relaxado e estressado (TOLLEY, 2013; TOWNSEND, 2011; TEYSSIER, 2015).

Figura 2 - Nanocristais de um camaleão em um estado (a) relaxado e (b) excitado.



Fonte: TEYSSIER, 2015.

Hodiernamente, a nanotecnologia está baseada com sistemas e materiais que representam um avanço significativo na melhoria de processos químicos, físicos e/ou biológicos.

2.1.1 Pontos Quânticos

A descoberta da síntese dos Qds pode ser atribuída a Rosseti, Nakahara e Louis E. Brus, em 1984, que era pesquisador no laboratório AT&T Bell, onde propôs pela primeira vez um estudo teórico e experimental de síntese de Qds de CdS (BRUS, 1983, 1984). Desde sua descoberta, a investigação experimental e teórica com nanopartículas semicondutoras coloidais, os Qds, aumentou significativamente nas últimas 2 décadas.

O enclausuramento quântico é efeito da mudança da densidade dos estados eletrônicos entre a banda de condução e a banda de valência, que por sua vez, está relacionada com a posição e momento para partículas livres e confinadas. Quando a energia e o momento são definidos, a posição destas partículas não pode ser definida com precisão. Se considerada a relação entre energia e momento para a fase sólida massiva, é como pensar que uma série de vibrações que ocorrem com pequenas diferenças de energia nesta fase serão comprimidas, gerando uma transição intensa e única em um ponto quântico. Dita de outra maneira, com a redução do tamanho das partículas a excitação eletrônica é deslocada para regiões de maior energia (SANDRI, et al., 2017).

Qds geralmente são constituídos por um núcleo que abriga entre 100 e 100.000 átomos, nomeado como *core*, do inglês. O núcleo é recoberto por outra camada semicondutora chamada de *Shell*, do inglês. Os Qds são tipicamente compostos por átomos dos grupos IIB-VIA, IIIA-VA, IVA-VIA da tabela periódica. Por fim, ainda há também o agente estabilizador, que evita a aglomeração dos Qds (GREEN, 2010).

As propriedades ópticas de um material são geralmente determinadas por transições eletrônicas, que ocorrem dentro de sua estrutura, assim como pela ocorrência de espalhamento de luz (NEAMEN, 2006).

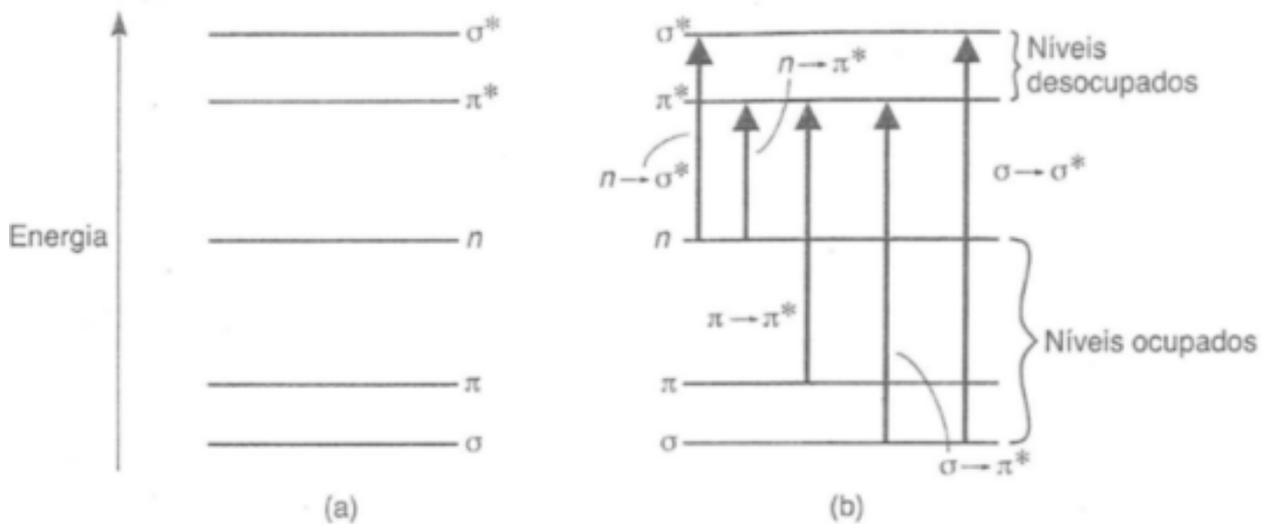
Um dos modelos mais bem aceitos para explicar essas propriedades elétricas é a Teoria de Bandas que permite a compreensão das propriedades físico-químicas dos materiais sólidos condutores, semicondutores e isolantes.

Segundo essa teoria esses materiais apresentam bandas de valência, que são bandas de energia completamente ocupadas por elétrons e são inertes a interferências elétricas e térmicas do sistema. A banda de condução é formada por níveis de energia mais altos que os da banda de valência (CALLISTER, 2008).

Ao incidir energia, alguns elétrons provenientes da banda de valência absorvem a energia aplicada e podem ser promovidos para a banda de condução, assim deixando buracos na banda de valência (BUSCH, 1989). A quantidade de energia necessária para ocorrer à transição do elétron entre as bandas de condução e de valência é chamada de intervalo de energia (em inglês, *band gap*), ou banda de energia proibida. Este fenômeno cria os "holes", ou seja, buracos com carga própria positiva e com massa efetiva, que responde às forças de repulsão e atração de partículas. O elétron, com carga negativa, e o buraco são "ligados" via atração Coulômbica, sendo conhecida como "éxciton" (MURPHY, 2002). A distância entre o elétron e o buraco, quando um éxciton é formado, tem sido chamado como raio éxciton de Bohr.

Em um Qd, as Bandas de valência e de condução, assim como o éxciton estão confinados na nanopartícula, fazendo com que os níveis de energia se apresentem de forma discreta. Nomeadamente, em Qds o *band gap*, que é diferença de energia entre as bandas, pode ser alterada pela variação do tamanho de nanopartícula. No Qd, a absorção de fóton de energia maior ou igual à energia contida no *band gap* resulta na promoção de um elétron para a banda de condução, levando à formação de um buraco na banda de valência, resultando na emissão de fotoluminescência, após retornar ao estado de origem, conforme a figura 3 (PAVIA, et al., 2015).

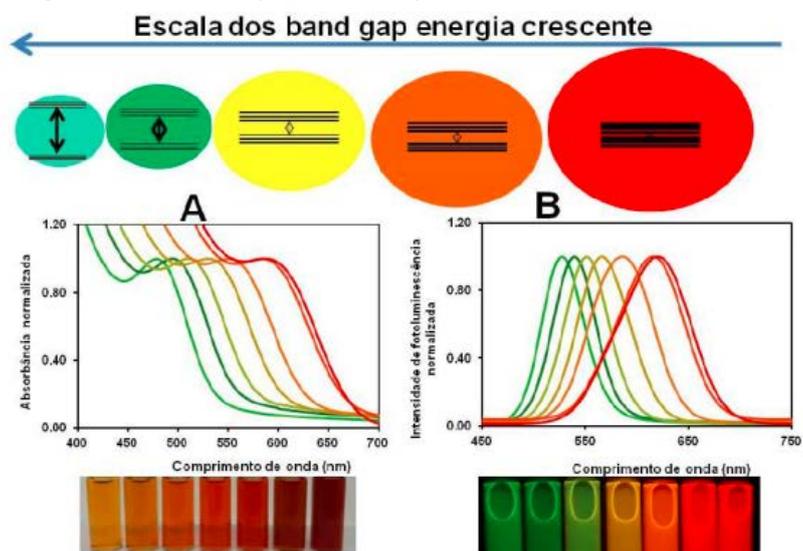
Figura 3 - Níveis de energia dos orbitais moleculares (a). Transições de energia entre os orbitais moleculares (b).



Fonte: PAVIA, et al., 2015

Sob regime de confinamento quântico quanto menor a nanopartícula maior o *band gap*, em termos de energia. Assim, um Qd com *band gap* muito pequeno, irá fluorescer na região do vermelho ou infravermelho. Já Qds, com *band gaps* maiores, irá luminescer na região do azul ou verde do espectro eletromagnético, como demonstrado na figura 4. Nota-se um deslocamento para o vermelho à medida que as condições dos Qds são alteradas.

Figura 4 – (a) Espectro de absorção e (b) espectro de emissão, obtido com comprimento de excitação a 400 nm do quantum dot quantum dot CdTe-AMP.



Fonte: SOUZA,2017.

2.1.2 Pontos Quânticos De Carbono

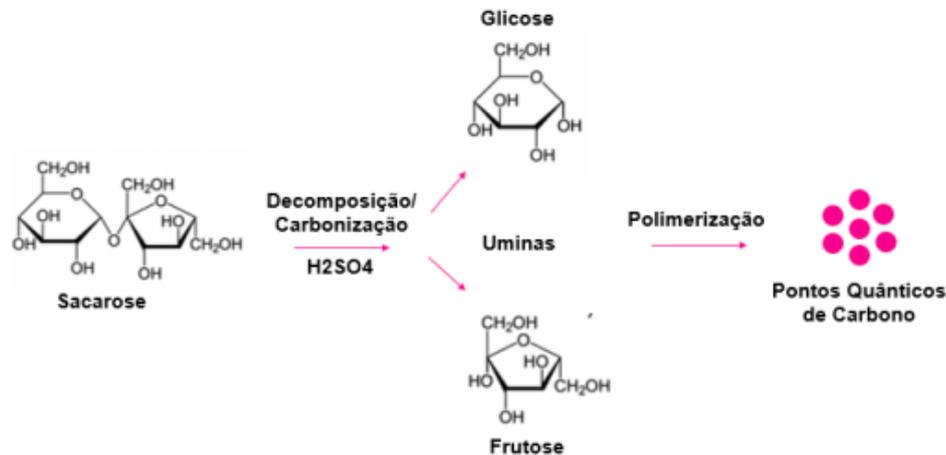
O primeiro relato sobre Cdots, ocorreu em 2004, quando uma equipe de pesquisadores verificou que um subproduto do processo de purificação de nanotubos de carbono possuía características fluorescentes. Notou-se que o subproduto ao ser submetido à radiação ultravioleta emitia cores distintas. Inicialmente, o produto recebeu o nome de nanopartículas fluorescentes de carbono (NFCs) (SUN, 2019).

Por ter semelhanças com os Qds de semicondutores, as nanopartículas foram nomeadas de *carbon dots*. Esses materiais apresentam algumas vantagens como baixo custo de matéria-prima e características atóxicas. Pelo fato de serem constituídas de carbono, os Cdots possuem uma facilidade de serem empregados na área médica, podendo compor sensores bioquímicos (SUN, 2019).

Devido a flexibilidade na introdução de heteroátomos na estrutura dos Cdots a síntese nas nanopartículas luminescentes em solução tem sido bastante empregada, possibilitando o ajuste da fotoluminescência pelo controle de tamanho das nanopartículas, permitindo a inserção de subníveis de energia das bandas com o auxílio de grupos funcionais como carboxilas, amidas, hidroxilas e dopantes que permitem alta solubilidade, funcionalização, estabilidade biológica e biocompatibilidade. Os Qds em forma de coloides apresentam luminosidade estável, baixa toxicidade e alta solubilidade (ZHU, et al.,2019; JIN, et al., 2015).

O mecanismo de formação das nanopartículas de carbono é composto por duas etapas principais, a decomposição do material rico em carbono e a polimerização. A figura 5 demonstra o processo de obtenção. Na primeira etapa, a sacarose passa pela decomposição e carbonização de sua molécula, gerando três novos compostos, a glicose, frutose e substância húmica, sendo materiais carbonáceos, compostos por carbono, hidrogênio e oxigênio. Após a decomposição da sacarose, o processo de polimerização é realizado para que os materiais se agreguem, dando origem aos pontos quânticos de carbono (TAN-SOETEDJO, et al.,2017).

Figura 5 - Mecanismo de formação dos pontos quânticos de carbono.



Fonte: Adaptado de TAN-SOETEDJO, et al., 2017.

Além da inserção dos níveis discretos entre a banda de valência e da banda de condução, a fotoluminescência pode ser explicada através da inserção de defeitos de superfície. Uma das opções para modular esses defeitos é a utilização de diferentes solventes durante o processo de síntese (TIAN, et al, 2017).

Os solventes utilizados durante a síntese são responsáveis pelo controle no processo de desidratação do material precursor, resultando na formação de diferentes tamanhos dos domínios π conjugados. A preparação de pontos quânticos sob as mesmas condições, mas alterando os solventes apresentam fotoluminescência distintas (TIAN, et al., 2017). O tamanho do precursor e o tempo de reação são fatores determinantes para que se possa controlar os defeitos na superfície (YUAN, et al., 2017).

A dopagem dos Qds permite o controle no ajuste do *band gap* do material, introduzindo mais estados de defeitos que entre a banda de condução e de valência, criando subníveis de energia, adaptando as propriedades de fotoluminescência através das distorções eletrônicas. A substituição parcial dos átomos de carbono por átomos não metálicos como selênio, nitrogênio, cloro, boro e flúor tem como objetivo a inclusão de grupos de aceitadores e doadores de elétrons, gerando melhorias nas propriedades físicas e químicas do material.

Além disso, inclusão de heteroátomos na estrutura dos pontos quânticos pode modificar a interação entre os átomos de carbono e seus vizinhos, alterando o estado de energia original gerados pela oxidação dos pontos quânticos, promovendo novos

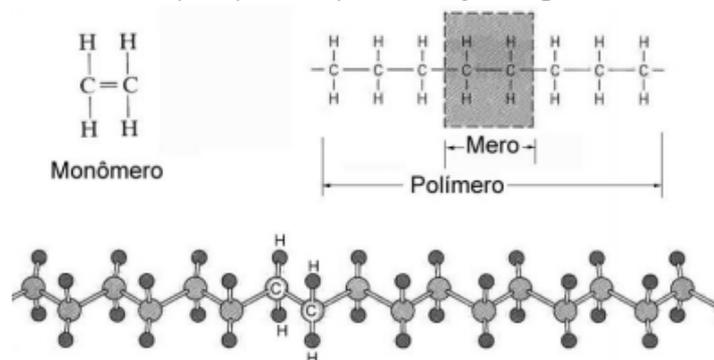
estados de superfície, evitando a perda de energia por fônons (KHARANGARH, 2017).

O nitrogênio possui um raio semelhante ao do carbono e a sua dopagem ocasiona um descolamento no comprimento de onda de emissão para o vermelho, além de aumentar o rendimento quântico do Cdote, ele introduz novos níveis de energia entre a banda de valência e de condução. Assim, quando há recombinação excitônica a luz emitida é desviada para o vermelho, devido aos subníveis criado (KHARANGARH, 2017).

2.2 Polímeros

O nome polímero foi criado por Berzelius e possui origem grega, poli (muitos) e mero (unidade de repetição) (MANO, 1999). Os polímeros consistem em moléculas dispostas em longas cadeias, sendo denominadas macromoléculas, de elevada massa molecular, que podem ser lineares ou ramificadas (REZENDE,2004). A cadeia polimérica se origina da união de milhares de meros ligados entre si através de ligações covalentes. A matéria prima para a produção dos polímeros é uma molécula com uma unidade de repetição denominada monômero, figura 6. Os polímeros são obtidos através de um conjunto de reações entre moléculas simples, sendo nomeado como polimerização (JÚNIOR,2006).

Figura 6 - Monômero que após sua polimerização origina uma cadeia polimérica

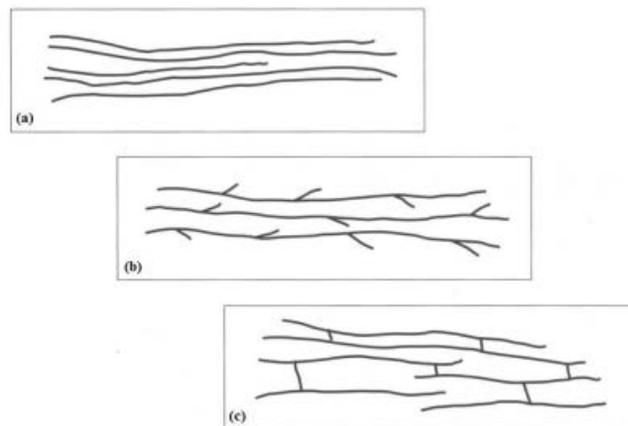


Fonte: XIMENES, 2014

O número de meros em uma cadeia polimérica é denominado grau de polimerização, (MANO,1999). Uma cadeia polimérica pode apresentar uma grande variedade de estruturas moleculares, conforme a figura 7, sendo elas lineares, que

são constituídas apenas pela cadeia principal, ramificadas, apresentando prolongamento ao longo da cadeia principal e cadeias com ligações cruzadas entre si.

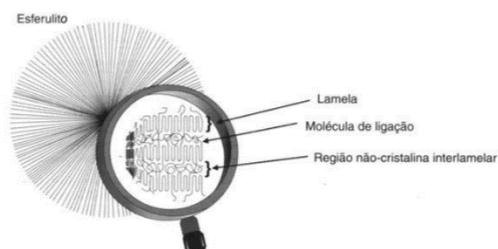
Figura 7 - Tipos de cadeias poliméricas mais comuns; (a) linear; (b) ramificada; e (c) com ligações cruzadas



Fonte:XIMENES, 2014

As cadeias poliméricas podem ser completamente amorfas ou semicristalinas. Dentro de sua estrutura existem partes amorfas e cristalinas coexistindo como ilustrado na figura 8, porém não é possível se obter um polímero 100% cristalino. Durante a cristalização, a viscosidade do meio aumenta fazendo com que as cadeias não tenham mobilidade para se arranjar na estrutura cristalina. Além disso, normalmente apenas uma parte da molécula adota ordenação necessária (JÚNIOR, 2006). De forma geral, a cristalinidade pode ser definida como uma ordenação de matéria no espaço, com repetição regular de grupos atômicos ou moleculares e, no caso dos polímeros essa ordenação é influenciada por fatores como: linearidade da cadeia, polaridade e copolimerização (JÚNIOR,2006).

Figura 8 - Estrutura do polímero amorfo e semicristalino



Fonte: XIMENES, 2014

2.2.1 Comportamento Térmico dos Polímeros

Os polímeros têm suas características mecânicas e térmicas relacionadas à mobilidade da cadeia polimérica. A temperatura corresponde ao grau de agitação dos átomos, que por sua vez afeta diretamente o grau de movimento das cadeias no polímero (JÚNIOR, 2006). Existem temperaturas específicas que ajudam na compreensão do comportamento térmico dos polímeros, são elas: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão cristalina (T_m) e a temperatura de cristalização (T_c)

A T_g , do inglês *Glass Transition Temperature*, é a temperatura na qual as cadeias poliméricas da fase amorfa começam adquirir mobilidade (SPERLING,1992). Abaixo desta temperatura, o polímero encontra-se em estado vítreo, sendo a sua principal característica a falta de energia para que as cadeias possam se realocar no espaço. Assim, se $T < T_g$, o polímero encontra-se em um estado rígido e quebradiço (SPERLING,1992).

Quanto a temperatura do polímero está maior do que a T_g , as cadeias possuem energia suficiente para se movimentarem, fazendo com que o polímero entre no estado viscoelástico, nessa temperatura o polímero transita do estado vítreo para o estado viscoelástico (CALLISTER,2008).

Uma grande densidade de ramificações reduz a mobilidade da cadeia e eleva a temperatura de transição vítrea. Nos polímeros com ligações cruzadas, ocorre o aumento da T_g pois elas limitam o movimento da cadeia. Dessa forma, o valor da T_g irá depender das características moleculares que afetam a rigidez da cadeia, sendo que a flexibilidade da cadeia diminui enquanto o valor da T_g aumenta (CALLISTER,2008).

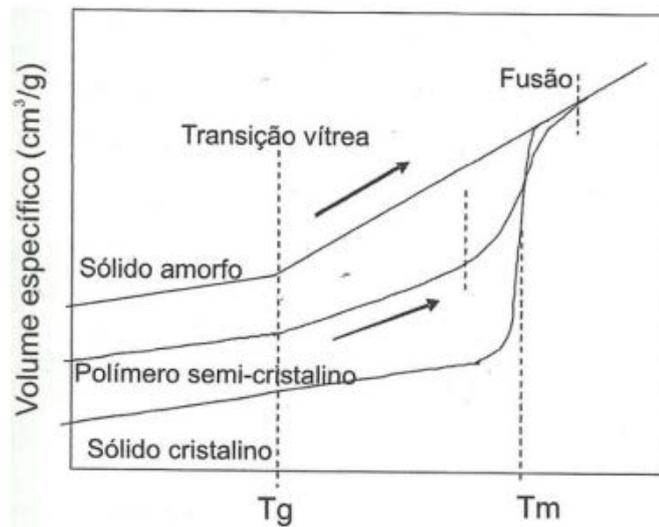
A T_m é uma faixa de temperaturas em que ocorre o desaparecimento das regiões cristalinas do polímero. Com a elevação da temperatura os cristalitos começam a fundir, pois o sistema atinge o nível de energia necessário para vencer as forças intermoleculares presentes na fase cristalina do polímero. Essas forças apresentam diversas características, por exemplo um polímero que possui interações de hidrogênio precisará de uma quantidade maior de energia se comparado a um material cujas cadeias estão sob influências de interações mais fracas, como forças de London e dipolo induzido (ATKINS, 2006). Esta transição só ocorre na fase cristalina, logo, a T_m só é possível de se obter em polímeros semicristalinos.

É possível computar a T_g e T_m usando-se a dilatométrica, sendo uma medição de variação das dimensões de um corpo. Conclui-se que com o aumento da temperatura o material sofrerá expansão, é previsto que este aumento seja linear em relação a temperatura em casos de polímeros amorfos (JÚNIOR, 2006).

Conforme a figura 9, é possível verificar que um sólido amorfo ao atingir a T_g , não possui T_m , visto que sua estrutura não possui regiões cristalinas. Esse fenômeno ocorre devido ao fato de que ao tomar como partida uma $T < T_g$ e aumentando-a gradativamente a uma taxa constante, o material por não apresentar regiões cristalinas, terá uma expansão térmica linear anterior a T_g mas com um coeficiente diferente quando $T > T_g$ (JÚNIOR, 2006). No caso dos polímeros semicristalinos, ao aumentar a temperatura, será atingido um nível energético alto o suficiente para romper as interações entre os cristais para que o polímero se rearranje no espaço, ocorrendo o aumento de volume de forma abrupta, se comparado ao mesmo material em sua expansão anterior a T_m .

Como existem cristais com diferentes tamanhos, há uma faixa de temperaturas (e não um valor único como no caso dos materiais puros de baixa massa molar) em que todos os cristais fundirão, provocando um aumento gradual do volume total da amostra. Nessa faixa de temperaturas, o volume específico aumenta rapidamente, definindo uma mudança termodinâmica de primeira ordem. Após a fusão de todos os cristais, o polímero estará no estado fundido, e com o aumento da temperatura quando $T > T_m$, gradativamente aumentará a mobilidade das cadeias, gerando novamente uma expansão térmica linear com um coeficiente de expansão ainda maior devido à alta mobilidade das cadeias por possuir um estado de energia elevado. Quanto maior a porcentagem cristalina presente no polímero mais sua curva se distancia do comportamento amorfo (JÚNIOR, 2006).

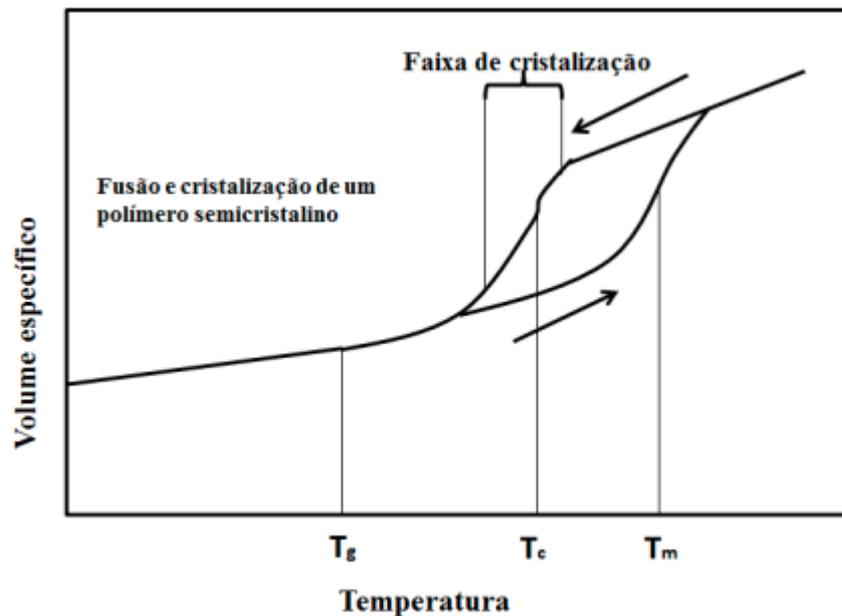
Figura 9 - Variação do volume específico com o aumento da temperatura, para um sólido amorfo, um polímero semicristalino e um sólido cristalino.



Fonte: JÚNIOR, 2006

Um polímero semicristalino apresenta níveis de temperatura em que as cadeias poliméricas se organizam de forma regular durante o processo de resfriamento. Para a formação das regiões cristalinas é necessário que o polímero esteja acima da temperatura de fusão das regiões cristalinas. Assim, quando submetido a um processo de resfriamento, permite que as cadeias alterem sua formação no espaço para que ocorra a cristalização em algumas partes do material (JÚNIOR, 2006). A cristalização pode ser realizada em dois processos: a cristalização isotérmica que ocorre quando a temperatura atinge um valor T_c e mantém-se constante ou a cristalização dinâmica que é quando ocorre a diminuição da temperatura de forma gradativa. Na figura 10 é possível observar que a T_c está situada depois da T_g . Por isso que ocorre a cristalização, devido a mobilidade da cadeia e antes da T_m , visto que a energia no sistema precisa ser o suficiente apenas para cristalizar partes do material (JÚNIOR, 2006).

Figura 10 - Variação do volume específico durante um ciclo térmico de aquecimento e resfriamento de um polímero semicristalino.



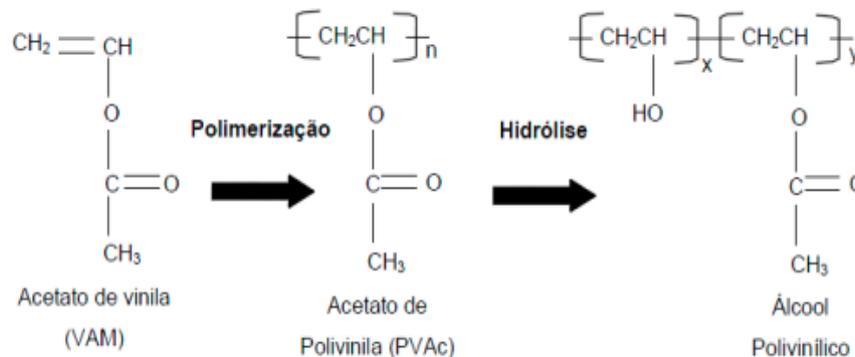
Fonte: (Júnior, 2006)

2.2.3 Propriedades Físico-Químicas Do PVA

O PVA é comumente utilizado em produtos farmacêuticos e na indústria de alimentos, possui o mero $[\text{CH}_2\text{CHOH}]_n$, é comercializado em formato granular ou em pó, sendo um polímero sintético semicristalino, hidrossolúvel e sólido. Apresenta uma excelente capacidade de formação de filmes, além de um alto poder aderente (MORAES, et al., 2008). Algumas de suas aplicações são, cosméticos, biomedicina, produtos agrícolas e diversos outros setores devido a sua versatilidade.

O PVA é sintetizado a partir do polivinil acetato (PVAc) através de uma reação de hidrólise. O PVAc é sintetizado a partir da polimerização do monômero de acetado de vinila (VAM) conforme a figura 11. Esta é a forma comercial mais usada atualmente e foi produzido pela primeira vez em 1924 por Herrman e Haehnel (ARANTES, 2018). Atualmente o PVA é a resina sintética mais produzida no mundo e suas propriedades são diretamente proporcionais ao seu grau de polimerização e hidrolização, permitindo que possua diferentes características quando os parâmetros de obtenção são alterados (CRUZ,2008).

Figura 11 - Reação química para a obtenção do PVA: (a) polimerização do acetato de vinila resultando no poli (acetato de vinila); (b) reação de hidrólise do poli (acetato de vinila) tendo como produto final o (c) PVA



Fonte: XIMENES, 2014

Os grupos hidroxilas atuam como locais de reticulação entre as cadeias adjacentes. Isso permite com que diferentes graus de hidrólise deem origem a estruturas de polímeros alteradas. A quantidade de hidroxila (OH) está relacionada ao grau de hidrólise, ou seja, quanto mais hidrolisado o PVA for, maior a quantidade de OH em sua cadeia (CRUZ, 2008). Algumas propriedades do polímero estão descritas no quadro 1.

Quadro 1 - Propriedades físicas do PVA hidrolisado

Propriedades	Dados
Forma	Pó granulado
Cor	Branca
Tg (°C)	75-85
Ponto de fusão (°C)	230
Estabilidade ao calor	Baixa degradação até 100°C

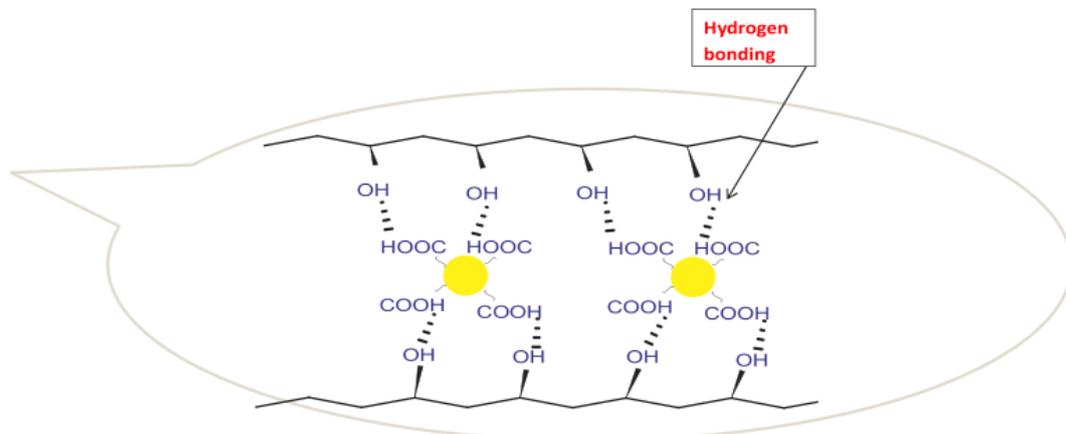
A solubilidade do PVA em água está diretamente relacionada ao seu grau de hidrólise, polimerização e a temperatura da solução. Quanto maior a quantidade de OH, mais hidrolisado o polímero é. Isso promove uma dificuldade na diluição do PVA em água pois esses grupos possuem interações de hidrogênio, dificultando a solubilidade do polímero (CRUZ, 2008). Entretanto, no PVA parcialmente hidrolisado, os grupos acetato residuais possuem interações de Van der Waals, sendo essas ligações menos estáveis. Portanto a inserção de água nos novelos poliméricos torna possível a solubilidade em água em baixas temperaturas. Para a solubilização total

do PVA é necessária a aplicação de energia no sistema, através do aumento de temperatura, para que seja possível romper as interações nas regiões cristalinas do material, permitindo que a água entre nesses locais, dissolvendo o polímero. Depois de diluído, o polímero permanece estável em temperatura ambiente (CRUZ,2008).

2.3 Mecanismo de interação PVA/Cdot.

Há uma hipótese de que os grupos funcionais OH presentes na matriz polimérica possam compartilhar na doação de elétrons para os grupos OH presentes nos Cdots, esse processo de compartilhamento de elétrons promove uma diminuição do *band gap* entre a banda de valência e de condução (EL-SHAMY, 2020). É possível verificar essa interação de hidrogênio ocorrendo entre a matriz e o Cdot através da figura 12.

Figura 12 - Mecanismo de interação entre Cdot e matriz de PVA.



Fonte: EL-SHAMYM,2020.

2.4 Aplicações do filme PVA/Quantum dot.

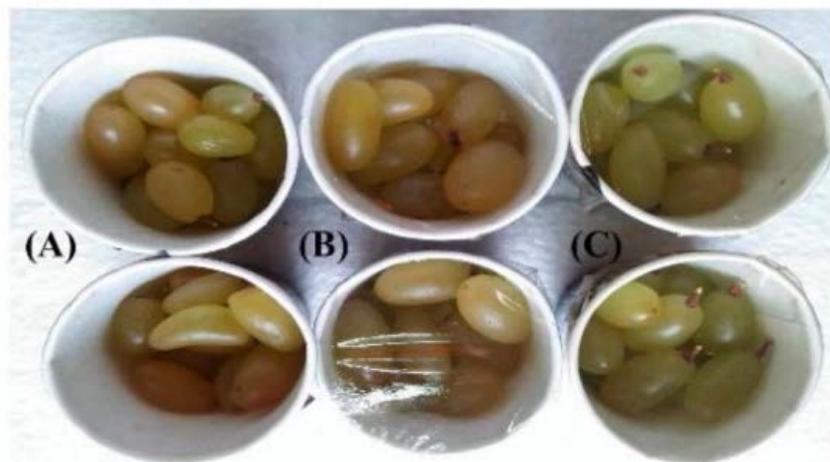
A aplicação do Cdot possui suas limitações, por isso que se faz necessário adicioná-lo com outros produtos no meio para que seja possível uma alta performance, é possível inseri-lo nos setores da biomedicina (TRAVLOU,et al., 2018; HE, et al., 2016). Na indústria alimentícia a utilização pode ser via sensor de materiais nocivos à saúde, mas que são permitidos em pequenas quantidades (KWAN,et al.,

2020) ou até mesmo como uma embalagem que mitiga a fotodegradação (PATIL, et al., 2020). O o nanocompósito também é um promissor na utilização de conversor de luz para aplicações em estufa e, principalmente, do espectro azul nocivo aos olhos (JUNPARK, 2019).

Os pontos quânticos de carbono não possuem atividade microbiana, mas possuem biocompatibilidade, solubilidade em água e fotoestabilidade enquanto as terras raras, sendo utilizadas como antibactericidas possuem baixa estabilidade. Wang realizou estudo sobre a propriedade antibactericida um nanocompósito de PVA, Cdot e terra rara e verificou-se que o material possui uma excelente propriedade de inibição do crescimento de bactérias se comparado com os outros compósitos dopados com terra rara (WANG, et al. 2022).

Materiais orgânicos expostos a luz, que contém o espectro ultravioleta (UV) são susceptíveis à fotodegradação. Por isso se faz necessário a utilização de uma embalagem que mitigue esses efeitos. Devido a biocompatibilidade do Cdot e do PVA, foi possível criar uma embalagem que filtrasse as emissões no UV, diminuindo a degradação (PATIL, et al., 2020). É possível verificar através da figura 13 que algumas uvas foram utilizadas como material que recebeu diretamente a luz UV, (a) sem filme, (b) com filme de PVA e (c) com nanocompósito de Cdot/ PVA. Verificou-se que as uvas que foram submetidas à proteção do nanocompósito mantiveram as suas características visuais, isto ocorre pois os Cdots absorveram a emissão UV para reemiti-la no espectro visível (PATIL, et al., 2020).

Figura 13 - Comparação de matéria orgânica sob emissão UV durante 30h ininterruptas, sendo (A) em filme, (B) com filme de PVA e (C) filme de nanocompósito PVA/Cdot.

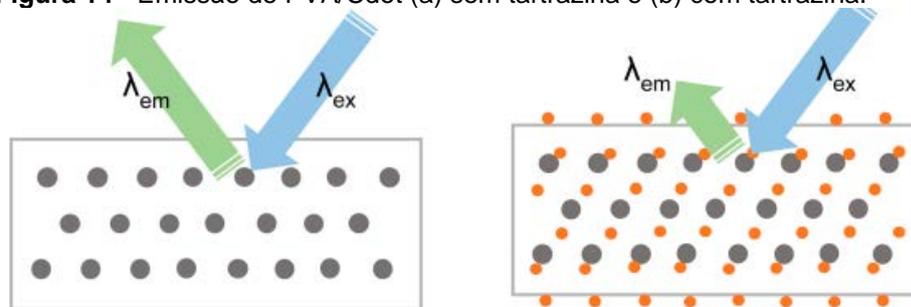


Fonte: PATIL, et al.,2020

Alguns produtos são adicionados nos alimentos para promover cor e tornar o material agradável ao consumidor, um exemplo é a tartrazina, sendo um pigmento prejudicial à saúde e possui restrições em seu uso, portanto é necessário identificar esse produto nos alimentos (ROVINA,2017).

Um meio de identificação da tartrazina nos alimentos foi desenvolvido através da utilização do nanocompósito de PVA/Cdot. É realizado um mapeamento dos espectros de emissão do nanocompósito, em seguida o pigmento é adsorvido na superfície do Cdot, alterando a sua emissão, conforme a figura 14, através das diferenças de intensidade que é possível identificar o corante.

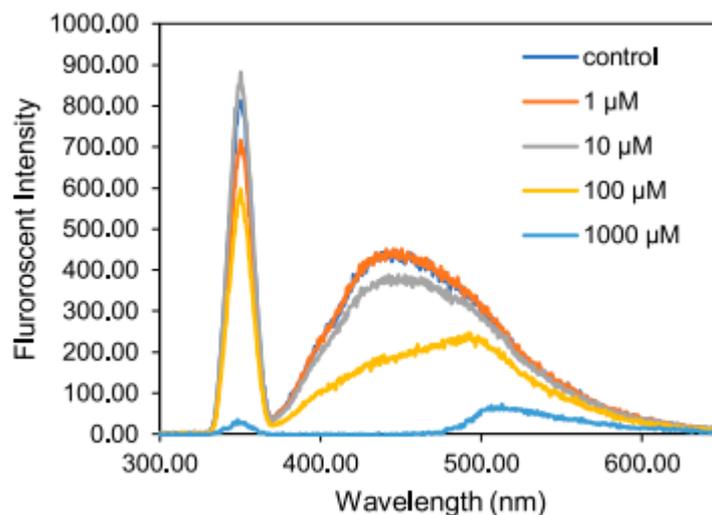
Figura 14 - Emissão de PVA/Cdot (a) sem tartrazina e (b) com tartrazina.



Fonte: KWAN,et al.,2020

É possível verificar que o composto inibe a emissão do ponto quântico no visível, conforme a figura 15, quanto maior a quantidade de tartrazina, menor será a emissão no visível que é uma característica do QD (KWAN, et al., 2020).

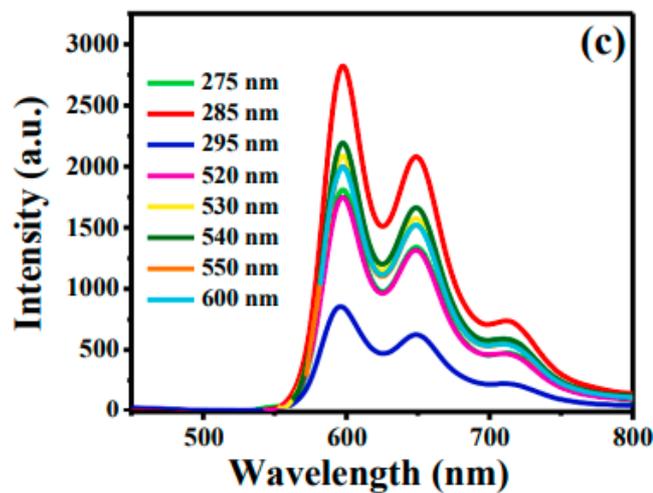
Figura 15 - Espectro de emissão do Cdot com diferentes concentrações de tartrazina.



Fonte: KWAN,et al.,2020

Com o aumento da população e da demanda por alimento de qualidade, estufas são construídas para a cultura de alimentos livres de poluição, para aumentar a eficiência dessas estufas, Li utilizou um nanocompósito de PVA/Cdot como conversor de luz, visto que as plantas realizam a fotossíntese através da absorção do azul e do vermelho. É possível verificar através da figura 16 que o nanocompósito translada a emissão das energias para o vermelho (LI, et al. 2021).

Figura 16 - Emissão do filme de PVA/Cdot excitados em diversos comprimentos de onda.



Sementes de feijão-da-china foram cultivadas nesse sistema, foi constatado que ao final de 12 dias, as sementes que estavam sob o filme de PVA/Cdot tiveram um aumento de 12% em massa sobre as sementes que não possuíam o filtro (LI, et al., 2021).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção estará descrito o método de síntese das amostras sintetizadas, detalhes das proporções e preparação do nanocompósito. O quadro 2 apresenta quais os reagentes utilizados nos processos para a fabricação do PVA/Cdot.

Quadro 2 - relação dos reagentes com suas respectivas fórmulas, fabricantes e pureza.

Reagente	Fórmula	Fabricante	Pureza (%)
Sacarose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Camil Alimentos	-
Ácido sulfúrico.	H ₂ SO ₄	Química Moderna	95-97
Ácido Nítrico	HNO ₃	Synth	65
Dimetil Sulfóxido	C ₂ H ₆ OS	Sigma-Aldrich	≥ 99,5
PVA	– (C ₂ H ₄ O) _n – PM: 72000	CAAL	-

3.1 Obtenção do CDOT.

Para a fabricação do ponto quântico de carbono, o processo foi dividido em três etapas, sendo elas: obtenção do precursor, dopagem com nitrogênio e síntese de dimetilsulfóxido.

O procedimento apresentado neste capítulo foi realizado pela aluna de mestrado Ana Paula de Mello Rocha da Escola Politécnica da USP com a qualificação sob o título de “Investigação da influência do solvente na síntese de pontos quânticos de grafeno obtidos da sacarose para aplicações fotônicas” (ROCHA, 2021).

3.1.1 Obtenção do Precursor

A obtenção da massa de carbono foi realizada por meio da desidratação do carboidrato em ácido sulfúrico sob 26,16% em massa de açúcar.

Adicionou-se o açúcar em um béquer. Posteriormente o ácido sulfúrico foi inserido no recipiente mantendo uma agitação constante por 2 min. Ao final do processo uma massa carbonosa sólida e porosa foi obtida, sendo desaglomerada em um almofariz de porcelana, conforme a figura 17.

Figura 17 - Massa carbonácea obtida.



Fonte: Acervo pessoal.

3.1.2 Dopagem com nitrogênio

Foi preparada uma solução com 8,42% m precursor carbonoso e o restante de ácido nítrico. A mistura foi submetida ao processo de refluxo, conforme figura 18, com o auxílio de um balão de fundo redondo, condensador de bolas, chapa aquecedora e glicerina que funcionou como banho maria, estabilizando a temperatura no balão. A solução permaneceu no sistema a 60°C por 24h. Após esse período, realizou-se a evaporação do ácido nítrico e um material carbonoso dopado com nitrogênio foi obtido.

Figura 18 - Aparato experimental utilizado no processo de dopagem com nitrogênio.



Fonte: Acervo pessoal.

O material resultante seguiu com o processo de síntese em Dimetilsulfóxido (DMSO).

3.1.3 Síntese em DMSO

Foi utilizado 11,29% do precursor dopado com nitrogênio para ser sintetizado em DMSO. A mistura foi submetida à agitação magnética e aquecida até aproximadamente 60°C durante três horas. Ao final do processo, a solução foi filtrada em vácuo e uma solução de Cdots dopados com nitrogênio foi obtida.

3.2 Fabricação dos Filmes Poliméricos.

Para realizar a fabricação do filme polimérico de PVA, misturou-se 10% em massa do reagente em água. A mistura foi aquecida até 80°C e mantida sob agitação com um auxílio de uma bagueta de vidro por aproximadamente 2h. O béquer contendo a solução de PVA foi inserido em um dessecador com o auxílio de uma bomba de vácuo para a degaseificação da solução, sendo mantida até que o número de bolhas que deixavam o material diminuísse significativamente.

Verteu-se a solução em um substrato de vidro para que o material adquirisse o formato de um filme. As lâminas de vidro com o PVA foram levadas a uma estufa e mantida a 40°C durante 24h. É importante salientar que o processo de secagem dos filmes deve ser feito de forma gradual, para evitar a formação de bolhas e rupturas no filme, devido à evaporação abrupta do solvente. A figura 20(a) demonstra o filme aplicado em uma lamínula de vidro.

3.3 Adição de Cdot em PVA

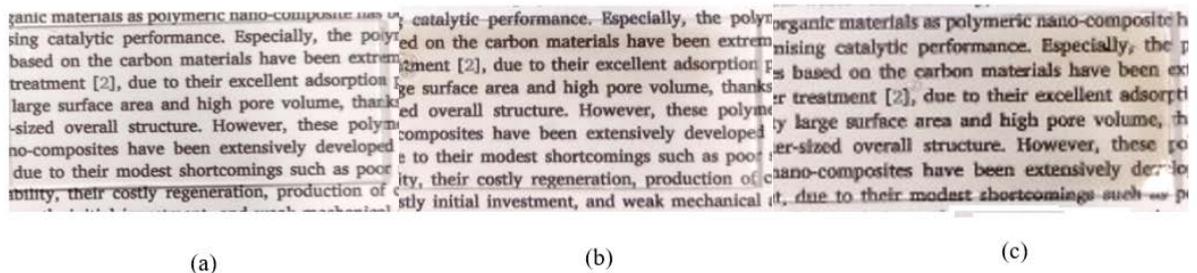
Os pontos quânticos foram inseridos na mistura em diferentes etapas do processo para que fosse possível avaliar a metodologia mais adequada para a obtenção dos nanocompósitos.

No primeiro método foi dissolvido a solução de 10g de PVA em 89,5mL de água, seguindo a metodologia descrita no item 3.2, posteriormente foi adicionado 0,5mL de Cdots/DMSO na solução

No segundo método os Cdots/DMSO foram adicionados a 89,5mL de água e gradativamente as 10g PVA foram dissolvidas na solução.

Todos os materiais foram degaseificados e secados. A figura 19 mostra o filme de PVA e os nanocompósitos, é possível verificar que os nanocompósitos apresentam uma cor marrom em algumas áreas.

Figura 19 - Filmes depositados em uma lamínula de vidro (a) PVA, (b) PVA/Cdot 1 e (c) PVA/Cdot 2



Fonte: Acervo pessoal.

O Quadro 3 mostrará a relação das amostras obtidas e em qual etapa do processo as nanopartículas de carbono foram adicionadas ao PVA.

Quadro 3 - Relação das amostras com o processo de fabricação.

Amostra	Adição do Cdot
PVA	-
PVA/Cdot1	Após dissolução PVA
PVA/Cdot2	Anterior a dissolução do PVA
Cdots em suspensão	-

3.4 Técnicas de Caracterização

As caracterizações empregadas tiveram como objetivo verificar a influência do filme polimérico em relação aos Cdots.

A espectrofotometria permite a caracterização da presença de alguns compostos orgânicos e inorgânicos na amostra de acordo com a interação desse material com a luz, seguindo a lei de Beer-Lambert:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon bc} \text{ ou } \log_{10} \frac{I}{I_0} = -\varepsilon bc \quad (1)$$

Onde, I é intensidade de luz emitida pela amostra; I_0 representa a intensidade de luz incidente; o coeficiente de absorção molar, sendo específico de cada substância é representado por ε ; a espessura da amostra (em cm) representada pela letra b e a concentração molar do analito em mol por litro é corresponde a letra c .

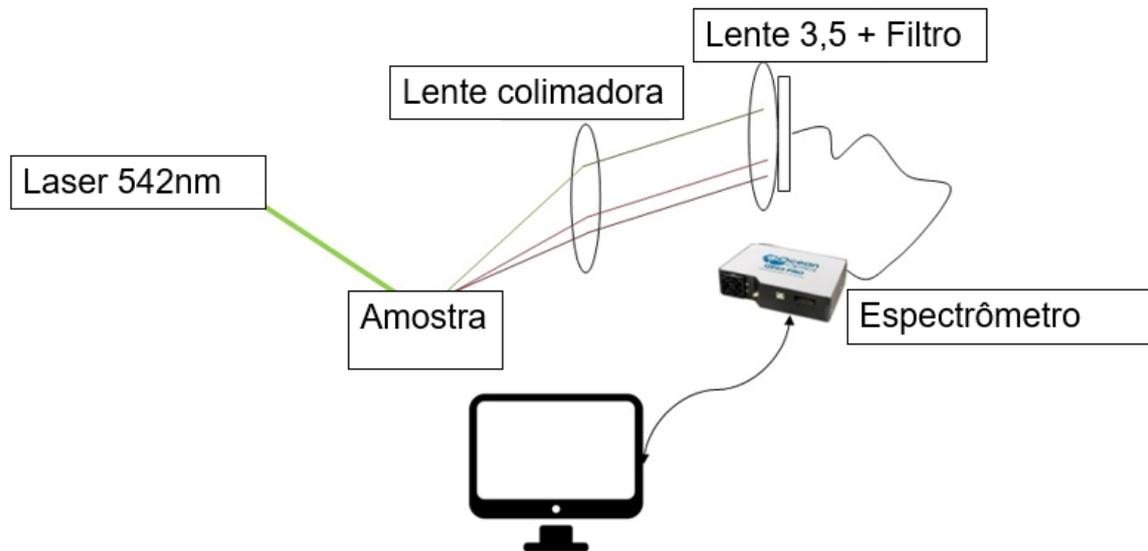
Ao incidir energia em forma de fóton, as moléculas presentes na amostra interagem com a radiação, absorvendo e emitindo em regiões específicas que dependem da composição, concentração e espessura do material. Com a absorção da luz, os elétrons da camada de valência passam do estado fundamental para a o estado excitado. Ao retornar para um nível de menor energia, um fóton é emitido, sendo possível mapear as interações do composto em estudo. Uma das características dos Qds é a emissão em diferentes comprimentos de onda de acordo com a variação do tamanho.

3.4.1 Espectroscopia de Emissão.

A espectroscopia de emissão consiste na incidência de luz sobre a amostra, ela absorverá o comprimento específico e emitirá de acordo com a interação matéria-fóton.

Esta caracterização, realizada no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos situada no campus da FATEC-SP. Um laser de 542nm foi focalizado em um ponto da amostra. O sinal de fotoluminescência gerado pela amostra foi capturado por uma lente de colimação e focalizada em uma fibra óptica com auxílio de uma lente com distância focal de 3,5 cm. Um filtro óptico foi utilizado entre a fibra e a lente para suprimir o sinal espalhado pelo laser de excitação. A fibra óptica foi conectada a um espectrômetro (Ocean Optics, modelo QR65 Pro), conforme mostra a Figura 20.

Figura 20 - Esquema ilustrativo da realização da espectroscopia de emissão



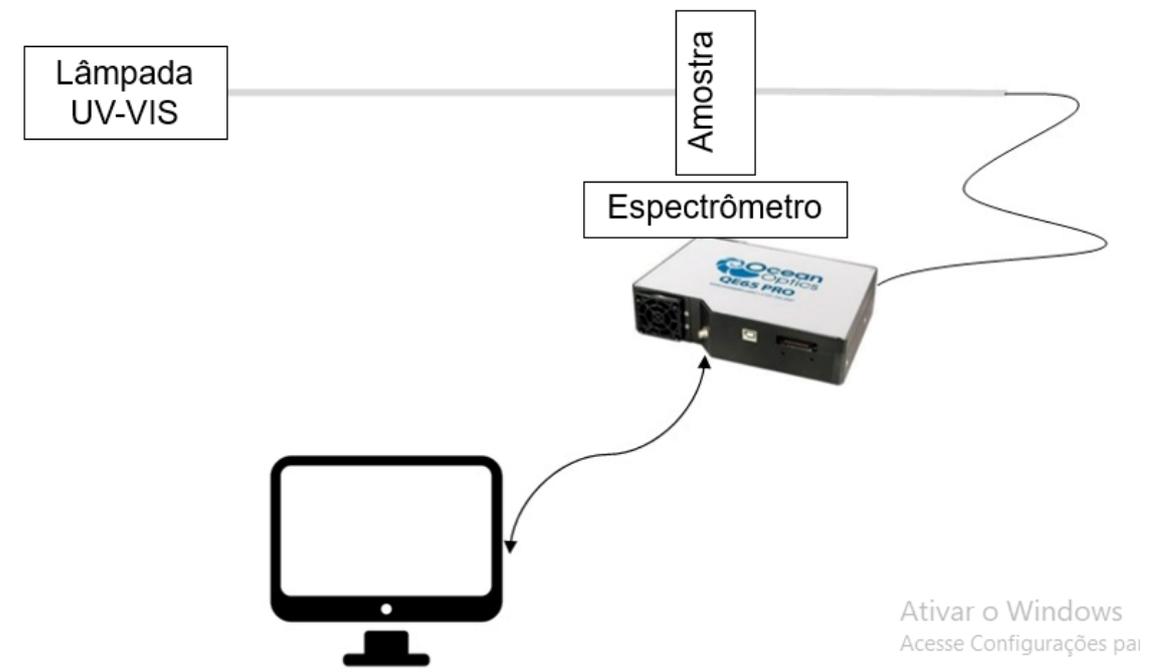
Ativar o Windr

.Fonte: Adaptado de Ocean Optics, 2019

3.4.2 Espectroscopia de Absorção Óptica

A amostra foi iluminada por uma fonte de luz com espectro contínuo entre 200 e 1800 nm. O sinal luminoso transmitido pela amostra, posicionada à 90° em relação ao feixe incidente, foi coletada por uma fibra óptica e analisada por um espectrômetro. Nesta caracterização, os filmes foram retirados dos substratos de vidro, para que a absorção óptica dos substratos não interferisse nas análises. Um sinal de referência foi previamente tomado no arranjo sem nenhuma amostra no caminho óptico, para que fosse possível obter o valor das absorbâncias dos filmes em função do comprimento de onda. O arranjo óptico utilizado para esta caracterização está mostrado na Figura 21.

Figura 21 - Esquema ilustrativo da realização da espectroscopia absorção.



Fonte: Adaptado de Ocean Optics, 2019

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos na síntese dos nanocompósitos, do filme de PVA e dos Cdots dopados com nitrogênio.

As amostras estão divididas em quatro materiais, sendo eles Cdots em suspensão, PVA, PVA/Cdot 1 e PVA/Cdot 2, sendo respectivamente o ponto quântico de carbono dopado com nitrogênio em suspensão, filme de PVA, nanocompósito obtido na homogeneização do PVA e Cdot após o processo de dissolução do PVA e um outro filme com a inserção de Cdot anterior ao processo de dissolução PVA em água, conforme seção 3.3.

4.1 Espectroscopia de absorção

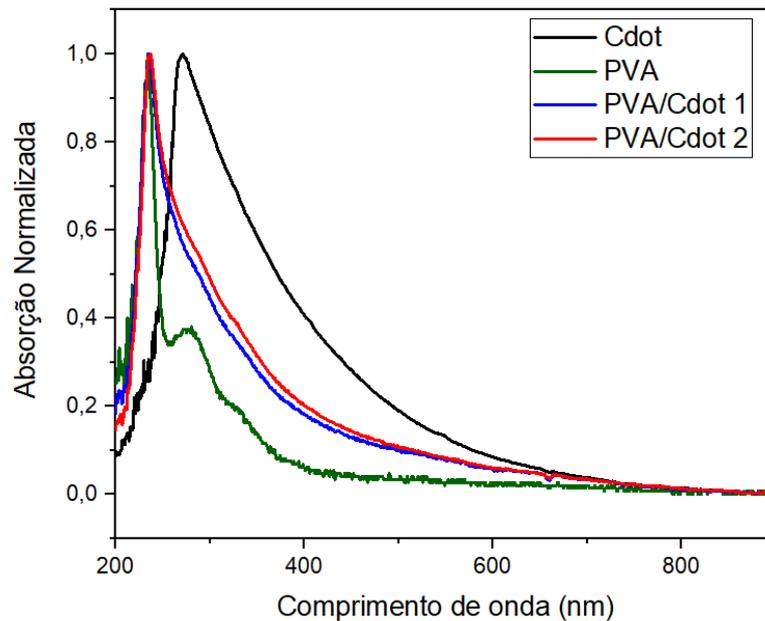
A figura 22 mostra a absorção dos materiais Cdot em suspensão, PVA, PVA/Cdot 1 e PVA/Cdot 2. Foi utilizado uma cubeta de quartzo para evitar que o substrato interferisse durante as análises, visto que a cubeta não absorve no espectro analisado.

Para o PVA é possível observar três picos de absorção sendo todos na região do UV. Esses picos de absorção estão relacionados as transições de $n \rightarrow \pi^*$ que provém das insaturações C=O e a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ referentes a ligações C=C, decorrentes dos cromóforos $-(CH = CH)_n-CO-$ (DRABENT, 1981; LLOYD,1959; EL-SHAMY,2020).

O pico bem definido em 270nm para o Cdot está relacionado a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ das ligações C=C. O “ombro” de absorção que inicia próximo à 270nm e se estende até 350nm, presentes nas amostras com Cdot, estão relacionados às transições $n \rightarrow \pi^*$ devido a presença de heteroátomos na estrutura dos Cdots. A absorção dos Cdots na região do visível também pode estar relacionada a estados de energia originados pela presença de defeitos na superfície dos pontos quânticos (KHARANGARH, 2017; AMBRUSI, et al., 2019).

É possível observar que nas amostras com PVA e Cdot ambas apresentaram um pico em 230nm e um ombro de absorção que se inicia em aproximadamente em 270nm, o que indica que é possível observar as características dos dois materiais presentes no nanocompósito.

Figura 22 - Absorbância da suspensão de Cdote e dos filmes de PVA, PVA/Cdote 1 e PVA/Cdote 2

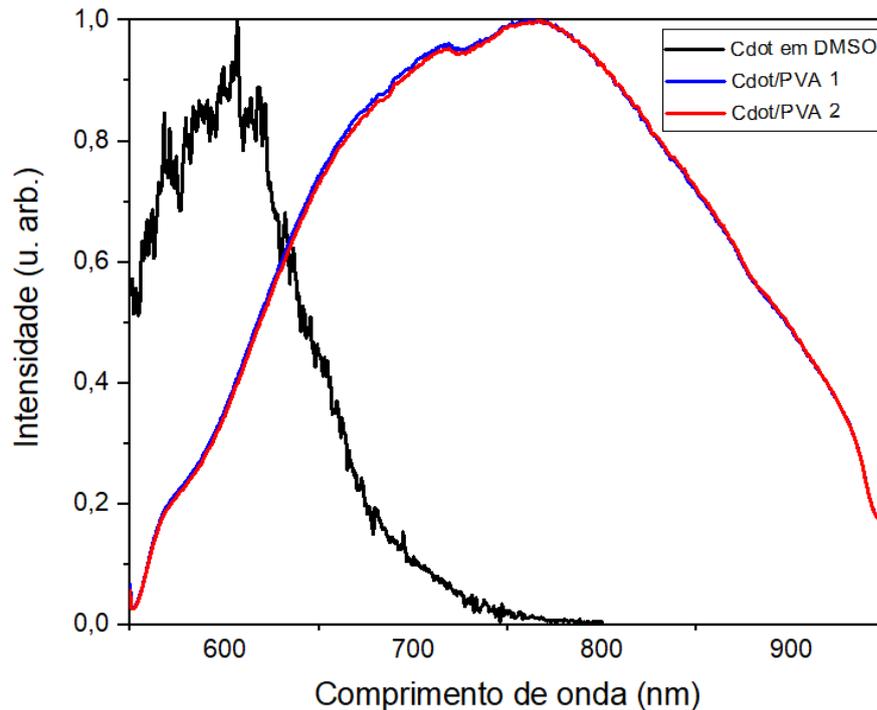


Fonte: Acervo pessoal

4.2 Espectroscopia de emissão

A figura 23 mostra o espectro de emissão dos Cdotes e dos nanocompósitos sob excitação de 542nm. É possível verificar uma banda de emissão centrada em aproximadamente 600nm nos Cdotes em DMSO. Já para o caso dos nanocompósitos nota-se que as duas amostras apresentam um pico centrado em 775nm. Essa emissão é característica apenas dos Cdotes, visto que o PVA não possui emissão no espectro visível (EL-SHAMY, et al. 2018). É interessante notar que a banda de emissão luminescente dos Cdotes dispersos no PVA sofreu um grande alargamento, se estendendo até o infravermelho próximo.

Figura 23 - Fotoluminescência do Cdot em suspensão e dos nanocompósitos em 542nm.



Fonte: Acervo pessoal

O alargamento da banda de emissão e o deslocamento do pico de emissão para o vermelho nos nanocompósito podem ser explicados através do fenômeno do solvatocromismo, sendo dividido em dois domínios: solvatação geral e específica. (REN, 2021; ZHANG, et al., 2019).

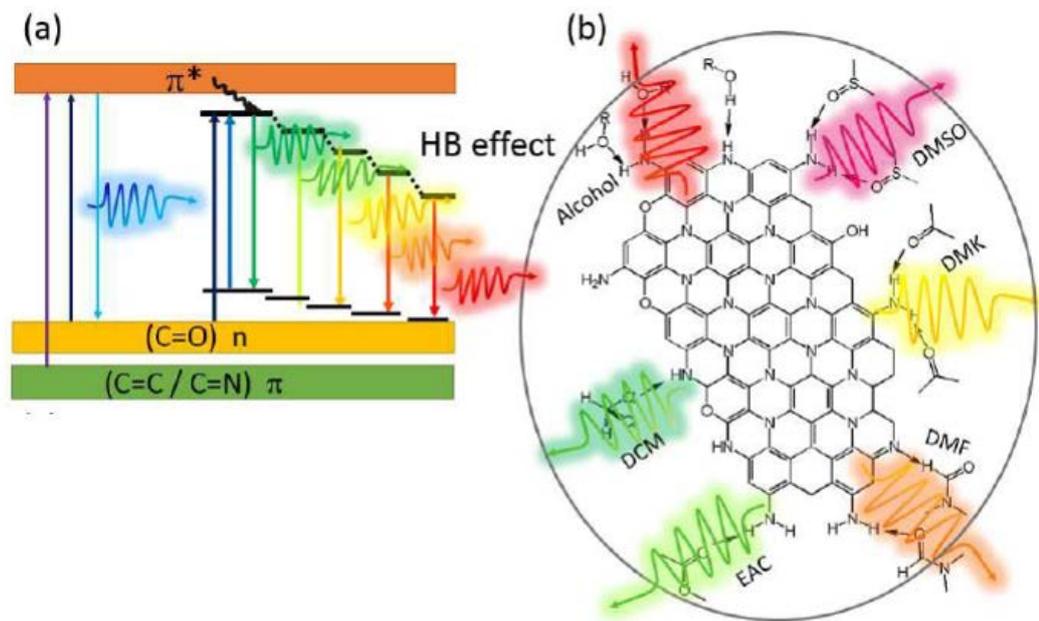
A solvatação geral é causada devido a mudança de polaridade dos solventes, a específica é resultante de diversos fatores, como interação e hidrogênio entre o solvente e a partícula, mudança interna de carga, conformação, entre outros.

No caso deste trabalho, o PVA atua como um solvente sólido. Por possuir um grande número de grupos OH em sua estrutura, há fortes interações de hidrogênio entre os Cdots e o PVA, resultando no alargamento e desvio do espectro de emissão para o vermelho. A figura 24 (a) mostrará os níveis de energia no processo de absorção e emissão dos Cdots e (b) as emissões dos Cdots dopados com nitrogênio em diversos solventes, entre eles os com grupo OH e o DMSO (ZHANG, et al., 2019).

Segundo o modelo de Lippert-Mataga, o deslocamento para o vermelho observado neste trabalho pode ser compreendido da seguinte maneira: quando as nanopartículas de carbono são excitadas, por meio da absorção de fótons, a polaridade dos Cdots é alterada. Para atingir o estado de equilíbrio, as moléculas do

solvente ao redor das nanopartículas se rearranjam para minimizar a repulsão eletrostática. Este processo reduz a energia de excitação e induz a um deslocamento espectral (ZHANG, et al., 2019). A figura 24 mostra como as interações de hidrogênio podem atuar de forma a gerar níveis de energia adicionais ao sistema, permitindo a emissão de fótons de maiores comprimentos de onda.

Figura 24 – (a) níveis de energia da absorção e emissão dos Cdots e (b) ilustração do efeito de HB no mecanismo de fluorescência.



Fonte: ZHANG, et al.,2020.

5 CONCLUSÃO

Constatou-se, através dos resultados obtidos nesse trabalho que as metodologias propostas viabilizaram a obtenção de Cdots através da sacarose. Também foi demonstrada a obtenção de nanocompósito baseados em uma matriz de PVA, contendo os Cdots.

Os espectros de absorção óptica dos Cdots e dos nanocompósitos apresentaram largas bandas relacionadas a presença de estados de energia originados por defeitos de superfície e a presença de heteroátomos na estrutura dos Cdots.

Os nanocompósitos apresentaram uma banda de emissão que se estende até o infravermelho próximo. As bandas de emissão dos nanocompósito se apresentaram muito mais largas quando comparadas aos Cdots em DMSO. A principal hipótese para explicar o deslocamento para o vermelho da emissão luminescente dos nanocompósito ocorre devido às fortes interações de hidrogênio entre a matriz de PVA e os grupos funcionais presentes nos Cdots, como os grupos amina, álcoois, ácidos carboxílicos, entre outros.

Não foram notadas diferenças significativas nos espectros de emissão dos nanocompósitos presentes no trabalho. É possível apontar que o PVA/Cdot 2 foi o mais eficaz já que neste nanocompósito os Cdots foram misturados, primeiramente, na água que possui menor viscosidade e, portanto, facilita o processo de homogeneização da mistura.

Este trabalho demonstrou que é possível realizar a obtenção de nanocompósitos de PVA/Cdots através de um processo relativamente simples. Os materiais fabricados neste trabalho poderão ser aplicados como sensores químicos, conversores de luz e, até mesmo, na área biomédica.

Como propostas futuras é importante salientar que estudos envolvendo a produção de nanocompósito com maiores concentrações de Cdots ainda podem ser realizados de forma a otimizar a performance óptica do material. De qualquer forma, estudos envolvendo aplicações práticas já podem ser conduzidos com os materiais produzidos neste trabalho.

6. REFERÊNCIAS

- AMBRUSI, R.E, et al. Density functional theory model for carbon dot surfaces and their interaction with silver nanoparticles, **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, Volume 114, 2019.
- ARANTES, S. C. V. Filmes baseados em PVA e Grafeno para Aplicações Biomédicas. 2018. 109 p. Dissertação (Engenharia de Polímeros) — Universidade do Minho.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5. ed. [S.l.]: Bookman, 2012. v. 1.
- BRUS, L. E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. **The Journal of Chemical Physics**, v. 80, n. 9, p. 4403 – 4409, Mai 1984.
- BRUS, L.E. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites. **The Journal of Chemical Physics**, v. 79, n. 5566, p. 152 – 172, Jun 1983.
- BUSCH, G. Early history of the physics and chemistry of semiconductors-from doubts to fact in a hundred years. **European Journal of Physics**, v. 10, n. 4, p. 254–264, 1 out. 1989.
- CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 1.
- JÚNIOR. S. V. C. **Ciência dos Polímeros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006. v. 1.
- CRUZ, T. A.; CAMPOS, T. M. B., Thim,G. P. “Estudo do comportamento do PVA com aditivos inorgânicos,” 2008.
- DRABENT, R.; OLSZEWSKA, T. Anisotropy of poly(vinyl alcohol) films in the u.v. and i.r. regions of the spectrum. **Polymer**, v. 22, n. 12, p. 1655 – 1657, Mai 1981.
- EL-SHAMY, A.G, et al. Promising method for preparation the PVA/Ag nanocomposite and Ag nano-rods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 744, n. 5, p. 701 – 711, Mai 2018.
- EL-SHAMY, A.G; Zayied, H.S.S. New polyvinyl alcohol/carbon quantum dots (PVA/CQDs) nanocompositefilms: Structural, optical and catalysis properties. **Synthetic Metals**, Volume 259, 2020.
- GREEN, M. The nature of quantum dot capping ligands. **Journal of Materials Chemistry**, v. 28, n. 28, p. 5765 – 5968, Jul 2010.
- HE, J. et al. Luminescence properties of Eu³⁺/CDs/PVA composite applied in light conversion film. **Elsevier Science**, v. 62, n. 3, p. 458 – 464, Ago 2016.

JIN, Z. et al. Graphene, graphene quantum dots and their applications in optoelectronics. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 20, n. 5-6, p. 439 – 453, Dez 2015.

JUNPARK, S.; KYOUNGYANG, H.; KEEMOON ung. Ultraviolet to blue blocking and wavelength convertible films using carbon dots for interrupting eye damage caused by general lighting. **Nano Energy**, v. 600, n. 1, p. 87 – 94, Jun 2019.

KHARANGARH, P. R.; UMAPATHY, S.; SINGH, G. Effect of defects on quantum yield in blue emitting photoluminescent nitrogen doped graphene quantum dots. **Journal of Applied Physics**, v. 122, n. 14, p. 1063 – 1093, Out 2017.

KWAN, M.N.H., LEO, C.P, Senanayake, S.M.N.A, LIM,G.K.,TAB, M.K. Carbon-dot dispersal in PVA thin film for food colorant sensing, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Volume 8. 2020.

Laércio, D. Vidas e doutrinas dos filósofos ilustres – Livro X – Epicuro. São Paulo, 2020.: Montecristo Editora. ISBN 9781619651715

LEONHARDT, U. **Optical metamaterials. [S.I.]**: Springer, 2007. v. 1. p 207-208 .

LI, D. et al. Oxidation-induced quenching mechanism of ultrabright red carbon dots and application in antioxidant RCDs/PVA film. **Chemical Engineering Journal**, v. 2, n. 2, p. 1 – 11, Dez 2021.

LLOYD, D. G. Ultraviolet Spectroscopic Studies on Aqueous Polyvinyl Alcohol Solutions. Part I. Characterization of Chromophores. **JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE**, v. 1, n. 1, p. 70 – 72, Set 1958.

NEAMEN, D. A. **Semiconductor physics and devices**. McGraw-Hill; v.4, 2011. p.784

MANO, E.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2. ed. São Paulo: LTC, 2004. v. 1. ISBN 85-212-0247-4.

MORAES, I. C. F. et al. Influência do grau de hidrólise do poli(vinil álcool) nas propriedades físicas de filmes à base de blendas de gelatina e poli(vinil álcool) plastificados com glicerol. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 28, n. 3, p. 738 – 745, Set 2008.

MURPHY, C. J. Peer Reviewed: Optical Sensing with Quantum Dots. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 19, p. 520 A-526 A, out. 2002

Ocean Optics. QE PRO Ocean Optics.
<https://www.oceaninsight.com/products/spectrometers/> (2019).

PATIL, A.S., et al. Photophysical insights of highly transparent, flexible and re emissive PVA @ WTR-CDs composite thin films: A next generation food packaging material for UV blocking applications, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Volume 400 ,2020.

PAVIA, Donald L. et al. *Introdução à espectroscopia*. 5. ed. Boston: Cengage Learning, 2015.

REN, J.; Stagi, L.; Innocenzi, P. Fluorescent carbon dots in solid-state: From nanostructures to functional devices, **Progress in Solid State Chemistry**, Volume 62, 2021.

REZENDE, S. M. **MATERIAIS E DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS**. 4. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2015. v. 1. ISBN 9788578613594.

ROCHA, A.P.M; ALAYO, M.I.; SILVA, D.M. XIX Brazilian Materials Research Society Meeting (XIX B-MRS), 2021, Evento Virtual. **Proceedings**: Investigation of the influence of the solvent in the synthesis of graphene quantum dots obtained from sucrose for photonic applications

ROVINA, K.; SIDDIQUEE, S.; SHAARANI, S. M. A Review of Extraction and Analytical Methods for the Determination of Tartrazine (E 102) in Foodstuffs. **Elsevier Science**, v. 47, n. 4, p. 309 – 324, Jul 2017.

SANDRI, C. et al. Pontos quânticos ambientalmente amigáveis: destaque para o óxido de zinco. *Quim. Nova*, v. 40, n. 10, p. 1215 – 1227, Ago 2017.

SOLOMONS, T. G. **Química Orgânica**. 12. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018. v. 1. ISBN 978-85-216-3547-5.

SOUZA, G. C. S. de. **Aplicações de Quantum Dots em Química Análítica**. 2017. 116 p. Dissertação (Química fundamental) — Universidade Federal de Pernambuco.

SPERLING, L. **Introduction to Physical Polymer Science**. 2. ed. New York: A John Wiley & Sons, Inc Publication, 2006. v. 1. ISBN 139780471706069.

SUN, X.; LEI, Y. Fluorescent carbon dots and their sensing applications. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 88, n. 163, p. 163 – 180, Feb 2017.

TAN-SOETEDJO, J. N. M. et al. Experimental and Kinetic Modeling Studies on the Conversion of Sucrose to Levulinic Acid and 5-Hydroxymethylfurfural Using Sulfuric Acid in Water. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 56, n. 3, p. 13228 – 13239, Jul 2017.

TEYSSIER, J.; SAENKO, S.; MAREL, D. *et al.* van der. Photonic crystals cause active colour change in chameleons. **Nat Commun**, v. 6, n. 6368, p. 1 – 7, Mar 2015.

TIAN, Z. et al. Full-Color Inorganic Carbon Dot Phosphors for White-Light-Emitting Diodes. *Advanced Optical Materials*, v. 5, n. 19, p. 50 – 56, Jul 2017.

TOLLEY, K. A.; VENCES MIGUEL; M., T. T. Large-scale phylogeny of chameleons suggests African origins and Eocene diversification. **Proc. R. Soc.**, v. 213, n. 20130184, p. 280 – 280, 05.2013.

TOWNSEND, T. M. et al. Phylogeny of iguanian lizards inferred from 29 nuclear loci, and a comparison of concatenated and species-tree approaches for an ancient, rapid radiation. **Molecular Phylogenetics and Evolution**, n. 61, p. 363 – 380, Jul 2011.

TRAVLOU, N. A. et al. S-and N-doped carbon quantum dots: Surface chemistry dependent antibacterial activity. **Pergamon**, v. 1, n. 2, p. 104 – 111, Ago 2018.

VASCONCELOS, Beatriz de. Síntese de CarbonDots a Partir da Carbonização da Sacarose. 2019. 64 f. TCC (Graduação) - Curso de Tecnologia em Materiais, Fatec sp, São Paulo, 2019.

WANG, M. et al. Antibacterial fluorescent nano-sized lanthanum-doped carbon quantum dot embedded polyvinyl alcohol for accelerated wound healing. **Elsevier Science**, v. 608, n. 1, p. 973 – 983, Fev 2021.

XIMENES, E. S. **Alcool polivinílico (PVA) como Dielétrico de Porta em Eletrônica Orgânica**. 2014. 90 p. Dissertação (Microeletrônica) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Campinas.

YUAN, F. et al. Bright Multicolor Bandgap Fluorescent Carbon Quantum Dots for Electroluminescent Light-Emitting Diodes. **Advanced Materials**, v. 29, n. 3, p. 203 – 2020.

ZHANG, T., et al. A novel mechanism for red emission carbon dots: hydrogen bond dominated molecular states emission. **Nanoscale**, v.00, p.1-9, 2019.

ZHU, Z. et al. Red carbon dots: Optical property regulations and applications. **Materials Today**, v. 30, n. 2, p. 52 – 79, Nov 2019.