



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Sthanley Rita de Lima

Caracterização termo-óptica de corante natural e
pontos de carbono (CDs) fluorescentes para
bioaplicações.

UBERLÂNDIA – MG

2023

Sthanley Rita de Lima

Caracterização termo-óptica de corante natural e pontos de carbono (CDs) fluorescentes para bioaplicações.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de doutor em física.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Viviane Pilla

UBERLÂNDIA – MG

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

L732c
2023 Lima, Sthanley Rita de, 1988-
 Caracterização termo-óptica de corante natural e pontos de carbono
(CDs) fluorescentes para bioaplicações [recurso eletrônico] / Sthanley
Rita de Lima. - 2023.

 Orientadora: Viviane Pilla.
 Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-graduação em Física.
 Modo de acesso: Internet.
 Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2024.5013>
 Inclui bibliografia.
 Inclui ilustrações.

 1. Física. I. Pilla, Viviane, 1972-, (Orient.). II. Universidade Federal
de Uberlândia. Programa de Pós-graduação em Física. III.
Título.

CDU: 53

 André Carlos Francisco
Bibliotecário Documentalista - CRB-6/3408



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Defesa de Tese de Doutorado				
Data:	Trinta e um de outubro de 2023	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	18:45
Matrícula do Discente:	11813FIS002				
Nome do Discente:	Sthanley Rita de Lima				
Título do Trabalho:	<i>Caracterização óptica de corante natural e pontos de carbono fluorescentes para bioaplicações</i>				
	Física				
Linha de pesquisa:	Óptica e Fotônica				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	N.A				

Reuniu-se no Anfiteatro o Bloco 1X, UFU, Santa Mônica e por meio de videoconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Adamo Ferreira Gomes do Monte - INFIS/UFU, Gustavo Foresto Brito de Almeida - INFIS/UFU, Davinson Mariano da Silva - FATEC/SP, José Carlos da Silva Filho - IFNMG e Viviane Pilla - INFIS/UFU, orientadora do candidato.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Dra. Viviane Pilla, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Viviane Pilla, Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/11/2023, às 09:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gustavo Foresto Brito de Almeida, Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/11/2023, às 09:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Davinson Mariano da Silva, Usuário Externo**, em 02/11/2023, às 19:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **José Carlos da Silva Filho, Usuário Externo**, em 04/11/2023, às 17:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Adamo Ferreira Gomes do Monte, Professor(a) do Magistério Superior**, em 08/11/2023, às 10:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4938403** e o código CRC **E45FAFD9**.

“Quase acreditei que não era nada, ao me tratarem como nada.

Quase acreditei que não seria capaz quando não me chamavam, por acharem que eu não era capaz.

Quase acreditei que não sabia quando não me perguntavam, por acharem que eu não sabia.

Quase acreditei ser diferente entre tantos iguais, entre tantos capazes e sabidos, entre tantos que eram chamados e escolhidos.

Quase acreditei estar de fora quando me deixavam de fora porque... que falta fazia? E de quase acreditar, adoeci... Busquei ajuda com doutores, mestres, magos e querubins. Procurei a cura em toda parte e ela estava tão perto de mim. Ensinararam-me a olhar para dentro de mim mesmo e perceber que sou, exatamente, como os iguais que me faziam diferente. E acreditei profundamente em mim.

Foi assim que cresci... acreditando. Sou exatamente do tamanho de todo ser humano. E, por acreditar, perdi o medo de dizer, falar, participar e até de cometer enganos. E se errar? PACIÊNCIA! Continuo vivendo e por isso, aprendendo! (autor desconhecido).

Hoje, algumas perguntas teimam em ecoar dentro de mim, como a indagação: QUEM SÃO ELES? E afinal, QUEM ELES PENSAM QUE SÃO?! (3ª do plural - Engenheiros do Hawaii)”

Agradecimentos

À Deus por todas as oportunidades concedidas nessa existência.

A Marina Thomaz, minha esposa. Não há palavras para definir o meu amor por você. Quantos momentos difíceis nós tivemos que superar para chegar até aqui. Muito obrigado por tudo.

Ao meu irmão, Cleber Lima, que é meu porto seguro não importa a tempestade.

Ao vô Serafim, vô Chico e ao meu ilustre amigo Eliezer, pelos conselhos e incentivos. Existem tantos nomes a serem mencionados, mas dizem que com pouco se vai longe. Eliezer, um dia eu irei retribuir todo esse carinho. Que esse dia demore um pouco. Hahaha.

A Profa. Dra. Viviane Pilla pela orientação e pelos ensinamentos desde do início.

Aos Profs. Dr. Acácio A. Andrade e Dr. Gustavo Foresto, pelas frequentes dúvidas solucionadas e pelas dicas durante as medidas feitas no laboratório.

A família Thomaz por me tratar tão bem e fazer com que eu me sinta sempre em casa.

Ao José Carlos e Nilmar Camilo, pois sem eles o caminho das pedras seria mais difícil.

Ao Wellington (Morto), Diego (Turtle) e Nelson Gomes (Nelsinho) pelos momentos de descontração. Sem esses momentos, seria impossível chegar ao fim desta jornada.

A CAPES pela bolsa concedida.

A FAPEMIG e CNPq pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho, aprimorou-se o processo de extração de corante natural da folha de *Tradescantia pallida purpurea* em solução aquosa. O corante foi caracterizado por diversas técnicas espectroscópicas, incluindo absorção, fluorescência, fluorescência resolvida no tempo (TRFL), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e cromatografia líquida de alta eficiência. Essa caracterização permitiu a identificação dos principais componentes do corante, bem como a detecção de antocianina em diferentes faixas de pH, variando de 3,96 a 8,02. Além disso, investigaram-se as propriedades termo-ópticas do corante, incluindo o coeficiente termo-óptico (dn/dT) e a eficiência quântica de fluorescência (η), utilizando um interferômetro do tipo Mach-Zehnder e a técnica de Difração Cônica. Esta técnica detecta anéis no campo distante gerados pelo efeito de auto-modulação de fase espacial induzido termicamente na frente de onda do laser. O estudo também considerou duas aplicações práticas do corante. Inicialmente, avaliou-se seu potencial como sonda para leite em diferentes valores de pH, simulando adulterações alimentares por meio de variações colorimétricas e fluorométricas associadas ao pH. Posteriormente, o corante foi testado como agente fungicida em fungos *Fusarium solani*, *Sclerotinia sclerotiorum* e *Colletotrichum gloeosporioides*. Os resultados indicam um potencial fungicida promissor, com reduções significativas de aproximadamente 25% para o *Fusarium* e 50% para o *Colletotrichum* quando expostos a diferentes concentrações de antocianina, variando de 0,1% a 50%. Além disso, o corante natural extraído da folha de *Tradescantia* serviu como precursor na síntese de pontos de carbono (CDs), tanto na presença quanto na ausência de ureia, utilizando métodos simples de carbonização, como hidrotérmica e pirólise. Os CDs sintetizados foram caracterizados por meio de diversas técnicas analíticas, incluindo espectroscopia de absorção, fluorescência e Raman, microscopia de força atômica, FTIR e TRFL. A técnica de lente térmica foi empregada para calcular η dos CDs sintetizados. Os valores de η variaram de 10% a 50% devido às diferentes condições de síntese e dopagem dos CDs, e esses resultados foram comparados com CDs sintetizados a partir de fontes de carbono naturais, como caule de milho, casca de banana, antocianina, folha de *Catharanthus roseus* e feijão de soja.

Palavras-chave: Corantes naturais, Difração Cônica, Lente Térmica, Hidrotérmico, Pirólise, Pontos de Carbono e Pontos de Carbono dopados com Nitrogênio.

Abstract

In this work, the extraction process of natural dye from the leaves of *Tradescantia pallida purpurea* in an aqueous solution was enhanced. The dye was characterized using various spectroscopic techniques, including absorption, fluorescence, time-resolved fluorescence (TRFL), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and high-performance liquid chromatography. This characterization enabled the identification of the main components of the dye and the detection of anthocyanin at different pH levels, ranging from 3.96 to 8.02. Furthermore, the thermo-optical properties of the dye were investigated, including the thermo-optic coefficient (dn/dT) and fluorescence quantum efficiency (η). This was accomplished using a Mach-Zehnder interferometer and the Conical Diffraction technique, which detects rings in the far-field resulting from thermally induced spatial self-phase modulation at the laser wavefront. The study also explored two practical applications of the dye. Initially, its potential as a probe for milk was assessed at different pH values, simulating food adulterations through pH-associated colorimetric and fluorometric variations. Subsequently, the dye was tested as a fungicidal agent against *Fusarium solani*, *Sclerotinia sclerotiorum*, and *Colletotrichum gloeosporioides* fungi. The results indicated promising fungicidal potential, with significant reductions of approximately 25% for *Fusarium* and 50% for *Colletotrichum* when exposed to varying concentrations of anthocyanin, ranging from 0.1% to 50%. Additionally, the natural dye extracted from *Tradescantia* leaves served as a precursor in the synthesis of carbon dots (CDs), both in the presence and absence of urea, using simple carbonization methods such as hydrothermal and pyrolysis. The synthesized Cdots were characterized using various analytical techniques, including absorption, fluorescence, and Raman spectroscopy, atomic force microscopy, FTIR, and TRFL. Thermal lens measurements were employed to calculate the η of the synthesized Cdots. The η values ranged from 10% to 50% due to variations in synthesis and doping conditions. These results were compared with CDs synthesized from natural carbon sources, such as corn stalks, banana peels, anthocyanin, *Catharanthus roseus* leaves, and soybeans.

Keywords: Natural dyes, Conical Diffraction, Thermal Lens, Hydrothermal, Pyrolysis, Carbon Dots, Nitrogen-Doped Carbon Dots.

Sumário

Lista de Abreviações	xi
Lista de Símbolos	xii
Lista de Figuras	xiv
Lista de Tabelas	xxi
Introdução	1
1 Considerações Teóricas	4
1.1 Conceitos Introdutórios.	4
1.1.1 Integral de Difração de Fresnel-Kirchhoff.	4
1.1.2 Feixes Gaussianos.	6
1.2 Auto Modulação de Fase Espacial (AMFE).	8
1.2.1 Variações do índice de refração devido a efeitos térmicos.	13
1.2.2 Diferença de Fase.	15
1.3 Difração Cônica.	17
1.3.1 Breve Abordagem Histórica da Difração Cônica.	17
1.3.2 Abordagem Teórica da Difração Cônica.	19
1.4 Técnica de Lente Térmica (LT).	23
1.4.1 Abordagem teórica da Técnica de Lente Térmica.	23
1.5 Interferometria Óptica.	26
1.5.1 Princípio da Superposição.	27
1.5.2 Interferência de duas ondas monocromáticas.	28
1.5.3 Interferômetro de Mach-Zehnder.	31
1.5.4 Determinação do coeficiente termo-óptico utilizando o interferômetro de Mach-Zehnder.	32
2 Técnicas Experimentais	36

2.1	Interferômetro de Feixe Duplo de Braço Único.	36
2.2	Técnica de Difração Cônica (DC).	40
2.2.1	Técnica de Difração Cônica Normalizada (DCN).	46
2.3	Técnica de Lente Térmica (LT).	47
2.3.1	Parâmetros geométricos da técnica de LT.	50
2.4	Técnicas experimentais complementares.	51
2.4.1	Coeficiente de Absorção Óptica.	51
2.4.2	Fluorescência resolvido no tempo (TRFL).	53
2.4.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).	55
2.4.4	Microscopia de força atômica (AFM).	57
2.4.5	Espectroscopia Raman.	58
2.4.6	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).	59
3	Amostras Utilizadas	61
3.1	Corante Natural: Antocianina.	61
3.1.1	Introdução ao Corante Natural (Antocianina).	61
3.1.2	Extração de corante natural em diferentes valores de pH.	64
3.1.3	Inserção de corante natural como indicador de pH em Leite.	64
3.1.4	Aplicação de corante natural como agente antifúngico.	65
3.2	Pontos de Carbono (CDs - Carbon Dots).	66
3.2.1	Introdução aos CDs.	66
3.2.2	Propriedade Ópticas dos CDs.	67
3.2.2.1	Absorção óptica dos CDs.	67
3.2.2.2	Mecanismo da fluorescência para CDs.	69
3.2.2.2.1	Estados de Superfície.	69
3.2.2.2.2	Efeitos da dopagem com nitrogênio.	70
3.2.3	Síntese dos CDs usando plantas como fonte de carbono.	73
3.2.3.1	Síntese via rota Hidrotérmica.	73
3.2.3.2	Síntese via rota de Pirólise.	74
4	Resultados e Discussão	75
4.1	Interferometria.	75
4.2	Corante natural: Antocianina	76
4.2.1	Caracterização Estrutural da Antocianina em diferentes valores de pH.	76
4.2.1.1	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).	76

4.2.1.2	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).	77
4.2.2	Caracterização das propriedades ópticas da Antocianina em diferentes valores de pH.	79
4.2.2.1	Espectroscopia de absorção molecular da Antocianina em diferentes valores de pH (UV/Vis).	79
4.2.2.2	Espectroscopia de fluorescência da Antocianina em diferentes valores de pH.	81
4.2.2.3	Tempo de vida da Antocianina em diferentes valores de pH.	82
4.2.2.4	Eficiência quântica da fluorescência da Antocianina em diferentes valores de pH via Difração Cônica (DC).	84
4.2.2.5	Resultados de bioaplicações do corante natural.	86
4.2.2.5.1	Indicador de pH em leite: Fluorescência e tempo de vida.	86
4.2.2.5.2	Testes fungicidas de corante natural em fungos necrotróficos.	89
4.3	Pontos de Carbono - CDs.	90
4.3.1	Caracterização Estrutural dos CDs.	90
4.3.1.1	Espectroscopia de FTIR para os CDs.	90
4.3.1.2	Espectroscopia Raman CDs.	93
4.3.1.3	Microscopia de Força Atômica (AFM) dos CDs.	95
4.3.2	Caracterização das propriedades ópticas dos CDs.	96
4.3.2.1	Espectroscopia de absorção molecular dos CDs (UV/Vis).	96
4.3.2.2	Espectroscopia de fluorescência dos CDs.	98
4.3.2.3	Fluorescência resolvida no tempo dos CDs.	101
4.3.2.4	Eficiência quântica da fluorescência dos CDs via Lente Térmica.	103
5	Conclusão e Perspectivas Futuras	109
	Apêndice	111
	Apêndice A - Gradiente de temperatura (ΔT).	111
	Apêndice B - Espectros de Fluorescência para os CDs.	113
	Apêndice C - Resultados de AFM para os CDs.	115
	Apêndice D - Artigos Publicados.	118
	Referências Bibliográficas	120

Lista de Abreviações

<i>Abs</i>	Absorbância
AEF	Área do espectro de fluorescência
AMFE	Auto-modulação de fase espacial
AFM	Microscopia de força atômica
CDs	Pontos de carbono
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DAQ	Módulo de aquisição de dados
DC	Difração Cônica
DCN	Difração Cônica Normalizada
DF	Divisor de feixe
DN	Detector de normalização
FDMZ	Fotodetector Mach-Zehnder
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
Hid _(A)	Método Hidrotérmico feito no autoclave
Hid _(C)	Método Hidrotérmico feito no cadinho
IMZ	Interferômetro de Mach-Zehnder
LT	Lente Térmica
PFA _(C)	Pirólise da folha de <i>trandescantia</i> sintetizado no cadinho
PA _(C)	Pirólise no pó da folha de <i>trandescantia</i> sintetizado no cadinho
PA _(A)	Pirólise no pó da folha de <i>trandescantia</i> sintetizado no autoclave.
PAN _(A)	Pirólise antociana dopada com nitrogênio feito no autoclave
pH	Potencial de Hidrogênio
SPM	Self-phase modulation induced thermally
TEH	Aquecedor termoelétrico
TRFL	Fluorescência resolvida no tempo

Lista de Símbolos

ΔT_{MZ}	Diferença de temperatura entre os máximos e mínimos de temperatura
α	Coefficiente de absorção da amostra
α_T	Coefficiente de expansão térmico
$\Delta n(r)$	Varição transversal do índice de refração
ΔT	Gradiente de temperatura
δ	Diferença de fase entre dois feixes
$\Delta\phi(x, y)$	Varição de fase
$\Delta\phi_0$	Varição de fase no foco
η	Eficiência quântica de fluorescência
$\frac{dn}{dT}$	Coefficiente termo-óptico
κ	Número de onda
L_{eff}	Comprimento efetivo da amostra
λ	Comprimento de onda da luz
$\langle\lambda_{em}\rangle$	Comprimento de onda médio de emissão
ω	Frequência angular
$\omega(z)$	Raio do feixe ao longo do eixo de propagação
$\vec{\kappa}_1$	Vetor de onda para o feixe um
$\vec{\kappa}_2$	Vetor de onda para o feixe dois
\vec{E}_{01}	Amplitude do campo elétrico para o feixe 1
\vec{E}_{02}	Amplitude do campo elétrico para o feixe 2
\vec{E}_T	Campo elétrico resultante
$\phi(x, y)$	Fase adquirida pela frente de onda do feixe
$\phi_{Te}(r, t)$	Diferença de fase induzida termicamente
Ψ	Ângulo de difração

ρ	Densidade
θ	Proporcional à diferença de fase no feixe
$\varepsilon(x_1, y_1)$	Amplitude complexa do campo elétrico no campo distante
ε_1	Fase adicionada ao campo elétrico do feixe 1
ε_2	Fase adicionada ao campo elétrico do feixe 2
$\varepsilon_i(x_0, y_0)$	Amplitude complexa do campo elétrico do campo incidente
$\varepsilon_t(x, y)$	Amplitude complexa do campo elétrico no plano de saída da amostra
φ	Fração de energia convertida em calor
A_0	Constante de normalização
c_p	Calor específico
D	Difusividade térmica
d_{01}	Distância entre os planos S e P da geometria da integral de difração
$G(r, r', t')$	Função de Green
$I(r)$	Intensidade do feixe
J_0	Função de Bessel modificada
K	Condutividade térmica
L	Espessura da cubeta
L_0	Espessura da cubeta na temperatura inicial
N	Número de anéis
n_0	Índice de refração linear
n_2	Índice de refração não linear
P	Potência do laser
$Q(r)$	Calor gerado pelo feixe
$R(z)$	Raio de curvatura da frente de onda do feixe
t_c	Constante de tempo térmico
TEM_{00}	Modo Gaussiano fundamental
z_0	Comprimento de Rayleigh

Lista de Figuras

1.1	Ilustra a geometria da Difração de Fresnel-Kirchhoff (Figura retirada ref.[23]).	5
1.2	Ilustra os vários modos normais de propagação de um feixe laser Gaussiano (figura retirada da ref.[25]).	6
1.3	Ilustra o perfil de intensidade de um laser Gaussiano operando no modo TEM_{00} (figura retirada da ref.[25]).	7
1.4	Na parte superior da figura, o perfil de intensidade do feixe no modo TEM_{00} . Abaixo a propagação espacial de um feixe Gaussiano (figura Retirada de ref.[29])	8
1.5	(a) Ilustra os efeitos de auto-focalização e (b) auto-defocalização sofridos pela frente de onda de um laser Gaussiano ao interagir com uma amostra que possua uma resposta ao quadrado do campo elétrico (figura retirada da ref. [34]).	10
1.6	Ilustração das frentes de onda de laser Gaussiano (figura retirada da ref. [42]).	15
1.7	Ilustra a formação de anéis na intensidade do feixe devido ao efeito de AMFE.	19
1.8	a) função Gaussiana e b) derivada da função Gaussiana com duas posições, ao redor do ponto de inflexão da função Gaussiana, que possuem a mesma derivada. Figura modifica da referência [26].	20
1.9	(a) Predição numérica da intensidade em função da potência de excitação do laser. (b) relação do número de anéis em função da potência (Figura retirada da ref. [32]).	22
1.10	A Figura ilustra a distribuição radial da temperatura em relação ao raio (r) da amostra, considerando a cintura do feixe de excitação ω_e . A variação da temperatura (ΔT) é representada para diferentes tempos de exposição, incluindo o tempo característico de formação da lente térmica (t_c). Figura retirada da referência [63].	23

1.11	Arranjo geométrico dos feixes de excitação e prova na configuração de lente térmica com feixe duplo no modo descasado. Z_1 é a distância da amostra à cintura do feixe de prova. Z_2 é a distância da amostra ao plano do detector, sendo muito maior que o parâmetro confocal Z_c do laser de excitação. ω_{0e} e ω_{0p} são os raios dos feixes de excitação e prova, enquanto ω_p é o raio do feixe de prova na posição da amostra. Figura retirada da ref. ([68]).	25
1.12	Intensidade dos campos superpostos em uma certa região do espaço em função da diferença de fase (figura retirada da ref. [36]).	30
1.13	Acima, a intensidade associada ao cosseno-quadrado e a diferença de fase. Abaixo, uma idealização das franjas de interferência associado ao cosseno-quadrado na interferência de duas ondas eletromagnéticas (figura retirada da ref. [36]).	31
1.14	Unidade básica do IMZ (figura retirada da ref. [72]).	32
1.15	A figura ilustra o padrão de interferência resultante da interposição da amostra em um dos braços do interferômetro.(Figura retirada da ref. [23]).	33
2.1	A Figura apresenta o esquema experimental do interferômetro utilizado, onde DF1 e DF2 representam os divisores de feixe, e FDMZ e DN são os fotodetectores de silício (Figura adaptado de [74]).	37
2.2	Mostra uma foto do interferômetro similar ao interferômetro de Mach-Zehnder. Na figura temos um suporte de cobre, em forma de U, contendo uma cubeta com água destilada utilizada na calibração do sistema.	37
2.3	O padrão de franjas de interferência é observado no interferômetro de feixe duplo de braço único quando utilizado com uma amostra de água destilada.	38
2.4	Coeficiente termo-óptico para água destilada obtido com o Interferômetro de duplo feixe de braço único (círculos pretos) e um refratômetro comercial (círculos brancos).	39
2.5	Ilustra o aparato experimental utilizado na Técnica de DC, onde P representa o Polarizador, D_1 e D_2 são os detectores, BS é o divisor de feixe, SM é o motor de passos, L é a lente convergente, M_1 e M_2 são os espelhos, e C a cubeta contendo a amostra.	40
2.6	Padrão de formação de anéis na amostra de tinta diluída em H_2O ($\alpha = 4,6 \text{ cm}^{-1}$, com $\lambda = 514 \text{ nm}$ e $P = 180 \text{ mW}$).	41

2.7	Variação da intensidade do feixe em função da potência de excitação para tinta nanquim diluída em água. As inserções mostram o padrão de anéis no plano de observação com a cubeta nas posições (a) vertical e (b) horizontal.	42
2.8	Ilustração do painel frontal do programa de aquisição (linguagem LabView) em uma medida típica da técnica de DC. Amostra de calibração, tinta nanquim diluída em H_2O	43
2.9	Número de anéis em função da potência. A linha sólida representa o ajuste linear dos dados seguindo a equação (1.3.5). O coeficiente linear obtido é $(29 \pm 1) W^{-1}$	44
2.10	Espectros de Absorbância e Fluorescência para a amostra de tinta e Cdts diluídos em H_2O	45
2.11	Aparato experimental da técnica de lente térmica. L_i são as lentes, M_i são os espelhos, D_i os detectores e pc o computador para analisar os dados (Retirado da ref.[77]).	48
2.12	Ilustração visual da intensidade no centro do feixe de prova ao atingir o detector, dependendo do tipo de LT formada na amostra quando o feixe de excitação interage com a amostra. Os gráficos apresentam a intensidade normalizada para três casos: LT convergente ($dn/dT > 0$), sem formação de LT ($dn/dT = 0$), e LT divergente ($dn/dT < 0$).	49
2.13	Sinal de intensidade normalizada, de duas curvas transientes, em uma medida típica de LT, para dois materiais com diferentes formações de lente térmica: (a) quando $dn/dT > 0$, indica a formação de uma convergente, e (b) quando $dn/dT < 0$, indica a formação de uma lente divergente. As setas vermelhas indicam o comportamento da fase θ em cada formação de LT.	49
3.1	Principais tipos de estruturas químicas dos Flavonóides. (Figura Retirada da ref. [94]).	62
3.2	Foto da planta <i>Trandescantia pallida cv purpúrea.</i> , utilizada neste trabalho.	63
3.3	Principais componentes presentes no pigmento extraído da <i>Trandescantia pallida cv purpúrea</i> onde (I) triglucósido, (II) ácido ferúlico, (III) ácido caféico e (IV) glicose. (Fig. retirada da ref.[99]).	63

3.4	Representação estrutural de CDs, com possíveis grupos funcionais encontrados na superfície. (Figura modificada da referencia [102]	66
3.5	Espectro de absorção de UV-visível para o Cdt derivados da folha de <i>Tradescantia pallida</i> sintetizado com tratamento térmico sob 300 °C.	68
3.6	Ilustração do estado superficial dos CDs com propriedades luminescentes dependentes da excitação. Figura modificada da ref. [108].	69
3.7	Ilustração esquemática dos CDs com propriedades fluorescência dependentes e independentes da excitação. CDs com múltiplos grupos funcionais em sua superfície emitem luz dependente da excitação, enquanto aqueles com superfícies ricas em grupos amino exibem comportamento independente da excitação, devido à passivação dos estados de superfície. Figura adaptada da ref. [108].	72
4.1	Análise por CLAE da amostra de antocianina. A inserção no canto superior esquerdo exibe o resultado do espectrômetro de massa para a antocianina.	77
4.2	Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do corante natural (em pó) extraídos em diferentes valores de pH: (a) 3,96, (b) 5,45, (c) 6,00, (d) 6,83 e (e) 8.	78
4.3	Absorbância e foto do corante extraído em soluções aquosas das folhas da planta <i>Tradescantia pallida purpurea</i> em diferentes valores de pH: (a) 3,93, (b) 5,28, (c) 5,45, (d) 6,00, (e) 6,83 e (f) 8,02 (Concentração de 0,85 g/mL e cubeta de quartzo de 2 mm) [127].	79
4.4	Fluorescência de corantes extraídos em soluções aquosas das folhas da planta <i>Tradescantia pallida purpurea</i> em diferentes valores de pH: (a) 3,96, (b) 5,25, (c) 6,83 e (d) 8,02 ($\lambda = 532$ nm, $P_e \approx 50$ mW, concentração de 0,85 g/mL e cubeta de quartzo de 1 cm).	81
4.5	Decaimento da fluorescência para o corante natural extraído em diferentes valores de pH (a) 3,98, (b) 5,34, (c) 6,75 e (d) 7,99. Os valores obtidos para τ foram (a) $(3,7 \pm 0,1)$, (b) $(3,3 \pm 0,1)$, (c) $(2,7 \pm 0,1)$ e (d) $(2,4 \pm 0,1)$ ns. O decaimento para Ludox é apresentado em (e).	82

4.6	a) Valores de tempo de vida de fluorescência para o corante natural extraído em função do pH em 460 nm, e (b) a área dos espectros de fluorescência (AFS) obtidos em medidas realizadas em 532 nm. O ajuste tracejado é mostrado apenas para orientação visual.	83
4.7	O número de anéis (N) como função da potência do feixe de excitação (P_e) para o pigmento extraído da planta em soluções aquosas ($\alpha = 3,3 \text{ cm}^{-1}$, pH 5,2 e $\lambda = 514,5 \text{ nm}$). Inserção: N versus (P_e); a tendência linear foi obtida ajustando-se com inclinações de $(17,8 \pm 0,5) \text{ W}^{-1}$ ($L = 2 \text{ mm}$).	84
4.8	Eficiência quântica da fluorescência (η) e a fração de energia convertida em calor (φ) para o corante natural extraído em função do pH em 514,5 nm.	85
4.9	Fluorescência e fotos do corante natural que foi inserido no leite em diferentes valores de pH: (a) 3,470, (b) 4,180, (c) 4,980, (d) 6,500, (e) 6,710, (f) 7,950, (g) 8,860 e (h) 10,430 ($\lambda = 532 \text{ nm}$, $P_e \approx 50 \text{ mW}$ e $L = 1 \text{ cm}$).	87
4.10	(a) tempo de vida e (b) áreas de espectro ($\lambda = 532 \text{ nm}$ e $P_e \approx 50 \text{ mW}$) para o corante natural inserido no leite em função do valor de pH ($L = 1 \text{ cm}$). A linha tracejada é mostrada apenas como guia visual.	88
4.11	Crescimento fungicida para antocianina em diferentes concentrações (0, 0,1, 1, 10 e 50%) para três tipos diferentes de fungos: <i>Fusarium</i> , <i>Sclerotinia</i> e <i>Colletotrichum</i> . Foto de uma placa de Petri para o fungo <i>Fusarium</i> e antocianina em diferentes concentrações (0, 10 e 50%).	89
4.12	Comparação dos espectros de FTIR para os CDs (a) $\text{HA}_{(c)}$, (b) $\text{PFA}_{(c)}$, (c) $\text{PA}_{(c)}$, (d) $\text{PA}_{(A)}$ e (e) $\text{PAN}_{(A)}$, em diferentes rotas de síntese.	90
4.13	Comparação do espectro de FTIR dos precursores, (a) e (b), e produto, CDt (c).	92
4.14	I) Espectro Raman da amostra $\text{PAN}_{(A)}$. II) Bandas D e G para os CDs (a), (b), (c), (d) e (e).	94
4.15	Imagem 2D, 3D e distribuição de tamanho para a amostra $\text{PA}_{(A)}$, sintetizada nesse trabalho. O tamanho médio dos CDs nessa amostra são $(13 \pm 2) \text{ nm}$	95

4.16	Espectro de absorção UV-Vis para os CDs sintetizados por diferentes rotas e os níveis de energia associados a uma molécula orgânica.	97
4.17	Espectro de fluorescência dependente da excitação para a amostra PAN _(A) dopada com nitrogênio.	98
4.18	Espectros de fluorescência dos CDs utilizando um comprimento de onda de excitação de 460 nm e uma concentração de 0,15 mg/ml. Esse procedimento foi aplicado a todas as amostras analisadas.	100
4.19	Tempo de vida e ajuste dos decaimentos, inserção, para as amostras de pontos de carbono.	101
4.20	(I) Transiente do sinal de lente térmica para a amostra PAN _(A) a temperatura ambiente. Os valores obtidos a partir do ajuste da curva foram $\theta = (0,201 \pm 0,002)$ rad e $t_c = (9,2 \pm 0,2)$ ms ($\alpha = 0,15$ cm ⁻¹). (II) parâmetro θ em função da potência P, para as amostras, (a), (c), (e) e (f). A linha sólida mostra o ajuste linear para as mesmas amostras. Para a amostra PAN _(A) o ajuste linear com uma inclinação $\theta/P = (-0,0040 \pm 0,0005)$ W ⁻¹	104
4.21	Gráfico comparativo entre (a) tempo de vida, (b) área integrada, (c) η e (d) φ . (I) Hid _(C) , (II) Hid _(A) , (III) PFA _(C) (IV) PA _(C) (V) PA _(A) (VI) PAN _(A)	107
A.1	Espectro de fluorescência da amostra Hid _(A) , obtida através da rota hidrotérmica usando uma autoclave, em função do comprimento de onda de excitação (λ_{ex}).	113
A.2	Espectro de fluorescência da amostra Hid _(C) , obtida através da rota hidrotérmica usando o cadinho, em função do comprimento de onda de excitação (λ_{ex}).	113
A.3	Espectro de fluorescência da amostra PA _(A) , obtida através da pirólise usando uma autoclave, em função do comprimento de onda de excitação (λ_{ex}).	113
A.4	Espectro de fluorescência da amostra PA _(C) , obtida através da pirólise usando um cadinho, em função do comprimento de onda de excitação (λ_{ex}).	114

A.5	Espectro de fluorescência da amostra PFA _(C) , obtida através da pirólise usando o cadinho, em função do comprimento de onda de excitação (λ_{ex}). .	114
A.6	Imagem 2D, 3D e distribuição de tamanho para a amostra Hid _(C) , sintetizada nesse trabalho. O tamanho médio dos CDs nessa amostra são (10 ± 1) nm.	115
A.7	Imagem 2D, 3D e distribuição de tamanho para a amostra Hid _(A) , sintetizada nesse trabalho. O tamanho médio dos CDs nessa amostra são (70 ± 20) nm.	115
A.8	Imagem 2D, 3D e distribuição de tamanho para a amostra PFA _(C) , sintetizada nesse trabalho. O tamanho médio dos CDs nessa amostra são (13 ± 5) nm.	116
A.9	Imagem 2D, 3D e distribuição de tamanho para a amostra PA _(C) , sintetizada nesse trabalho. O tamanho médio dos CDs nessa amostra são (9 ± 1) nm.	116
A.10	Imagem 2D, 3D e distribuição de tamanho para a amostra PAN _(A) , sintetizada nesse trabalho. O tamanho médio dos CDs nessa amostra são (5 ± 4) nm.	117

Lista de Tabelas

2.1	Parâmetros da calibração do sistema na técnica de DC, usando uma amostra contendo tinta nanquim diluída em água.	45
2.2	Parâmetros geométricos da configuração experimental de LT no modo des-casado com dois feixes, para os feixes excitação com $\lambda_{ex} = 458$ nm, $\lambda_{ex} = 514$ nm, e comprimento de prova $\lambda_p = 632,8$ nm	50
2.3	Regiões do espectro de infravermelho.	55
4.1	Valores médios dos coeficientes termo-ópticos de diferentes solventes.	76
4.2	Os valores de pH das soluções de corante natural extraídas de <i>Tradescantia pallida purpurea</i> , a relação dos picos de absorção usando a Ref (4.3) como referência, comprimento de onda médio de emissão (λ_{em}) e deslocamento Stoke.	80
4.3	Valores de τ e χ^2 para o corante natural extraído da folha de <i>Tradescantia</i> em função dos valores de pH.	83
4.4	Valores de η para o corante natural extraído das folhas de <i>Tradescantia</i> em função dos valores de pH.	86
4.5	Valores médios dos tamanhos obtidos nas medidas de AFM para os CDs de diferentes sínteses.	96
4.6	Resultado TRFL para os CDs em diferentes rotas de síntese.	102
4.7	Resultado da Lente Térmica para os CDs em diferentes rotas de síntese. . .	105
4.8	Valores de η para diversos pontos de carbono, dopados e não dopados com nitrogênio, sintetizados utilizando diferentes fontes de carbono.	108

Introdução

A crescente preocupação com o meio ambiente e a saúde da população tem ampliado a busca por produtos mais sustentáveis, naturais e saudáveis [1, 2]. Corantes naturais têm ganhado a atenção tanto de consumidores quanto de pesquisadores devido ao seu potencial antioxidante, anticarcinogênico, antimicrobiano, fungicida, bioquímico e farmacológico, bem como às suas fontes biodegradáveis e renováveis [3]. Além disso, o uso de corantes sintéticos apresenta algumas desvantagens, como a possibilidade de agentes carcinogênicos, poluição da água durante o processo de tingimento, fontes não renováveis e tempo de degradação [4, 5].

A antocianina, um corante natural extraído de várias fontes vegetais, possui propriedades coloridas devido a diferentes grupos químicos ligados a ela [4, 6]. Essa substância tem demonstrado benefícios para a saúde, como prevenção de doenças e melhoria da saúde visual [7, 8]. A adaptação das propriedades ópticas da antocianina é relevante para sua aplicação como sensores colorimétricos [9, 10]. No entanto, a compreensão de seu funcionamento óptico ainda é limitada [11, 12]. Portanto, estudos mais detalhados são necessários, incluindo a caracterização de suas propriedades em diferentes solventes.

O corante natural extraído das folhas de *Tradescantia pallida purpurea* em solução aquosa foi caracterizado por técnicas espectroscópicas, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para a determinação de suas principais componentes, e identificação da presença de antocianina em diferentes valores de potencial de hidrogênio (pH), variando entre 3,96 e 8,02, para aplicações biológicas. A técnica de difração cônica (DC) foi aplicada para a determinação da eficiência quântica de fluorescência (η). Porém, para a determinação de η , é necessário conhecer o coeficiente termo-óptico (dn/dT) do corante natural. O parâmetro dn/dT foi obtido usando a técnica interferométrica de Mach-Zehnder (MZI) [13]. Outra técnica utilizada na caracterização do corante foi o tempo de vida de fluo-

rescência resolvido no tempo (TRFL). Os resultados dessa medida estão de acordo com os resultados obtidos utilizando a técnica de DC para o corante natural extraído em diferentes valores de pH. O parâmetro η desempenha um papel importante no estudo de materiais fluorescentes e no desenvolvimento de novos materiais para dispositivos emissores de luz [14]. Posteriormente, após as caracterizações termo-ópticas, foram feitas duas aplicações para o corante natural extraído da folha de *trandescantia*. Em uma delas o corante natural extraído foi testado como uma possível sonda para leite preparado em diferentes valores de pH para simular alimentos adulterados, devido às suas propriedades colorimétricas e/ou fluorométricas que mudam em função do pH, o que permite seu futuro uso como um possível biossensor dependente de pH. Na outra aplicação foram realizados testes preliminares de bioaplicações com pigmento extraído como uma sonda fungicida em fungos *Fusarium solani*, *Sclerotinia sclerotiorum* e *Colletotrichum gloeosporioides*. Os resultados promissores como fungicida obtidos com o extrato aquoso de corante natural foram comparados com os obtidos com outros corantes naturais e fungos. Os fungos mencionados fazem parte do grupo necrotrófico [15] e são patossistemas importantes no Brasil, causando doenças em várias culturas que muitas vezes não podem ser controladas ou o são com baixa eficiência por fungicidas sintéticos. A busca por novos agentes e novos compostos é fundamental para o controle desses agentes fitopatogênicos com métodos alternativos e ecologicamente sustentáveis que apoiam a sustentabilidade da agricultura brasileira.

Nesse contexto, a partir de 2004, os pontos de carbono (CDs) com dimensões menores que 10 nm foram introduzidos no cenário científico. Eles constituem uma classe inédita de nanomateriais de carbono que apresentam propriedades de fluorescência ajustáveis mediante variações no comprimento de onda de excitação. Esses CDs oferecem diversas vantagens quando comparados aos nanomateriais fluorescentes tradicionais, tais como notável capacidade óptica, boa solubilidade em água, facilidade de funcionalização, baixo impacto ambiental e excelente biocompatibilidade [16, 17]. Essas características têm despertado um interesse significativo em áreas como bioimagem, liberação de medicamentos, fotocatalise, detecção por fluorescência e desenvolvimento de dispositivos emissores de luz [18, 19]. Atualmente, cientistas estão concentrando seus esforços na síntese de CDs devido às suas propriedades superiores e aplicações diversificadas. Em particular, a dopagem de CDs com heteroátomos, como nitrogênio e enxofre, tem sido objeto de estudo,

sendo a introdução de nitrogênio particularmente eficaz para aprimorar significativamente as características óticas dos CDs e ampliar suas aplicações em diversas áreas [20]. Vários métodos de síntese têm sido explorados, incluindo o método hidrotérmico e a pirólise. A utilização de produtos naturais ricos em nitrogênio ou derivados de biomassa como precursores nessa síntese representa uma estratégia promissora de química verde.

Neste trabalho, foram propostos processos de síntese de pontos de carbono (CDs) usando a folha da *Tradescantia pallida purpurea* como precursor de carbono, na ausência e presença de ureia, usando dois métodos de carbonização simples: hidrotérmica e pirólise. A pirólise em alta temperatura é um método bastante comum. Nesse processo, as substâncias orgânicas presentes nos precursores são progressivamente transformadas em pontos de carbono por meio de aquecimento, desidratação, degradação e carbonização a altas temperaturas. Esse procedimento é direto, não requer o uso de solventes, é economicamente viável e adequado para produção em larga escala. Por outro lado, o método hidrotérmico é semelhante à pirólise, mas utiliza um solvente e envolve temperaturas mais baixas. Os CDs sintetizados foram extensivamente caracterizados usando várias técnicas analíticas, espectroscopia Raman, FTIR, TRFL, espectroscopia de absorção UV-vis e espectroscopia de fluorescência. Além dessas medidas, foram realizadas medidas de LT, para mensurar a eficiência quântica (η) de todas as amostras sintetizadas. Essas análises proporcionaram novos entendimentos tanto nas propriedades estruturais quanto óticas dos CDs sintetizados. Os parâmetros fotofísicos medidos foram comparados com outros pontos de carbono sintetizados usando como fonte de carbono produtos naturais como, caule do milho, casca de banana, antocianina, folha de *Catharanthus roseus* e feijão de soja.

Capítulo 1

Considerações Teóricas

Neste capítulo são apresentados os conceitos mais relevantes para o entendimento do efeito de auto modulação espacial de fase, uma breve história da técnica de difração cônica, o efeito de lente térmica e os principais conceitos sobre interferometria.

1.1 Conceitos Introdutórios.

1.1.1 Integral de Difração de Fresnel-Kirchhoff.

A Integral de Difração de Fresnel-Kirchhoff é uma ferramenta fundamental na óptica para o cálculo de figuras de difração e outras aplicações [21]. Esta técnica foi desenvolvida por Augustin-Jean Fresnel e Gustav Kirchhoff no século XIX, e é baseada na teoria de ondas eletromagnéticas.

A integral de difração de Fresnel-Kirchhoff é comumente utilizada para descrever a difração de uma onda plana que passa por uma abertura ou obstáculo. A partir dessa integral, é possível calcular a amplitude e a fase do campo elétrico em qualquer ponto do espaço [22]. Neste contexto, será discutida a utilização da integral de difração de Fresnel-Kirchhoff em feixes Gaussianos para calcular a amplitude do campo elétrico em um ponto distante após atravessar um meio não-linear no plano S . Considerando que uma onda plana se propaga na direção do vetor unitário \hat{n} e sofre difração por um orifício finito no plano S (Figura 1.1), chegando ao plano de observação P a uma distância d_{01} do orifício.

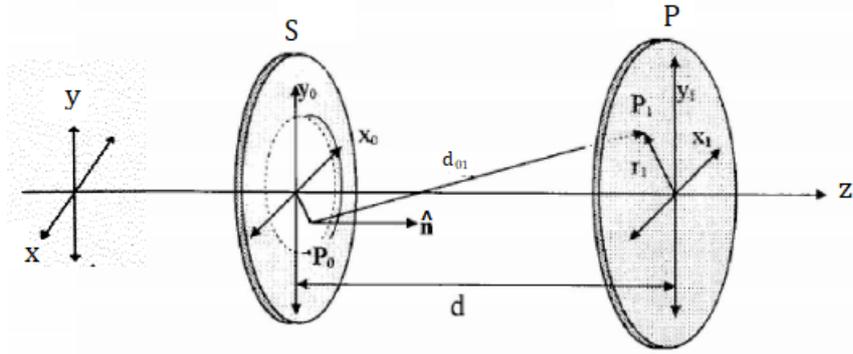


Figura 1.1: Ilustra a geometria da Difração de Fresnel-Kirchhoff (Figura retirada ref.[23]).

Considerando o princípio de Huygens-Fresnel, podemos afirmar que em um dado instante, cada ponto em uma frente de onda atua como uma fonte de onda secundária. Essas fontes emitem novas ondas que se propagam em todas as direções no espaço. A combinação dessas ondas secundárias resulta na forma da frente de onda em um instante posterior [24]. Esse fenômeno pode ser visualizado através do efeito de difração, como ilustrado na Figura (1.1). Matematicamente, esse processo é expresso pela integral de difração de Fresnel-Kirchhoff [22], na forma:

$$\varepsilon(x_1, y_1) = \frac{i}{\lambda} \iint \frac{e^{-i\kappa d_{01}}}{d_{01}} \cos(n \cdot d_{01}) \varepsilon_i(x_0, y_0) dx_0 dy_0, \quad (1.1.1)$$

onde $\varepsilon_i(x_0, y_0)$ representa a amplitude complexa do campo elétrico do campo incidente, λ é o comprimento de onda da luz e $\varepsilon(x_1, y_1)$ é a amplitude complexa do campo elétrico no campo distante. O termo $\cos(n \cdot d_{01})$ representa o fator de obliquidade. Esse termo faz com que a amplitude da onda, no campo distante, seja máxima quando $n \cdot d_{01} = 0$ e mínimo $n \cdot d_{01} = \frac{\pi}{2}$. Para que a integral possa ser utilizada nos cálculos de figuras de difração, é necessário fazer algumas aproximações válidas para pequenos ângulos, como considerar que a distância d é muito maior que o máximo da abertura no plano S , $r_0 \ll d$ ($r_0^2 = x_0^2 + y_0^2$) e posicionar a fonte de luz centralmente localizada com relação à abertura da fenda, fazendo com que o termo $\cos(n \cdot d_{01}) \approx 1$. A integral de difração de Fresnel-Kirchhoff é utilizada para descrever as técnicas de Difração Cônica (DC) e Lente Térmica (LT), bem como a representação de feixes Gaussianos.

1.1.2 Feixes Gaussianos.

O laser é uma fonte de luz coerente, de alta energia e colimada, que possui diversas aplicações em áreas como a medicina, a indústria e a pesquisa científica. Uma característica importante dos lasers é a possibilidade de produzir feixes com perfis de intensidade variados, como o feixe Gaussiano.

Um feixe de laser é dito Gaussiano quando sua distribuição de intensidade em um plano perpendicular à sua direção de propagação é dada por uma Gaussiana, ou seja, sua intensidade é maior no centro e decai exponencialmente para as extremidades. Essa característica é resultado da interferência construtiva e destrutiva das ondas que compõem o feixe [22].

Feixes Gaussianos podem apresentar vários modos transversais distintos e vários modos de propagação. Para descrever os modos usa-se a terminologia TEM_{mn} (“Transverse ElectroMagnetic”) que se refere às ondas eletromagnéticas transversais em uma cavidade e os índices m e n são inteiros que identificam um modo transversal particular [25]. Os feixes Gaussianos operam no modo Gaussiano fundamental (TEM_{00}) e são os mais utilizados, devido a sua distribuição de intensidade e descrição matemática, relativamente, simples Figura (1.2).

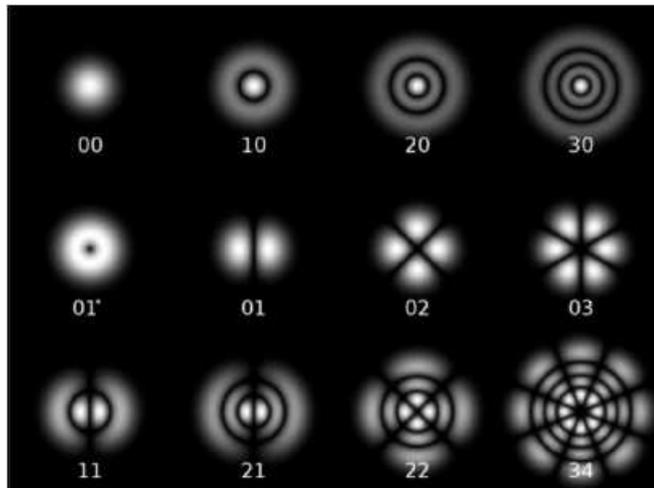


Figura 1.2: Ilustra os vários modos normais de propagação de um feixe laser Gaussiano (figura retirada da ref.[25]).

A distribuição de intensidade de um feixe Gaussiano, que opera no modo Gaussiano fundamental (TEM_{00}), pode ser descrita matematicamente pela Equação de Gauss, que relaciona a amplitude do campo elétrico do feixe em um determinado ponto com a

distância deste ponto ao centro do feixe, é dado por [26]:

$$I(r, z) = \frac{2P}{\pi\omega^2(z)} e^{-\frac{2r^2}{\omega(z)^2}}, \quad (1.1.2)$$

em que P é a potência do laser, r a coordenada radial, z representa a direção de propagação e, $\omega(z)$ é o raio do feixe em uma posição qualquer ao longo do eixo de propagação dado por:

$$w(z)^2 = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right], \quad (1.1.3)$$

onde ω_0 é o raio da cintura no foco ($z = 0$). z_c é o parâmetro confocal, conhecido como comprimento de Rayleigh. O parâmetro z_c é a medida da distância que um feixe de luz se propaga como uma onda plana, é definido por [27]

$$z_c = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda}, \quad (1.1.4)$$

sendo λ o comprimento de onda do laser.

A Figura (1.3) mostra como o perfil de distribuição espacial da intensidade de um feixe Gaussiano no modo (TEM_{00}), se comporta perpendicular à sua direção de propagação, sendo mais intenso no centro do feixe e diminuindo gradualmente em direção às bordas.

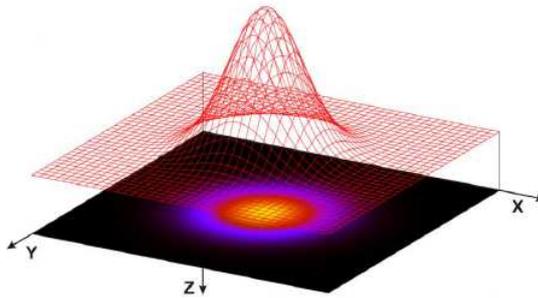


Figura 1.3: Ilustra o perfil de intensidade de um laser Gaussiano operando no modo TEM_{00} (figura retirada da ref.[25]).

A amplitude de um feixe Gaussiano no plano incidente, $\varepsilon_s(r_0, z)$, pode ser expressa utilizando a integral de difração de Fresnel-Kirchhoff para um feixe Gaussiano operando no modo fundamental, como [28]:

$$\varepsilon_s(r_0, z) = A_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} e^{-\left[\frac{r_0^2}{\omega^2(z)} + i \frac{\kappa r_0^2}{2R(z)} + i \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_0} \right) \right]}, \quad (1.1.5)$$

em que A_0 é a amplitude do campo elétrico e $R(z)$ é o raio de curvatura da frente de onda do feixe.

A Figura (1.4) ilustra a variação do perfil de intensidade e o alargamento da frente de onda do feixe Gaussiano, na direção de propagação.

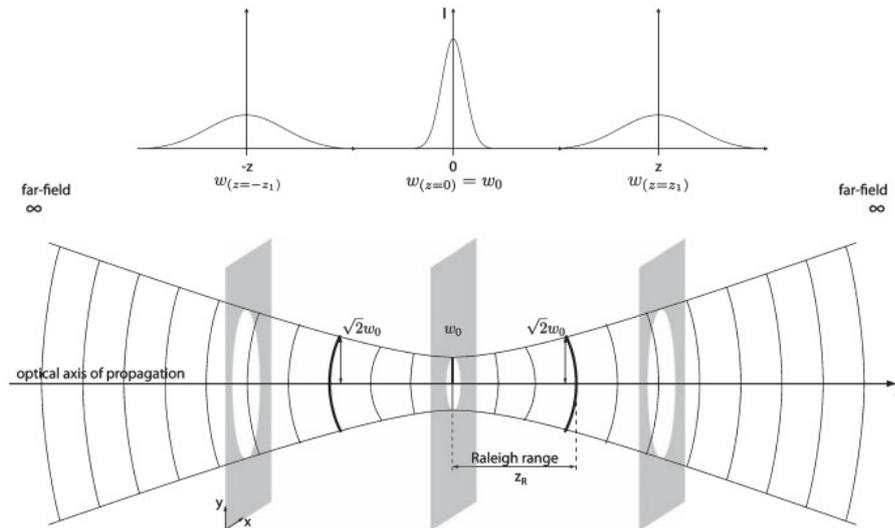


Figura 1.4: Na parte superior da figura, o perfil de intensidade do feixe no modo TEM_{00} . Abaixo a propagação espacial de um feixe Gaussiano (figura Retirada de ref.[29])

Ao propagar, a luz se difrata naturalmente, o que resulta em um alargamento da cintura do feixe ao longo da direção de propagação. Esse efeito é uma consequência natural da difração da luz, como ilustrado na Figura (1.4).

A capacidade de controlar e manipular feixes Gaussiano de laser é fundamental para diversas aplicações, como a confecção de circuitos integrados e a produção de microestruturas em materiais. Além disso, esses feixes estão sendo aplicados na caracterização termo-óptica de materiais transparentes [13, 30, 31].

1.2 Auto Modulação de Fase Espacial (AMFE).

A Auto Modulação de Fase Espacial (AMFE) refere-se a um fenômeno no qual a fase espacial de um feixe laser é modificada à medida que ele se propaga através de um meio não linear. Ao contrário da modulação temporal autoinduzida, que ocorre devido às propriedades ópticas não lineares do meio ao longo do tempo, a AMFE é um processo dependente do espaço que afeta a distribuição de fase em todo o perfil do feixe.

Na AMFE, a modulação de fase surge do índice de refração dependente da intensidade do meio. À medida que o feixe laser interage com o material, as regiões de maior intensidade experimentam uma mudança mais forte no índice de refração, levando a uma modificação na fase espacial do feixe. Essa variação espacial da fase faz com que o feixe sofra distorções na frente de onda, resultando em alterações no perfil do feixe e em suas características espaciais. O deslocamento, sofrido pela frente de onda é dado, matematicamente, por [32]:

$$\phi(x, y) = \frac{\kappa(x^2 + y^2)}{2R} + \Delta\phi(x, y) , \quad (1.2.1)$$

em que o primeiro termo da soma na equação (1.2.1) representa a contribuição da curvatura do feixe Gaussiano, que é determinada pelo raio de curvatura R . O segundo termo representa a variação de fase devido à variação transversal no índice de refração $\Delta n(x, y)$ induzida pela intensidade do feixe Gaussiano, de pode conforme descrito por [32].

$$\Delta\phi(x, y) = \kappa \int_0^L \Delta n(x, y, z) dz . \quad (1.2.2)$$

Considerando, por exemplo, qualquer meio que possua uma resposta ao quadrado do campo elétrico, $\Delta n(x, y) = n_2 I(x, y)$, onde n_2 é o índice de refração não linear, que origina o efeito de AMFE e substituindo a intensidade do feixe Gaussiano, equação (1.1.2), na equação (1.2.2) temos [32]:

$$\Delta\phi(x, y) = \frac{2\kappa n_2 PL}{\pi\omega^2} e^{\left[-2\frac{(x^2 + y^2)}{\omega^2}\right]} . \quad (1.2.3)$$

Ao substituir a equação (1.2.3) na equação (1.2.1) e considerando $\Delta\phi_0 = \frac{2\kappa n_2 PL}{\pi\omega_0^2}$, que representa a variação de fase no foco, obtemos a expressão para a fase total adquirida pelo feixe ao passar pela amostra. Essa fase total é dada por [33]

$$\phi(x, y) = \frac{\kappa(x^2 + y^2)}{2R} + \Delta\phi_0 e^{\left[-2\frac{(x^2 + y^2)}{\omega^2}\right]} . \quad (1.2.4)$$

Ao interagir com a amostra e modificar o seu índice de refração, a frente de onda

do laser pode sofrer auto-focalização ou auto-defocalização, dependendo do valor de n_2 . Quando n_2 é maior que zero, o feixe experimenta auto-focalização, enquanto que quando n_2 é menor que zero, ocorre auto-defocalização. A Figura 1.5 ilustra esses dois processos.

No caso da auto-focalização, o feixe de luz possui uma intensidade maior em sua parte central, o que resulta em um índice de refração mais intenso no centro em comparação com as extremidades. Isso cria uma diferença de caminho óptico que aumenta na região central do feixe, em relação às bordas, fazendo com que o meio se comporte como uma lente convergente (Figura 1.5(a)).

Por outro lado, na auto-defocalização, ocorre uma combinação de um valor negativo de n_2 e um feixe com intensidade maior em seu centro. Isso leva a um índice de refração menor no centro em relação às extremidades, fazendo com que o meio se comporte como uma lente divergente (Figura 1.5(b)).

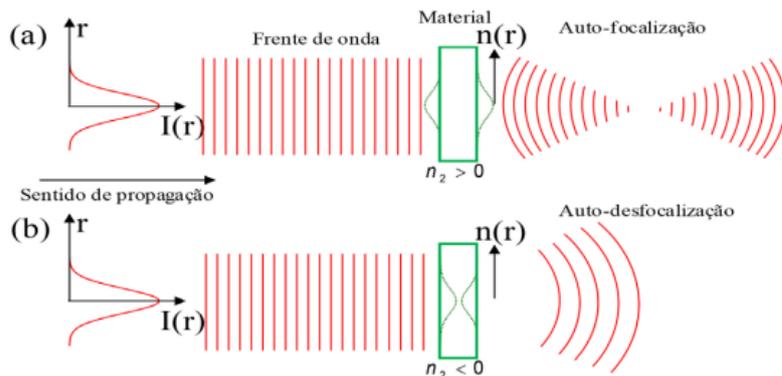


Figura 1.5: (a) Ilustra os efeitos de auto-focalização e (b) auto-defocalização sofridos pela frente de onda de um laser Gaussiano ao interagir com uma amostra que possui uma resposta ao quadrado do campo elétrico (figura retirada da ref. [34]).

Logo após o término da interação entre feixe e amostra, deve-se aplicar a integral de difração de Fresnel-Kirchhoff, levando em conta o efeito de AMFE para calcular a intensidade do campo elétrico no campo de observação desejado. Para isso, consideraremos o seguinte cenário: um feixe Gaussiano é direcionado para uma amostra que é opticamente fina ($L \ll z_0$), onde a distância entre a amostra e a origem é muito menor do que o comprimento de onda característico do feixe ($L \ll z_0$). Além disso, assumiremos que a intensidade do feixe na direção axial é máxima nessa região. Essa suposição simplifica a análise do problema e fornece as características da interação entre o feixe Gaussiano e a amostra opticamente fina. Essa abordagem nos permite investigar como a amostra afeta o feixe Gaussiano e como ocorre a propagação e difração da luz na região próxima

à amostra.

Antes de interagir com a amostra, a amplitude do campo elétrico do feixe Gaussiano é dada pela equação (1.3). Como a amostra se encontra em $z = 0$, o termo $e^{i \tan^{-1}(\frac{z}{z_0})} = 1$, $\frac{\omega_0}{\omega(z)} = 1$, pois, no foco, $\omega(z) = \omega_0$ e $A_0 = \sqrt{\frac{2P}{\pi\omega^2}}$. Dessa forma, temos que a amplitude complexa do campo antes da interação entre laser e amostra é dada por [35]:

$$\varepsilon_i(x, y, z = 0, t) = \sqrt{\frac{2P}{\pi\omega^2}} e\left(-\frac{x_0^2 + y_0^2}{\omega^2}\right) e\left(-i\kappa \frac{x_0^2 + y_0^2}{2R}\right), \quad (1.2.5)$$

em que ε_i representa a amplitude do feixe antes de interagir com a amostra que se encontra sobre o foco.

Logo após o término da interação entre laser e amostra, momento exato que o feixe deixe a amostra, a amplitude complexa do campo elétrico, levando em conta a fase adicional adquirida na interação com a amostra, no plano de saída da amostra será [35]:

$$\varepsilon_t(x, y, z = 0, t) = \sqrt{\frac{2P}{\pi\omega^2}} e\left(-\frac{\alpha L}{2}\right) e\left(-\frac{x_0^2 + y_0^2}{\omega^2}\right) e\left(-i\kappa \frac{x_0^2 + y_0^2}{2R}\right) e^{i\phi(x, y, t)}, \quad (1.2.6)$$

em que ε_t é o campo elétrico transmitido, logo após sair pela amostra, α é o coeficiente de absorção da amostra, o termo $e\left(-\frac{\alpha L}{2}\right)$ representa uma atenuação do campo devido a absorção pela amostra e $e^{i\phi(x, y, t)}$ representa a variação de fase espacial do feixe, causada pela modulação do índice de refração, na interação com a amostra.

Para entendermos como se comporta o campo elétrico, nas imediações logo após a amostra, devemos usar a aproximação de Fresnel. A aproximação de Fresnel, também conhecida como campo próximo, é uma aproximação utilizada na teoria da difração para descrever a propagação da luz em regiões próximas à abertura. Essa aproximação é aplicada quando a distância entre a abertura e o ponto de observação é comparável com o comprimento de onda da luz [22]. A aproximação de Fresnel é especialmente útil quando se deseja estudar detalhadamente a interação da luz com objetos. Aplicando a aproximação de Fresnel (campo próximo) na equação 1.1.1, podemos rescrever o termo d_{01} , como:

$$d_{01} = \sqrt{d^2 + (x_1 - x_0)^2 + (y_1 - y_0)^2} = d\sqrt{1 + \left(\frac{x_1 - x_0}{d}\right)^2 + \left(\frac{y_1 - y_0}{d}\right)^2}. \quad (1.2.7)$$

Como o intuito da aproximação de fresnel é observar o comportamento do campo elétrico, transmitido, no entorno da amostra, deve-se usar uma a expansão o $\sqrt{1+b} = 1 + \frac{b}{2} - \frac{b^2}{8} + \dots$ com ($b \rightarrow 0$). Desta forma d_{01} é escrita como:

$$d_{01} = d \left(1 + \frac{x_1^2 + y_1^2}{2d^2} - \frac{x_1x_0 + y_1y_0}{d^2} + \frac{x_0^2 + y_0^2}{2d^2} \right). \quad (1.2.8)$$

Substituindo as equações (1.2.8) e (1.2.6) na 1.1.1 temos:

$$\varepsilon(x_1, y_1) = \frac{i}{\lambda} \iint \frac{e^{-i\kappa d \left(1 + \frac{x_1^2 + y_1^2}{2d^2} - \frac{x_1x_0 + y_1y_0}{d^2} + \frac{x_0^2 + y_0^2}{2d^2} \right)}}{d \left(1 + \frac{x_1^2 + y_1^2}{2d^2} - \frac{x_1x_0 + y_1y_0}{d^2} + \frac{x_0^2 + y_0^2}{2d^2} \right)} \cos(n \cdot d_{01}) \varepsilon_t(x_0, y_0) dx_0 dy_0. \quad (1.2.9)$$

Por fim, com o intuito de entender o comportamento do campo elétrico, longe da amostra (campo distante), deve-se aplicar a aproximação de Fraunhofer. A aproximação de Fraunhofer é bastante utilizada na teoria da difração para descrever a propagação da luz em regiões suficientemente afastadas da fonte ou da abertura. Essa aproximação é aplicada quando a distância entre a abertura e o ponto de observação é muito maior do que as dimensões envolvidas no fenômeno de difração [22]. Nessa aproximação, a frente de onda da luz é considerada plana, o que simplifica os cálculos e permite o uso de transformadas de Fourier para descrever a propagação da luz. Ela é aplicável quando a curvatura da frente de onda se torna desprezível em relação à distância de propagação [36]. Aplicando a aproximação de Fraunhofer (campo distante) $x_0^2 + y_0^2 \ll d$ e fazendo as seguintes considerações: $\cos(n \cdot d_{01}) = 1$, $e^{-i\kappa \left(\frac{x_1^2 + y_1^2}{2d^2} \right)} = e^{-i\kappa \left(\frac{x_0^2 + y_0^2}{2d^2} \right)} = 1$ e substituindo a equação (1.2.6) na equação (1.2.9) podemos escrever o campo elétrico no campo distante como [35]:

$$\varepsilon(x_1, y_1) = C \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\kappa \left(\frac{x_0^2 + y_0^2}{\omega^2} \right)} e^{-i\kappa \left(\frac{x_0^2 + y_0^2}{2R} + i\phi(x,y,t) \right)} e^{-i\kappa \frac{x_1x_0 + y_1y_0}{d}} dy, \quad (1.2.10)$$

em que $C = \sqrt{\frac{2P}{\pi\omega^2}} \frac{i\pi\omega^2}{\lambda d} e^{-i\kappa d} e^{-i\frac{\alpha L}{2}}$.

O perfil da intensidade do feixe Gaussiano no campo distante, aproximação de

Fraunhofer, é dado por $I(x_1, y_1, t) = |\varepsilon(x_1, y_1)|^2$ e pode ser expresso na forma [35],

$$I(x, y, t) = \left| C \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{\left(-\frac{(x_0^2 + y_0^2)}{\omega^2}\right)} e^{\left(-i\kappa \frac{(x_0^2 + y_0^2)}{2R} + i\phi(x, y, t)\right)} e^{\left(-i\kappa \frac{x_1 x_0 + y_1 y_0}{d}\right)} dy \right|^2, \quad (1.2.11)$$

A equação (1.2.11) representa o efeito da mudança de fase adicional causada pela variação do índice de refração no padrão de interferência no plano de observação. Essa equação é aplicável a meios não lineares nos quais a mudança no índice de refração é dependente da intensidade da luz ($\Delta n = n_2 I$). Além do efeito Kerr, que tem origem eletrônica, existem diversos outros mecanismos físicos [37–40] que podem induzir alterações no índice de refração proporcional à intensidade da luz no meio [33]. Por exemplo, podemos mencionar o efeito Kerr de origem térmica.

De acordo com a equação (1.2.11), independentemente da origem do efeito Kerr que está atuando na amostra, o padrão de interferência observado no plano de observação será o mesmo, desde que as mudanças de fase adicionais sejam idênticas [33]. Isso significa que o efeito de deslocamento adicional sofrido pela frente de onda, devido à variação do índice de refração no campo distante, é relevante apenas para a magnitude do deslocamento da frente de onda produzido após a passagem do feixe pelo meio.

Em resumo, a equação (1.2.11) pode ser utilizada para calcular a distribuição de intensidade no campo distante quando há uma variação do índice de refração proporcional à intensidade da luz, induzida por diversos mecanismos diferentes [33].

1.2.1 Variações do índice de refração devido a efeitos térmicos.

Quando a não linearidade ocorre em um líquido devido a efeitos térmicos, o índice de refração do material apresenta uma dependência em relação à temperatura, que é causada pela absorção da energia do laser incidente. Nesse caso, surge uma distribuição radial de temperatura na amostra, que possui um perfil semelhante à intensidade Gaussiana do laser. Essa distribuição de temperatura induz uma variação correspondente no índice de refração, que também segue o mesmo perfil de variação da temperatura. A variação no

índice de refração devido a efeitos térmicos pode ser expressa como [26]:

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t), \quad (1.2.12)$$

em que n_0 é o índice de refração linear, dn/dT é o coeficiente termo-óptico e ΔT é o gradiente de temperatura que será discutido, mais detalhadamente, no Apêndice A (5). Após todas as considerações feitas, ΔT é dado por:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P\alpha}{\pi\rho c_p \omega^2} \int_0^t \frac{1}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)} \exp\left[-\frac{2\frac{r^2}{\omega^2}}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)}\right] dt', \quad (1.2.13)$$

sendo P representa a potência do laser, α o coeficiente de absorção da amostra, ρ densidade do material, c_p o calor específico do material, ω^2 é o raio da cintura do feixe na amostra e $t_c = \frac{\omega^2}{4D}$ representa a constante de tempo térmico característico. Essa constante representa o tempo de formação do efeito de lente térmica. O termo D , que aparece no parâmetro t_c , é a Difusividade térmica da amostra, dado por $D = \frac{K}{\rho c_p}$, com K sendo a condutividade térmica da amostra.

Substituindo a equação (1.2.13) na equação (1.2.12) encontra-se o índice de refração dependendo da temperatura em um material com linearidade de origem térmica, dado por:

$$n(r, t) = n_0 + \frac{2P\alpha}{\pi\rho c_p \omega^2} \frac{dn}{dT} \int_0^t \frac{1}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)} \exp\left[-\frac{2\frac{r^2}{\omega^2}}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)}\right] dt'. \quad (1.2.14)$$

O calor gerado pela absorção de energia modula o índice de refração de acordo com a equação (1.2.14), resultando em um comportamento de lente térmica no meio. O sinal do coeficiente (dn/dT) na equação (1.2.14) determina se o índice de refração aumentará ou diminuirá com a temperatura, o que, por sua vez, determina se a amostra se comportará como uma lente térmica convergente ou divergente. É importante ressaltar que o índice de refração é definido como a relação entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio de propagação, indicando que um aumento no índice de refração resulta em uma diminuição na velocidade da luz no meio e em um atraso na frente de onda do feixe [41]. Esse atraso pode ser interpretado como um aumento do caminho óptico, que, devido

à distribuição de intensidade de um feixe Gaussiano, é maior na região central em relação às bordas, resultando em um comportamento de lente convergente no meio (Figura 1.5 (a)). Por outro lado, se o índice de refração diminuir, a velocidade da luz no meio aumenta e o feixe adquire uma fase adicional. Nesse caso, o ganho de fase é resultado da redução do caminho óptico, que é mais intenso no centro do feixe em relação às bordas, resultando em um comportamento de lente divergente, como ilustrado na Figura 1.5 (b).

1.2.2 Diferença de Fase.

Ao interagir com a amostra, o feixe Gaussiano sofre uma alteração no caminho óptico devido à variação do índice de refração do meio com a temperatura. Isso resulta em diferentes trajetórias das frentes de onda do feixe, o que por sua vez causa uma alteração na fase relativa entre elas ao longo do raio da amostra. A Figura (1.6) ilustra essa situação, representando um feixe Gaussiano em uma visão lateral, na forma de um cilindro com um gradiente de índice de refração. Esse gradiente é visualizado por meio de um degradê de cores que varia do eixo (amarelo) até a superfície (azul) [42].

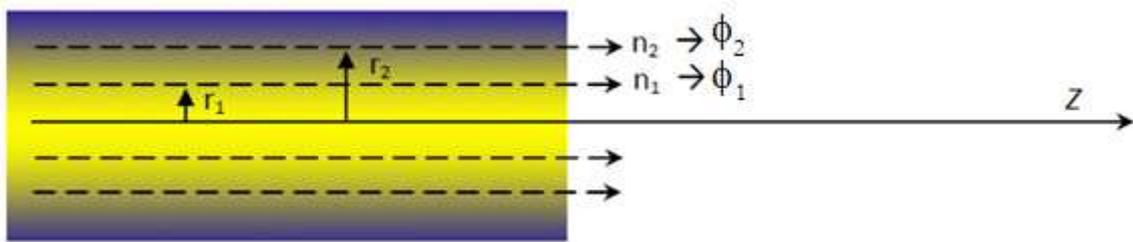


Figura 1.6: Ilustração das frentes de onda de laser Gaussiano (figura retirada da ref. [42]).

Na Figura 1.6, as setas representam as frentes de onda, cujas posições r_1 e r_2 em relação ao centro do feixe estão associadas à diferença de fase ϕ_1 e ϕ_2 . Essa diferença de fase depende do índice de refração n do meio na posição correspondente (n_1, n_2, \dots, n_n). Além disso, existe uma diferença de fase entre as diferentes frentes de onda, que pode ser calculada usando a seguinte expressão [43]:

$$\phi_{Te}(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^L [n(r, t) - n(0, t)] dz, \quad (1.2.15)$$

em que $\phi_{Te}(r, t)$ é a diferença de fase induzida termicamente, entre o centro do feixe e uma posição r qualquer da qual obtemos uma nova expressão substituindo a equação (1.2.14)

na equação (1.2.15) dada por

$$\phi_{Te}(r, t) = \frac{4P\alpha L}{\lambda\rho c_p \omega^2} \frac{dn}{dT} \int_0^t \frac{1}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)} \left[1 - \exp\left(-\frac{\frac{2r^2}{\omega^2}}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)}\right) \right] dt', \quad (1.2.16)$$

e lembrando da definição de t_c , isolando $\omega^2 = t_c \frac{4K}{\rho c_p}$ e substituindo na equação (1.2.16) temos

$$\phi_{Te}(r, t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)} \left[1 - \exp\left(-\frac{\frac{2r^2}{\omega^2}}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)}\right) \right] dt', \quad (1.2.17)$$

em que [43]

$$\theta = -\frac{P\alpha L}{K\lambda} \frac{dn}{dT}, \quad (1.2.18)$$

em que θ é proporcional à diferença de fase no feixe induzida pelo gradiente de temperatura.

Na equação (1.2.11), o termo $\phi(x, y, t)$ representa a variação espacial da fase do laser devido à modulação transversal do índice de refração causada pela intensidade do laser. Esse termo, $\phi(x, y, t)$, está relacionado ao parâmetro θ definido na equação (1.2.18). O valor do parâmetro θ é de extrema importância, pois determina o regime observado e tem um impacto significativo na observação da intensidade do feixe no campo distante.

Quando o valor de θ é muito grande, estamos no regime da técnica de Difração Cônica (DC). Nesse regime, começamos a observar o surgimento da aberração esférica, o que resulta na formação de anéis no plano de observação. A técnica de DC será discutida com mais detalhes na Seção (1.3). Por outro lado, quando o valor de θ é muito pequeno, entramos no regime da técnica de Lente Térmica, que será abordada em detalhes na Seção (1.4).

1.3 Difração Cônica.

1.3.1 Breve Abordagem Histórica da Difração Cônica.

A formação de padrões de distribuição de intensidade em forma de anéis concêntricos no plano de observação é um fenômeno de interesse científico despertado desde a observação pioneira de Callen em 1967. Ele observou uma distribuição de intensidade em forma de anéis quando um feixe laser de $He - Ne$ passou por um líquido não linear de CS_2 [44]. Fenômenos semelhantes foram posteriormente observados por Durbin em 1981, desta vez em cristais líquidos [45]. Desde então, esses padrões de interferência em forma de anel foram observados em vários outros meios não lineares, e geralmente consistem em conjuntos de anéis concêntricos [44–47]. A principal diferença entre esses padrões, é que a área central de alguns é escura, enquanto a área central dos outros é clara. Ao longo dos anos, os pesquisadores têm buscado explicar os fenômenos observados nos padrões de interferência, com base nas experiências realizadas [33]. Em 1984, Santamato propôs uma explicação para o padrão de interferência observado em um filme de cristal líquido, onde um ponto brilhante era observado na região central. Ele descreveu a ocorrência de auto-modulação de fase espacial quando um laser atravessa o filme de cristal líquido, utilizando uma integral de difração e discutiu o efeito da curvatura da frente de onda na estrutura do anel [47]. Posteriormente, Yu analisou o fenômeno do ponto escuro no padrão de interferência, que ocorre devido à divergência de um feixe Gaussiano ao passar por um meio não linear. Ele considerou que a auto-modulação de fase da frente de onda do laser, resultante da mudança no índice de refração causada pelo calor induzido na amostra, é responsável pela formação desse ponto escuro. No entanto, não foram discutidos detalhes sobre a distribuição de intensidade no plano de observação [48].

Deng realizou um estudo em 2005 [33] sobre a formação e evolução do padrão de interferência quando um feixe Gaussiano atravessa um meio não linear, que é ópticamente fino. Utilizando cálculos numéricos baseados na integral de difração de Fresnel-Kirchhoff, foram obtidos resultados que demonstraram que quando o feixe Gaussiano passa por um meio não linear divergente, ou seja, quando o índice de refração é modulado de forma a divergir a frente de onda do laser, o padrão de distribuição de intensidade no plano de observação consiste em uma série de anéis de interferência com um centro escuro e

uma distribuição de tamanho maior. Por outro lado, quando o feixe Gaussiano passa por um meio não linear convergente, onde o índice de refração é modulado de maneira a focalizar a frente de onda do laser, o padrão de distribuição de intensidade no plano de observação é uma série de anéis de interferência finos com um ponto central brilhante e uma distribuição de tamanho mais estreita. Desde então, têm surgido modelos teóricos cada vez mais refinados para descrever o fenômeno de auto-modulação de fase. Por exemplo, Ramirez [49] realizou cálculos da intensidade no campo distante considerando diferentes aspectos: 1) posições da amostra em relação à cintura do feixe Gaussiano, 2) deslocamentos de fase não lineares máximos e 3) valores variados do índice de refração fotoinduzido. Um resultado importante obtido nesse estudo foi que o número de anéis observados não está apenas relacionado com a mudança de fase máxima, mas também com a posição da amostra em relação à cintura do feixe. Além disso, em 2012, Karimzadeh [50] desenvolveu um modelo teórico que incorpora os efeitos da convecção durante os experimentos.

Em 2006, Nascimento e colaboradores [51] estabeleceram uma relação linear entre os cálculos numéricos e os resultados experimentais, relacionando o número de anéis gerados com o desvio de fase ocorrido em um meio não linear. Essa relação linear entre o desvio de fase, a intensidade do feixe e o número de anéis constitui a base da técnica de Difração Cônica.

A técnica de Difração Cônica foi introduzida em 2009 por Pilla e colaboradores [32]. Essa técnica se baseia na contagem dos anéis que surgem no campo distante, no plano de observação, como resultado do efeito de Auto-Modulação de Fase Espacial (AMFE) induzido termicamente. O número de anéis observados nessa técnica depende da fase adicional que a frente de onda do laser sofre ao passar pela amostra, e essa relação entre o número de anéis e a intensidade do laser é linear, como demonstrado por Catunda e colaboradores [52]. Com base nesses conhecimentos, Pilla propôs a técnica de Difração Cônica. Desde então, essa técnica tem sido amplamente utilizada na caracterização de efeitos térmicos, como a fração de energia convertida em calor (φ) e a eficiência quântica de fluorescência (η), bem como na caracterização de efeitos eletrônicos, como o coeficiente de não linearidade eletrônica (n_2) e a susceptibilidade não linear de terceira ordem ($\chi^{(3)}$). No caso de materiais com não linearidade de origem térmica, a Difração Cônica tem sido empregada na caracterização termo-óptica em diversos materiais, como pontos quânticos

[30, 32, 53], moléculas fluorescentes [13] e corantes naturais [54, 55]. Já para materiais com não linearidade de origem eletrônica, a técnica tem sido aplicada em estudos envolvendo grafeno [56], nanofolhas [57, 58], nanopartículas [59] e nanotubos de carbono [60].

1.3.2 Abordagem Teórica da Difração Cônica.

O efeito de AMFE ocorre quando uma amostra, ao ser iluminada por um feixe de laser Gaussiano no modo TEM_{00} , absorve essa radiação, gerando calor que se difunde radialmente e ocasiona uma variação no índice de refração da amostra, que passa a ter características de lente, distorcendo a frente de onda feixe. Assim, quando dn/dT for positivo, a lente será convergente (Seção 1.2, Figura (1.5 (a))), mas quando dn/dT for negativo, a lente será lente divergente (Seção 1.2, Figura (1.5 (b))). Quando o efeito de AMFE é muito intenso ($\theta \gg 1$), ele distorce a frente de onda de tal modo que surge um padrão de interferência, em forma de anéis, na luz transmitida. A Figura (1.7) mostra uma ilustração da formação de anéis no perfil de intensidade, no campo distante, cujo meio não linear está situado em $z = 0$.

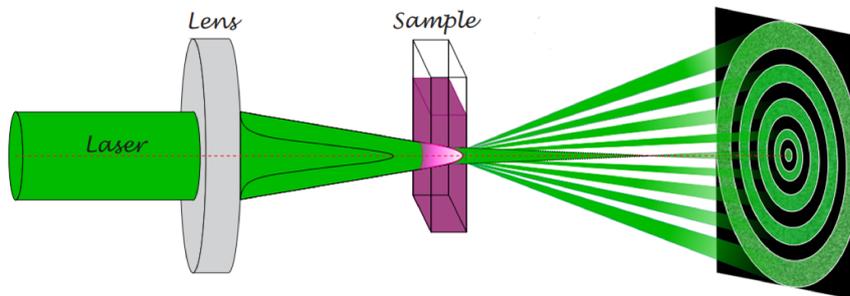


Figura 1.7: Ilustra a formação de anéis na intensidade do feixe devido ao efeito de AMFE.

Ao modular o índice de refração da amostra, o feixe sofre uma deflexão transversal a sua direção de propagação. Matematicamente, a equação que descreve essa deflexão transversal do raio que se propaga em um meio não linear com índice de refração $\Delta n(r)$, em uma distância r do seu eixo de propagação do feixe antes de incidir na amostra, é dada por [46]:

$$\Psi(r) = \left| \frac{\partial}{\partial r} \int_0^L \frac{\Delta n(r)}{n_0} dz \right|. \quad (1.3.1)$$

com $\Delta n(r) = \frac{dn}{dT} \Delta T$. Devido a absorção da amostra $\Delta T \propto \alpha I(r)$. Relembrando que a intensidade para um feixe Gaussiano é dado por $I(r) = P \exp\left(-2\frac{r^2}{\omega^2}\right)$. Ou

seja, a variação de temperatura $\Delta T \propto \alpha P \exp\left(-2\frac{r^2}{\omega^2}\right)$. Na equação (1.3.1) o termo $\frac{\partial}{\partial r}\Delta n(r) \propto r \exp\left(-2\frac{r^2}{\omega^2}\right)$ representa o ganho transversal adicional na fase da onda na saída da amostra.

A Figura (1.8 (a)) mostra o gráfico da função Gaussiana. Já a Figura (1.8 (b)) apresenta a derivada da função Gaussiana, dada pelo termo $\frac{\partial}{\partial r}\Delta n(r) \propto r \exp\left(-2\frac{r^2}{\omega^2}\right)$, com dois valores semelhantes em ambos os lados do ponto de inflexão da Gaussiana. Devido a esse fato, quando um feixe atravessa um meio não linear, seus raios emergem paralelos, mas com diferentes fases ϕ_1 e ϕ_2 . Isso significa que dois raios incidentes em r_1 e r_2 saem paralelos, $\Psi(r_1) = \Psi(r_2)$, com o mesmo vetor de onda e, portanto, irão interferir [26, 45].

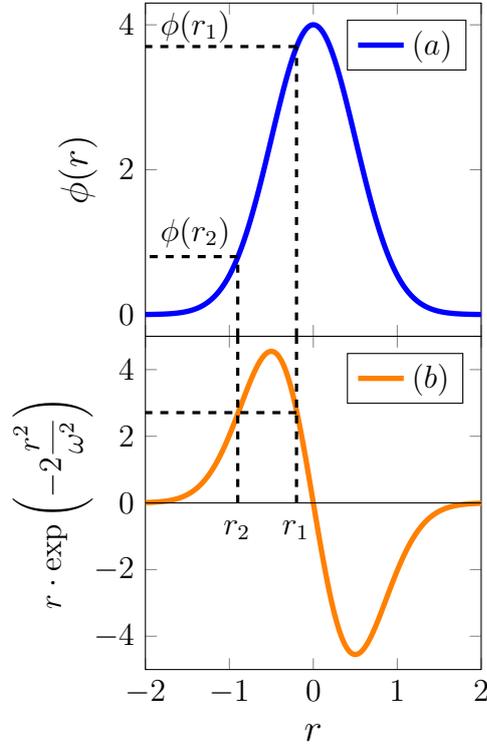


Figura 1.8: a) função Gaussiana e b) derivada da função Gaussiana com duas posições, ao redor do ponto de inflexão da função Gaussiana, que possuem a mesma derivada. Figura modificada da referência [26].

Essa interferência pode ser construtiva ou destrutiva no plano de observação, dependendo se a diferença de fase é um múltiplo par ou ímpar de π , ou seja, $\phi(r_1) - \phi(r_2) = m\pi$, resultando no surgimento de anéis [32]. Os padrões de anéis de interferência observados no plano de observação no perfil do feixe laser após a propagação em um meio não linear devido a AMFE (induzida termicamente) são denominados de difração cônica (Figura 1.7) ([30],[32],[13]). Normalmente, esses anéis surgem quando o efeito térmico é alto

($\phi(r, t) \gg 2\pi$). Matematicamente, o número de anéis é dado por $N = \phi_{Te}/2\pi$. Levando em consideração a interferência entre os raios oriundos do feixe e o termo θ da equação (1.2.17) [52] o número de anéis é dado por:

$$N = \frac{\alpha L_{eff}}{2\pi K\lambda} \varphi \frac{dn}{dT} P. \quad (1.3.2)$$

em que fizemos substituição de L por $L_{eff} = \left(\frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \right)$ que é a espessura efetiva da amostra normalizada pelo coeficiente de absorção da amostra e acrescentamos o termo φ que é a fração da energia absorvida transformada em calor. Para materiais que não apresentam fluorescência, consideramos que toda a energia incidente está sendo transformada em calor, $\varphi = 1$.

No caso de amostras fluorescentes, é comum que, após a absorção da radiação em um determinado comprimento de onda, ocorra uma posterior emissão dessa radiação em comprimentos de onda diferentes. Isso significa que a energia emitida não contribuirá na geração de calor. No entanto, sempre haverá uma fração da energia absorvida que será convertida em calor. Portanto, em amostras fluorescentes, parte da energia absorvida pelo laser de excitação (hc/λ) é convertida em calor, enquanto outra parte é convertida em luminescência, gerando um fóton com energia média de (hc/λ_{em}) [61]. Nesse contexto, se o material apresentar fluorescência, (φ) é reescrito, levando em consideração apenas um nível emissor, como:

$$\varphi = \left[1 - \eta \frac{\lambda}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right], \quad (1.3.3)$$

sendo η a eficiência quântica de fluorescência, λ é o comprimento de onda de excitação e λ_{em} é o comprimento de onda de emissão médio, dado por:

$$\langle \lambda_{em} \rangle = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda I(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) d\lambda}, \quad (1.3.4)$$

No caso de sistemas fluorescentes, geralmente há uma diferença de energia entre o processo de excitação e o de emissão, que é dissipada para o ambiente na forma de calor através da emissão de fônons. Na literatura, o termo $\frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle}$, que representa a razão entre a energia média emitida e a energia de excitação, é conhecido como "defeito quântico". Para amostras que apresentam luminescência, é necessário levar em conta o defeito quântico,

o que leva a $\varphi = 1 - \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle}$. Além disso, se nem todos os elétrons que chegam ao nível emissor (estado excitado) decaem radiativamente, é necessário considerar também a eficiência quântica de fluorescência η . Dessa forma, a fração de energia absorvida pela amostra e convertida em calor pode ser expressa pela equação (1.3.3).

Um estudo realizado em 2009 por Pilla e colaboradores [32] trouxe importantes descobertas sobre a modificação do perfil de distribuição da intensidade do feixe de luz em relação à variação da potência. Através de cálculos numéricos, os pesquisadores puderam observar e quantificar essas alterações. Na Figura 1.9 (a), é possível visualizar o perfil de distribuição da intensidade do feixe para diferentes níveis de potência. Conforme a potência do feixe de excitação aumenta, verifica-se uma mudança significativa na forma do perfil, indicando uma influência direta da potência na distribuição da luz.

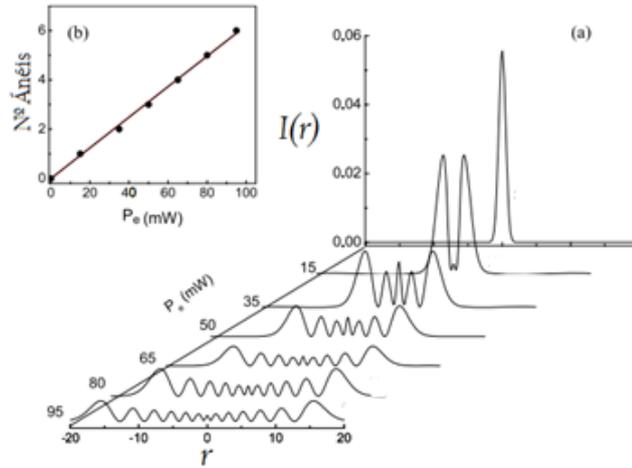


Figura 1.9: (a) Predição numérica da intensidade em função da potência de excitação do laser. (b) relação do número de anéis em função da potência (Figura retirada da ref. [32]).

Na Figura 1.9 (b), os resultados dos cálculos numéricos revelam um comportamento linear no aumento do número de anéis de interferência em relação à potência do feixe. Isso significa que, à medida que a potência aumenta, mais anéis de interferência são formados no plano de observação. Utilizando a equação (1.3.2) que descreve a relação linear entre N versus P , pode-se definir o coeficiente angular da reta, como sendo o parâmetro β dado por,

$$\beta = \frac{\alpha L_{eff}}{2\pi K \lambda} \varphi \frac{dn}{dT}, \quad (1.3.5)$$

onde parâmetro β possui uma importância fundamental na aplicação da técnica de Difração Cônica (DC).

Essas descobertas são extremamente relevantes, uma vez que proporcionam uma

compreensão mais aprofundada dos efeitos da potência do feixe e contribuem para o desenvolvimento de técnicas de caracterização termo-óptica de amostras líquidas [13, 30, 31].

1.4 Técnica de Lente Térmica (LT).

1.4.1 Abordagem teórica da Técnica de Lente Térmica.

A técnica de lente térmica (LT), é baseada na absorção de luz por uma amostra, resultando em uma alteração em seu estado térmico. Essa técnica permite a detecção de processos não radiativos que estão relacionados à fração da energia absorvida e convertida em calor [62]. Nem toda a luz absorvida é emitida de forma radiativa, o que provoca uma mudança na temperatura da amostra devido à energia convertida em calor.

Na técnica de LT, a amostra é aquecida pela radiação de um feixe laser de excitação com um perfil gaussiano no modo TEM_{00} , conforme ilustrado na Figura 1.3. Esse aquecimento local na amostra atua como uma fonte de calor, resultando em uma distribuição radial de temperatura $\Delta T(r, t)$, que é obtida através da resolução teórica da equação de difusão do calor 5.

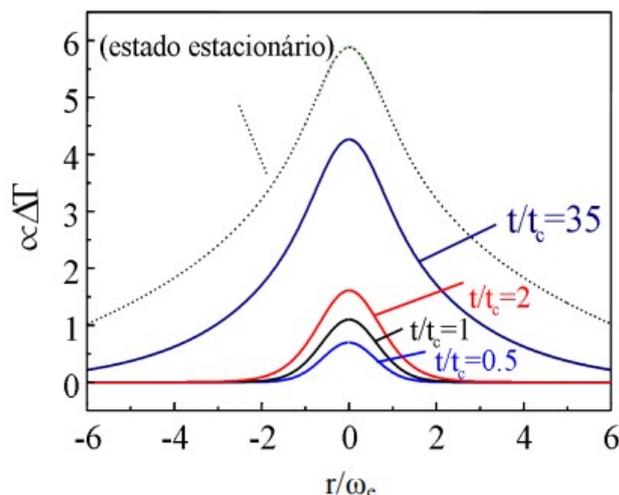


Figura 1.10: A Figura ilustra a distribuição radial da temperatura em relação ao raio (r) da amostra, considerando a cintura do feixe de excitação ω_e . A variação da temperatura (ΔT) é representada para diferentes tempos de exposição, incluindo o tempo característico de formação da lente térmica (t_c). Figura retirada da referência [63].

A Figura (1.10) ilustra que o aumento do tempo de exposição do feixe de excitação na amostra resulta em um aumento na variação da temperatura ($\Delta T(r, t)$). Esse

comportamento continua até que seja atingido um estado estacionário, em que $\Delta T(r, t)$ alcança um valor máximo. Nesse ponto, a taxa de geração de calor dentro da amostra iguala-se à taxa de resfriamento. A variação gradual da temperatura na amostra leva a uma variação no índice de refração com um formato espacial semelhante ao de uma lente.

Dessa forma, quando um segundo feixe laser atravessa a amostra, com um diâmetro maior do que o feixe de excitação, ele sofre uma modificação em seu caminho óptico. Essa alteração do índice de refração faz com que a amostra se comporte como um elemento óptico, resultando em um atraso ou avanço de fase do feixe de prova. Como a formação da "lente" é resultado de efeitos térmicos, ela é conhecida como lente térmica.

A variação do índice de refração devido ao gradiente de temperatura na amostra resulta em um efeito semelhante a uma lente, causando uma diferença de fase no feixe de prova. Essa variação pode ser expressa pela equação (1.2.12). O sinal do parâmetro dn/dT na equação (1.2.12) dita o comportamento da LT. Quando dn/dT for positivo, a lente será convergente (Seção 1.2, Figura (1.5 (a))), mas quando dn/dT for negativo, a lente será lente divergente (Seção 1.2, Figura (1.5 (b))).

O fenômeno conhecido como lente térmica (LT) foi inicialmente descoberto por Gordon e colegas em 1965 [64]. Esses pesquisadores observaram que a inserção de uma amostra transparente na cavidade de um laser de He-Ne causava uma alteração na intensidade do sinal do laser, resultando em uma divergência do feixe ao atravessar a amostra. Desde então, vários estudos têm sido realizados para entender e descrever esse efeito, além de desenvolver um aparato experimental sensível a pequenas absorções e transientes de baixa intensidade.

Diversos pesquisadores, como Whinnery e Hu [65], Sheldon e colaboradores [66], e Shen e colaboradores em 1992 [67], contribuíram para o desenvolvimento de modelos teóricos e propuseram um aparato experimental amplamente utilizado atualmente. Essa abordagem envolve o uso de dois feixes: um feixe de excitação de alta intensidade que induz o efeito de LT e um feixe de prova de baixa intensidade que avalia o efeito causado pela fonte de excitação. Essa configuração experimental, conhecida como feixe duplo no modo descasado, requer o posicionamento da amostra na cintura do feixe de excitação, afastada por uma distância Z_1 da cintura do feixe de prova, conforme ilustrado na Figura (1.11).

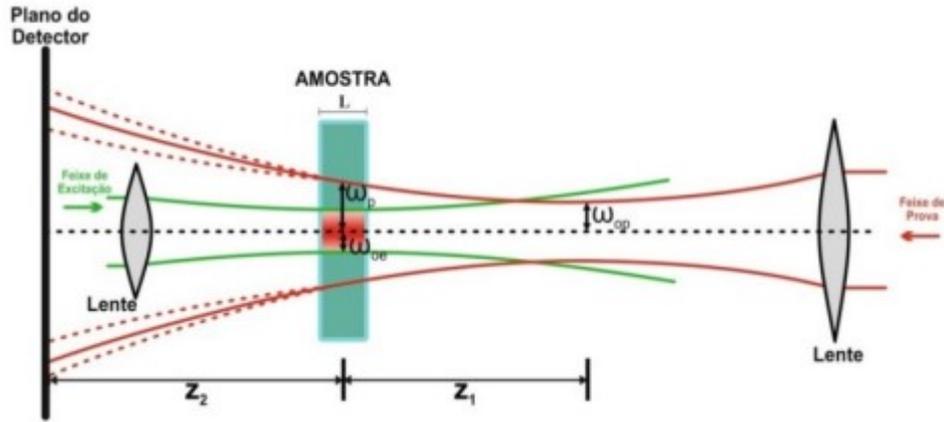


Figura 1.11: Arranjo geométrico dos feixes de excitação e prova na configuração de lente térmica com feixe duplo no modo descasado. Z_1 é a distância da amostra à cintura do feixe de prova. Z_2 é a distância da amostra ao plano do detector, sendo muito maior que o parâmetro confocal Z_c do laser de excitação. ω_{0e} e ω_{0p} são os raios dos feixes de excitação e prova, enquanto ω_p é o raio do feixe de prova na posição da amostra. Figura retirada da ref. ([68]).

Na Figura (1.11), é possível observar que os feixes de excitação e prova, localizados em uma certa posição da amostra, possuem diâmetros distintos, sendo o feixe de prova o de maior diâmetro. A distância percorrida pelo feixe de prova no campo distante é determinada pelo parâmetro Z_2 , enquanto Z_1 representa a distância entre a amostra e a cintura do feixe de prova. As linhas pontilhadas vermelhas representam a resposta da lente térmica formada pelo feixe de prova após passar pela amostra, podendo apresentar um sinal convergente ou divergente, dependendo do sinal de (dn/dT) .

No trabalho de Shen e colaboradores em 1992 [67], foi desenvolvida uma expressão para a intensidade do feixe de prova no centro do detector, utilizando a teoria de difração de Fresnel-Kirchhoff. Essa expressão é dada por

$$\frac{I(t)}{I(0)} = \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \cdot \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1 + 2m)^2 + V^2] \cdot \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right) \right\}^2 \quad (1.4.1)$$

A equação (1.4.1) descreve a variação temporal do sinal de LT no detector, em que $I(t)$ é o sinal transiente, $I(0)$ o sinal transiente quando t ou θ for zero, no qual θ é a diferença de fase induzida pelo feixe de prova após ter atravessado a amostra, $t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D}$ é a rapidez que a LT é formada e depende da cintura do feixe de excitação ω_{0e}^2 (onde a amostra é posicionada) e da difusividade térmica (D) do material analisado e os parâmetros m e V são dependentes da montagem experimental da técnica e são dados por $m = \left(\frac{\omega_p}{\omega_{0e}} \right)^2$ e

$V = \frac{Z_1}{Z_c}$, em que $Z_2 \gg Z_c$. Sendo ω_p o raio do feixe de prova na posição da amostra, Z_1 a distância entre a cintura do feixe de prova até a posição da amostra, ou seja, distância entre as cinturas dos feixes de excitação e de prova (forma “descasada”), $Z_c = \frac{\pi\omega_{0p}^2}{\lambda_p}$ o parâmetro confocal é a distância confocal do feixe de prova, λ_p o comprimento de onda do laser de prova e Z_2 a distância da amostra até o detector.

O parâmetro θ que aparece na equação (1.4.1) é o mesmo que aparece na equação (1.2.17) e é proporcional a diferença de fase induzida pela LT. Ao contrário da técnica de DC Seção (1.3.2), em que o valor de θ é muito alto ($\theta \gg 1$), devido aos altos valores de Potência P , resultando em uma forte distorção na frente de onda do laser e a formação de anéis concêntricos no plano de observação, a técnica de Lente Térmica opera em um regime de potência significativamente mais baixo. Devido à baixa potência ($\theta \ll 1$), não são observadas distorções acentuadas na frente de onda do laser e o surgimento de anéis é suprimido. No entanto, mesmo uma leve distorção na frente de onda é suficiente para induzir o efeito de Lente Térmica. Matematicamente o θ para a equação (1.4.1) é dado por:

$$\theta = -\frac{\alpha PL_{eff}}{K\lambda_p} \varphi \left(\frac{dn}{dT} \right). \quad (1.4.2)$$

A equação (1.4.2) normalmente é reescrita sendo normalizada pela potência absorvida (αPL_{eff}) e escrita como:

$$\Theta = -\frac{\theta}{\alpha PL_{eff}} = \frac{1}{K\lambda_p} \varphi \left(\frac{dn}{dT} \right) = C\varphi, \quad (1.4.3)$$

onde Θ é a amplitude do sinal de LT normalizado por (αPL_{eff}). Como pode ser visto na equação (1.4.3), o parâmetro θ depende da constante C e φ . O termo C é uma constante que depende do comprimento de onda do feixe de prova, da condutividade térmica do material e do coeficiente termo-óptico. Já o termo φ é dado pela equação (1.3.3) e está sujeita a todas as considerações feitas na Seção (1.3.2).

1.5 Interferometria Óptica.

O desenvolvimento da interferometria óptica teve início no século XVIII e está intimamente relacionado com a história da óptica ondulatória. Antes do século XIX, muitos

cientistas acreditavam que a luz se comportava como uma partícula, conforme proposto por Isaac Newton, e que a reflexão e a refração podiam ser explicadas por esse modelo. No entanto, outros cientistas, como Robert Hooke e C. Huygens, argumentavam que a luz tinha propriedades de uma onda, e Huygens conseguiu demonstrar, usando o modelo ondulatório, os fenômenos de reflexão e refração da luz. A ideia da natureza ondulatória da luz ganhou mais aceitação depois que Thomas Young demonstrou o fenômeno de interferência em 1801 e Augustin Jean Fresnel explicou o fenômeno de difração alguns anos depois. Esses fenômenos não podiam ser explicados pela teoria corpuscular de Newton [69].

A interferência é um fenômeno fundamental para a óptica, e foi por meio dela que se comprovou a natureza ondulatória da luz. Com base no fenômeno de interferência o interferômetro óptico foi desenvolvido para avaliar as mudanças nos padrões de interferência criados por uma ou mais fontes de luz. O primeiro interferômetro foi desenvolvido por Albert A. Michelson e ficou conhecido pelo experimento de Michelson-Morley, que buscava comprovar a existência do éter luminífero e teve um impacto extremamente significativo na física moderna. Desde então, muitos outros interferômetros foram desenvolvidos ou adaptados, dentre os quais podemos destacar, os interferômetros de, Fabry-Perot e Mach-Zehnder, dentre outros. Isso permitiu o desenvolvimento de várias técnicas interferométricas com aplicações em astronomia (destaque para a detecção de ondas gravitacionais), metrologia e espectroscopia [69].

No campo das técnicas espectroscópicas, os interferômetros permitem a determinação precisa de propriedades físicas e ópticas de materiais transparentes, como o índice de refração, o coeficiente de expansão térmica e o coeficiente termo-ótico, causando um grande impacto nas pesquisas que envolvem a caracterização de materiais [68].

1.5.1 Princípio da Superposição.

O fenômeno da superposição de ondas eletromagnéticas ocorre quando duas ou mais ondas se encontram e se sobrepõem em uma região específica do espaço. Esse efeito pode ser descrito pelo princípio da superposição, que também é conhecido como interferência. Quando as ondas se encontram, elas geram uma onda resultante que é igual à soma algébrica das perturbações de cada onda, podendo ser construtiva ou destrutiva. Após

a interação, as ondas seguem em suas direções originais, mantendo suas características iniciais [70].

Devido ao princípio da superposição é possível calcular o campo elétrico resultante \vec{E} da interação das ondas que se sobrepõem na mesma região do espaço. Isso é feito somando-se os campos elétricos de cada onda individualmente, ou seja, $\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \dots + \vec{E}_n$ [36, 70].

Conhecer as propriedades das ondas, como polarização, amplitude, fase e frequência, é importante para entender sua influência na região do espaço em que as ondas se sobrepõem. Dessa forma, a interferência entre diferentes ondas só ocorrerá se os diferentes trajetos da luz tiverem a mesma origem na fonte e, portanto, apresentarem as mesmas fases de oscilação, o que denota uma fonte coerente.

1.5.2 Interferência de duas ondas monocromáticas.

O princípio da superposição permite construir o campo elétrico \vec{E} , gerado por ondas eletromagnéticas, monocromáticas e coerentes, em uma região arbitrária do espaço, a partir dos campos individuais das ondas eletromagnéticas, E_1, E_2, \dots, E_n , geradas por fontes independentes. Considerando duas ondas eletromagnéticas planas e linearmente polarizadas, podemos escrever os campos eletromagnéticos como:

$$\vec{E}_1 = \vec{E}_{01} \cdot e^{i(\vec{\kappa}_1 \cdot \vec{r} - \omega t + \varepsilon_1)} \quad (1.5.1)$$

e

$$\vec{E}_2 = \vec{E}_{02} \cdot e^{i(\vec{\kappa}_2 \cdot \vec{r} - \omega t + \varepsilon_2)} \quad (1.5.2)$$

em que \vec{E}_{01} e \vec{E}_{02} representam as amplitudes dos campos eletromagnéticos, $\vec{\kappa}_1$ e $\vec{\kappa}_2$ os vetores de onda, ω a frequência angular e, ε_1 e ε_2 , representam as fases adicionais adicionadas nos campos elétricos. Embora as duas ondas tenham a mesma frequência angular ω , seus vetores de onda $\vec{\kappa}_1$ e $\vec{\kappa}_2$ podem não ser iguais, pois eles dependem do meio no qual as ondas estão se propagando. Isso ocorre porque o módulo do vetor de onda é dado por $|\kappa| = n\kappa$, onde “ n ” representa o índice de refração do meio onde a onda eletromagnética se propaga.

O campo resultante \vec{E} , vem da superposição de \vec{E}_1 e \vec{E}_2 , ou seja, da adição vetorial

$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2$. Dessa forma, podemos escrever o campo resultante \vec{E} como:

$$\vec{E} = \left[\vec{E}_{01} \cdot e^{i(\vec{\kappa}_1 \cdot \vec{r} + \varepsilon_1)} + \vec{E}_{02} \cdot e^{i(\vec{\kappa}_2 \cdot \vec{r} + \varepsilon_2)} \right] \cdot e^{-i\omega t}, \quad (1.5.3)$$

onde os termos $e^{i(\vec{\kappa}_1 \cdot \vec{r} + \varepsilon_1)}$ e $e^{i(\vec{\kappa}_2 \cdot \vec{r} + \varepsilon_2)}$ representam a fase espacial do campo elétrico, e $e^{-i\omega t}$ representa a parte temporal.

Embora não seja possível medir diretamente o campo elétrico por meio de detectores experimentais, é possível medir a média temporal da intensidade I de uma onda. Essa grandeza física está relacionada com a energia transportada pelo feixe de luz e depende do quadrado da amplitude da onda. Matematicamente, temos [36]:

$$I = \varepsilon_0 c \langle |\vec{E}|^2 \rangle, \quad (1.5.4)$$

em que ε_0 é a permissividade do vácuo e c a velocidade da luz no vácuo. Como o \vec{E} é um número complexo, podemos utilizar a propriedade do quadrado do módulo ($|z|^2 = z \cdot z^*$). Logo, a equação (1.5.4) pode ser reescrita como:

$$I = \varepsilon_0 c \langle \vec{E} + \vec{E}^* \rangle = \varepsilon_0 c \langle (\vec{E}_1 + \vec{E}_2) \cdot (\vec{E}_1^* + \vec{E}_2^*) \rangle, \quad (1.5.5)$$

logo

$$I = \varepsilon_0 c \langle |\vec{E}_1|^2 + |\vec{E}_2|^2 + \vec{E}_2 \vec{E}_1^* + \vec{E}_1 \vec{E}_2^* \rangle, \quad (1.5.6)$$

e substituindo a equação (1.5.4) na equação (1.5.6) tem-se:

$$I = I_1 + I_2 + \varepsilon_0 c \langle \vec{E}_2 \cdot \vec{E}_1^* + \vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2^* \rangle. \quad (1.5.7)$$

Rescrevendo os dois últimos termos da 1.5.7, que trata-se de dois produtos escalares, com o auxílio da equações 1.5.1 e 1.5.2 temos:

$$\langle \vec{E}_2 \cdot \vec{E}_1^* \rangle = \langle \vec{E}_{02} \cdot \vec{E}_{01}^* \rangle \cdot e^{i[(\vec{\kappa}_2 - \vec{\kappa}_1) \cdot \vec{r} + (\varepsilon_2 + \varepsilon_1)]} \quad (1.5.8)$$

e

$$\langle \vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2^* \rangle = \langle \vec{E}_{01} \cdot \vec{E}_{02}^* \rangle \cdot e^{-i[(\vec{\kappa}_2 - \vec{\kappa}_1) \cdot \vec{r} + (\varepsilon_2 + \varepsilon_1)]} \quad (1.5.9)$$

e substituindo os termos das exponenciais por δ :

$$\delta = (\vec{\kappa}_2 - \vec{\kappa}_1) \cdot \vec{r} + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1), \quad (1.5.10)$$

em que δ representa a diferença de fase entre as ondas. Supondo que \vec{E}_{01} e \vec{E}_{02} são paralelos, substituindo as equações 1.5.4 e 1.5.10 nos dois últimos termos da 1.5.7, e utilizando $e^{i\delta} + e^{-i\delta} = 2 \cos(\delta)$, pode-se escrever a intensidade da equação 1.5.7 seguinte maneira:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \cdot \cos(\delta), \quad (1.5.11)$$

onde o último termo, da equação (1.5.11) é o resultado da mistura dos campos \vec{E}_1 e \vec{E}_2 , variando com a diferença de fase espacial entre os campos e dando origem ao fenômeno de interferência [71].

Ao analisar a equação (1.5.11), é possível perceber que o termo de interferência pode causar um aumento ou diminuição na intensidade total da onda, dependendo se $\cos(\delta)$ é maior ou menor que zero. Dessa forma, a intensidade total atinge seu valor máximo em situações de interferência construtiva, quando $\delta = 2m\pi$, pois devido ao último termo da equação (1.5.11) a I_{max} é maior que a soma das intensidades dos campos individuais. Já em situações de interferência destrutiva, a intensidade total atinge seu valor mínimo quando $\delta = (2m + 1)\pi$, pois o último termo da equação 1.5.11 faz com que a I_{max} seja menor que a soma das intensidades dos campos individuais. Para ambos os casos de interferência m é um número inteiro positivo, 1, 2, 3, \dots . A Figura 1.12 mostra como a intensidade I está variando com a diferença de fase espacial δ .

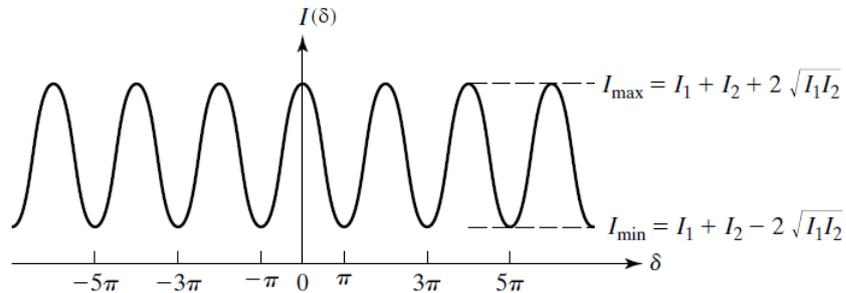


Figura 1.12: Intensidade dos campos superpostos em uma certa região do espaço em função da diferença de fase (figura retirada da ref. [36]).

No caso particular, quando as amplitudes das duas ondas são iguais, $\vec{E}_{01} = \vec{E}_{02}$, isto é, $I_1 = I_2 = I_0$, e utilizando a identidade trigonométrica $(1 + \cos \delta) = 2 \cos^2\left(\frac{\delta}{2}\right)$, a

equação (1.5.11) reduz-se a forma:

$$I = 4I_0 \cos^2\left(\frac{\delta}{2}\right). \quad (1.5.12)$$

A Figura (1.13) mostra como a intensidade I está variando com a diferença de fase espacial δ de acordo com a equação (1.5.12).

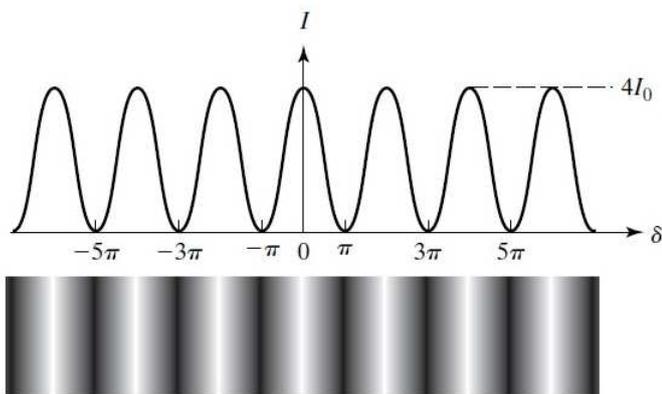


Figura 1.13: Acima, a intensidade associada ao cosseno-quadrado e a diferença de fase. Abaixo, uma idealização das franjas de interferência associado ao cosseno-quadrado na interferência de duas ondas eletromagnéticas (figura retirada da ref. [36]).

A Figura 1.13 representa um padrão de interferência, que faz menção ao padrão de franjas claras e escuras, conhecida como padrão de interferência, que surge em um anteparo.

1.5.3 Interferômetro de Mach-Zehnder.

Em algumas aplicações, é necessário criar um arranjo óptico em que dois feixes de luz viajem por caminhos ópticos diferentes antes de serem recombinados para produzir um padrão de interferência [69]. O padrão de interferência levou ao desenvolvimento de uma série de interferômetros que utilizam dois feixes de luz, como os interferômetros de Michelson, Mach-Zehnder e Sagnac [71]. Esses dispositivos interferométricos costumam dividir a frente de onda do laser de diferentes maneiras e configurações.

O interferômetro de Mach-Zehnder (IMZ), proposto por Ludwig Zehnder em 1891 e posteriormente modificado por Ludwig Mach em 1892 [25], é utilizado para medir a diferença de fase entre dois feixes de luz, em que um dos feixes tem seu caminho óptico alterado pela presença de uma amostra [72]. A estrutura básica do interferômetro de Mach-Zehnder é composta por dois divisores de feixe (50% do feixe é refletido e os outros

50% transmitido) e dois espelhos refletoras, como ilustrado na Figura 1.14. O feixe de luz coerente proveniente do laser é colimado e passa pelo primeiro divisor de feixe DF_1 , onde sua frente de onda é dividida em dois percursos ópticos, um em cada ramo. Os dois feixes divididos são refletidos pelos espelhos E_1 e E_2 e recombinaos no segundo divisor de feixe DF_2 , produzindo um padrão de interferência que pode ser observado em qualquer um dos detectores (DT_1 ou DT_2) ao variar a posição de um dos espelhos [71].

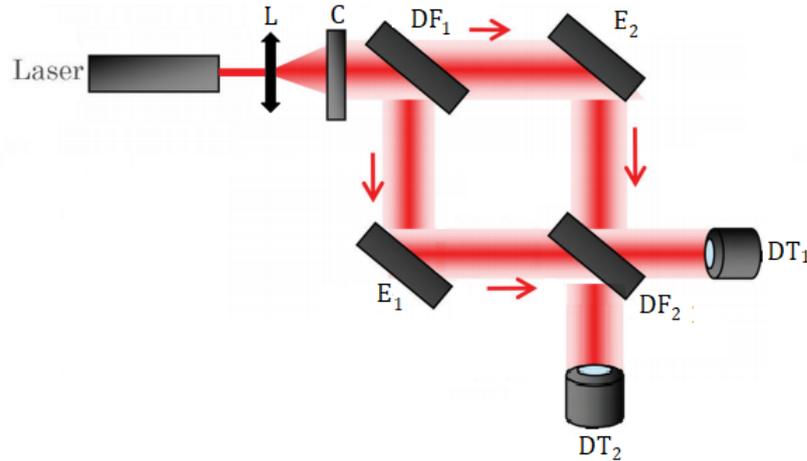


Figura 1.14: Unidade básica do IMZ (figura retirada da ref. [72]).

O IMZ vem sendo utilizado para determinar o índice de refração [73] e o coeficiente termo-óptico $\left(\frac{dn}{dT}\right)$ [74] de amostras transparentes.

1.5.4 Determinação do coeficiente termo-óptico utilizando o interferômetro de Mach-Zehnder.

A diferença de fase δ é o parâmetro essencial na análise de interferência em um interferômetro óptico, conforme a equação (1.5.10). O primeiro termo de δ , $(\vec{\kappa}_2 - \vec{\kappa}_1) \cdot \vec{r}$, está relacionado à diferença no caminho óptico ($\Delta\delta$) das duas ondas, enquanto o segundo termo é a diferença de fase inicial, que é comumente considerada nula, ou seja ($\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 0$). A diferença no caminho óptico pode ocorrer quando as duas ondas se propagam em meios ópticos diferentes ou quando o percurso óptico dos feixes é diferente, mesmo se o meio for o mesmo. O primeiro caso é encontrado no interferômetro de Mach-Zehnder (IMZ), que consiste basicamente na interferência de dois feixes em que um passa pelo ar e outro por um material com índice de refração n . A mudança de caminho óptico entre os dois feixes gera um padrão de interferência, como ilustrado na Figura (1.15). Já o segundo caso é observado no interferômetro de Michelson.

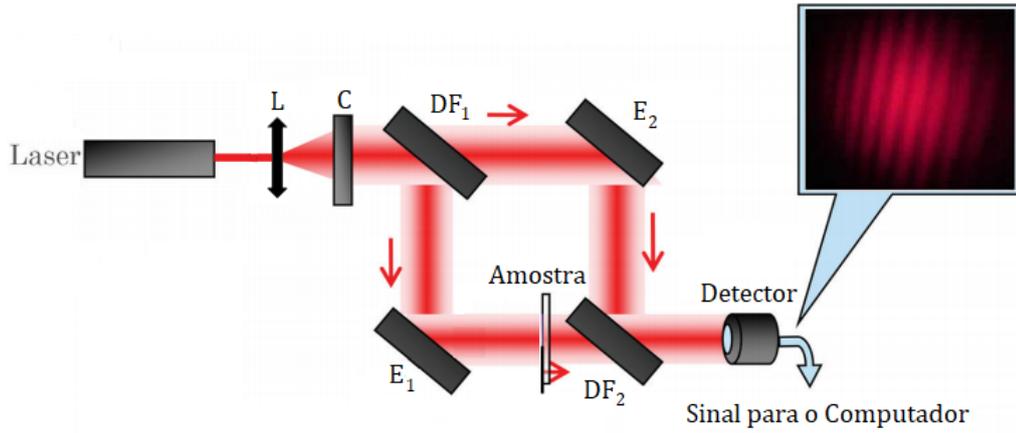


Figura 1.15: A figura ilustra o padrão de interferência resultante da interposição da amostra em um dos braços do interferômetro.(Figura retirada da ref. [23]).

O padrão de intensidade observada na interferência de duas ondas, como ilustrado na Figura (1.15), com mesma amplitude é descrita pela equação (1.5.12) e é válida tanto para o interferômetro do tipo Mach-Zehnder e Fabry-Pérot. Lembrando que $\vec{r} = L \hat{i}$, onde L representa a espessura da cubeta, logo as diferenças de fase nesses interferômetros são descritas por [74]:

$$\Delta\delta = \frac{2\pi}{\lambda}(n - 1)L, \quad (1.5.13)$$

em que n representa o índice de refração da amostra e λ o comprimento de onda no vácuo. Para o caso em que a propriedade física variável do experimento seja a temperatura, tanto o índice de refração n quanto o comprimento do material L serão alterados, de modo que a fase $\Delta\delta$ se torne dependente da temperatura. Devido à variação na temperatura, tanto n quando L devem ser corrigidos. Essa correção é dada por:

$$n = n_0 + \frac{dn}{dT}\Delta T \quad (1.5.14)$$

e

$$L = L_0(1 + \alpha_T \Delta T) \quad (1.5.15)$$

em que n_0 e L_0 são índice de refração e comprimento da cubeta, respectivamente, na temperatura inicial, α_T é o coeficiente de expansão térmica, e ΔT a variação da temperatura. A diferença de fase $\Delta\delta(T)$ induzida pela temperatura pode ser obtida por meio do cálculo da diferença de temperaturas $\Delta\delta(T) = \delta(T_B) - \delta(T_A)$ entre dois pontos distintos no padrão de interferência, em que um deles está localizado no máximo e o outro no mínimo. Substituindo as equações (1.5.14) e (1.5.15) em (1.5.13), podemos escrever a fase geral

$\delta(T_A)$, como:

$$\delta(T_A) = \frac{2\pi}{\lambda} L_0 \left[n_0 + \frac{dn}{dT} (T_A - T) - 1 \right] \cdot [1 + \alpha_T (T_A - T)]. \quad (1.5.16)$$

Desenvolvendo a equação (1.5.16) e desprezando o termo $\alpha_T \frac{dn}{dT} (T_A - T)^2$ em relação a temperatura, a fase $\Delta\delta(T_A)$ é dada por:

$$\delta(T_A) = \frac{2\pi}{\lambda} L_0 \left\{ (n_0 - 1) + \left[(n_0 - 1)\alpha_T + \frac{dn}{dT} \right] \cdot (T_A - T) \right\}. \quad (1.5.17)$$

e para a temperatura T_B como

$$\delta(T_B) = \frac{2\pi}{\lambda} L_0 \left\{ (n_0 - 1) + \left[(n_0 - 1)\alpha_T + \frac{dn}{dT} \right] \cdot (T_B - T) \right\}. \quad (1.5.18)$$

Nas equações (1.5.17) e (1.5.18) deve-se utilizar a aproximação de 1ª ordem, desprezando os termos de 2ª ordem $(T_A - T)^2$ e $(T_B - T)^2$. Nos termos de segunda ordem, em ambas equações, aparece o termo $\alpha_T \frac{dn}{dT}$. Para materiais líquidos dn/dT é da ordem de 10^{-4} e α_T , do material da cubeta, é da ordem de 10^{-6} . Logo, o termo $\alpha_T \frac{dn}{dT}$ é da ordem de 10^{-10} , sendo desprezado por ser muito menor em relação aos termos de 1ª ordem. Para calcular a diferença de fase espacial $\Delta\delta$ para diferentes temperaturas no padrão de interferência, basta a subtração entre as equações (1.5.17) e (1.5.18). Logo, $\Delta\delta(T)$ é dada por

$$\Delta\delta(T) = \frac{2\pi}{\lambda} L_0 \left[(n_0 - 1)\alpha_T + \frac{dn}{dT} \right] \cdot (T_B - T_A). \quad (1.5.19)$$

Conforme observado, a equação (1.5.19) mostra que δ dependem da diferença de temperatura entre um vale (T_A) e um máximo (T_B) do padrão de interferência, indicando que as diferenças de fase serão múltiplos inteiros de π . Portanto, ao considerar que $\Delta\delta(T) = m\pi$, com $m = 1, 2, 3, \dots$, a equação (1.5.19) pode ser reescrita, como

$$(n_0 - 1)\alpha_T + \frac{dn}{dT} = m \frac{\lambda}{2\lambda_0 \Delta T_{MZ}} \quad (1.5.20)$$

Na equação (1.5.20) o termo $(n_0 - 1)\alpha_T$ é desprezado, devido ao fato de α_T ser da ordem de $\sim 10^{-6}$, ou seja, 100 vezes menor que dn/dT , que é da ordem de $\sim 10^{-4}$. Desprezando o primeiro termo, do lado esquerdo, da equação (1.5.20), podemos reescreve-

lá, como

$$\frac{dn}{dT} = m \frac{\lambda}{2\lambda_0 \Delta T_{MZ}} \quad (1.5.21)$$

onde T_{MZ} em que ΔT_{MZ} , representa a diferença entre um máximo e mínimo consecutivo de temperatura e m é a diferença entre um máximo e mínimo subsequente ($m = 1$).

A equação (1.5.21) descrita em [74] estabelece a relação entre as diferenças de temperatura ΔT_{MZ} , obtidas por meio dos padrões de interferência no interferômetro de Mach-Zehnder, com o parâmetro termo-óptico dn/dT . Através da equação (1.5.21) é possível calcular o coeficiente termo-óptico em amostras líquidas.

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

Neste capítulo são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas e seus respectivos procedimentos de calibração com um material conhecido na literatura.

2.1 Interferômetro de Feixe Duplo de Braço Único.

A medida do coeficiente termo-óptico (dn/dT) é de grande importância na aplicação das técnicas de DC e LT. Neste trabalho, utilizou-se um interferômetro de feixe duplo de braço único, semelhante ao interferômetro de Mach-Zehnder, para realizar a medida do (dn/dT).

A configuração experimental adotada neste estudo é similar à ilustrada na Figura (2.1). O sistema emprega um laser de diodo com comprimento de onda de 532 nm , que é direcionado para um divisor de feixe (DF1) feito de vidro. Devido às suas superfícies planas e paralelas, o DF1 permite que o feixe de luz seja refletido em intensidades quase iguais. Nessa configuração, a luz do laser incide na primeira e segunda face do DF1, gerando dois feixes separados, identificados como caminho 1 e caminho 2, conforme representado na Figura (2.1).

No caminho 1, o feixe é refletido na primeira face do DF1, atravessa a amostra e sofre reflexões na primeira e segunda face do divisor de feixe DF2. A primeira reflexão no DF2, proveniente do caminho 1, é desprezada, enquanto a segunda reflexão é direcionada para o fotodetector Mach-Zehnder (FDMZ). Já no caminho 2, o feixe é refletido na segunda face do DF1, não interage com a amostra e sofre reflexões nas primeira e segunda faces do DF2. A primeira reflexão no DF2, proveniente do caminho 2, é direcionada para o FDMZ,

enquanto a segunda reflexão tem uma parte que é desprezada e outra parte direcionada para um detector de normalização (DN). O detector de normalização tem como função corrigir qualquer flutuação na intensidade do laser.

Após todas essas reflexões, os feixes provenientes dos caminhos 1 e 2 se encontram na primeira face do DF2, apresentando uma diferença de fase determinada pela equação 1.5.19, e seguem juntos até o FDMZ, onde a interferência gerada pela interação desses feixes é detectada e analisada.

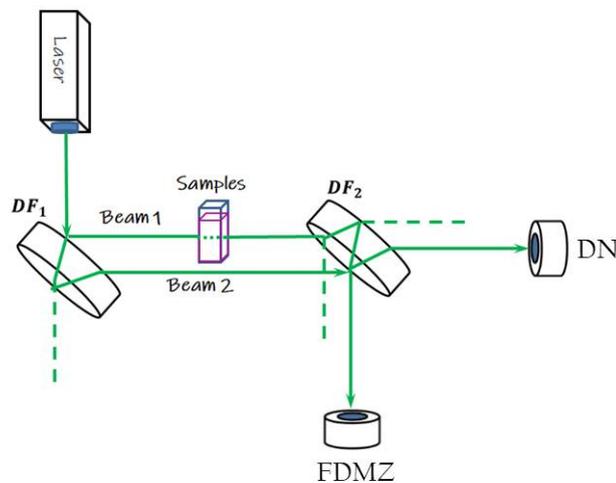


Figura 2.1: A Figura apresenta o esquema experimental do interferômetro utilizado, onde DF1 e DF2 representam os divisores de feixe, e FDMZ e DN são os fotodetectores de silício (Figura adaptado de [74]).

A Figura (2.2) representa uma fotografia do experimento descrito na Figura (2.1), onde um suporte em forma de U é fixado sobre uma cerâmica, visível como um quadrado branco no centro da imagem. O líquido presente no suporte provoca modificações no percurso óptico devido a flutuações no índice de refração, resultando em alterações no caminho óptico.

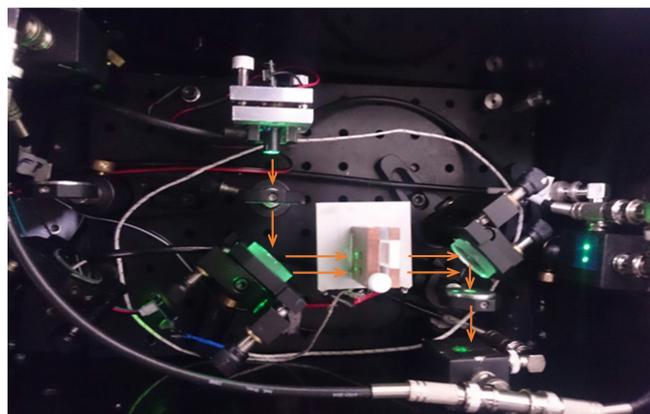


Figura 2.2: Mostra uma foto do interferômetro similar ao interferômetro de Mach-Zehnder. Na figura temos um suporte de cobre, em forma de U, contendo uma cubeta com água destilada utilizada na calibração do sistema.

Na medida interferométrica à medida que a temperatura da amostra é modificada, através do Peltier, ocorrem variações no índice de refração (n) e no percurso óptico (L) devido ao efeito termo-óptico. Essas alterações resultam em mudanças na diferença de caminho óptico e, conseqüentemente, na diferença de fase. Esse fenômeno de interferência destrutiva e construtiva produz um padrão de franjas de interferência, como ilustrado na Figura (2.3), no fotodetector Mach-Zehnder (FDMZ). O padrão de interferência observado no FDMZ é obtido por um módulo de aquisição de dados (DAQ) e analisado por um computador equipado com o software LabVIEW.

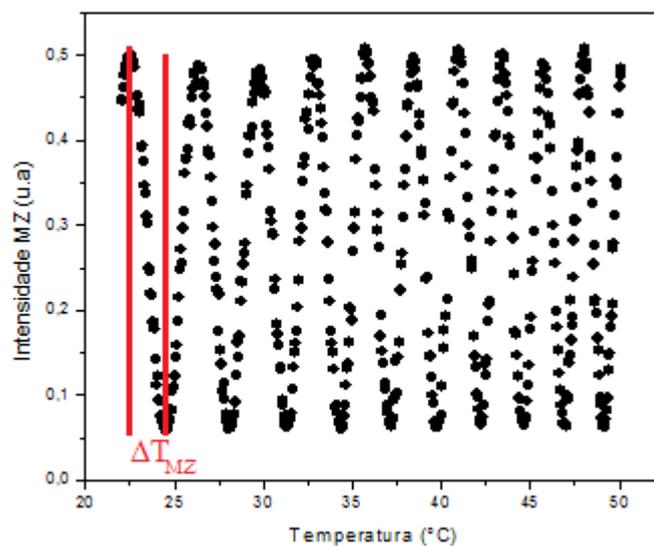


Figura 2.3: O padrão de franjas de interferência é observado no interferômetro de feixe duplo de braço único quando utilizado com uma amostra de água destilada.

Ao utilizar a Figura (2.3), podemos identificar os pontos de máximo e mínimo das franjas de interferência geradas pelo interferômetro de feixe duplo de braço único quando a temperatura é variada. Esses pontos fornecem informações sobre a diferença de temperatura ΔT_{MZ} entre um ponto de máximo e mínimo, consecutivos, interferômetro. Em seguida, substituímos o valor de ΔT_{MZ} na equação (1.5.21), que relaciona a diferença de fase com o coeficiente termo-óptico. Dessa forma, podemos determinar os valores do coeficiente termo-óptico em função da temperatura. Os valores obtidos para o (dn/dT) da água destilada em diferentes temperaturas são apresentados na Figura (2.4).

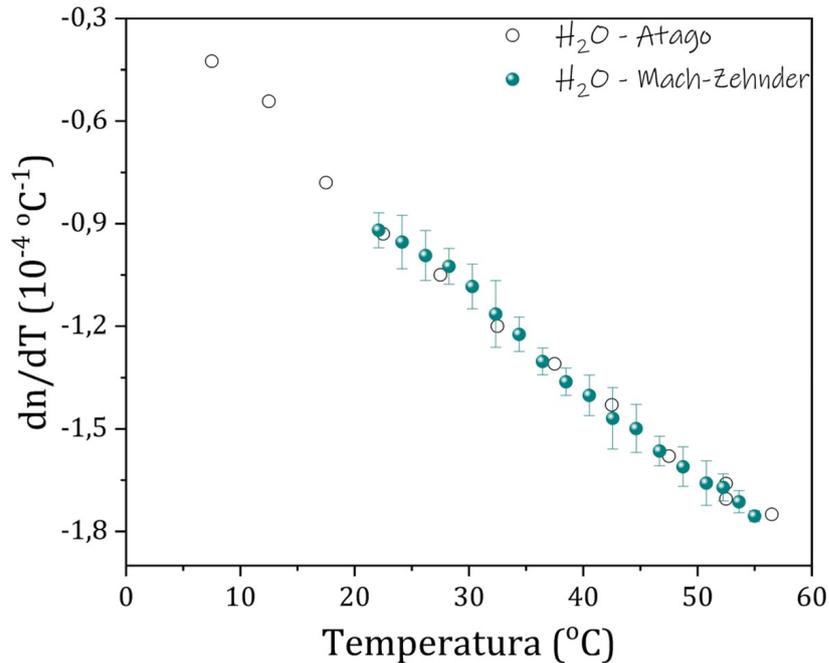


Figura 2.4: Coeficiente termo-óptico para água destilada obtido com o Interferômetro de duplo feixe de braço único (círculos pretos) e um refratômetro comercial (círculos brancos).

No gráfico da Figura (2.4), podemos observar a comparação entre os resultados obtidos para a água destilada utilizando duas técnicas diferentes: o interferômetro de duplo feixe de braço único (representados pelos círculos preenchidos com a cor azul) e um refratômetro comercial de alta precisão (representados pelos círculos sem preenchimento).

No caso do interferômetro, utilizou-se uma cubeta de espessura de 1 *mm* e a faixa de temperatura variou de 22 °C a 50 °C. Os círculos azuis indicam os valores do (dn/dT) determinados por meio da substituição da diferença entre os máximos e mínimos do padrão de interferência (ΔT_{MZ}) na equação (1.5.21). Já os círculos vazios representam os resultados obtidos com o refratômetro comercial de alta precisão (Atago RX5000- α), que possui uma técnica própria para medir o coeficiente termo-óptico. As barras de erro presentes nos resultados do interferômetro representam as incertezas associadas à obtenção de ΔT_{MZ} , considerando as flutuações no padrão de interferência.

A análise do comportamento do coeficiente termo-óptico (dn/dT) na Figura (2.4) revela uma diminuição desse coeficiente com o aumento da temperatura. Essa diminuição está ligada às propriedades térmicas da água, uma vez que a temperatura exerce certa influência sobre o índice de refração (n) desse material. À medida que a temperatura se eleva, as moléculas de água adquirem energia térmica, levando a um aumento no grau de agitação e vibração dessas moléculas. Esse aumento na agitação térmica gera uma redução nas interações entre as moléculas de água, resultando em uma diminuição da densidade

média do meio. Conseqüentemente, ocorre uma alteração no caminho óptico percorrido pelos feixes de luz no interior da amostra. Essa diferença no caminho óptico entre os feixes de luz impacta diretamente o padrão de interferência observado no interferômetro.

A comparação feita na Figura (2.4) entre os resultados obtidos pelos dois métodos permite avaliar a concordância entre as medições e a precisão do interferômetro de duplo feixe de braço único na determinação do coeficiente termo-óptico da água destilada.

2.2 Técnica de Difração Cônica (DC).

A técnica de DC é baseada no número de anéis de interferência que surgem no plano de observação, no perfil do feixe laser, após a propagação em um meio não linear induzido termicamente devido a AMFE (induzida termicamente). Normalmente, esses anéis surgem quando o efeito térmico é alto ($\Delta\phi(r, t) \gg 2\pi$). Com essa técnica é possível medir o φ e calcular a η de amostras líquidas. A Figura 2.5 ilustra de forma simplificada o aparato experimental empregado na coleta de dados na técnica de DC.

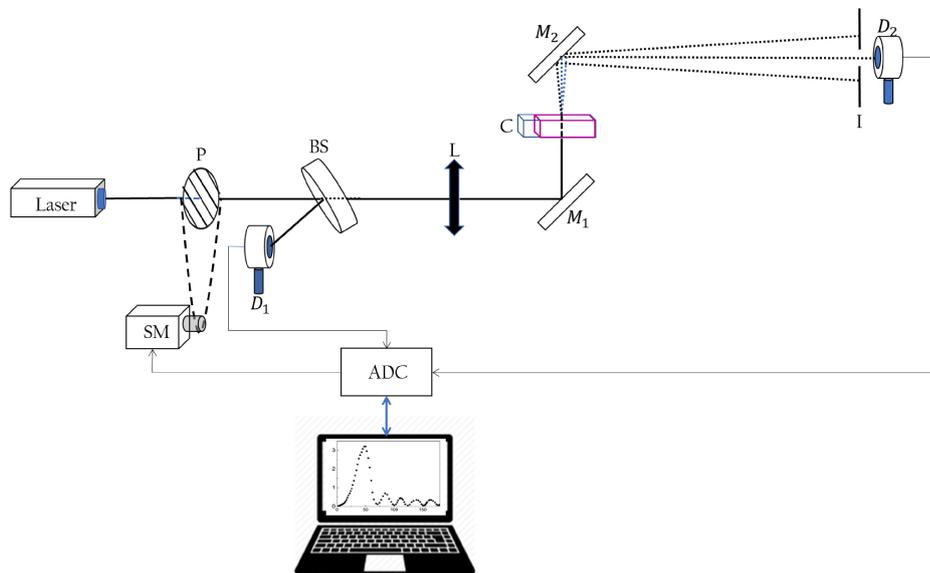


Figura 2.5: Ilustra o aparato experimental utilizado na Técnica de DC, onde P representa o Polarizador, D_1 e D_2 são os detectores, BS é o divisor de feixe, SM é o motor de passos, L é a lente convergente, M_1 e M_2 são os espelhos, e C a cubeta contendo a amostra.

Ao ligarmos o laser, o feixe gerado é manipulado de tal forma a incidir perpendicularmente sobre um polarizador que está acoplado a um motor de passo, que por sua vez é controlado pelo módulo de aquisição de dados (NI myDAQ), que controla a intensidade do feixe através da rotação do polarizador. O motor de passo a cada vez que o programa é

executado promove uma rotação de 90° do polarizador, variando a intensidade do feixe de um valor mínimo até o valor máximo. Logo após passar pelo polarizador o feixe Gaussiano é guiado até um divisor de feixe onde tem uma parte refletida e uma parte refratada. A parte refletida é manipulada para incidir em um fotodetector (D_1), Figura (2.5). Este fotodetector é responsável por coletar os valores de intensidades do feixe antes de passar pela amostra. A outra parte do feixe, refratada, passa por uma lente convergente e logo em seguida atravessa a cubeta contendo a amostra, que está posicionada próximo a posição focal da lente. Ao passar pela amostra o feixe é direcionado em direção a íris, e por fim chega em um outro fotodetector (D_2) (Figura (2.5)) que verifica a intensidade do feixe em um ponto central. Esses dois fotodetectores fornecem os dados para o módulo de aquisição de dados (NI myDAQ). O programa LabView é usado para analisar os dados e plotar os dados referentes a potência do feixe incidente no detector de referência (D_1), enquanto o outro fotodetector (D_2) mede as variações sofridas na frente da onda do laser que passa através da amostra. O fotodetector (D_2) monitora as variações sofridas na intensidade do feixe quando os anéis de interferência surgem devido à interação entre o laser e a amostra, como ilustrado na Figura (2.6). A amostra está dentro de uma cubeta de 2 mm de espessura com solução de tinta nanquim em água.

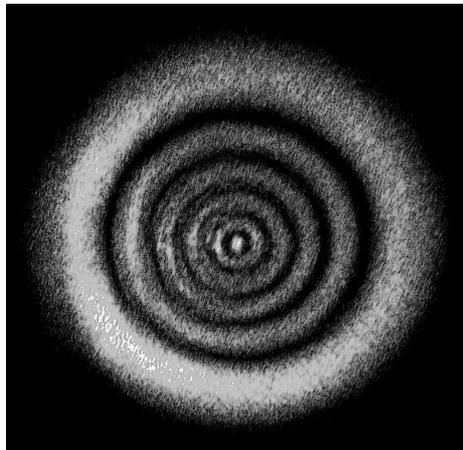


Figura 2.6: Padrão de formação de anéis na amostra de tinta diluída em H_2O ($\alpha = 4,6\text{ cm}^{-1}$, com $\lambda = 514\text{ nm}$ e $P = 180\text{ mW}$).

O fotodetector (D_2) está localizado no plano de observação e monitora os anéis de interferência formados, conforme ilustrado na Figura 2.6. No processo de aquisição de dados, é importante medir a intensidade do feixe laser no ponto central. Isso facilita a leitura no fotodetector, evitando distorções durante o surgimento dos anéis. É fundamental identificar a potência exata no momento em que o anel é formado na técnica de DC, pois anotar um valor de potência que não corresponda à formação do anel resultará em

uma relação não linear entre a potência e a formação do anel, tornando inviável o uso da técnica de DC. A Figura (2.7) mostra como o fotodetector (D_2) registra graficamente as variações na intensidade do feixe quando os anéis de interferência surgem.

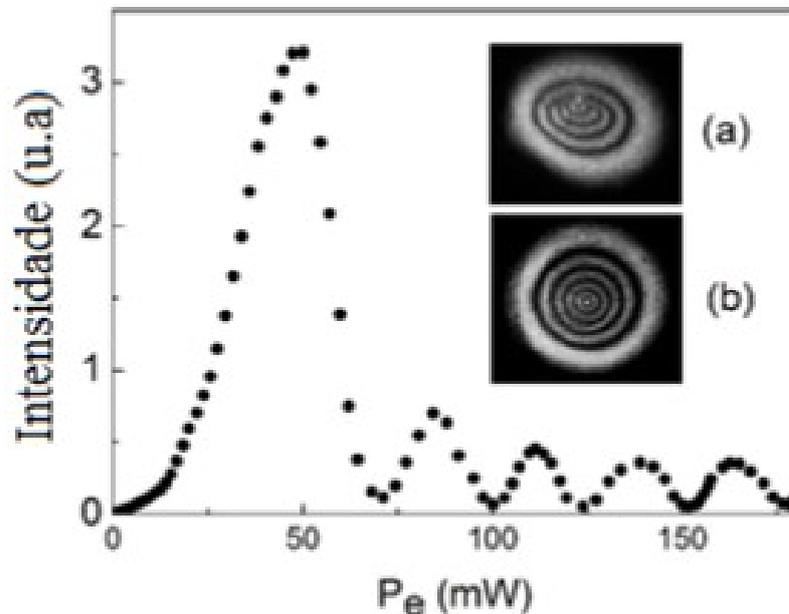


Figura 2.7: Variação da intensidade do feixe em função da potência de excitação para tinta nanquim diluída em água. As inserções mostram o padrão de anéis no plano de observação com a cubeta nas posições (a) vertical e (b) horizontal.

Outro efeito indesejado que interfere na detecção precisa do momento de formação dos anéis é o efeito de convecção. As Figuras (a) e (b) da Figura (2.7) mostram os padrões de anéis obtidos em uma amostra líquida em duas orientações diferentes da cubeta óptica: vertical e horizontal. Quando a cubeta é posicionada verticalmente, observam-se anéis de interferência distorcidos e não concêntricos no plano de observação (Figura 2.7 (a)). Essa distorção pode gerar uma relação não linear entre a potência e a formação do anel correspondente, inviabilizando o uso da técnica de DC. Essa distorção na frente de onda do laser é causada pelo fluxo de convecção gerado pelo calor absorvido pela amostra, resultando em distorção na frente de onda do feixe transmitido. Esse fenômeno foi teoricamente explicado por Karinzadeh [35] e confirmado experimentalmente por Wang [56] e pelo grupo GPOTM [13]. No entanto, ao posicionar a cubeta horizontalmente, o efeito de convecção é minimizado, resultando em anéis concêntricos no plano de observação (Figura 2.7 (b)) [13]. Para facilitar a detecção dos dados pelo detector durante a técnica automatizada de DC, optou-se por manter a cubeta na posição horizontal, eliminando os efeitos indesejados da convecção.

Em uma medida padrão da técnica de DC os dados de tensão dos fotodetectores

são enviados ao módulo de aquisição de dados (NI myDAQ), sendo que um programa desenvolvido em LabView analisa e registra os dados em relação à potência do laser. O fotodetector de referência (D_1) (Figura (2.5)) é responsável pela medição da potência, enquanto o segundo fotodetector (D_2) (Figura (2.5)) está relacionado à intensidade do sinal detectado.

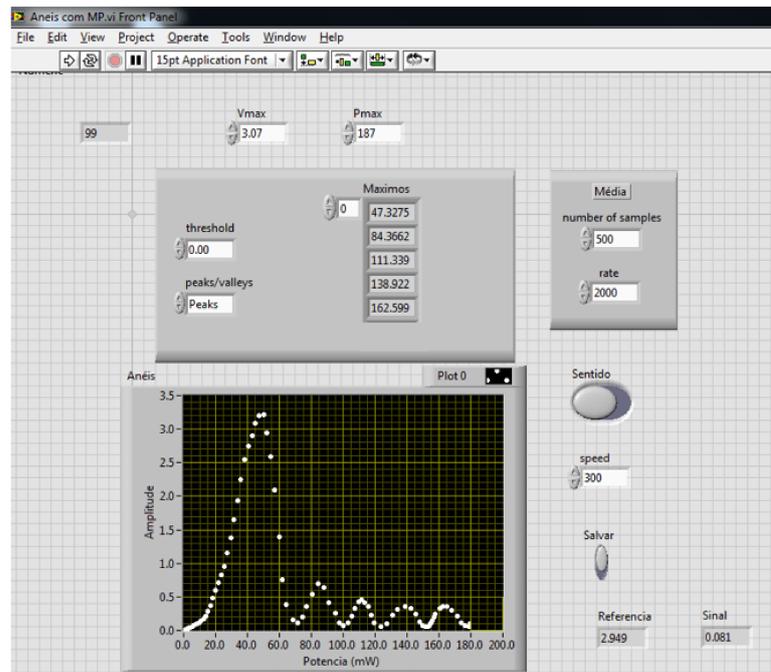


Figura 2.8: Ilustração do painel frontal do programa de aquisição (linguagem LabView) em uma medida típica da técnica de DC. Amostra de calibração, tinta nanquim diluída em H_2O .

O painel frontal do programa utilizado, conforme ilustrado na Figura (2.8), exibe os dados obtidos pelos fotodetectores, gráfico da Amplitude vs Potência. Já o item “máximo” da Figura (2.8) apresenta os valores de potência associados aos máximos de intensidade para a formação de cada anel de interferência. A coleta de dados é realizada utilizando uma amostra de tinta nanquim diluída em água, posicionando a cubeta horizontalmente para otimizar a captação do sinal pelo fotodetector. Um exemplo típico de dados obtidos pela técnica de DC é ilustrado na Figura (2.8). De acordo com a Figura (2.8), no campo “máximos” o primeiro anel surge com aproximadamente 47 mW de potência. O segundo anel surge com aproximadamente 84 mW, o terceiro com 111 mW, o quarto com 140 mW e o quinto com aproximadamente 163 mW. A partir desses valores é possível fazer um gráfico de $N \times P$ que pode ser vista na Figura (2.9).

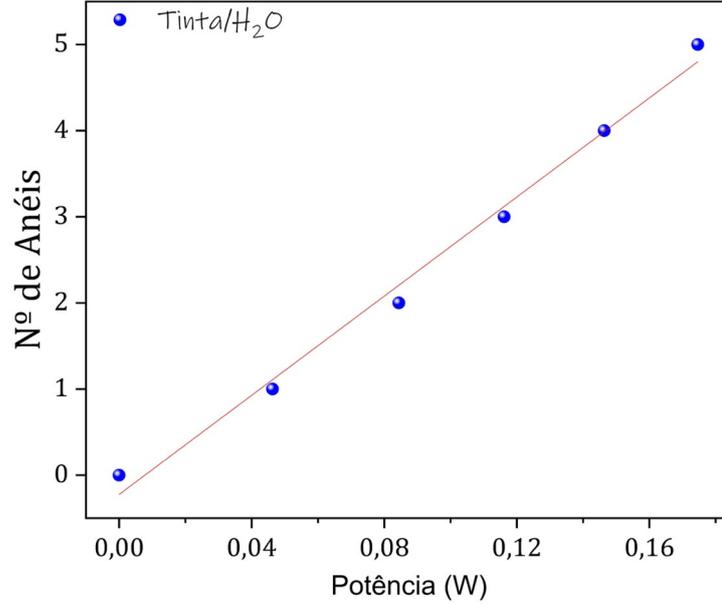


Figura 2.9: Número de anéis em função da potência. A linha sólida representa o ajuste linear dos dados seguindo a equação (1.3.5). O coeficiente linear obtido é $(29 \pm 1) W^{-1}$.

O número de anéis de interferência está diretamente relacionado à potência do laser (P) através de uma equação 1.3.2. Para determinar essa relação de forma experimental, realizamos um ajuste linear aos dados coletados e apresentados na Figura 2.9, obtendo assim o coeficiente angular β . Agora, se conhecermos o valor da condutividade térmica (K) e o parâmetro β , podemos utilizar a equação (1.3.5) para calcular o parâmetro $\varphi \frac{dn}{dT}$. Essa equação pode ser reescrita como $\varphi \frac{dn}{dT} = \frac{2\pi K \lambda}{\alpha L_{eff}} \beta$. Se soubermos o valor de φ , podemos facilmente calcular o valor de dn/dT dividindo-o pelo valor de φ . Essa informação é importante, pois nos permite compreender como a variação da potência do laser afeta o número de anéis de interferência, fornecendo informações sobre as propriedades térmicas do sistema em estudo.

Para determinar o parâmetro termo-óptico da amostra de tinta em solução aquosa, é necessário conhecer o valor do parâmetro φ . Para isso, é necessário ter acesso aos espectros de absorbância e fluorescência da amostra utilizada. Analisando esses espectros, podemos determinar se $\varphi \approx 1$, indicando que toda a energia do laser é convertida em calor, ou se parte dessa energia está sendo reemitida por processos radiativos. No caso em que a amostra apresenta fluorescência, o parâmetro φ precisa ser ajustado adicionando o termo $\left[-\eta \frac{\lambda}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right]$, conforme discutido na Seção (1.3.2). A Figura (2.10) apresenta o espectro de absorbância (lado esquerdo) e fluorescência (lado direito) obtidos utilizando uma cubeta de Quartzo de 1, cm e os espectrofotômetros comerciais Ocean Optics USB2000+ (para a absorbância) e Shimadzu RF-5301 PC spectrofluorophotometer (para a fluorescência).

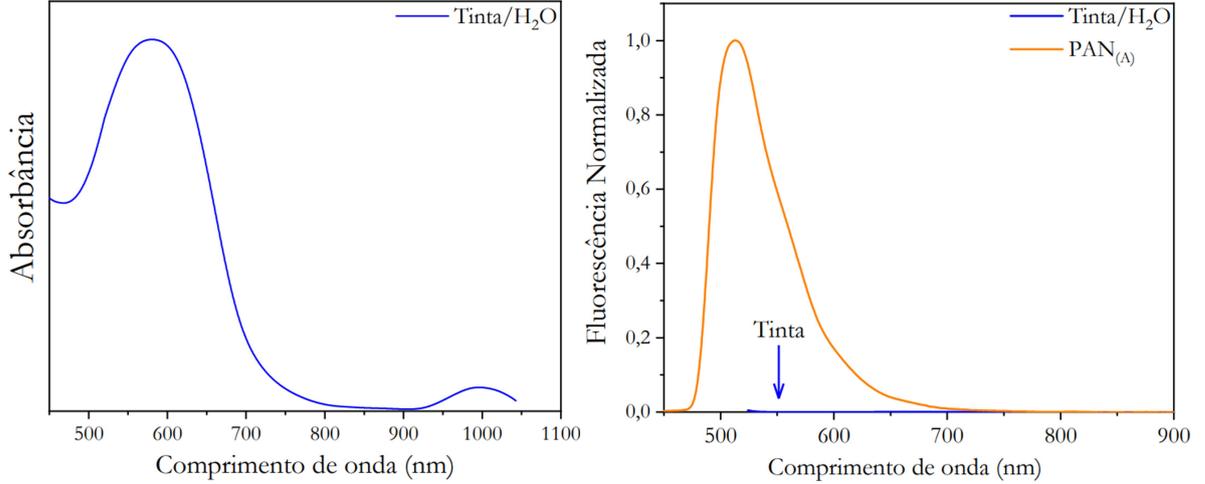


Figura 2.10: Espectros de Absorbância e Fluorescência para a amostra de tinta e Cdts diluídos em H_2O .

A Figura 2.10, no lado direito, apresenta não apenas o espectro de fluorescência da amostra de tinta nanquim diluída em água, mas também realiza uma comparação com o espectro de fluorescência de uma de ponto de carbono, dopado com ureia (PAN), diluída em água. Ao realizar essa comparação, podemos observar que a amostra PAN apresenta uma emissão muito maior em relação à amostra de tinta. Isso nos leva a considerar que $\varphi \approx 1$, uma vez que a fluorescência da solução de tinta em água é desprezível em comparação com uma amostra fluorescente como a amostra PAN.

Utilizando os valores conhecidos de α , αL_{eff} , β e K disponíveis na literatura, foi possível determinar o valor de dn/dT conforme apresentado na Tabela 2.1, utilizando a equação (1.3.2).

Tabela 2.1: Parâmetros da calibração do sistema na técnica de DC, usando uma amostra contendo tinta nanquim diluída em água.

Amostra	λ (nm)	α (cm^{-1})	αL_{eff}	β (W^{-1})	$\left \frac{dn}{dT} \right $ ($10^{-4} K^{-1}$)
Tinta + H_2O	514	$4,6 \pm 0,1$	$0,60 \pm 0,01$	29 ± 1	$0,92 \pm 0,02$

O valor de dn/dT obtido por meio da técnica de DC apresenta uma boa concordância com os valores reportados na literatura, que variam de $-0.8 \times 10^{-4} K^{-1}$ a $-1 \times 10^{-4} K^{-1}$ [75, 76]. Além disso, o valor de dn/dT obtido com a técnica de DC também está em acordo com os resultados da técnica interferométrica, realizada a uma temperatura de 22 °C, conforme descrito na Figura (2.4), na Seção (2.1). Essa concordância evidencia a precisão e confiabilidade da técnica de DC na determinação desse parâmetro termo-óptico, fornecendo informações consistentes e comparáveis com outros estudos já realizados.

2.2.1 Técnica de Difração Cônica Normalizada (DCN).

Na técnica de Difração Cônica, é essencial ter conhecimento prévio dos parâmetros de condutividade térmica (K) e coeficiente termo-óptico (dn/dT) da amostra, ou então utilizar alguma técnica para determinar esses parâmetros. No entanto, em muitos casos, obter informações precisas sobre esses parâmetros pode ser complicado, principalmente quando a amostra está suspensa em um solvente puro ou em uma mistura de solventes cujas propriedades térmicas são desconhecidas. Isso pode dificultar a caracterização termo-óptica da amostra e requerer a utilização de técnicas adicionais para obter os parâmetros necessários à técnica de Difração Cônica.

Para contornar essa dificuldade, foi proposta a implementação da técnica de Difração Cônica (DC) utilizando uma amostra não fluorescente ($\varphi \approx 1$) como referência. Dessa forma, é possível eliminar a dependência dos parâmetros de condutividade térmica e coeficiente termo-óptico do solvente desconhecido. Esse método de normalização da amostra, utilizando uma amostra não fluorescente, será chamado de Técnica de Difração Cônica Normalizada (DCN). Nessa abordagem, assim como na DC convencional, utiliza-se a expressão que determina o número de anéis obtidos a partir da interação entre o laser e a amostra, tanto para a amostra fluorescente quanto para a não fluorescente, ambas diluídas no mesmo solvente. Reescrevendo a equação (1.3.2) para as amostras não fluorescentes (ref) e fluorescentes (fluor), usando a técnica de DC obtém-se:

$$\beta_{ref} = \left(\frac{\alpha L_{eff}}{2\pi K \lambda} \frac{dn}{dT} \right)_{ref}, \quad (2.2.1)$$

e

$$\beta_{fluor} = \varphi \left(\frac{\alpha L_{eff}}{2\pi K \lambda} \frac{dn}{dT} \right)_{fluor}, \quad (2.2.2)$$

em que β_{ref} e β_{fluor} são os coeficientes angulares da reta do Número de anéis em função da potência para a amostra de referência (não fluorescente), e para a amostra fluorescente, respectivamente. Como ambas as amostras, referência e fluorescente estão no mesmo solvente elas possuem em comum o coeficiente termo-óptico e a condutividade térmica, ou seja,

$$\left(\frac{1}{2\pi K \lambda} \frac{dn}{dT} \right)_{fluor} = \left(\frac{1}{2\pi K \lambda} \frac{dn}{dT} \right)_{ref} \quad (2.2.3)$$

logo,

$$\varphi = \frac{(\alpha L_{eff})_{ref} \beta_{fluor}}{(\alpha L_{eff})_{fluor} \beta_{ref}} \quad (2.2.4)$$

e por fim substituindo a equação (2.2.4) na equação (1.3.3) e isolando o parâmetro η da equação (1.3.3), chega-se em uma expressão para o cálculo da eficiência quântica de fluorescência dada por:

$$\eta = \frac{\langle \lambda_{em} \rangle}{\lambda} \left[1 - \frac{(\alpha L_{eff})_{ref} \beta_{fluor}}{(\alpha L_{eff})_{fluor} \beta_{ref}} \right]. \quad (2.2.5)$$

como a amostra de referência é um líquido não fluorescente, toda a fluorescência provém da amostra investigada.

Ao comparar a amostra de interesse (fluorescente) com a amostra de referência (não fluorescente), ambas diluídas no mesmo solvente, é possível isolar e medir apenas o efeito termo-óptico causado pela amostra de interesse. O número de anéis obtidos na difração cônica é determinado pela interação entre o laser e a amostra, e essa interação depende principalmente do coeficiente termo-óptico da amostra. Assim, a comparação entre a amostra fluorescente e a não fluorescente permite obter informações sobre o coeficiente termo-óptico da amostra de interesse, independentemente das propriedades térmicas e termo-ópticas do solvente desconhecido.

Dessa forma, a amostra de referência na técnica de DCN serve como um padrão interno que normaliza os efeitos do solvente desconhecido, eliminando a necessidade de conhecer os valores específicos de K e dn/dT do solvente. Isso torna a técnica mais robusta e aplicável em situações em que é difícil obter informações precisas sobre as propriedades termo-ópticas do solvente utilizado.

2.3 Técnica de Lente Térmica (LT).

A técnica de lente térmica (LT) foi configurada em modo descasado, conforme mostrado no arranjo experimental da Figura 2.11. Nessa configuração, são utilizados dois feixes laser: um feixe laser de excitação que gera o efeito da lente térmica, e um laser de prova de baixa intensidade que registra o efeito gerado. Neste trabalho, um laser contínuo de Argônio com modo TEM_{00} , com dois comprimentos de onda ($\lambda_{ex} = 456$ nm ou $\lambda_{ex} =$

514 nm) foram utilizados. Como feixe de prova foi utilizado um laser contínuo de He-Ne, com modo TEM_{00} , comprimento de onda de $\lambda_p = 633$ nm, e potência fixa inferior a 5 mW. No Apêndice 2.3.1, encontra-se descrito o procedimento para obter os parâmetros geométricos m e V da configuração experimental.

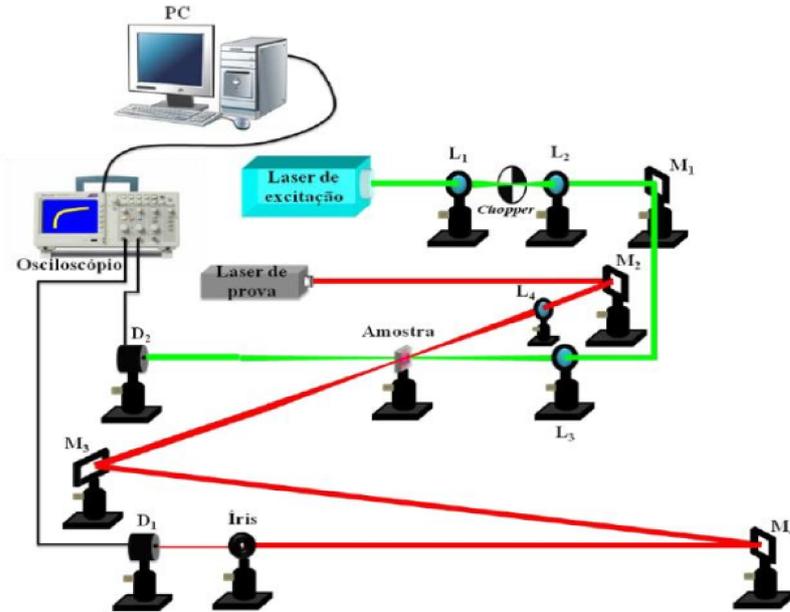


Figura 2.11: Aparato experimental da técnica de lente térmica. L_i são as lentes, M_i são os espelhos, D_i os detectores e pc o computador para analisar os dados (Retirado da ref.[77]).

A montagem utilizada consiste no direcionamento dos feixes de excitação e de prova por meio de espelhos até a amostra. Esses feixes são focalizados pelas lentes L_3 e L_4 , respectivamente, e são alinhados de forma que o laser de prova cruze na cintura do laser de excitação, com uma pequena diferença de ângulo entre eles ($\sim 2^\circ$). É indispensável que as lentes L_3 e L_4 sejam montadas em transladores XYZ para permitir um bom alinhamento dos dois feixes. A amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação e é deslocada em relação à cintura do feixe de prova. Para observar o sinal transiente da LT, o tempo de exposição da amostra com o feixe de excitação é controlado por um modulador mecânico, com uma frequência de 2 Hz. O feixe de excitação, após interagir com a amostra, é direcionado por um espelho até um detector D_1 . Esse sinal é utilizado como disparador (*trigger*) para a obtenção dos dados no osciloscópio.

Ao atravessar a amostra, na técnica de lente térmica em modo descasado, o feixe de prova produz um transiente que apresenta uma intensidade maior quando $dn/dT > 0$, uma intensidade menor quando $dn/dT < 0$, e nenhuma alteração quando $dn/dT = 0$. O sinal do feixe de prova após passar pela amostra é maximizado e detectado por um

detector D_2 localizado no campo distante ($z_2 \gg Z_c$). A Figura (2.12) ilustra como o feixe de prova atinge o detector, dependendo do tipo de lente térmica formada na amostra.

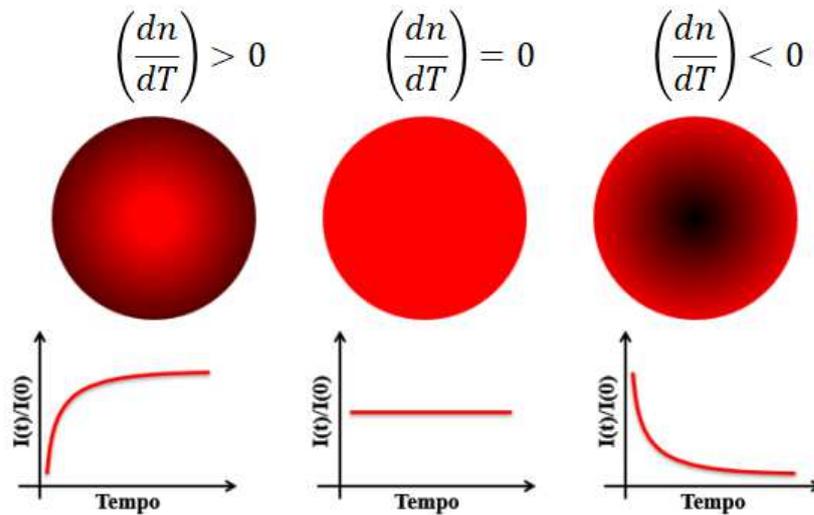


Figura 2.12: Ilustração visual da intensidade no centro do feixe de prova ao atingir o detector, dependendo do tipo de LT formada na amostra quando o feixe de excitação interage com a amostra. Os gráficos apresentam a intensidade normalizada para três casos: LT convergente ($dn/dT > 0$), sem formação de LT ($dn/dT = 0$), e LT divergente ($dn/dT < 0$).

Após realizar o alinhamento, o experimento pode ser conduzido controlando a exposição do feixe laser na amostra por meio de um modelador *chopper* de baixa frequência. Com os feixes laser adequadamente posicionados na amostra e o *chopper* ativado, é possível medir a variação da intensidade do feixe de prova ao longo do tempo, utilizando o sinal capturado pelo detector D_2 . Dessa forma, obtém-se uma curva transiente que descreve a formação da lente térmica, a qual é analisada conforme os gráficos apresentados na Figura (2.13).

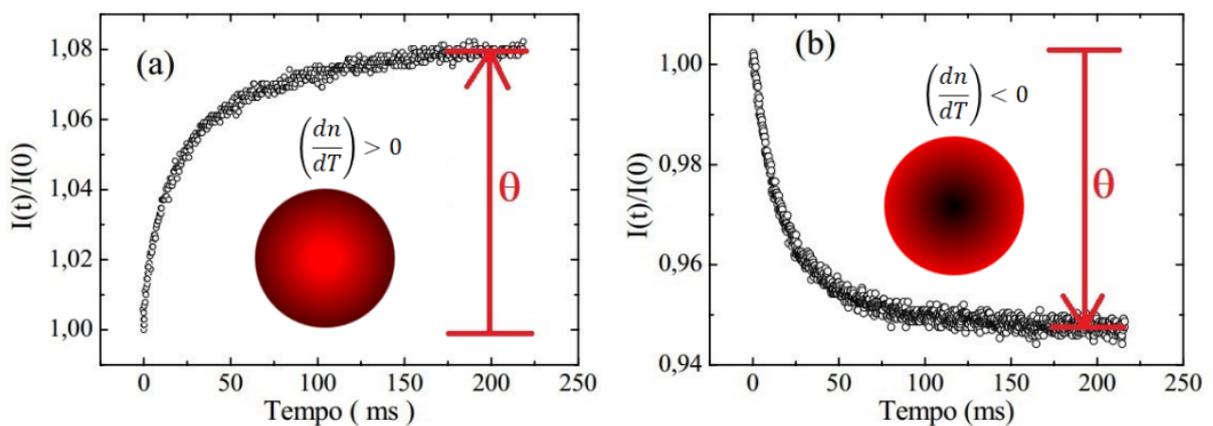


Figura 2.13: Sinal de intensidade normalizada, de duas curvas transientes, em uma medida típica de LT, para dois materiais com diferentes formações de lente térmica: (a) quando $dn/dT > 0$, indica a formação de uma convergente, e (b) quando $dn/dT < 0$, indica a formação de uma lente divergente. As setas vermelhas indicam o comportamento da fase θ em cada formação de LT.

A Figura (2.13) mostra o transiente do sinal de lente térmica normalizado para duas amostras, indicando a formação de uma lente convergente e divergente, respectivamente. Através do ajuste dos dados experimentais da equação (1.4.1), os valores dos parâmetros t_c e θ são obtidos, sendo θ a amplitude do sinal conforme ilustrado na Figura (2.13).

2.3.1 Parâmetros geométricos da técnica de LT.

A fim de realizar as medições utilizando a técnica de LT, é essencial obter os parâmetros geométricos m e V , com $m = \left(\frac{w_p}{w_{0p}}\right)^2$ e $V = \frac{Z_1}{Z_c}$, para permitir o ajuste dos dados com base na equação (1.4.1). Esses parâmetros geométricos são dependentes dos parâmetros que definem as características dos feixes laser, tais como a cintura do feixe de excitação w_{0e} e do feixe de prova w_{0p} , w_p é o raio do feixe de prova na posição da amostra, Z_c o parâmetro confocal do feixe de prova.

Para determinar w_{0e} e w_{0p} , foi utilizado um medidor de diâmetro de feixe (*Beam Profiler* da Thorlabs, modelo BP104-UV). Esse dispositivo permite a medição direta do diâmetro do feixe, possibilitando a determinação da posição ao longo do eixo de propagação, em que o raio do feixe possui o menor diâmetro após passar pela lente de focalização. Para isso, o equipamento é colocado em um conjunto de transladores XYZ.

Os parâmetros geométricos m e V são obtidos a partir da propagação do feixe Gaussiano com modo TEM_{00} , após passar pela lente. A intensidade desse feixe ao longo do eixo z é expressa pela equação (1.1.2), em uma posição arbitrária no eixo z , conforme a equação (1.1.3), levando em consideração o parâmetro confocal dado pela equação (1.1.4).

Tabela 2.2: Parâmetros geométricos da configuração experimental de LT no modo descasado com dois feixes, para os feixes excitação com $\lambda_{ex} = 458$ nm, $\lambda_{ex} = 514$ nm, e comprimento de prova $\lambda_p = 632,8$ nm

λ_{ex} (nm)	m	V	w_{0e} ($\pm 6\%$ cm)	w_{0p} ($\pm 6\%$ cm)	w_p (cm)	z_c (cm)	λ_p (nm)
458	32, 11	1, 84	2×10^{-3}	$5, 40 \times 10^{-3}$	$1, 13 \times 10^{-2}$	1,45	633
514	24, 83	1, 61	$2, 05 \times 10^{-3}$	$5, 40 \times 10^{-3}$	$1, 02 \times 10^{-2}$	1,45	633

Ao utilizar a definição dos parâmetros m e V , e levando em consideração que o raio do feixe laser em uma posição distante de sua cintura pode ser determinado pela equação (1.1.3), podemos calcular o raio do feixe de prova w_p . O parâmetro Z_c do feixe

de prova é obtido substituindo os valores de w_{0p} e λ_p na equação (1.1.4). Os valores de m , V , w_{0e} , w_{0p} , w_p e Z_c estão apresentados na Tabela (2.2).

2.4 Técnicas experimentais complementares.

2.4.1 Coeficiente de Absorção Óptica.

A lei de Lambert-Beer descreve a relação entre a intensidade de luz incidente e transmitida por um meio absorvedor, levando em consideração a espessura do caminho óptico percorrido. Quando um feixe de luz passa por um meio absorvedor, sua intensidade I diminui de forma exponencial à medida que a espessura do meio aumenta. Este decréscimo exponencial é dado pela seguinte relação [78]:

$$I = I_0 \exp [-\alpha(\lambda)L], \quad (2.4.1)$$

sendo I_0 e I as intensidades de luz incidente e transmitida, respectivamente. $\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorção óptica e possui como unidade o cm^{-1} para cada comprimento de onda e L representa a espessura da amostra por onde o feixe de luz passa. O termo $\exp [-\alpha(\lambda)L]$ representa o decaimento exponencial e está relacionado ao coeficiente de absorção óptica $\alpha(\lambda)$ e à espessura L da amostra. Quanto maior a espessura da amostra, maior será a quantidade de moléculas absorventes para um determinado comprimento de onda, resultando em um maior decréscimo na intensidade da luz transmitida.

A absorbância (*Abs*) de um material é uma grandeza que informa qual a capacidade do composto em absorver luz ao longo de uma faixa de comprimentos de onda eletromagnética. A *Abs* de um material é definida matematicamente como:

$$Abs = \log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right), \quad (2.4.2)$$

aplicando a função log na equação (2.4.1) e utilizando a equação (2.4.2), obtém-se uma relação entre a absorbância de um material e sua absorção óptica, definida por:

$$\alpha(\lambda) = \frac{Abs}{0.4343L}, \quad (2.4.3)$$

sendo $\log_{10} e \approx 0.4343$. A equação (2.4.3) permite determinar a absorção óptica do material utilizando o espectro de absorbância. Normalmente, o espectro de absorbância é utilizado para identificar os comprimentos de onda nos quais um determinado composto apresenta maior absorção, a fim de selecionar a faixa ideal para excitar a amostra. Em outras palavras, para obter o coeficiente de absorção óptica $\alpha(\lambda)$, a equação (2.4.1) é utilizada levando em consideração que a intensidade de luz transmitida é proporcional à potência do feixe ($I \propto P$), assim, temos que:

$$T = \frac{P}{P_0} = e^{-\alpha(\lambda)L}, \quad (2.4.4)$$

em que T representa a transmitância da amostra, enquanto P e P_0 são as potências transmitida e incidente, respectivamente.

A transmitância de um material é uma medida da quantidade de luz que consegue passar através da amostra, considerando todas as possíveis perdas, como absorção óptica, dispersão e reflexões nas superfícies da amostra. Levando em conta todas as perdas de intensidade da luz devido aos fenômeno de absorção e reflexão, podemos expressar a equação (2.4.4) da seguinte forma:

$$T = (1 - R)^2 \exp[-\alpha(\lambda)L]. \quad (2.4.5)$$

Ao aplicarmos o logaritmo natural em ambos os lados da equação (2.4.5) e considerando o coeficiente de reflexão R da amostra, relacionado ao índice de refração n por meio da equação $R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$ (válida para a incidência normal da luz), podemos substituir o termo $(1 - R)$ por C . Essa transformação nos leva a uma relação que nos permite calcular o coeficiente de absorção óptica a partir da transmitância da amostra para um determinado comprimento de onda. Matematicamente, essa relação é expressa por:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{L} \ln \left(\frac{T}{C^2} \right). \quad (2.4.6)$$

A partir das equações discutidas, é possível compreender melhor o processo de absorção óptica em um material. A lei Lambert-Beer nos permite relacionar a intensidade de luz incidente e transmitida com a espessura da amostra e o coeficiente de absorção óptica. Através do espectro de absorbância, podemos identificar os comprimentos de

onda nos quais o material apresenta maior capacidade de absorção, o que é fundamental para excitar a amostra de interesse. Esses conceitos e relações são essenciais para a compreensão e caracterização dos materiais no campo da óptica e espectroscopia.

Além das medidas do coeficiente de absorção pela lei de Lambert-Beer, foram utilizados aparelhos comerciais para a caracterização espectroscópica do corante natural e dos Cdts. As medidas dos espectros de absorção para o corante natural foram realizadas usando uma cubeta de quartzo de 1 cm em um espectrômetro portátil equipado com uma lâmpada halógena (Ocean Optics USB2000+) à temperatura ambiente. Os valores de pH foram determinados com um medidor de pH HI 2221 da Hanna Instruments. Para os espectros de fluorescência (com comprimento de onda de excitação de 532 nm), foram obtidos utilizando um espectrômetro portátil (modelo DPSSL Driver MGL532). Para as amostras dos Cdts, as medidas dos espectros de absorção molecular na faixa UV-Vis foram realizadas com o aparelho Evolution 201 da Thermo Scientific. As leituras nas amostras foram conduzidas usando cubetas retangulares de quartzo com um caminho óptico de 1 cm.

As análises para os espectros de fluorescência dos Cdts foram conduzidas utilizando o equipamento espectrofluorímetro Fluoromax-4 da Horiba. Para cada sinal, a abertura da fenda apropriada no monocromador de excitação e/ou emissão foi ajustada com base na intensidade do sinal. Adicionalmente, um filtro GG400 foi utilizado para eliminar os sinais resultantes de efeitos de segunda ordem ou do espalhamento do feixe de excitação. As leituras nas amostras foram conduzidas utilizando cubetas retangulares de quartzo com um caminho óptico de 1 cm.

2.4.2 Fluorescência resolvido no tempo (TRFL).

O Fluoróforo é uma substância que absorve luz em uma determinada faixa do espectro eletromagnético (geralmente na região do ultravioleta ou visível) e emite essa luz em forma de fluorescência, geralmente em uma faixa de comprimento de onda maior. Essa propriedade é amplamente utilizada em experimentos de marcação e rastreamento de moléculas [79]. As principais características dos fluoróforos incluem o tempo de vida da fluorescência e a eficiência quântica [80]. A eficiência quântica da fluorescência representa a proporção entre os fótons emitidos e os fótons absorvidos, enquanto o tempo

de vida da fluorescência oferece informações sobre o período durante o qual o fluoróforo pode interagir ou difundir no ambiente, contribuindo para o entendimento de sua emissão [80]. Portanto, o tempo de vida de fluorescência refere-se ao período médio durante o qual a molécula permanece em seu estado excitado antes de retornar ao estado fundamental [81]. Essas medições de tempo de vida desempenham um papel crucial na espectroscopia de fluorescência, uma vez que os dados coletados fornecem informações sobre a taxa de transferência de energia e as taxas de reações no estado excitado [81]. No entanto, a obtenção de medidas de tempo de vida de fluorescência pode ser desafiadora, especialmente em materiais com valores na faixa de nanossegundos, exigindo o uso de equipamentos de alta velocidade e detectores adequados para tais medições.

Através do método de pulsos é possível fazer a medição do tempo de vida de fluorescência. No método de pulsos a molécula é excitada por meio de pulsos emitidos por LEDs (diodos emissores de luz). A medição é conduzida através de vários ciclos de excitação e emissão, registrando o intervalo de tempo entre cada ciclo de excitação e emissão. O equipamento, assim, calcula o tempo entre os pulsos e o momento em que o fóton é detectado. Essas medições são coletadas para permitir a obtenção das curvas de decaimento de fluorescência, usando uma abordagem de histograma com a técnica de Contagem de Fóton Único Resolvida no Tempo [82].

Para as medidas de fluorescência resolvidos no tempo (TRFL), tanto para o corante natural e os Cdts, foram utilizados uma fonte de luz LED PLS 450 com comprimento de onda $\lambda = (460 \pm 10)$ nm, fornecendo uma potência média de 40 mW a uma frequência de 40 MHz e uma duração de pulso de 800 ps. Os resultados do TRFL para as amostras líquidas foram avaliados utilizando o espectrômetro de fluorescência resolvida no tempo FluoTime 100 da PicoQuant, utilizando uma cubeta de quartzo com espessura de 1 cm. Para medidas de referência, foi empregada uma solução de Ludox como amostra dispersante.

Em uma medida no experimento, a amostra de referência (geralmente sílica coloidal) é colocada no equipamento FluoTime 100, que mede a função de resposta do instrumento (IRF). Em seguida, a amostra de interesse é introduzida para coletar as curvas de decaimento de fluorescência. Um histograma de pontos de intensidade de decaimento $I_p(t)$ é criado a partir dessas medições. Esse histograma representa a quantidade de fótons detectados em função do tempo de chegada. O software FluoFit é usado para análise

estatística e ajuste exponencial das curvas de decaimento de fluorescência, empregando uma convolução entre a função de resposta do instrumento (IRF) e a função de resposta do pulso $I(t)$. A função $I(t)$ é definida como [81],

$$I(t) = A + B \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right), \quad (2.4.7)$$

onde A e B são constantes, t é o tempos correspondente para uma determinada intensidade e τ é o tempo de decaimento. Outro fator importante a ser analisado é o valor de χ^2 , dado por [81],

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^n \frac{|I_p(t_k) - I(t_k)|^2}{I_p(t_k)}. \quad (2.4.8)$$

O valor de χ^2 depende dos intervalos de análises feito na curva de decaimento. Geralmente são aceitáveis valores de $\chi^2 < 1,2$.

2.4.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica bastante utilizada na análise de compostos químicos com base nas interações moleculares que ocorrem no espectro infravermelho. Essa técnica fornece informações valiosas sobre as vibrações moleculares e ajuda na identificação de substâncias presentes em amostras. A luz infravermelha está na faixa de comprimento de onda entre a luz visível e as micro-ondas, abrangendo aproximadamente de 2,5 a 25 μm . Essa faixa é dividida em regiões distintas: o infravermelho próximo (NIR, do inglês Near-Infrared - 0,8 a 2,5 μm); o infravermelho médio (MIR, do inglês Mid-Infrared - 2,5 a 25 μm); e o infravermelho distante (FIR, do inglês Far-Infrared - 25 a 300 μm). A Tabela (2.3) mostra estas três faixas do infravermelho com seus respectivos valores em nanômetros e número de onda.

Tabela 2.3: Regiões do espectro de infravermelho.

Região	Faixa expressa em (cm^{-1})	Faixa expressa em (nm)
Próximo NIR	12800 - 4000	780 - 2500
Médio MIR	4000 - 200	2500 - 50000
Distante FIR	200 - 10	50000 - 1000000

No espectro de infravermelho, as moléculas interagem com a radiação infravermelha devido à mudança na distribuição de cargas elétricas durante as vibrações moleculares. Essas vibrações podem envolver estiramentos de ligação, flexões de ângulos de ligação ou torções de grupos funcionais. Cada tipo de vibração possui uma frequência característica que está relacionada à massa dos átomos envolvidos e às forças restauradoras envolvidas nas ligações químicas [83].

A absorção no infravermelho ocorre devido às frequências específicas de vibração dos dipolos moleculares. Os dipolos são formados quando há uma assimetria de distribuição de cargas elétricas dentro de uma molécula. Durante a vibração molecular, os dipolos podem mudar sua magnitude e orientação no espaço. A radiação infravermelha interage com esses dipolos eletromagnéticos, causando absorção de energia em frequências específicas. Essas frequências de absorção estão relacionadas com as frequências naturais de vibração dos dipolos na molécula. Cada tipo de vibração molecular, como o alongamento ou a deformação das ligações, possui uma frequência de ressonância característica. Quando a radiação infravermelha atinge a frequência correspondente a uma vibração específica, ocorre a absorção seletiva de energia [84]. No entanto, existem ligações moleculares que não são capazes de absorver energia no infravermelho, mesmo quando a radiação incidente corresponde à frequência de movimento vibracional. Isso ocorre em ligações simétricas, como aquelas presentes nas moléculas diatômicas homonucleares de H_2 e Cl_2 . Nessas moléculas, o valor do momento de dipolo permanece zero, independentemente do tamanho da ligação, resultando na ausência de absorção no infravermelho [85].

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é amplamente utilizada para obter informações detalhadas sobre as vibrações moleculares. Nessa técnica, o interferômetro de Michelson é utilizado para converter o sinal de infravermelho em um sinal de interferência, conhecido como interferograma. O interferograma contém informações sobre a intensidade da radiação em função do tempo [86]. A transformada de Fourier é aplicada ao interferograma para converter o sinal do domínio do tempo para o domínio da frequência. Essa transformação matemática revela os diferentes modos de vibração molecular presentes na amostra, fornecendo informações sobre as ligações químicas e grupos funcionais [86, 87].

No espectro de FTIR resultante, as absorções são representadas como picos de

intensidade em determinadas frequências. Cada pico de absorção está associado a uma vibração molecular específica. A posição e a intensidade desses picos fornecem informações sobre a estrutura molecular, como a presença de grupos funcionais e a identificação de compostos. A espectroscopia de infravermelho e a técnica de FTIR são amplamente utilizadas em diversas áreas, como química, bioquímica, farmacêutica e materiais. Elas desempenham um papel fundamental na identificação de compostos, caracterização de polímeros, análise de estruturas moleculares e estudos de reatividade química [88].

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas utilizando um espectrômetro Perkin-Elmer Frontier (resolução de 2 cm^{-1} , PerkinElmer Brasil, SP, Brasil).

2.4.4 Microscopia de força atômica (AFM).

A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica de caracterização que permite analisar a estrutura de superfícies, fornecendo informações sobre o tamanho e distribuição de nanopartículas em uma área nanométrica específica. O princípio fundamental da AFM envolve a medição das deflexões de um braço (*cantilever*) de comprimento entre 0,1 e 0,2 nm, ao qual está acoplada uma sonda extremamente fina com cerca de $\sim 10\text{ nm}$ de diâmetro. Essa sonda varre a superfície da amostra em análise, e os modos de aquisição das imagens referem-se à distância entre a sonda e a amostra durante a varredura, bem como aos movimentos da sonda sobre a superfície [89].

À medida que a sonda se aproxima da superfície da amostra no AFM, surgem forças de interação entre a sonda e a amostra. Essas forças são responsáveis pela deflexão do *cantilever*, que é a estrutura flexível à qual a sonda está presa. A deflexão do *cantilever* ocorre devido à interação entre a ponta da sonda e a superfície da amostra. Durante a varredura, a deflexão do *cantilever* é monitorada por um fotodetector. Conforme a sonda percorre toda a superfície da amostra, o fotodetector registra a magnitude das deflexões. Esses dados de deflexão do *cantilever* são utilizados pelo computador para gerar uma imagem de topografia da superfície analisada [90].

Durante o processo de varredura, o computador realiza ajustes contínuos na posição vertical da amostra por meio de um *scanner*. Esses ajustes têm o objetivo de manter a força ou o sinal do *cantilever* em um valor pré-determinado. Dessa forma, o *scanner*

controla a altura da amostra em relação à ponta da sonda, compensando as variações topográficas da superfície. A variação de altura registrada pelo *scanner* ao longo da varredura corresponde exatamente à variação topográfica da amostra. Com base nessas informações, o computador é capaz de criar um mapa detalhado da morfologia da superfície da amostra, revelando detalhes estruturais em escala nanométrica [90].

A partir das imagens de AFM, é gerado um histograma que relaciona a altura média em cada ponto adquirido. Essa altura média está relacionada à direção z em relação ao plano de varredura, não sendo afetada pelos efeitos de convolução da ponta. Portanto, a altura média pode ser associada ao raio médio das partículas constituintes da amostra, permitindo calcular com precisão o raio médio desses constituintes.

No presente trabalho, as imagens de microscopia de força atômica das amostras de nanopartículas de carbono foram registradas em temperatura ambiente utilizando um microscópio de varredura de sonda (SPM-9600, Shimadzu).

2.4.5 Espectroscopia Raman.

A técnica de espectroscopia Raman se baseia na interação entre a luz e os modos vibracionais de um material. O efeito Raman acontece devido a colisões inelásticas entre a luz incidente e as moléculas, levando a mudanças na frequência da luz refletida. Durante essa interação, os elétrons são temporariamente impulsionados a estados virtuais, que não são estados físicos da molécula. O espectro Raman fornece informações sobre as características químicas do material, revelando vibrações moleculares através de picos representando os fótons espalhados [86].

Quando um feixe de luz monocromática com frequência ν_0 incide no material, ocorre o espalhamento da luz com frequências $\nu_0 \pm \nu_v$. Se a luz tem a mesma frequência do feixe incidente, ocorre um espalhamento elástico conhecido como espalhamento de Rayleigh. Quando a frequência é diferente da inicial, temos o espalhamento Raman Stokes ou Anti-Stokes [86].

Cada molécula apresenta uma absorção de energia única, que varia conforme suas características individuais, incluindo a massa dos átomos e a intensidade da interação entre eles [86]. Essa capacidade de absorção de energia permite a distinção entre di-

ferentes moléculas. As vibrações moleculares podem ser categorizadas em vibrações de estiramento, que envolvem oscilações radiais nas distâncias entre os núcleos, e vibrações de dobragem, relacionadas às mudanças nos ângulos entre as ligações químicas. Essas vibrações moleculares podem ser representadas de diversas formas.

O espectro Raman oferece meios de identificar moléculas de diferentes formas. Isso pode ser alcançado através da referência a dados documentados na literatura, da comparação com uma amostra pura ou do uso de modelagem computacional. A modelagem computacional, por exemplo, permite inferir a localização dos modos vibracionais com base no conhecimento da fórmula molecular e das ligações presentes nos componentes da amostra [86].

Os espectros Raman dos Cdts foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro LabRAM HR Evolution, da marca Horiba Scientific. O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Instituto de Física (LM-INFIS), do Instituto de Física (INFIS), da UFU.

2.4.6 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) se destaca pelo uso de partículas de pequenas dimensões, geralmente na faixa de 3 a 10 μm , na fase estacionária. Essas partículas possuem uma grande área superficial, o que aprimora a eficiência das separações. No entanto, o uso de partículas tão pequenas resulta em maior resistência à passagem da fase móvel. Para superar essa resistência, um sistema de bombeamento pressurizado é utilizado, permitindo que a fase móvel alcance uma vazão adequada e obtenha separações com alta resolução [91].

Uma distinção importante entre a CLAE e a cromatografia gasosa é a interação entre o analito e a fase móvel. Na cromatografia líquida, os analitos estão sujeitos a várias interações na fase condensada, incluindo reações ácidas ou básicas, força iônica e interações íon-dipolo, dipolo-dipolo e ligação de hidrogênio. Isso contrasta com a cromatografia gasosa, onde o gás de arraste apenas transporta os analitos pela coluna cromatográfica, sem interagir com eles. Portanto, a composição da fase móvel líquida torna-se um parâmetro crítico na CLAE, afetando as separações [92].

Além disso, é fundamental que a fase estacionária seja imiscível com a fase móvel para garantir a reprodutibilidade das separações na CLAE. Isso significa que a escolha adequada da fase estacionária e o controle preciso da composição da fase móvel são essenciais para o sucesso dessa técnica de separação [93].

Na Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), existem dois métodos de eluição: a isocrática, que usa uma composição constante da fase móvel, e a gradiente, que varia a composição ao longo do tempo. A escolha entre eles depende das condições desejadas. A eluição isocrática é simples e adequada para sistemas básicos de CLAE, enquanto a eluição gradiente é usada quando se necessita de tempos de retenção mais curtos ou para separar interferentes da matriz. A seleção do método depende das necessidades específicas da análise [93].

As análises de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao espectrômetro de massas foram conduzidas no Laboratório de Nanobiotecnologia do Instituto de Biotecnologia da Universidade Federal de Uberlândia (IBTEC-UFU) usando um sistema CLAE (marca Agilent, modelo Infinity 1260) acoplado a um espectrômetro de massas de alta resolução do tipo Q-TOF (marca Agilent, modelo 6520 B) com fonte de ionização por electrospray (IES).

Capítulo 3

Amostras Utilizadas

Neste capítulo serão abordados os processos de sínteses e extrações das soluções fluorescentes caracterizadas neste trabalho: Corante natural extraídos de plantas (Antocianinas) e Nanopartículas orgânicas de diferentes precursores.

3.1 Corante Natural: Antocianina.

3.1.1 Introdução ao Corante Natural (Antocianina).

A antocianina é uma fonte importante de corante natural e este corante tem sido extraído de diferentes plantas, flores, frutas e tubérculos [3, 6]. As antocianinas são derivadas dos compostos flavonóis com a estrutura básica de um íon flavílio ($C_{15}H_{11}O^+$), ou antocianidinas que não possuem grupos glicosilados [6]. A Figura (3.1) ilustra os principais tipos de flavonóides [94].

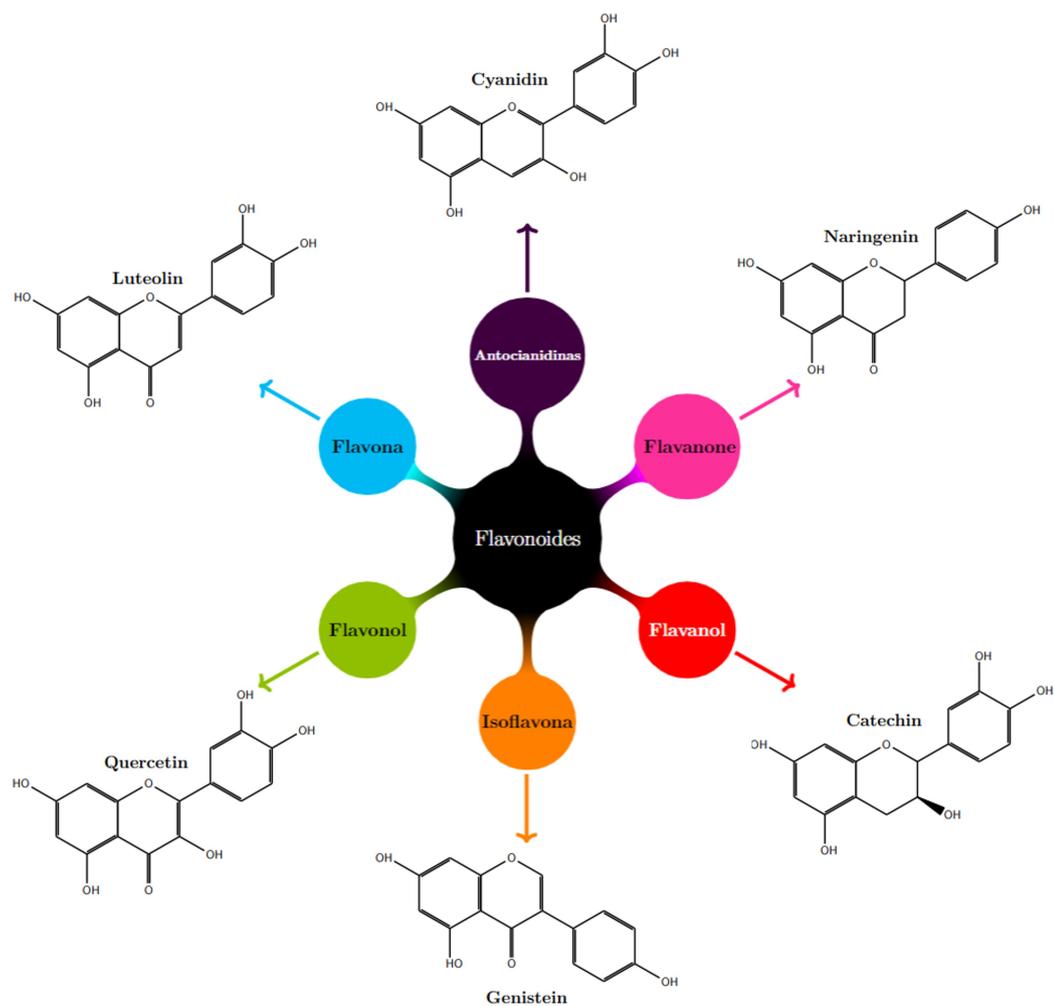


Figura 3.1: Principais tipos de estruturas químicas dos Flavonóides. (Figura Retirada da ref. [94]).

As antocianidinas consistem em uma substância com um anel aromático (A) que está ligado a um anel heterocíclico (C). O anel (C) possui oxigênio, que é responsável por fazer uma ligação carbono-carbono com um terceiro anel aromático (B) [6, 95]. Quando as antocianidinas são encontradas em sua forma glicosilada, são chamadas de antocianinas [6]. As antocianinas absorvem fortemente a região visível do espectro eletromagnético, gerando uma variedade de cores em plantas, como vermelho, azul e roxo, de acordo com diferentes padrões de grupos hidroxila e metoxila que estão ligados ao anel aromático (B), bem como açúcares e açúcares acilados [6, 95].

Além disso, as antocianinas têm uma ampla gama de aplicações na saúde, como a supressão da neuroinflamação, degradação neuronal e envelhecimento cerebral [96]. Esses corantes naturais também têm o potencial de prevenir doenças como câncer [97], doenças cardiovasculares [98], devido à possibilidade de as antocianinas terem efeitos antioxidantes, antiangiogênicos e antimicrobianos [8]. Além disso, a antocianina tem o potencial de ser aplicada em outras áreas, como a farmacêutica [6], processamento de alimentos [6],

desenvolvimento de células solares [2] e como indicadores de pH [10].

A extração do pigmento natural da planta, conhecida como *Tradescantia pallida cv purpúrea*, (Figura 3.2) foi realizado pelo grupo de pesquisa GPOTM (Grupo de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais), e está descrita detalhadamente na referência [31].



Figura 3.2: Foto da planta *Tradescantia pallida cv purpúrea*., utilizada neste trabalho.

As principais componentes de antocianina presentes nos pigmentos extraídos da planta são cianidina 3,7,3' - triglicósido com três moléculas de ácido ferúlico, uma molécula de ácido caféico e um terminal extra com uma molécula de glicose como mostra a Fig. 3.3.

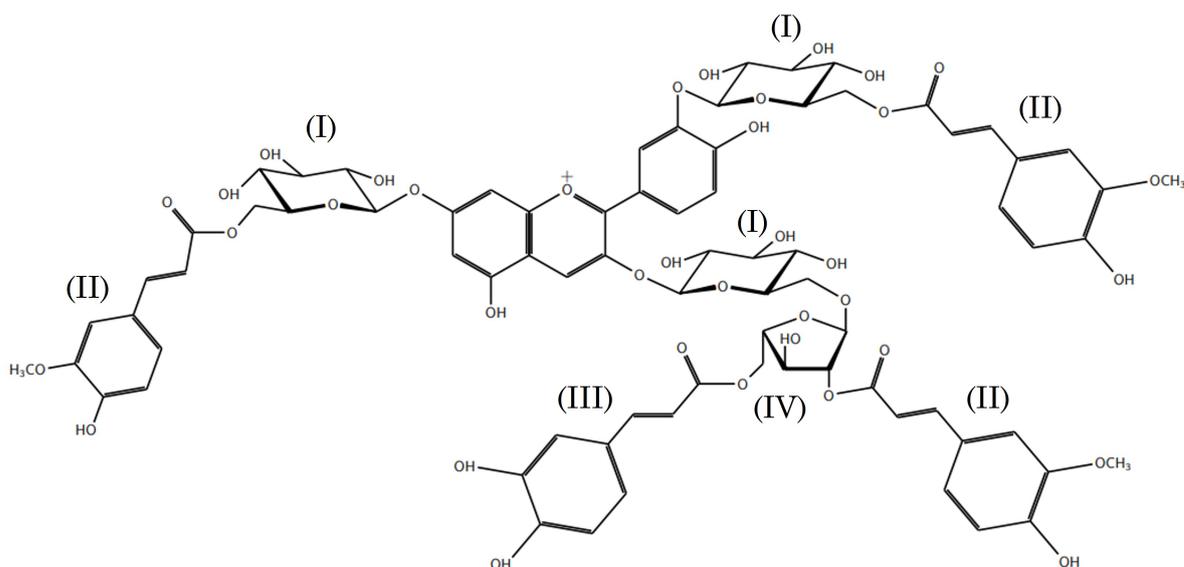


Figura 3.3: Principais componentes presentes no pigmento extraído da *Tradescantia pallida cv purpúrea* onde (I) triglicósido, (II) ácido ferúlico, (III) ácido caféico e (IV) glicose. (Fig. retirada da ref.[99]).

O procedimento de extração dos corantes naturais, antocianina, em solução aquosa, utilizados nas medidas temporais foi modificado com relação ao descrito na ref.[55]. Nes-

tas amostras os corantes naturais foram centrifugados em sua etapa final usando uma centrífuga BioPet (Modelo 8011154, 7200 rpm) com o intuito de minimizar a presença da clorofila na amostra.

3.1.2 Extração de corante natural em diferentes valores de pH.

A antocianina foi extraída das folhas de *Tradescantia pallida purpurea* coletadas na cidade de Uberlândia (estado de Minas Gerais, Brasil). O processo de extração do corante natural consistiu em lavar as folhas com água da torneira e água destilada [31, 55] e secá-las em papel absorvente. Em seguida, as folhas foram cortadas em pequenas tiras e sua massa (17 g) foi determinada por uma balança analítica Shimadzu (Modelo AUW220D, Shimadzu Brasil, SP, Brasil). Em seguida, as folhas foram maceradas manualmente à temperatura ambiente usando um pilão e almofariz por aproximadamente vinte minutos com 20 mL de solução aquosa em um pH específico. A mistura homogênea foi então peneirada e filtrada com papel filtro para obter a solução do corante. O corante aquoso foi centrifugado por 1,5 horas a 7200 rpm (Modelo BioPet 8011154, Biosigma, SP, Brasil). Em seguida, as amostras foram armazenadas e refrigeradas ($\sim 5^{\circ}\text{C}$). Um procedimento semelhante foi repetido para a extração do corante natural em soluções aquosas em diferentes valores de pH (2,87, 3,66, 5,97, 10,05, 10,30 e 10,80). Água destilada com diferentes concentrações de ácido acético (Sigma-Aldrich) foi utilizada para a preparação de soluções ácidas, e hidróxido de amônio NH_4OH (Synth) foi utilizado para as soluções alcalinas.

3.1.3 Inserção de corante natural como indicador de pH em Leite.

O corante natural foi testado como possível indicador de pH no leite integral ultra-alto processamento (UHT) (Itambé Alimentos SA, Patos de Minas, Minas Gerais, Brasil) e no leite em pó (Nestlé Brasil Ltd.a, Ituiutaba, Minas Gerais, Brasil). As amostras de leite em pó foram preparadas utilizando 5 mL de água destilada (em diferentes valores de pH) e 625 mg de leite em pó. O corante natural (a 0,85 g/mL) foi adicionado ao leite em diferentes valores de pH, e as amostras foram homogeneizadas usando um agitador

magnético por 1 hora. Valores de pH de 3,47 a 10,43 foram utilizados para o corante natural inserido no leite preparado a partir do leite em pó. Um procedimento semelhante foi realizado utilizando 5 mL de leite integral UHT e corante natural (faixa de pH utilizada entre 3,47 e 10,43). Soluções aquosas de corante natural foram inseridas nas amostras de leite com diferentes valores de pH, com uma concentração de 40% de corante natural, para medições de fluorescência e tempo de vida.

3.1.4 Aplicação de corante natural como agente antifúngico.

O estudo envolveu a análise do crescimento micelial de três diferentes tipos de fungos: *Colletotrichum gloeosporioides*, *Sclerotinia sclerotiorum* e *Fusarium solani*. Essas investigações foram conduzidas no Laboratório de Micologia e Proteção de Plantas (LAMIP) situado no Instituto de Ciências Agrárias da UFU. Para isolar os fungos e mantê-los em cultivo, utilizou-se um meio de cultura contendo ágar de batata dextrose (PDA), seguindo as orientações descritas na referência [100].

Após o isolamento, os fungos foram multiplicados por meio da remoção de discos de micélio de aproximadamente 5 cm de diâmetro de cada fungo. Esses discos foram então colocados no centro de placas de Petri contendo o meio PDA. Em cada placa, foram adicionadas diferentes concentrações de antocianina aquosa, que variaram de 0,1%, 1%, 10% e 50% em volume, obtidas pela diluição da antocianina aquosa em PDA puro (utilizado como controle).

Foram preparadas placas de Petri com três réplicas de fungos e incubadas por um período de 7 dias, mantendo uma temperatura constante de (20 ± 2) °C, com um regime de luz alternado de 12 horas de luz e 12 horas de escuridão. Após o término do período de incubação, o crescimento micelial das colônias nas placas de Petri foi quantificado por meio da medição do diâmetro da área de crescimento micelial em dois eixos ortogonais, calculando-se a média das duas medidas diametralmente opostas.

3.2 Pontos de Carbono (CDs - Carbon Dots).

3.2.1 Introdução aos CDs.

Os Pontos de carbono (CDs) são nanomateriais fotoluminescentes de morfologia quase esférica, com diâmetro inferiores a 10 nm, constituídas principalmente por átomos de carbono. Essa inovadora descoberta ocorreu pela primeira vez em 2004, quando Xu e colaboradores estavam purificando nanotubos de carbono. Desde então, essas nanoestruturas têm ganhado cada vez mais destaque em aplicações tecnológicas, principalmente devido às suas propriedades notáveis, tais como: incluindo biocompatibilidade, baixa toxicidade, possibilidade de ajuste dos comprimentos de onda de excitação e emissão, custo acessível, excelente solubilidade em água, inércia química, possibilidade de funcionalização e resistência à fotodegradação. Essas propriedades tornam os CDs excelentes para uma ampla variedade de aplicações, incluindo optoeletrônica, dispositivos fotovoltaicos, fotocatálise, biotecnologia, sensores, entre outras áreas [101].

Os CDs, ilustrados na Figura (3.4), são nanopartículas de natureza não-cristalina com um núcleo formado por estruturas de grafite e/ou grafeno, apresentando carbonos híbridos sp^2 e sp^3 . Sua superfície contém diversos grupos funcionais distintos, como hidroxilas, carbonilas, carboxilas e aminas, derivados da fonte carbonácea utilizada na síntese.

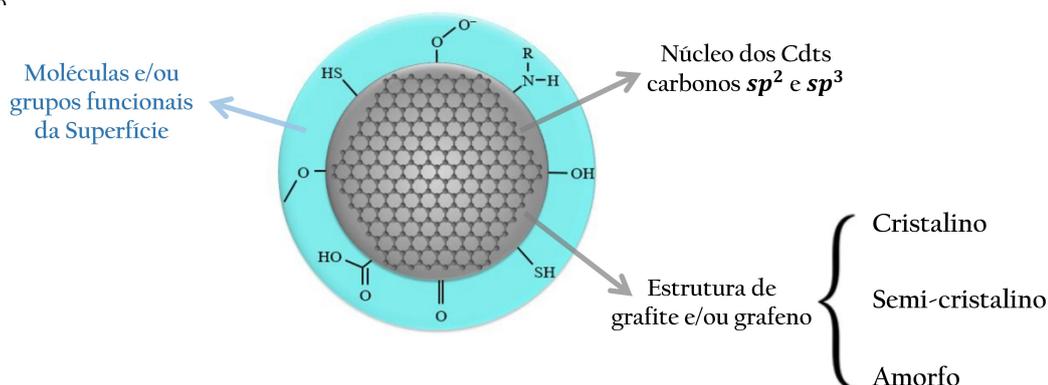


Figura 3.4: Representação estrutural de CDs, com possíveis grupos funcionais encontrados na superfície. (Figura modificada da referencia [102])

Alguns pesquisadores classificam os nanomateriais de carbono com base em sua estrutura cristalina e no efeito de confinamento quântico [101]. Quando o material possui uma morfologia quase esférica, amorfa ou não cristalina e não apresenta o efeito de confinamento quântico, ele é conhecido como “pontos de carbono”. Por outro lado, os

nanomateriais que têm estrutura cristalina e exibem o efeito de confinamento quântico são denominados “pontos quânticos de grafeno”, geralmente com formato de folhas conjugadas de grafeno. O termo “pontos quânticos de carbono” vem caindo em desuso, pois embora os CDs tenham dimensões extremamente reduzidas, não foi comprovado o efeito de confinamento quântico.

3.2.2 Propriedade Ópticas dos CDs.

3.2.2.1 Absorção óptica dos CDs.

Os CDs são compostos constituídos principalmente por elementos como carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, o que faz com que suas transições eletrônicas estejam diretamente relacionadas às de moléculas orgânicas. As transições mais comuns para materiais orgânicos são $\pi - \pi^*$, $n - \pi^*$, $\sigma - \sigma^*$, $\sigma - \pi^*$ e $n - \sigma^*$, como ilustrado na inserção da Figura (3.5), no canto superior direito. Quando uma molécula absorve energia, um elétron realiza um transição eletrônica de um orbital ocupado de menor energia para um orbital desocupado de maior energia potencial. Geralmente, a transição mais provável é do orbital ocupado de maior energia (HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital) para o orbital desocupado de menor energia (LUMO - Lowest Unoccupied Molecular Orbital) [79].

Os níveis de energia, na maioria das moléculas, apresentam dois orbitais ligantes, σ e π , orbitais não ligantes (n) e dois orbitais não ligantes, π^* e σ^* . Os orbitais π ocupam níveis de energia ligeiramente mais elevados, em relação a σ . Por sua vez os pares isolados (n), possuem uma energia ainda mais elevada, em relação aos orbitais σ e π . Já os orbitais desocupados (antiligantes), (π^* e σ^*), possui a maior energia, ocupando os níveis superiores em uma molécula orgânica. A inserção no canto superior direito da Figura (3.5) ilustra os processos típicos de níveis de energia eletrônicos, no fenômeno de absorção, em uma molécula orgânica [79].

Em moléculas orgânicas as transições do tipo $\sigma - \sigma^*$ e $n - \sigma^*$ são raramente observadas devido à alta energia necessária para ocorrerem. Por outro lado, as transições $\pi - \pi^*$ e $n - \pi^*$ são mais frequentemente encontradas, pois suas energias de transição são mais baixas, aumentando a probabilidade de ocorrência dessas transições. A absorção

óptica dos pontos de carbono ocorre principalmente na faixa de 260 nm a 300 nm, devido às transições $\pi - \pi^*$ que envolvem as duplas ligações entre os átomos de carbono C=C. Além disso, dependendo da composição do ponto de carbono, incluindo a presença de grupos funcionais, podem ocorrer absorções adicionais entre 300 nm e 360 nm devido às transições $n - \pi^*$ do tipo C-O, C=O, NH₂ e O=C-OH [79, 103]. Os grupos funcionais ligados a superfície do Cdt podem provocar um deslocamento e mudança do formato e intensidade das bandas de absorção.

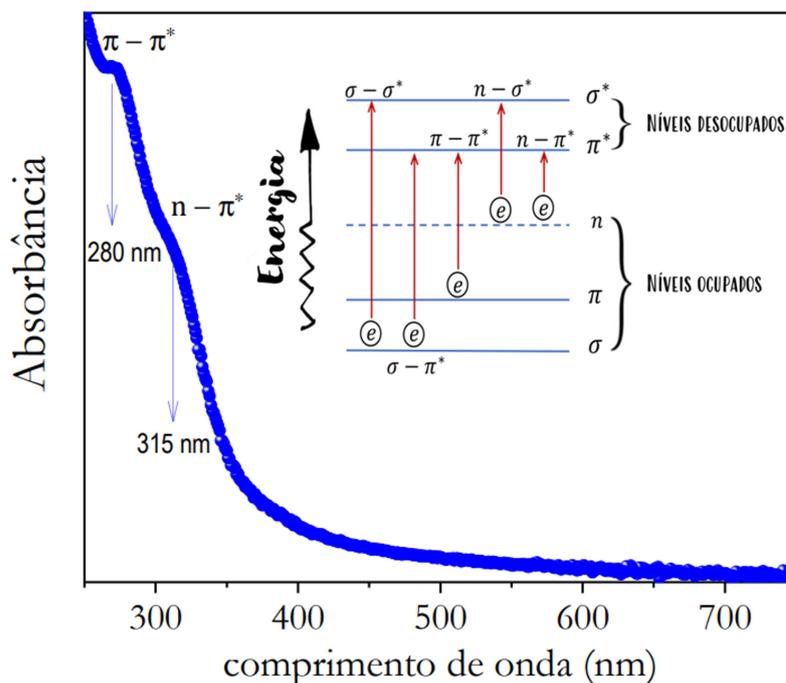


Figura 3.5: Espectro de absorção de UV-visível para o Cdt derivados da folha de *Tradescantia pallida* sintetizado com tratamento térmico sob 300 °C.

A caracterização dos CDs é comumente realizada através do espectro de absorção, sendo este uma das principais ferramentas utilizadas para esse propósito. A presença de bandas de absorção bem definidas nesse espectro torna mais fácil verificar a síntese bem-sucedida dos CDs [104]. Na Figura (3.5), é apresentado o espectro de absorção (UV-Vis) de um Cdt preparado via pirólise, utilizando um corante natural extraído da folha de *Tradescantia pallida*, que foi empregado neste estudo. Nessa figura, observam-se dois picos de intensidade na banda de absorção do CDs. O primeiro pico, em 280 nm, é atribuído a transições $\pi - \pi^*$, enquanto o segundo pico de absorção, em 315 nm, é associado às ligações $n - \pi^*$, devido à presença de grupos funcionais na superfície do Cdt [105]. A presença de uma banda após 300 nm é um indicativo da presença de grupos funcionais na superfície [104, 105].

3.2.2.2 Mecanismo da fluorescência para CDs.

3.2.2.2.1 Estados de Superfície.

Um dos principais mecanismos de fluorescência dos CDs envolve os estados de superfície. Esses estados referem-se a um envoltório esférico ao redor do núcleo de carbono dos CDs. Essa região contém vários grupos químicos derivados de átomos de carbono híbridos sp^2 e sp^3 , conhecidos como estados de superfície [101]. Esses grupos estão relacionados à presença de oxigênio em sua composição, como C–O, –OH, C=O e O=C–OH, ilustrados na Figura 3.6, destacados em amarelo na parte esquerda do círculo. Esses grupos funcionais são conhecidos como auxocromos. Os auxocromos são grupos que, quando ligados aos cromóforos, alteram a intensidade e o comprimento de onda de absorção dos cromóforos [79]. Devido à diversidade e complexidade desses auxocromos encontrados na superfície dos CDs, a fluorescência resultante desses estados é caracterizada pela fluorescência dependente da excitação. Essa dependência ocorre porque a presença dos vários auxocromos induz diferentes configurações de transições, gerando diferentes níveis de energia entre o LUMO e HOMO, conhecidos como defeitos de superfície, tornando a emissão dependente do comprimento de onda de excitação [106, 107].

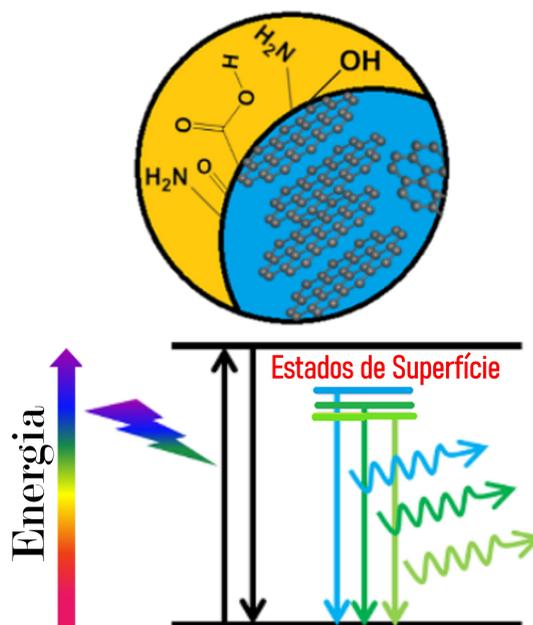


Figura 3.6: Ilustração do estado superficial dos CDs com propriedades luminescentes dependentes da excitação. Figura modificada da ref. [108].

A fluorescência dos estados de superfície ocorre devido ao relaxamento da radiação do estado excitado para o estado fundamental. Quando os CDs são iluminados com luz

de um comprimento de onda específico, ocorre uma diferença exata de energia entre o LUMO e HOMO. Os fótons cuja energia corresponde à banda óptica de transição, ao decaírem, se acumulam nas armadilhas de defeitos de superfície adjacentes e retornam ao estado fundamental, emitindo luz visível em diferentes comprimentos de onda. A parte inferior da Figura 3.6 ilustra as armadilhas criadas pelo grau de oxidação da superfície dos CDs. O grau de oxidação da superfície influencia diretamente a quantidade de defeitos de superfície e locais de emissão, deslocando o comprimento de onda de emissão para o vermelho [109].

Os grupos funcionais apresentam diversos níveis de energia e podem gerar diferentes armadilhas de emissão [109, 110]. Esses níveis de energia estão relacionados à capacidade dos grupos funcionais de doar elétrons. Quanto maior a capacidade de doação de elétrons dos grupos funcionais, maior será a energia que eles geram. É possível ajustar o comprimento de onda da emissão ao modificar os grupos químicos presentes na superfície dos CDs. Em um cenário extremo, se todos os estados de superfície forem completamente passivados, acredita-se que a emissão ocorra apenas através da transição radiativa dos carbonos sp^2 , provavelmente a transição π para π^* , resultando em independência de excitação devido ao único modo de transição com uma energia específica. Por outro lado, se os estados de superfície não forem passivados, os modos de emissão relacionados aos estados de superfície C–O, C=O e O=C–OH, com diversas energias específicas, dominarão os espectros de fluorescência, dependendo da energia de excitação. Nesse caso, os CDs exibirão emissão dependente da excitação como mostrado na Figura 3.6.

3.2.2.2 Efeitos da dopagem com nitrogênio.

A princípio os CDs possuem principalmente átomos de carbono (C) e oxigênio (O), resultando em uma fluorescência predominantemente azul. No entanto, essa composição tem uma eficiência quântica relativamente baixa, muitas vezes exigindo modificação ou funcionalização adicional da superfície para melhorar a eficiência quântica, o que pode limitar suas aplicações e desenvolvimento. A introdução de um novo elemento por dopagem pode trazer novas propriedades à superfície dos CDs, alterando defeitos estruturais, grupos funcionais na superfície e interações entre os átomos de carbono e seus vizinhos.

Com a dopagem, novos estados de superfície podem surgir, suprimindo ou eliminando os estados originais e facilitando uma recombinação radiativa mais eficiente. A dopagem resulta em CDs com maior eficiência quântica e pode tornar as emissões independentes do comprimento de onda de excitação [111, 112]. Além disso, a dopagem também pode ocorrer na estrutura do núcleo de carbono dos CDs, criando novos níveis de energia ou alterando o gap inicial de energia. Em resumo, a dopagem de elementos pode modular efetivamente as emissões coloridas dos CDs e contribuir para uma compreensão mais profunda do mecanismo de fluorescência desses materiais.

Devido ao tamanho similar entre o átomo de nitrogênio (N) e o átomo de carbono (C), o nitrogênio pode ser facilmente incorporado à estrutura do material de carbono, tornando os CDs dopados com N o sistema de dopagem mais estudado e com maior potencial [113]. A dopagem de N afeta a fluorescência dos CDs em dois principais aspectos: desvio para o vermelho no espectro de emissão e aumento da eficiência quântica de fluorescência [114]. O desvio para o vermelho ocorre devido à criação de um novo nível de energia na superfície dos CDs pela incorporação do átomo de nitrogênio. Os estados de superfície dopados com nitrogênio podem facilitar uma alta eficiência de recombinação radiativa e reduzir a recombinação não-radiativa [112]. Além disso, os grupos amino, doadores de elétrons, presentes na superfície dos CDs, podem aumentar a conjugação dos sistemas conjugados, elevando a transição eletrônica do estado fundamental para o estado excitado mais baixo e, conseqüentemente, contribuir indiretamente para uma maior eficiência quântica dos CDs [115, 116].

A incorporação de grupos funcionais contendo nitrogênio (N) pode ter um impacto significativo na emissão de cores dos CDs, causando uma dependência ou não com o comprimento de onda de excitação. Um estudo realizado por Li *et al.* [108] demonstrou que os CDs preparados exibiram fluorescência que não dependia da excitação. Nesse cenário, a emissão de luz na faixa azul é exclusivamente resultado da transição radiativa de estruturas aromáticas de carbonos sp^2 , ocorrendo de um único modo, como ilustrado na Figura (3.7 - B). Este fato ocorre porque a predominância de grupos amino nos CDs causa uma reestruturação nos níveis de energia, resultando em uma redução nos defeitos de superfície e desativação das armadilhas criadas nesses estados Figura (3.7 - B). Já as emissões nas cores verde, amarela e vermelha é atribuída à presença dos vários grupos funcionais existentes na superfície, Figura (3.7 - A).

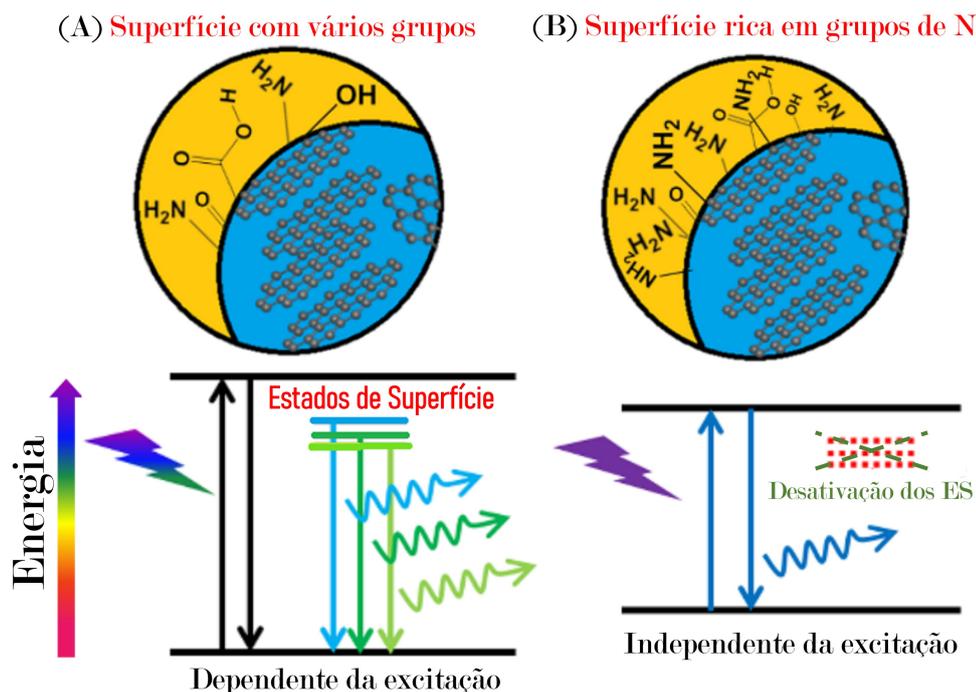


Figura 3.7: Ilustração esquemática dos CDs com propriedades de fluorescência dependentes e independentes da excitação. CDs com múltiplos grupos funcionais em sua superfície emitem luz dependente da excitação, enquanto aqueles com superfícies ricas em grupos amino exibem comportamento independente da excitação, devido à passivação dos estados de superfície. Figura adaptada da ref. [108].

O processo complexo de dopagem com nitrogênio resulta na existência de várias espécies de átomos de N dentro da estrutura dos CDs, e essas diferentes configurações de nitrogênio têm efeitos diversos nas propriedades dos CDs [117]. As formas de nitrogênio presentes nos CDs podem ser classificadas em quatro tipos principais: amino, pirrol, piridina e grafite. O nitrogênio do tipo amino está distribuído na superfície dos CDs, enquanto o nitrogênio do tipo pirrol e piridina pode ser encontrado na borda e no centro da estrutura de grafeno, respectivamente. Por outro lado, no caso do nitrogênio do tipo grafite, ele é regularmente dopado na estrutura de grafeno [117]. O aumento da presença de nitrogênio do tipo grafite é benéfico para modular a emissão de cores dos CDs [117]. A presença de grupos funcionais de amina aromática ou amina alifática terminal pode levar à reticulação de C–N durante a carbonização, o que contribui para a formação de estruturas de nitrogênio grafitico e, por sua vez, é benéfico para a emissão para o aumento da eficiência quântica do CdT [118]. É importante destacar que a quantidade de grupos funcionais de nitrogênio na superfície está relacionada à modulação da emissão de cores dos CDs [118].

3.2.3 Síntese dos CDs usando plantas como fonte de carbono.

3.2.3.1 Síntese via rota Hidrotérmica.

A antocianina foi extraída a partir das folhas de *Tradescantia pallida purpurea*, coletadas na cidade de Uberlândia, localizada no estado de Minas Gerais, Brasil. Inicialmente, as folhas foram submetidas a processos de lavagem com água da torneira e água destilada, seguidos pela etapa de secagem. Posteriormente, as folhas foram meticulosamente cortadas em tiras finas e desidratadas por 1,5 horas a uma potência elétrica de 400 W, mantendo a temperatura constante a (54 ± 3) °C.

A determinação da massa do pó resultante, que totalizou 8 g, foi conduzida utilizando uma balança analítica Shimadzu (Modelo AUW220D). Em seguida, as folhas foram submetidas a um processo de maceração manual, realizada à temperatura ambiente, por cerca de vinte minutos, utilizando um almofariz e um pilão. O pó resultante dessa etapa foi então solubilizado em 20 mL de água ultrapura. A mistura foi subsequentemente sujeita a duas etapas de peneiramento e filtração utilizando papel de filtro, com o propósito de obter a solução do corante desejado.

A solução aquosa do corante foi submetida a uma centrifugação de 1,5 horas a 7200 rotações por minuto (rpm), utilizando o equipamento de modelo BioPet 8011154. As amostras foram então armazenadas em condições refrigeradas, mantidas a uma temperatura aproximada de 5°C. Após um período de repouso, as amostras foram transferidas para uma autoclave e/ou cadinho e submetidas a tratamento térmico em uma temperatura específica.

Após intervalos de tempo determinados, as amostras contendo os produtos resultantes foram retiradas da autoclave e deixadas para esfriar à temperatura (~ 5 °C) por um período de 12 horas. Em seguida, foram novamente submetidas a uma centrifugação por 0,5 horas, visando remover as partículas insolúveis. Após a etapa de centrifugação, as amostras passaram por um processo de filtração e diluição, preparando-as para as análises e caracterizações necessárias.

Esse procedimento foi adotado de maneira semelhante tanto para as amostras sintetizadas no cadinho ($\text{Hid}_{(C)}$) quanto para as amostras produzidas na autoclave ($\text{Hid}_{(A)}$). A única discrepância entre essas amostras, além do recipiente utilizado, foi o tempo de

exposição ao tratamento térmico. A amostra Hid_(A) foi submetida a um período de tratamento térmico aproximadamente três vezes mais longo em comparação com a amostra Hid_(C).

3.2.3.2 Síntese via rota de Pirólise.

As CDs PFA_(C), PA_(C), PA_(A) e PAN_(A) foram sintetizadas por meio de uma estratégia de pirólise em uma única etapa, utilizando folhas de *Tradescantia pallida* como fonte de carbono. A amostra PFA_(C) foi preparada utilizando 17 g de folhas naturais de *Tradescantia pallida*, que foram colhidas, lavadas e secas. Após a limpeza, secagem e corte das folhas em pequenas frações, elas foram colocadas em um cadinho de quartzo e submetidas a um processo de pirólise a X °C por X horas.

Para as amostras PA_(C), PA_(A) e PAN_(A), as folhas de *Tradescantia pallida* foram limpas, secas e desidratadas em um desidratador por 5 horas até se transformarem em pó. Esse pó foi então macerado manualmente à temperatura ambiente utilizando um almofariz e pilão por aproximadamente vinte minutos. Em seguida, 2 g do pó foram transferidos para o cadinho, no caso da amostra PA_(C), e para o autoclave, no caso das amostras PA_(A) e PAN_(A). Para a amostra PAN_(A), uma certa quantidade de ureia em pó foi adicionada e novamente macerada manualmente à temperatura ambiente utilizando um almofariz e pilão por cerca de vinte minutos. Após esses procedimentos, as amostras foram levadas ao forno para a pirólise a X °C por X horas, com uma taxa de aquecimento de 5 °C por minuto, seguida por um período de tempo a uma temperatura constante, até a conclusão do processo de síntese.

Após a conclusão das etapas de síntese, todas as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e os produtos escuros obtidos foram mecanicamente moídos. Em seguida, 3 mg do pó moído foram dispersos em 20 mL de água ultrapura por meio de ultrassom, formando uma solução marrom escura. Essa solução foi então submetida a centrifugação por 0,5 hora a 7200 rpm (Modelo BioPet 8011154, Biosigma, SP, Brasil) para remover impurezas. Por fim, as CDs puros em solução aquosa foram filtradas em dois filtros diferentes e, posteriormente, passaram por uma membrana de diálise para remover moléculas ou íons solúveis em água presentes nas CDs. A solução das CDs foi armazenada a 4 °C e diluída com água ultrapura antes de ser utilizada.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo serão discutidos e apresentados os resultados experimentais obtidos pelas técnicas de Interferômetro do tipo Mach-Zehnder, Técnica de Difração Cônica e Difração Cônica Normalizada e Lente Térmica. São apresentados e discutidos também as caracterizações espectroscópicas de absorção e fluorescência das amostras investigadas e as caracterizações estruturais dadas pelas técnicas de FTIR e AFM.

4.1 Interferometria.

Os resultados experimentais dos coeficientes termo-ópticos $\frac{dn}{dT}$ medidos utilizando um interferômetro semelhante ao interferômetro de Mach-Zehnder para vários solventes: Acetona, Acetonitrila, Clorofórmio, DMSO, Etanol e Água, são apresentados na Tabela (4.1). O $\left(\frac{dn}{dT}\right)$ foi determinado como descrito no Capítulo 2, seção 2.1: Interferômetro de feixe duplo de braço único. O solvente de interesse foi inserido em uma cubeta óptica de quartzo e espessura $L = 1 \text{ mm}$ fixada em um suporte de cobre em forma de U (Figura 2.2). A presença do solvente no interferômetro produz uma diferença de percurso óptico entre os dois feixes, devido ao caminho óptico dentro da amostra, resultando em uma diferença de fase expressa pela equação (1.5.19). A diferença de percurso gera um padrão característico de franjas de interferência para cada solvente, semelhante à Figura 2.3. Devido ao fato das franjas de interferências serem características de cada amostra, existe um ΔT_{MZ} específico para cada solvente e, utilizando a equação (1.5.21), foi determinado os valores do $\left(\frac{dn}{dT}\right)$ na temperatura de 22°C descritos na Tabela (4.1).

Tabela 4.1: Valores médios dos coeficientes termo-ópticos de diferentes solventes.

Solventes	K		$-dn/dT(10^{-4}K^{-1})$	
	W/mK	532 nm (22 °C)	Literatura	erro (%)
Acetona	0,1605 [119]	$5,1 \pm 0,2$	4,9 - 5,4 [75]	1
Acetonitrila	0,2034 [120]	$4,7 \pm 0,2$	4,6 [75]	2
Clorofórmio	0,1175 [119]	$6,4 \pm 0,3$	6,545 [121]	2
DMSO	0,223 [122]	$4,8 \pm 0,2$	4,9 [123]	2
Etanol	0,1635 [120]	$4,2 \pm 0,1$	3,6 - 4,0 [75]	10
Água	0,5981 [120]	$0,92 \pm 0,3$	0,8 - 1,0 [75]	2

Foi observado que os valores dos coeficientes termo-ópticos medidos no interferômetro estão em bom acordo com os encontrados na literatura. Os erros variam entre 1% e 10% para Acetona e Etanol, respectivamente. Na Tabela (4.1) também são apresentados os valores da condutividade térmica (K) encontrados na literatura para os solventes caracterizados neste trabalho. Esses valores serão úteis para comparação e determinação de alguns resultados desse trabalho usando a técnica de DC.

4.2 Corante natural: Antocianina

4.2.1 Caracterização Estrutural da Antocianina em diferentes valores de pH.

4.2.1.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

A Figura (4.1) ilustra os compostos separados em diferentes momentos de aquisição. O composto que separado em 5,286 minutos foi submetido à fragmentação, e os espectros de massa (MS) da *Tradescantia pallida* são apresentados na Figura (4.1).

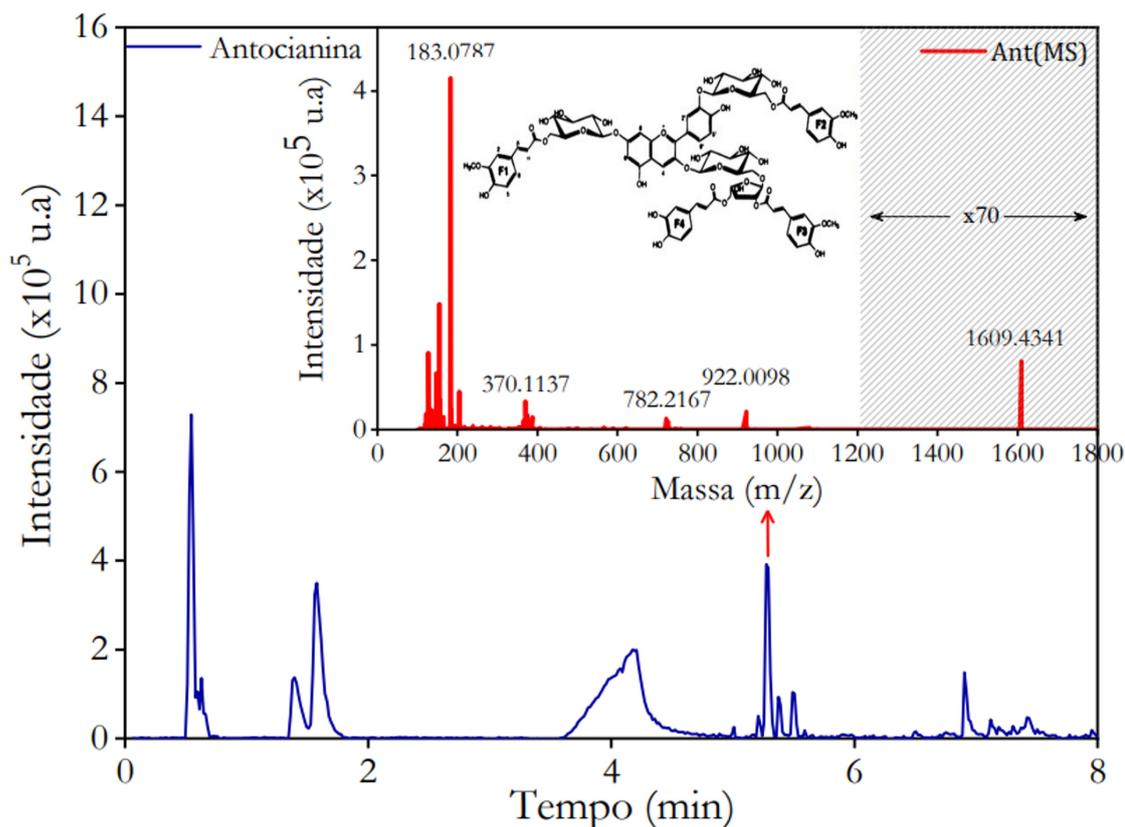


Figura 4.1: Análise por CLAE da amostra de antocianina. A inserção no canto superior esquerdo exibe o resultado do espectrômetro de massa para a antocianina.

O espectro de MS revela um pico de 1609,4341 m/z, que é uma característica distintiva das estruturas de antocianina, compreendendo principalmente cianidina, três moléculas de glicose, arabinose e três moléculas de ácido ferúlico [99]. Além disso, os pigmentos extraídos das folhas de *Tradescantia pallida* foram mencionados na literatura como predominantemente constituídos pelas estruturas de antocianina de cianidina-3,7,3'-triglicosídeos com três moléculas de ácido ferúlico e uma molécula adicional de glicose terminal [124].

4.2.1.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para o pó dos corantes naturais extraídos em diferentes valores de pH são apresentados na Figura (4.2).

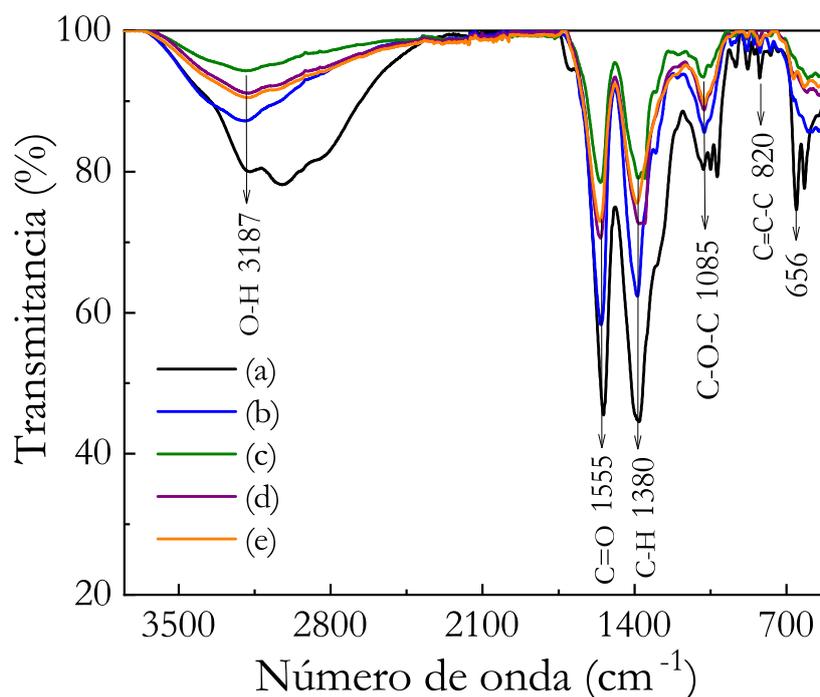


Figura 4.2: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do corante natural (em pó) extraídos em diferentes valores de pH: (a) 3,96, (b) 5,45, (c) 6,00, (d) 6,83 e (e) 8.

Os principais modos vibracionais foram observados na faixa de 700 a 3500 cm^{-1} , em 3187, 1555, 1380, 1085 e 820 cm^{-1} para todos os corantes naturais em diferentes valores de pH. Para o antocianina em pó extraído em água destilada [31], os principais picos atribuídos foram relatados em 3342 cm^{-1} , atribuído à vibração de estiramento dos grupos hidroxila $-\text{OH}$; 1558 cm^{-1} , devido à vibração de estiramento nos anéis aromáticos dos grupos carbonilas $\text{C}=\text{C}$ ou $\text{C}=\text{O}$ para o corante de antocianina; e 1081 cm^{-1} , atribuído à vibração $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ para o corante de antocianina [31, 125]. Um pico em 1380 cm^{-1} pertence à região de impressão digital (1542–965 cm^{-1}), onde diferentes bandas de IR existem devido às ligações $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$ e $\text{C}-\text{N}$ [126], e bandas adicionais em 820 cm^{-1} causadas pelas vibrações do anel $\text{C}=\text{O}-\text{C}$ [126]. A estrutura da antocianina é suportada pela presença desses grupos funcionais, como o anel de benzeno, ligação dupla, grupo carbonila, ligação $\text{C}-\text{H}$ e grupo OH [125]. Os picos amplos de OH também são característicos da antocianina [126].

A banda discreta em 3023 cm^{-1} e 2926 cm^{-1} , devido a um grupo metila ($\text{C}-\text{H}_3$), pode ser atribuída às vibrações de CH alifáticos [126], e com a diminuição dos valores de pH, os picos em $\sim 3187 \text{ cm}^{-1}$ aumentaram, e outros picos em $\sim 3023 \text{ cm}^{-1}$ e 2926 cm^{-1} apareceram. Resultados similares foram relatados para a antocianina em solução de metanol com

diferentes valores de pH, onde com a diminuição do pH (de 3 para 1), o pico do O–H deslocou gradualmente de 3310 cm^{-1} para 2919 cm^{-1} . Isso indica que a mudança de pH afeta os modos vibracionais da antocianina, o que pode influenciar suas propriedades e aplicações [127].

4.2.2 Caracterização das propriedades ópticas da Antocianina em diferentes valores de pH.

4.2.2.1 Espectroscopia de absorção molecular da Antocianina em diferentes valores de pH (UV/Vis).

A Figura (4.3) apresenta os espectros de absorção e fotos das soluções de corante natural extraídas das folhas de *Tradescantia pallida purpurea* em diferentes valores de pH (3,93 a 8,02). As bandas de absorção foram observadas em (508 ± 2) , (545 ± 1) e (586 ± 1) nm para todos os corantes naturais extraídos em diferentes valores de pH (Picos 1, 2 e 3, respectivamente, como mostrado na Figura (4.3)). Os picos de absorção típicos obtidos foram semelhantes aos resultados relatados para o corante natural de antocianina extraído de *Tradescantia pallida* em diferentes solventes, como soluções aquosas, tampão de citrato de sódio (na faixa de pH de 4 a 7), etanol e acetona [31, 55, 99, 128].

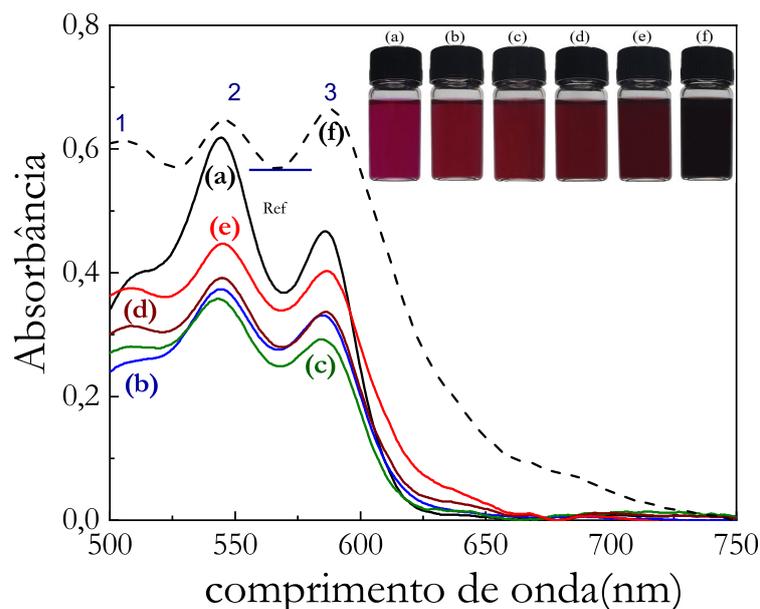


Figura 4.3: Absorbância e foto do corante extraído em soluções aquosas das folhas da planta *Tradescantia pallida purpurea* em diferentes valores de pH: (a) 3,93, (b) 5,28, (c) 5,45, (d) 6,00, (e) 6,83 e (f) 8,02 (Concentração de $0,85\text{ g/mL}$ e cubeta de quartzo de 2 mm) [127].

A relação entre os picos de absorção 2 e 3 para os corantes naturais extraídos em função do pH está apresentada na Tabela (4.2)). As bandas de absorção típicas observadas na região de 500 a 590 nm, principalmente em 586 nm (pico 3, Figura (4.3)), correspondem a antocianinas substituídas no anel B com uma estrutura de base quinonoidal [99, 124, 128], associadas a propriedades de estabilidade de cor devido a padrões complexos de acilação [124]. O aumento do pH das soluções aquosas usadas no processo de extração natural promoveu uma diminuição no pico de absorção 2 Figura (4.3), conforme mostrado na Tabela (4.2)).

Tabela 4.2: Os valores de pH das soluções de corante natural extraídas de *Tradescantia pallida purpurea*, a relação dos picos de absorção usando a Ref (4.3) como referência, comprimento de onda médio de emissão (λ_{em}) e deslocamento Stoke.

Amostra	pH ($\pm 0,005$)	Pico3/Pico2	$\langle \lambda_{em} \rangle$ (nm)	Deslocamento Stokes (nm)
a	3,960	0,394	656	25
b	5,280	0,567	648	24
c	5,450	0,394	652	26
d	6,000	0,514	650	25
e	6,830	0,593	651	23
f	8,020	1,215	655	27

Na solução de antocianina da planta Zebrina (a pH 1,37), foi relatado que o pigmento existe apenas como o cátion flavílio, com comprimento de onda máximo de 537 nm, e à medida que a acidez do corante natural diminui, o cátion é convertido para a base quinoidal [128]. As antocianinas com substituição no anel B são completamente convertidas para a base quinoidal em pH ~ 5.5 [99, 128]. Outro aspecto importante da antocianina a ser abordado é a mudança de cor devido ao pH, que é devido à natureza iônica da estrutura do corante. Em geral, em valores de pH mais ácidos (pH 1), a base estrutural das antocianinas é o cátion flavílio (cor vermelha). Com a alteração dos valores de pH, a estrutura do corante se torna uma pseudo-base carbinol, com estruturas quinonoidais e chalconas [95]. A cor da antocianina (inserida na Figura (4.3)) é relatada como dependente da estrutura, valores de pH, temperatura e outros fatores [95, 129]. Além disso, estudos mostram que as antocianinas podem sofrer degradação em valores de pH mais alcalinos, dependendo dos grupos substituintes ligados à estrutura.

4.2.2.2 Espectroscopia de fluorescência da Antocianina em diferentes valores de pH.

A Figura (4.4) apresenta os espectros de fluorescência para o comprimento de onda de excitação $\lambda = 532$ nm, dos corantes aquosos extraídos das folhas de *Tradescantia pallida purpurea* em diferentes valores de pH ($\sim 3,9-8,0$).

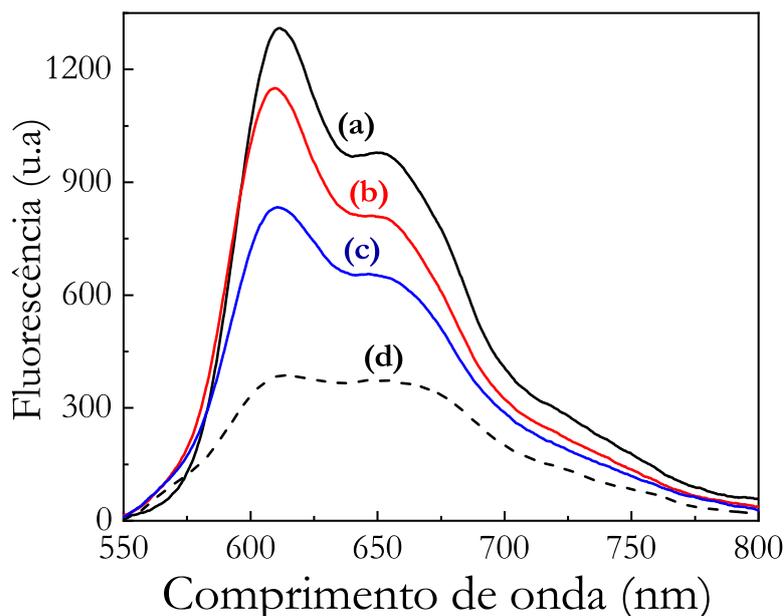


Figura 4.4: Fluorescência de corantes extraídos em soluções aquosas das folhas da planta *Tradescantia pallida purpurea* em diferentes valores de pH: (a) 3,96, (b) 5,25, (c) 6,83 e (d) 8,02 ($\lambda = 532$ nm, $P_e \approx 50$ mW, concentração de 0,85 g/mL e cubeta de quartzo de 1 cm).

Os valores de $\langle \lambda_{em} \rangle$ (comprimento de onda médio de emissão) e o deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda$) para cada amostra de corante natural (a-f) são apresentados na Tabela (4.2), sendo que a média para todas as soluções de corantes naturais extraídas em diferentes valores de pH é $\langle \lambda_{em} \rangle = (652 \pm 3)$ nm e $(\Delta\lambda) = (25 \pm 1)$ nm, respectivamente. Os comprimentos de onda de emissão de pico obtidos foram posicionados em (611 ± 2) nm e (648 ± 1) nm para todos os corantes naturais extraídos em diferentes valores de pH. Espectros de fluorescência de corantes naturais extraídos de *Tradescantia pallida purpurea* em água destilada e $\langle \lambda_{em} \rangle = 648$ nm foram relatados anteriormente [31]. A diminuição na intensidade de fluorescência para extrações mais alcalinas do corante natural pode ser justificada devido a possíveis efeitos de degradação [129].

4.2.2.3 Tempo de vida da Antocianina em diferentes valores de pH.

As medições de espectroscopia de fluorescência resolvido no tempo (TRFL) foram realizadas para corantes naturais extraídos em diferentes valores de pH. As medidas TRFL dos estados excitados foram obtidas e os resultados experimentais foram ajustados usando a exponencial simples $A + B \times \text{Exp}(-t/\tau)$, onde A e B são constantes, e τ é o tempo de vida da fluorescência. O arranjo TRFL foi testado utilizando fluoresceína sódica (Synth, massa molecular 376,28) em uma solução aquosa alcalina de pH 11,24, e a emissão foi ajustada com uma exponencial simples $\tau = (4,13 \pm 0,01)$ ns e $\chi^2 = (1,03 \text{ pm } 0,01)$. A Figura (4.5) mostra o TRFL para o corante natural aquoso extraído em diferentes valores de pH (Figura 6 (a) 3,98, (b) 5,34, (c) 6,75 e (d) 7,99) a partir de folhas ornamentais da *Tradescantia pallida purpurea*.

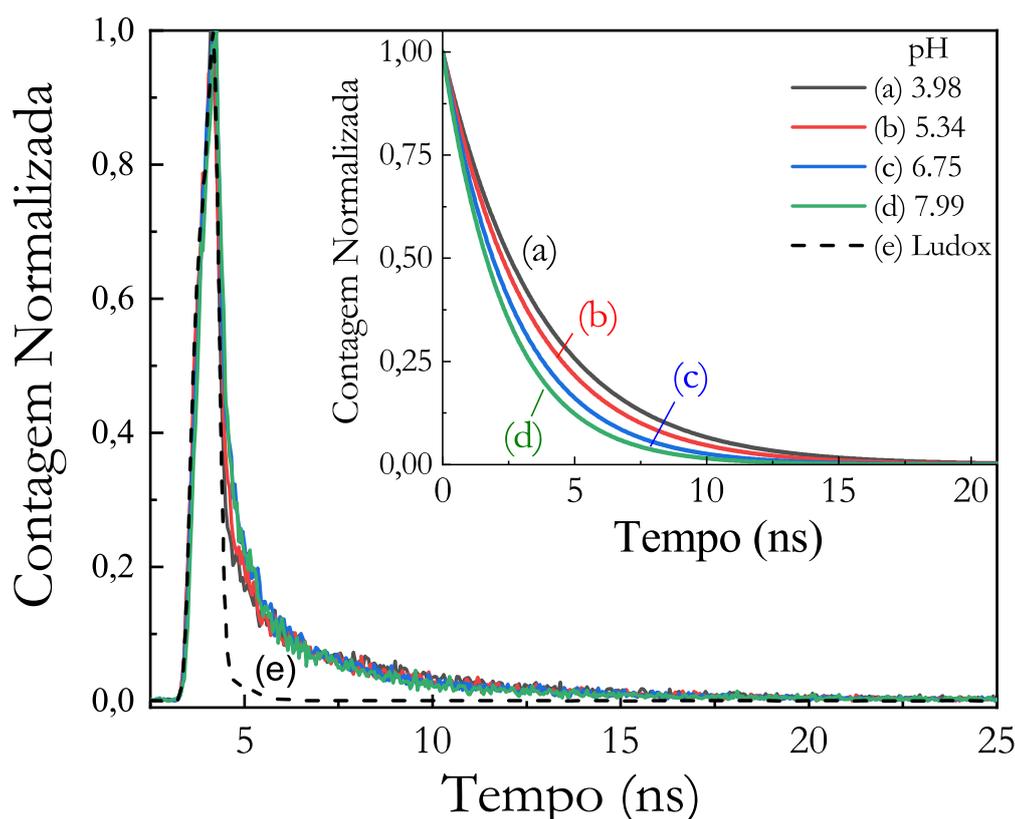


Figura 4.5: Decaimento da fluorescência para o corante natural extraído em diferentes valores de pH (a) 3,98, (b) 5,34, (c) 6,75 e (d) 7,99. Os valores obtidos para τ foram (a) $(3,7 \pm 0,1)$, (b) $(3,3 \pm 0,1)$, (c) $(2,7 \pm 0,1)$ e (d) $(2,4 \pm 0,1)$ ns. O decaimento para Ludox é apresentado em (e).

As curvas de decaimento da fluorescência foram bem ajustadas com uma exponencial simples, e o valor de χ^2 foi inferior a 1,15 para todas as soluções aquosas do corante natural extraídas em função do pH, como mostrado na Tabela (4.3).

Tabela 4.3: Valores de τ e χ^2 para o corante natural extraído da folha de *Tradescantia* em função dos valores de pH.

Amostra	pH	τ (ns)	χ^2
a	3,960	$3,68 \pm 0,06$	$0,99 \pm 0,04$
b	5,250	$3,24 \pm 0,05$	$1,11 \pm 0,06$
c	5,500	$3,30 \pm 0,06$	$1,15 \pm 0,05$
d	6,000	$3,17 \pm 0,06$	$1,11 \pm 0,05$
e	6,890	$2,74 \pm 0,04$	$1,10 \pm 0,04$
f	8,020	$2,39 \pm 0,03$	$1,07 \pm 0,07$

Os resultados de tempo de vida obtidos para os corantes naturais em soluções aquosas são dependentes do pH Figura (4.6), com τ aumentando para soluções mais ácidas. Uma dependência similar com o pH foi observada para a área de fluorescência obtida a partir dos espectros de fluorescência Figura (4.6) e para η (Figura (4.8)).

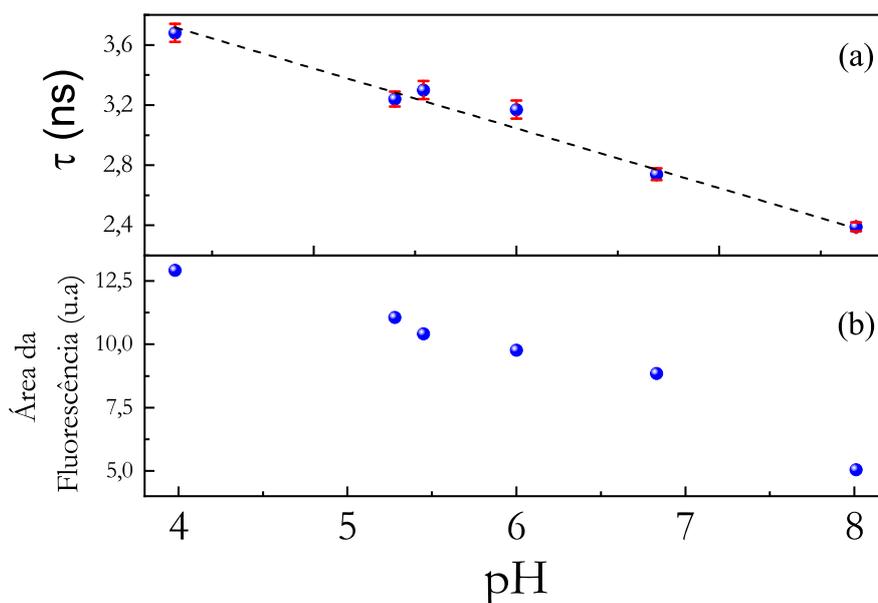


Figura 4.6: a) Valores de tempo de vida de fluorescência para o corante natural extraído em função do pH em 460 nm, e (b) a área dos espectros de fluorescência (AFS) obtidos em medidas realizadas em 532 nm. O ajuste tracejado é mostrado apenas para orientação visual.

O tempo de vida médio obtido para os corantes naturais extraídos em diferentes valores de pH (entre ~ 4 e 8) foi de $(3,1 \pm 0,5)$ ns. A diminuição da resposta de fluorescência geralmente indica aumento do amortecimento do centro emissor [130], degradação da solução e/ou agregação [129, 131]. Para fins de comparação, os corantes naturais de urucum extraídos das sementes do arbusto tropical *Bixa Orellana L.* apresentaram $\tau = (1,9 \pm 0,3)$ ns quando extraídos em soluções aquosas com diferentes valores de pH (\sim

5,6–11,5), e outras sondas típicas (como fluoresceína, rodamina 6G e bacterioclorofila) e algumas proteínas fluorescentes apresentam tempos de vida na faixa de 1 a 4 ns [132, 133]. Além disso, relatou-se que o corante apresenta um tempo de vida de fluorescência mais longo quando o pH do corante varia de um valor neutro para um valor ácido [133].

4.2.2.4 Eficiência quântica da fluorescência da Antocianina em diferentes valores de pH via Difração Cônica (DC).

A figure (4.7) apresenta os resultados obtidos utilizando a técnica de difração cônica; o número de anéis (N) é apresentado como uma função da potência do feixe (P_e). O comportamento linear de N versus (P_e) é mostrado no gráfico, no canto superior direito, da figure (4.7), e a inclinação obtida foi de $(18,0 \times 0,5) \text{ W}^{-1}$.

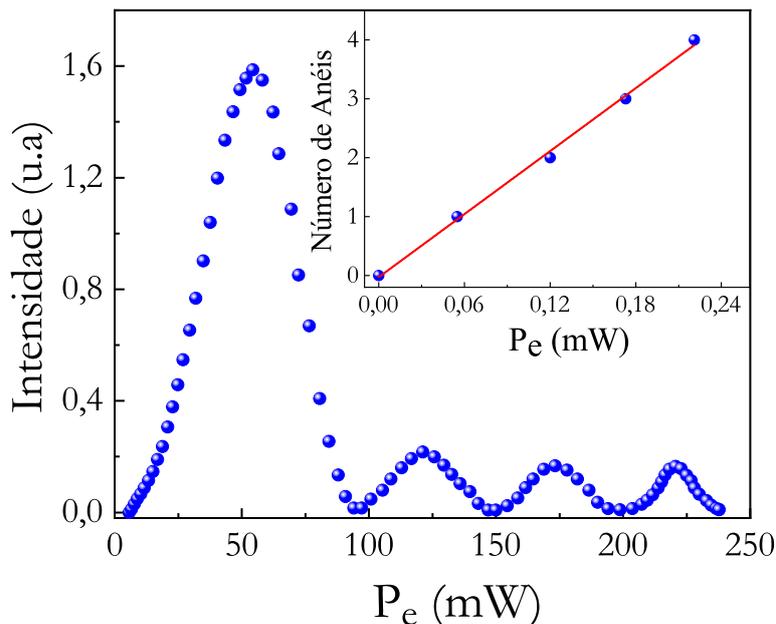


Figura 4.7: O número de anéis (N) como função da potência do feixe de excitação (P_e) para o pigmento extraído da planta em soluções aquosas ($\alpha = 3,3 \text{ cm}^{-1}$, pH 5,2 e $\lambda = 514,5 \text{ nm}$). Inserção: N versus (P_e); a tendência linear foi obtida ajustando-se com inclinações de $(17,8 \pm 0,5) \text{ W}^{-1}$ ($L = 2 \text{ mm}$).

O valor de φ foi determinado para o corante natural usando a Equação (2.2.4), os parâmetros K para soluções aquosas [74] e dn/dT foram determinados usando a técnica MZI [13, 74]. O valor médio obtido para $dn/dT = -(0,92 \pm 0,03) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (a $22 \text{ }^\circ\text{C}$) foi em bom acordo com o valor relatado na literatura para soluções aquosas puras [13, 74] e está de acordo com a Tabela (4.1). Utilizando $\langle \lambda_{em} \rangle$ Tabela (4.2), $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ e a Equação (2.2.5), os valores da eficiência quântica radiativa η foram determinados para

todas as amostras de corante natural.

Figure (4.8) apresenta os resultados de φ e η para corantes naturais obtidos a partir de DC (técnica de difração cônica) em função do pH. Os resultados de φ e η dependem do pH das soluções aquosas utilizadas para a extração dos corantes naturais.

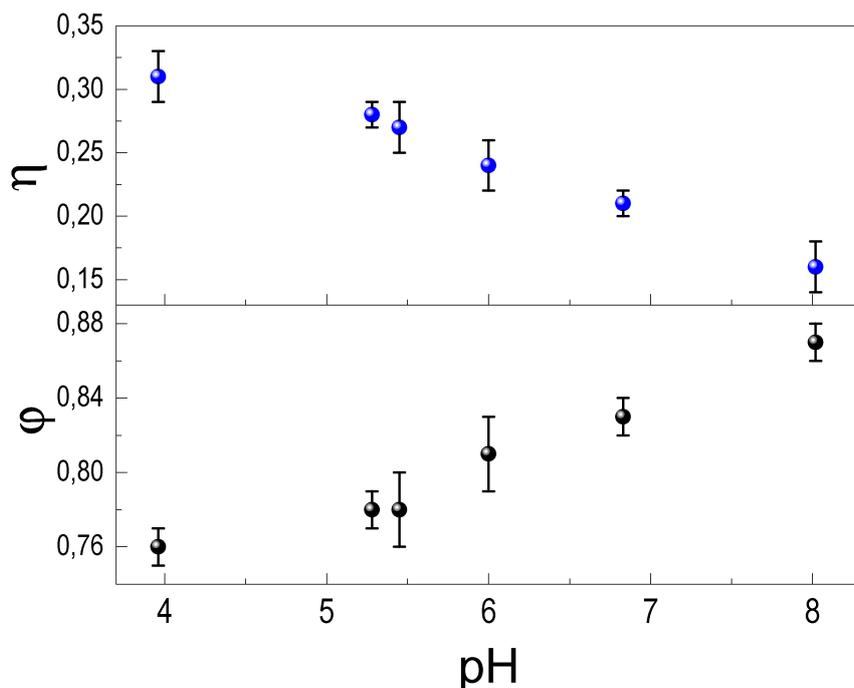


Figura 4.8: Eficiência quântica da fluorescência (η) e a fração de energia convertida em calor (φ) para o corante natural extraído em função do pH em 514,5 nm.

A diminuição de η Tabela (4.4) para soluções mais alcalinas pode ser atribuída à possível degradação [131], efeitos de agregação e/ou co-pigmentação [134, 135]. A auto-agregação foi relatada para baixas concentrações de antocianinas [134], e o enfraquecimento de sua eficiência de emissão, como normalmente observado em moléculas ativas de AIE (emissão induzida por agregação), pode ser devido à ativação do decaimento não radiativo por rotação molecular livre [136]. Resultados semelhantes foram obtidos para a intensidade dos espectros de fluorescência em função do pH (Figura (4.4)), os quais diminuíram em valores de pH mais altos. O resultado médio de η para amostras em diferentes valores de pH na faixa de ($\sim 4.0-8.0$) foi $\eta = (0.28 \pm 0.02)$.

Tabela 4.4: Valores de η para o corante natural extraído das folhas de *Tradescantia* em função dos valores de pH.

Amostra	pH	η
a	3,960	$0,31 \pm 0,02$
b	5,250	$0,28 \pm 0,01$
c	5,500	$0,27 \pm 0,02$
d	6,000	$0,24 \pm 0,02$
e	6,890	$0,21 \pm 0,01$
f	8,020	$0,16 \pm 0,02$

Para fins de comparação, para o urucum que foi extraído do fruto das árvores de *Bixa Orellana* em um pH entre 5.4 e 11.5, foi relatado um valor médio de $\eta = (0.40 \pm 0.08)$ [132], e para a pétala de *Carthamus tinctorius L.*, obteve-se $\eta \approx 0.004$ para a principal espécie extraída [137].

4.2.2.5 Resultados de bioaplicações do corante natural.

4.2.2.5.1 Indicador de pH em leite: Fluorescência e tempo de vida.

Os corantes naturais que foram extraídos das folhas de *Tradescantia pallida purpurea* foram testados como um bioindicador de mudança de pH. A Figura (4.9) mostra os espectros de fluorescência para a antocianina (pH $5,450 \pm 0,004$) inserida no leite UHT integral que foi preparado em diferentes valores de pH (faixa de $\sim 3,47-10,43$). A alteração do pH no leite foi realizada para simular leite adulterado devido à contaminação bacteriana (como *Mycoplasma bovis* e alguns de *Salmonella Serotypes*) [68–70] ou outros tipos de contaminação, como ureia, amido, água, detergentes, soda cáustica e leite de diferentes espécies [138]. A mudança nos valores de pH em alimentos é relatada devido a ações de contaminação microbiana, química e/ou outras adulterações [132, 139].

Resultados semelhantes foram obtidos para os espectros de fluorescência do corante de antocianina que foi inserido no leite em pó em diferentes valores de pH. A mudança na cor do corante natural aquoso que foi previamente extraído e inserido no leite com diferentes valores de pH é apresentada nas fotos na Figura (4.9). Para comparação, os resultados foram relatados para um corante natural extraído da resina vermelha que foi removida do pericarpo das sementes de urucum [132]. No entanto, nesse caso, o pó de

urucum foi extraído no leite em diferentes valores de pH (6,64–10,86) [132]. Em comparação com a Figura (4.4), é possível observar uma mudança nos espectros de fluorescência mostrados na Figura (4.9). Os espectros de fluorescência do corante natural extraído em diferentes valores de pH e da antocianina inserida no leite são diferentes para valores de pH mais elevados (acima de ~ 8). Para valores alcalinos de pH, a fluorescência do corante natural diminui significativamente (Figura (4.4) e (4.9)), e a possível fluorescência do leite é predominante.

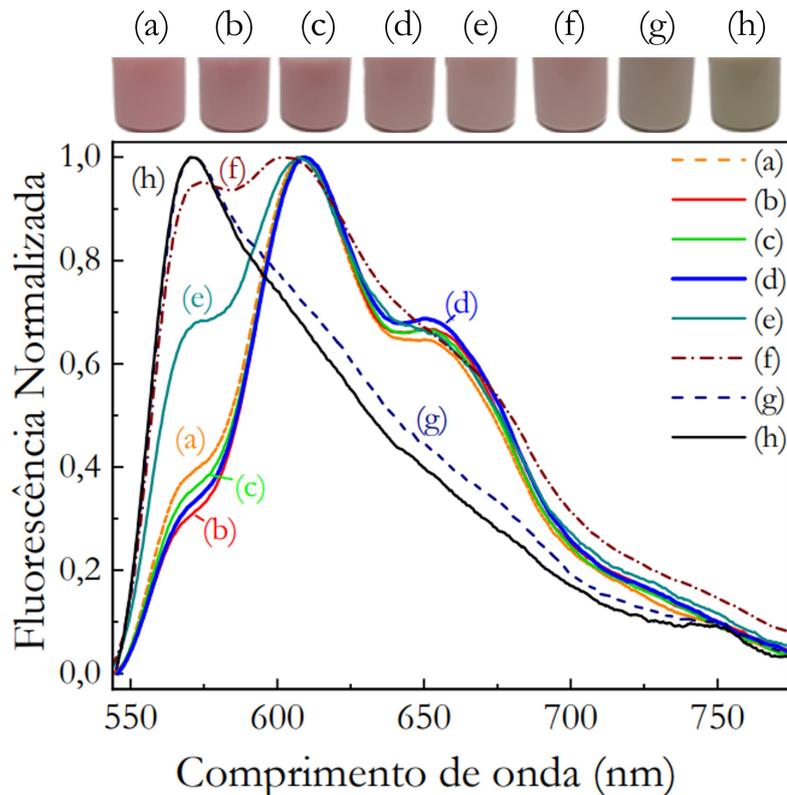


Figura 4.9: Fluorescência e fotos do corante natural que foi inserido no leite em diferentes valores de pH: (a) 3,470, (b) 4,180, (c) 4,980, (d) 6,500, (e) 6,710, (f) 7,950, (g) 8,860 e (h) 10,430 ($\lambda = 532$ nm, $P_e \approx 50$ mW e $L = 1$ cm).

Os resultados TRFL foram realizados na antocianina que foi inserida no leite com diferentes valores de pH. Os decaimentos das medidas temporais de fluorescência foram ajustadas com uma exponencial única ($\chi^2 < 1,2$ foram obtidos para todas as amostras), e os resultados de τ apresentados na Figura (4.10-(a)) foram determinados a partir do corante natural que foi inserido no leite com diferentes valores de pH. Resultados semelhantes foram obtidos para a área dos espectros de fluorescência (AEF) em função do leite com pH alterado Figura (4.10-(b)). Os resultados de τ e AEF em função da faixa de pH disponível entre 3,47 e 10,43 são apresentados nas Figuras (4.10-(a)) e (4.10-(b)), e esses parâmetros variaram cerca de 12% e 50%, respectivamente. A mudança de cor

(inserida na Figura (4.9)) e a fluorescência das amostras de antocianina-leite em função do pH levantam a possibilidade de usar este corante natural como uma sonda de pH colorimétrica e/ou fluorimétrica [132, 139]. Várias aplicações de corantes naturais como possíveis biossensores para alimentos adulterados dependentes de pH foram relatadas [132, 139–141]. Para aplicações de corantes naturais como possíveis biossensores de pH, comportamento similar de τ e AEF como função do pH foi obtido ((4.10-(a)) 4.10-(b)). No entanto, como possível parâmetro para análise de biossensores, os resultados de AEF versus pH podem ser a técnica mais simples para implementação.

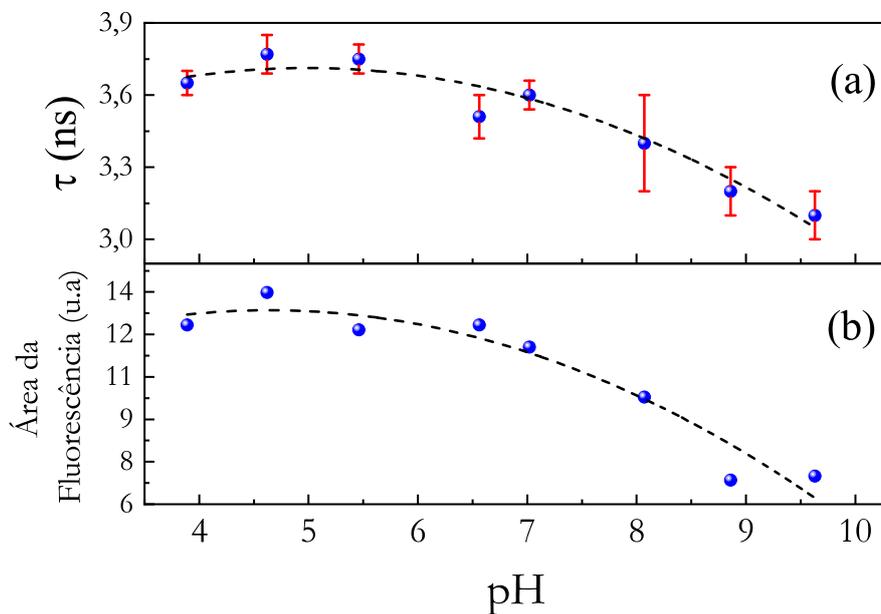


Figura 4.10: (a) tempo de vida e (b) áreas de espectro ($\lambda = 532$ nm e $P_e \approx 50$ mW) para o corante natural inserido no leite em função do valor de pH ($L = 1$ cm). A linha tracejada é mostrada apenas como guia visual.

O corante natural extraído das folhas de *Tradescantia pallida purpurea* foi testado no presente trabalho, com um possível sensor de pH colorimétrico e fluorométrico usando diferentes técnicas como AEF, TRFL e DC. Nesse caso, as soluções aquosas do corante de antocianina que foram previamente extraídas foram inseridas no leite com pH alterado. Os resultados de AEF, η e τ foram obtidos com o corante natural extraído das folhas de plantas ornamentais; essas folhas estão disponíveis em diferentes locais. Para comparação, corantes naturais obtidos a partir de sementes de urucum foram testados como sensores de pH no leite [132]. No entanto, no caso desse trabalho [132], o corante natural precisou ser extraído na amostra de leite em diferentes valores de pH. As sementes foram obtidas do arbusto tropical *Bixa Orellana L.*, e essas árvores são restritas a países tropicais.

4.2.2.5.2 Testes fungicidas de corante natural em fungos necrotróficos.

A fim de explorar o potencial de futuras aplicações biofungicidas, conduzimos experimentos em que três variedades diferentes de fungos foram submetidas à antocianina. A Figura (4.11) ilustra uma aplicação inicial no campo da biologia, empregando corantes naturais como agentes fungicidas para o controle de doenças, incluindo o mofo branco (*Sclerotinia*), bem como outros fungos, como *Fusarium* e *Colletotrichum* [142].

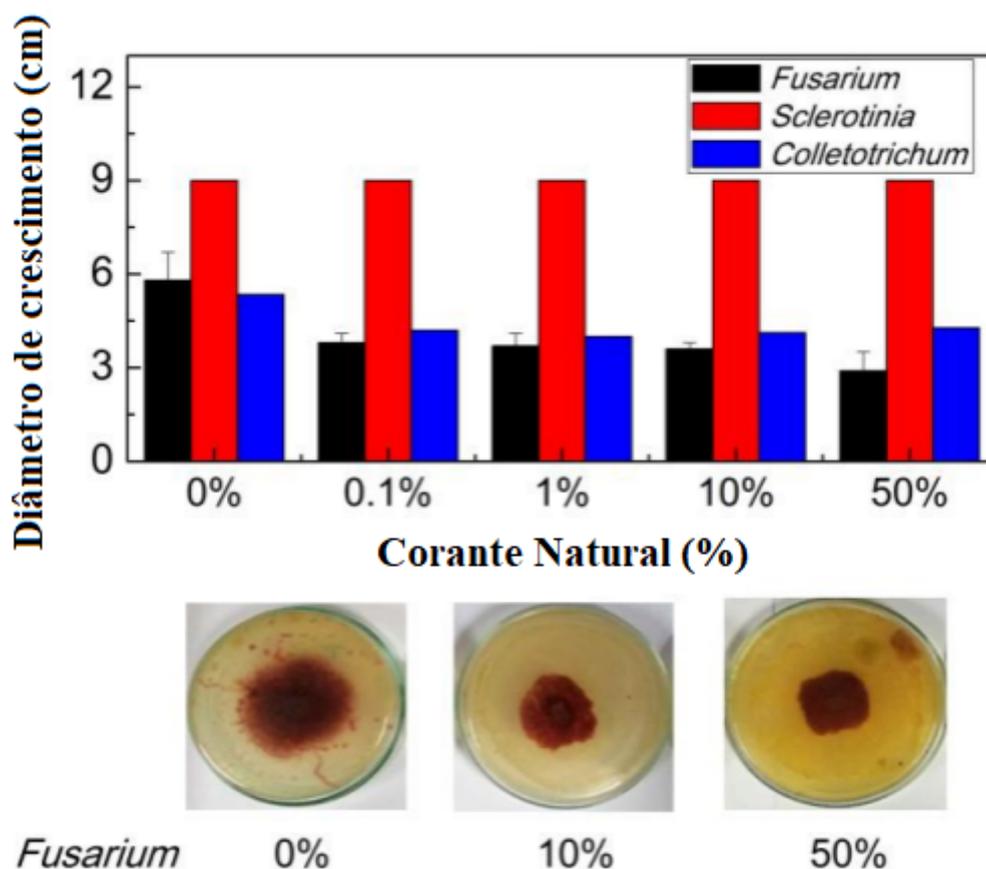


Figura 4.11: Crescimento fungicida para antocianina em diferentes concentrações (0, 0,1, 1, 10 e 50%) para três tipos diferentes de fungos: *Fusarium*, *Sclerotinia* e *Colletotrichum*. Foto de uma placa de Petri para o fungo *Fusarium* e antocianina em diferentes concentrações (0, 10 e 50%).

Os resultados obtidos foram promissores como agentes fungicidas, com uma redução significativa de aproximadamente 25% para o *Fusarium* e 50% para o *Colletotrichum* quando expostos a concentrações de antocianina variando de 0,1% a 50%.

4.3 Pontos de Carbono - CDs.

4.3.1 Caracterização Estrutural dos CDs.

4.3.1.1 Espectroscopia de FTIR para os CDs.

A Figura (4.12) e (4.13) exibe os espectros de FTIR dos CDs sintetizados via rotas hidrotérmica e de pirólise, utilizando tanto cadinho quanto autoclave. Os principais modos vibracionais na faixa de 650 a 3600 cm^{-1} foram identificados e associados aos seus respectivos grupos funcionais.

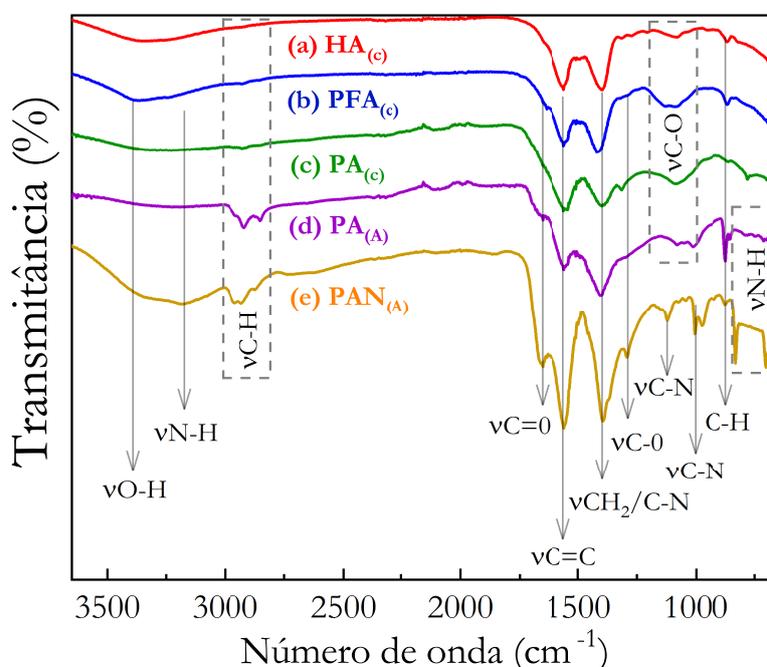


Figura 4.12: Comparação dos espectros de FTIR para os CDs (a) $\text{HA}_{(c)}$, (b) $\text{PFA}_{(c)}$, (c) $\text{PA}_{(c)}$, (d) $\text{PA}_{(A)}$ e (e) $\text{PAN}_{(A)}$, em diferentes rotas de síntese.

Na Figura (4.12), os espectros de FTIR das amostras (a), (b), (c), (d) e (e) revelam perfis bastante semelhantes, com variações nas intensidades das mesmas bandas compartilhadas. Essas discrepâncias na intensidade podem estar relacionadas às proporções de massa utilizadas nas sínteses, uma vez que, independentemente do método adotado, as variações seguem um padrão consistente. Enquanto as amostras (a), (b), (c) e (d) exibem similaridades notáveis em relação aos picos e intensidades dos grupos funcionais, a amostra (e) se destaca por apresentar picos mais definidos e alguns adicionais.

O pico em 3370 cm^{-1} , associado às vibrações de estiramento de grupos hidroxila

O–H [143–145], é discreto em todas as amostras, sendo um pouco mais evidente na amostra (e). Em 2960, 2920 e 2850 cm^{-1} , correspondentes às vibrações de estiramento assimétrica (2960 e 2920 cm^{-1}) e simétrica (2850 cm^{-1}) do grupo metileno $-\text{CH}_2$ [146–149], os picos se destacam nas amostras produzidas por autoclave (d) e (e). Isso pode ser atribuído à menor exposição ao ambiente e à maior pressão da autoclave, favorecendo a formação desses grupos funcionais e reduzindo a oxidação superficial dos CDs.

Em relação às vibrações em 1558 e $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$, comuns a todas as amostras, a amostra (e) exibe intensidades mais proeminentes. Isso sugere uma maior quantidade de grupos funcionais em ressonância com essas vibrações, sendo o pico em 1558 cm^{-1} associado às vibrações de estiramento do grupo C=C [150, 151]. Próximo a 1400 cm^{-1} , esse pico é atribuído às vibrações de estiramento de $-\text{CH}_2$ [152, 153] nas amostras (a), (b), (c) e (d), e/ou a vibrações de C–N na amostra (e) [143, 148, 154].

O pico em torno de 1090 cm^{-1} , presente nas amostras (a), (b), (c) e (d), é atribuído à vibração de C–OH [150, 154], sugerindo que os CDs possuem excelente hidrofiliabilidade e podem ser bem dispersos em solventes polares devido à presença de grupos $-\text{OH}$ e $-\text{COOH}$ em sua superfície [150]. Por fim, todas as amostras da Figura (4.12) exibem um pico de absorção em torno de 870 cm^{-1} , associado às vibrações de C–H ligadas a sistemas aromáticos [155].

Ao analisar a Figura (4.12), é evidente que a amostra (e) apresenta discrepâncias em relação às demais amostras nas seguintes frequências de vibração, com picos em: 3180, 1656, 1290, 1125, 1000, 830 e 700 cm^{-1} . O pico de absorção em 3180 cm^{-1} corresponde à frequência de vibração de N–H [143, 144, 156]. O pico em 1656 cm^{-1} representa a vibração de C=O do grupo $-\text{CONH}$ [143, 147, 150, 156]. Além disso, o pico em 1290 cm^{-1} corresponde à vibração de C–O [148, 151]. Os picos de absorção em 1125 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} correspondem às frequências de vibração de C–N [153, 157, 158]. Por fim, os picos em 830 cm^{-1} e 700 cm^{-1} estão na faixa de vibração de N–H [145, 154, 155]. Todos esses picos, juntamente com o pico em 1395 cm^{-1} , validam a bem-sucedida incorporação de ligações de nitrogênio na superfície da amostra (e).

De forma resumida, é possível inferir que a superfície das amostras (a), (b), (c) e (d) é predominantemente composta por grupos hidroxila ($-\text{OH}$) e C–H, enquanto a superfície da amostra (e) apresenta principalmente grupos N–H e C–H, conforme ilustrado na Figura

(4.12).

A Figura (4.13) realiza uma comparação entre os precursores: a folha da planta *Tradescantia pallida* em sua forma em pó (a) e a ureia, também em pó (b), juntamente com o produto resultante da reação entre esses dois reagentes, o ponto de carbono PAN_(A) (c).

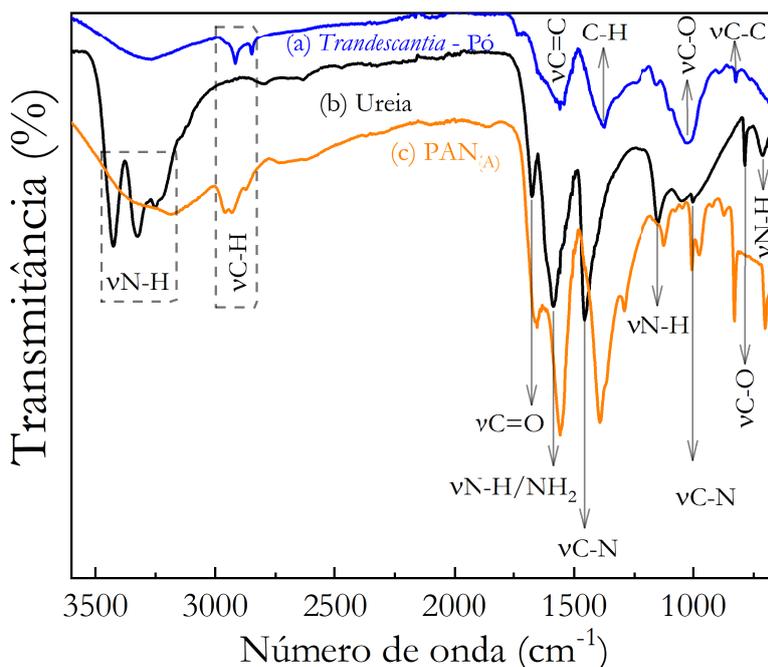


Figura 4.13: Comparação do espectro de FTIR dos precursores, (a) e (b), e produto, CDt (c).

Na Figura (4.13), as frequências de oscilação da amostra (c) não foram especificadas, uma vez que essas já foram identificadas na Figura (4.12). Na amostra (a), os picos de absorção estão associados às seguintes frequências: 3280, 2915, 2850, 1556, 1380, 1030 e 820 cm⁻¹. Esses picos correspondem às vibrações de estiramento O–H, C=C, C–H [152], [153], C–O [153], [159]], e C–C [126]], respectivamente. Os picos em 2915 e 2850 cm⁻¹ correspondem às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico de –CH₂. Na amostra (b), os picos em 3425, 3326, 3250, 1590, 1150 e 715 cm⁻¹ estão associados às vibrações de estiramento N–H, conforme referências [158, 160, 161]. Os picos em 1457 e 1003 cm⁻¹ são atribuídos às vibrações de estiramento C–N [162]]. O pico em 1675 cm⁻¹ corresponde à vibração de estiramento C=O no grupo funcional –CONH, enquanto o pico em 800 cm⁻¹ está associado às vibrações de C–O [162]].

A amostra (c) é o resultado da reação entre as amostras (a) e (b). Os principais modos vibracionais da amostra (c) estão associados às frequências de 1656, 1556 e 1395 cm⁻¹. Comparado à amostra (b), o pico em 1656 cm⁻¹ na amostra (c) desviou ligeiramente

para menores comprimentos de onda. Esse desvio é provavelmente devido à incorporação de hidrogênio no grupo funcional $-\text{CONH}$. A adição de hidrogênio à estrutura aumenta a rigidez das vibrações, resultando no deslocamento da banda para menores comprimentos de onda, uma vez que o hidrogênio é mais leve do que o nitrogênio, afetando a massa efetiva.

O pico em 1556 cm^{-1} na amostra (c) permanece igual ao da amostra (a), mas sofre um deslocamento para menores comprimentos de onda em comparação à amostra (b). Esse desvio é devido à predominância do hidrogênio. Finalmente, o pico em 1395 cm^{-1} na amostra (c) desloca-se para comprimento de ondas maiores em relação à amostra (a), e para comprimento de ondas menores em relação à amostra (b). Isso ocorre porque houve uma inversão do processo: o nitrogênio foi incorporado à ligação C–H, transformando-a em C–N e deslocando a vibração de 1386 cm^{-1} para 1395 cm^{-1} .

4.3.1.2 Espectroscopia Raman CDs.

A análise da espectroscopia Raman é frequentemente empregada para obter as informações estruturais de uma molécula por meio da detecção de seus modos vibracionais. É possível avaliar a natureza cristalina ou amorfa, bem como as características ópticas e eletrônicas dos pontos de carbono (CDs), por meio dessa técnica [163].

Os espectros Raman dos pontos de carbono mencionados na literatura exibem duas bandas distintas. A banda G, geralmente observada em torno de 1585 cm^{-1} , é indicativa da presença de átomos de carbono hibridizados sp^2 em uma estrutura hexagonal bidimensional (núcleo cristalino), enquanto a banda D, observada em torno de 1380 cm^{-1} , revela a existência de defeitos na estrutura e a desordem associada ao carbono amorfo sp^3 [164]. Portanto, a análise por espectroscopia Raman permite confirmar a estrutura de defeitos e/ou a grafitação, examinando as bandas G e D.

A relação de intensidade I_D/I_G está relacionada aos valores de intensidade das bandas D e G. Essa relação possibilita a avaliação da desordem e dos defeitos presentes nas nanopartículas. Valores de I_D/I_G em torno de 0,5 indicam que o processo de carbonização durante a síntese dos pontos de carbono resulta em um núcleo altamente cristalino [165]. Por outro lado, valores elevados de I_D/I_G apontam para uma considerável desordem estrutural e/ou uma estrutura de carbono amorfo [164, 166].

As amostras de CDs em estado sólido foram submetidas à varredura espectrofotométrica na região de 0 a 4000 cm^{-1} . O espectro Raman da amostra $\text{PAN}_{(A)}$ (Figura 4.14-(I)) revela duas bandas distintas. Essas bandas estão relacionadas ao carbono grafítico desordenado a 1338 cm^{-1} (banda D) e à estrutura grafítica a 1564 cm^{-1} (banda G), que corresponde à rede hexagonal bidimensional do grafite. As alturas dos picos foram utilizadas para calcular a relação I_D/I_G . No caso do Cdt de $\text{PAN}_{(A)}$, esse valor é de 1,04, indicando uma equivalência na presença de estrutura de carbono amorfo e cristalino nesse amostra.

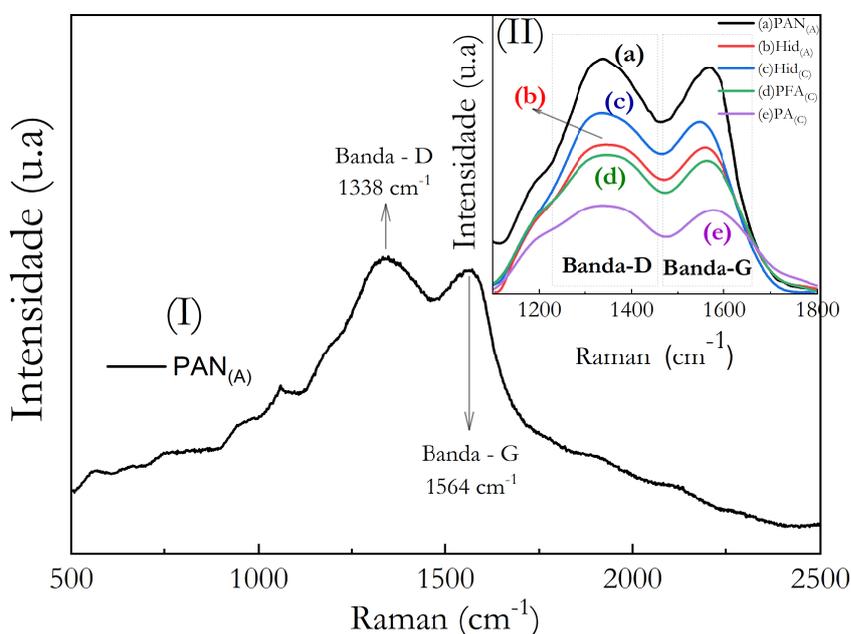


Figura 4.14: I) Espectro Raman da amostra $\text{PAN}_{(A)}$. II) Bandas D e G para os CDs (a), (b), (c), (d) e (e).

Na inserção Figura (4.14-(II)), localizada no canto superior esquerdo da Figura 4.14, são exibidos em detalhes os perfis das bandas D e G para os CDs produzidos por duas rotas de síntese hidrotérmica ((b) e (c)) e por pirolise ((a), (d) e (e)). Em todas as amostras, independentemente do processo de síntese, as duas bandas se destacam claramente e de forma distinta. Tanto para a amostra $\text{PAN}_{(A)}$ quanto para as outras, a banda D aparece próxima a 1336 cm^{-1} e a banda G próxima a 1555 cm^{-1} . Da mesma forma que na amostra $\text{PAN}_{(A)}$, a relação das intensidades dos picos (I_D/I_G) foi empregada para fornecer informações sobre a estrutura cristalina ou amorfa dos pontos de carbono. Os valores de I_D/I_G encontrados foram: (a) 1,04, (b) 1,05, (c) 1,02, (d) 1,04 e (e) 1,06. Ao analisar esses valores de I_D/I_G , é possível perceber uma equivalência na presença de estrutura amorfa e cristalina, conforme também observado na amostra (a).

Para todas as amostras, é evidente uma ligeira predominância de estruturas amorfas de carbono. Isso ocorre porque a relação I_D/I_G é maior que um, o que indica que a banda D, associada à desordem estrutural, é ligeiramente mais intensa que a banda G, relacionada à estrutura cristalina. Esse leve aumento na intensidade da banda D pode ser atribuído à presença de vários grupos funcionais na superfície dos CDs [167], como também sugerido pelos resultados de FTIR na Figura (4.12).

4.3.1.3 Microscopia de Força Atômica (AFM) dos CDs.

A microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada para determinar o tamanho das nanopartículas de carbono sintetizadas. Os resultados da AFM para a amostra $PA_{(A)}$ estão apresentados na Figura (4.15). No canto superior esquerdo, observa-se a imagem em 2D. No canto superior direito, há a imagem tridimensional em 3D, e logo abaixo das imagens em 2D e 3D, observa-se a distribuição de tamanhos das nanopartículas de carbono para a amostra $PA_{(A)}$.

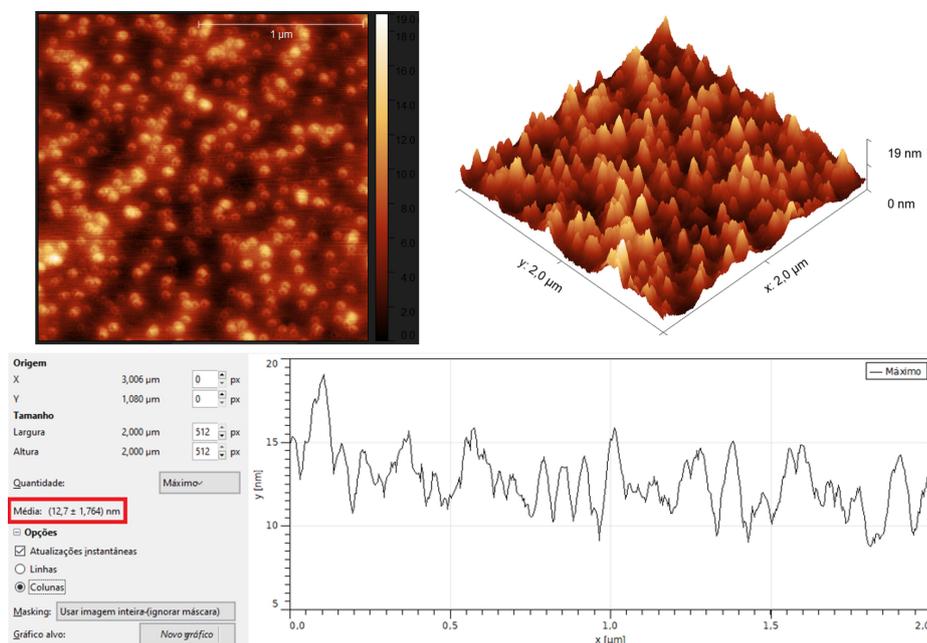


Figura 4.15: Imagem 2D, 3D e distribuição de tamanho para a amostra $PA_{(A)}$, sintetizada nesse trabalho. O tamanho médio dos CDs nessa amostra são (13 ± 2) nm.

A Tabela (4.5) mostra, com detalhes, o resultado das medidas de microscopia de força atômica, para os CDs sintetizados nesse trabalho.

Tabela 4.5: Valores médios dos tamanhos obtidos nas medidas de AFM para os CDs de diferentes sínteses.

Amostra	Medida	Síntese	tamanho (nm)
Hid _C	AFM	Hidrotérmico	10 ± 1
Hid _A	AFM	Hidrotérmico	70 ± 20
PFA _C	AFM	Pirólise	13 ± 5
PA _C	AFM	Pirólise	9 ± 1
PA _A	AFM	Pirólise	13 ± 2
PAN _A	AFM	Pirólise	5 ± 4

A Tabela (4.5) aborda o tamanho dos CDs obtidos por meio de várias rotas de síntese. Nela, podemos notar que não existe uma correlação clara entre o tamanho dos CDs e a rota de síntese empregada. Provavelmente, o tempo de síntese, a temperatura, a pressão no interior do cadinho e da autoclave, bem como a interação do precursor com o ambiente, desempenham papéis significativos na determinação do tamanho dos CDs. As medições de AFM para as demais amostras de CDs estão disponíveis no Apêndice (5).

4.3.2 Caracterização das propriedades ópticas dos CDs.

4.3.2.1 Espectroscopia de absorção molecular dos CDs (UV/Vis).

Devido à presença predominante de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio nos CDs, suas mudanças eletrônicas estão intimamente ligadas às das moléculas orgânicas. Imagine que uma molécula pode “experimentar” diferentes formas de organizar seus elétrons, o que são chamadas de configurações eletrônicas. Isso cria diversos estados eletrônicos, cada um com sua própria quantidade de energia. Essa ideia é ilustrada no canto superior esquerdo da Figura (4.16).

Os espectros UV-Vis foram realizados para obter informações sobre as propriedades eletrônicas dos CDs. Nas amostras de CDs, os espectros de absorção nas regiões ultravioleta (UV) e visível estão representados na Figura (4.16). Observa-se que as amostras (a) e (b) apresentam uma banda larga de absorção com dois picos proeminentes em 280 e 320 nm. Esses picos estão relacionados a certos cromóforos específicos, como cetonas, ácidos, ésteres, amidas e outros compostos simples que possuam sistemas π e pares

de elétrons isolados. Essas moléculas exibem duas transições de absorção características [79].

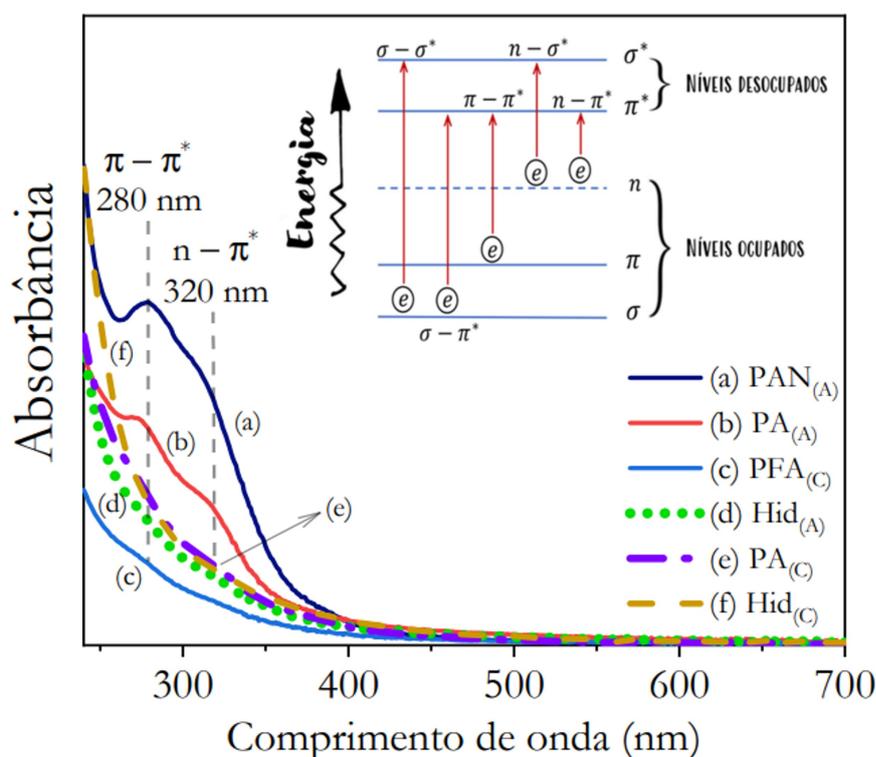


Figura 4.16: Espectro de absorção UV-Vis para os CDs sintetizados por diferentes rotas e os níveis de energia associados a uma molécula orgânica.

A primeira dessas transições é chamada de transição $\pi - \pi^*$ e ocorre em comprimentos de onda menores (<250 nm), apresentando uma intensidade significativa. Nas amostras (a) e (b), observa-se um pico de absorção em 280 nm, o qual pode ser atribuído às transições eletrônicas do tipo $\pi - \pi^*$ provenientes das ligações conjugadas de carbono ($C=C$) no domínio sp^2 hibridizado do núcleo grafítico [155, 168]. Esse deslocamento para 280 nm ocorre devido à conjugação, com o grupo funcional enonas (moléculas com uma ligação dupla e um grupo carbonila), seguindo as regras de Woodward [79]. Por outro lado, a outra transição $n - \pi^*$ que ocorre em comprimentos de onda mais longos (>300 nm) e tem baixa intensidade [79]. Para as amostras (a) e (b) o segundo pico de absorção, em 320 nm, está relacionado às transições eletrônicas de ligações $C=O$, $C-N$ ou $C-OH$, que podem surgir de grupos hidroxila ($-COOH$) ou amina ($-NH_2$) presentes na superfície dos pontos de carbono, quer sejam eles dopados com nitrogênio ou não [169]. A confirmação da presença desses grupos funcionais na superfície dos CDs é fornecida pelo espectro de FTIR, conforme mostrado na Figura (4.12). Somente as amostras (a) e (b) apresentam esses picos de forma clara, enquanto na amostra (c) essa tendência é discreta

e nas amostras (d), (e) e (f) os espectros sofrem mudanças substanciais e não exibem picos distintos.

É evidente que as amostras obtidas através da síntese por pirólise em autoclave exibem espectros com bandas mais nítidas. Essa observação pode ser atribuída ao ambiente isolado fornecido pela autoclave, o qual reduz a oxidação superficial e contribui para uma formação mais eficiente dos CDs. Além disso, a pressão aumentada no interior da autoclave também é um fator que possivelmente influencia nas propriedades das amostras.

4.3.2.2 Espectroscopia de fluorescência dos CDs.

Os espectros de emissão dos CDs produzidos neste estudo foram investigados ao variar o comprimento de onda de excitação, abrangendo tanto a faixa do ultravioleta quanto a região visível do espectro. Para cada perfil de emissão de fluorescência, o comprimento de onda de excitação foi incrementado em ordem crescente (de 325 a 525 nm) em intervalos de 25 nm. A Figura (4.17) exibiu a dependência da emissão em relação à excitação, revelando deslocamento do pico de emissão de fluorescência em função dos diferentes comprimentos de onda de excitação. A intensidade máxima de emissão foi observada em 432 nm, com um comprimento de onda de excitação de 375 nm.

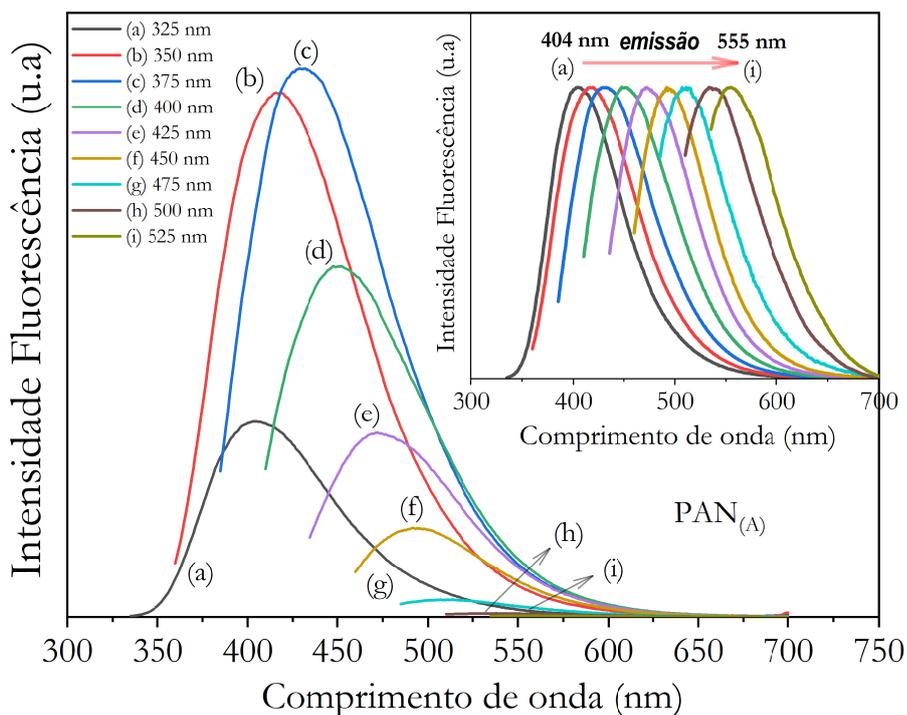


Figura 4.17: Espectro de fluorescência dependente da excitação para a amostra PAN_(A) dopada com nitrogênio.

Na Figura 4.17, localizada no canto superior direito, fornece uma análise mais detalhada do deslocamento do comprimento de onda de emissão para a região vermelha na amostra PAN_(A). Essa relação entre o comprimento de onda de emissão e o comprimento de onda de excitação é atribuída à presença de diversos grupos funcionais na superfície [108, 170]. No contexto deste estudo, essa hipótese é respaldada por três pontos principais. Em primeiro lugar, a observação do segundo pico de absorção em 320 nm (Figura 4.16) corrobora com essa hipótese. O pico de absorção em 280 nm é associado às vibrações do núcleo, enquanto o pico em 320 nm está relacionado a diferentes grupos funcionais presentes na superfície e ligados ao núcleo [171]. Em segundo lugar, a análise do gráfico Raman (Figura 4.14) também reforça a presença de múltiplos grupos funcionais na superfície dos CQDs, como indicado pela predominância da banda D [167]. Finalmente, a terceira sustentação é derivada da análise do FTIR (Figura 4.12), que revela a presença de diversos grupos funcionais na amostra PAN_(A). Esses resultados em conjunto fortalecem a ideia de que a variação do comprimento de onda de emissão está relacionada à influência dos grupos funcionais presentes na superfície dos CDs.

Na Figura (4.17), observa-se um aumento na intensidade da emissão em função da alteração do comprimento de onda de excitação. O ponto de máxima emissão ocorre quando o comprimento de excitação é 375 nm e diminui à medida que o comprimento de onda aumenta. Notavelmente, a maioria dos picos de emissão desloca-se para a região do vermelho à medida que o comprimento de onda de excitação cresce. Esse deslocamento possivelmente resulta da influência dos grupos funcionais ligados aos cromóforos, também conhecidos como auxocromos ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$), que alteram a intensidade e o comprimento de onda da absorção, causando um deslocamento para comprimentos de onda mais longos na emissão. Essa mudança é reconhecida como o efeito hipercrômico [79]. Todas as amostras seguiram o mesmo padrão, em relação ao espectro de emissão, da amostra PAN_(A). Os seus respectivos espectros de fluorescência são apresentados no apêndice (5).

Após a análise dos espectros de emissão individuais de cada amostra, procedemos a avaliar o comportamento dos CDs quando submetidos ao mesmo comprimento de onda de excitação. A Figura (4.18) mostra o espectro de emissão dos pontos de carbono, quando excitados em 460 nm. A amostra (f), dopada com nitrogênio, exibe a maior intensidade de emissão. Esse aumento no pico de emissão provavelmente ocorre devido à incorporação

de átomos de nitrogênio na estrutura dos CDs. A presença desses átomos introduz níveis de energia adicionais, criando estados eletrônicos favoráveis à recombinação radiativa de portadores de carga. Como resultado, ocorrem emissões de luz mais intensas. Esses novos estados eletrônicos podem contribuir para o aumento observado no pico de emissão [170, 172].

Além do aumento significativo no pico de emissão, a Figura (4.18) também revela um aumento notável na área de integração para a amostra (f) em comparação com as outras amostras. Essa observação pode ser explicada, mais uma vez, pela dopagem com nitrogênio. O nitrogênio introduz defeitos e armadilhas na estrutura dos CDs, que têm a capacidade de capturar portadores de carga, como elétrons e lacunas. Isso resulta em uma probabilidade maior de recombinação radiativa e, conseqüentemente, em uma emissão de luz mais intensa. A presença de armadilhas de nitrogênio pode contribuir para um aumento na área de integração no espectro de emissão, uma vez que mais portadores de carga são capturados e participam do processo de recombinação [108, 172].

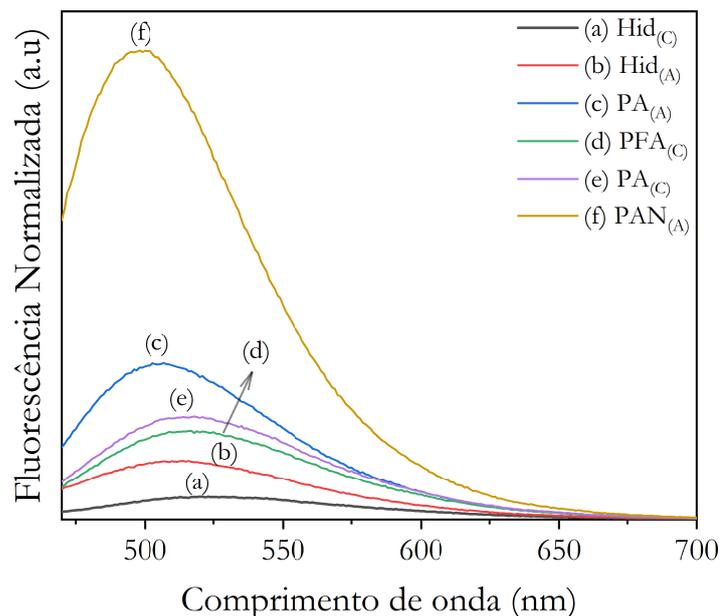


Figura 4.18: Espectros de fluorescência dos CDs utilizando um comprimento de onda de excitação de 460 nm e uma concentração de 0,15 mg/ml. Esse procedimento foi aplicado a todas as amostras analisadas.

Em uma análise adicional da Figura (4.18), fica evidente que as amostras (c) e (f) se destacaram com os picos de emissão e áreas de integração mais elevados. Notavelmente, ambas amostras foram produzidas por meio do método de pirólise, enquanto as amostras (a) e (b) foram obtidas através da rota hidrotérmica. O processo de pirólise mostrou-se mais eficaz no que diz respeito aos espectros de absorção e fluorescência das amostras,

resultando em picos de emissão mais intensos e áreas de integração ampliadas.

4.3.2.3 Fluorescência resolvida no tempo dos CDs.

As medições de espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo (TRFL) foram realizadas para todas as amostras de CDs ((b) a (f)). As medições de TRFL dos estados excitados foram conduzidas utilizando a fluoresceína de sódio (Synth) em uma solução aquosa alcalina ($pH = 11,24$), e a emissão transitória foi ajustada com uma exponencial única ($\tau = (4,13 \pm 0,01)$ ns e $\chi^2 = (1,03 \pm 0,01)$). Para os CDs, as medições de TRFL foram ajustadas utilizando duas exponenciais dadas por,

$$f(t) = B + A_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(-t/\tau_2), \quad (4.3.1)$$

onde A_1 e A_2 as amplitudes, e τ_1 e τ_2 , os tempos de decaimento de cada estado excitado.

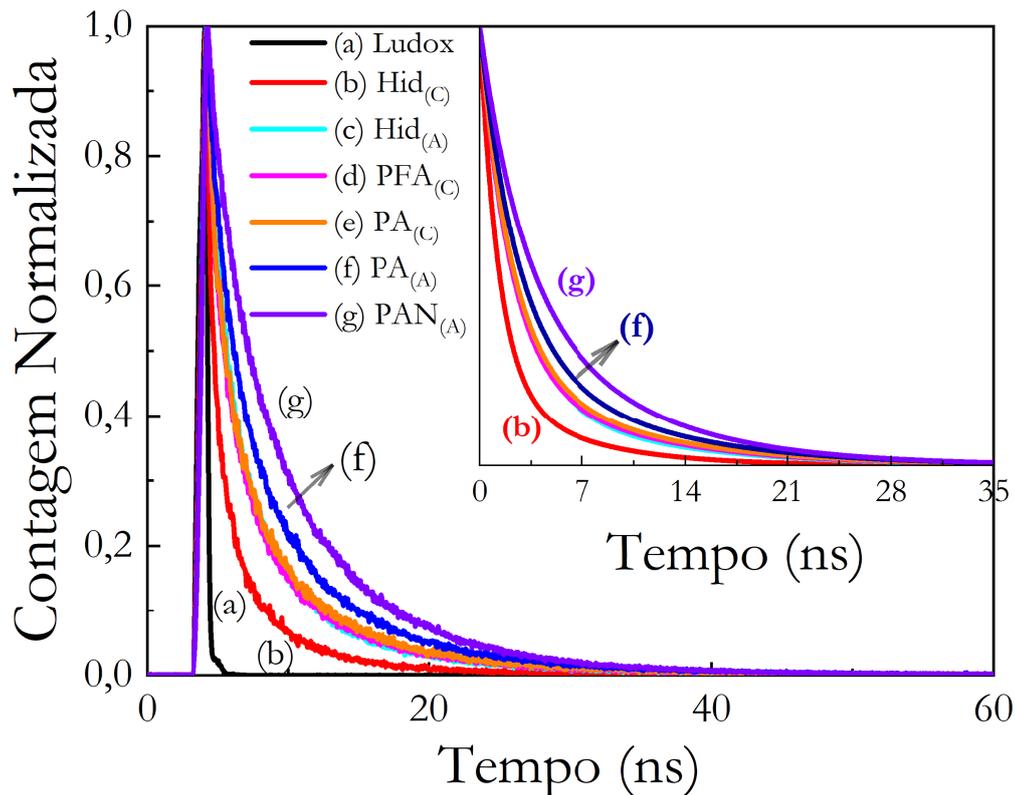


Figura 4.19: Tempo de vida e ajuste dos decaimentos, inserção, para as amostras de pontos de carbono.

A Tabela (4.6) exhibe os resultados dos ajustes para o decaimento retratado na Figura (4.19), posicionada no canto superior esquerdo. Adicionalmente, a Tabela apresenta o tempo de vida médio da fluorescência ($\langle\tau\rangle$), o qual foi calculado usando a seguinte expressão [173]:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum A_i \cdot \tau_i^2}{\sum A_i \cdot \tau_i} = \frac{A_1 \cdot \tau_1^2 + A_2 \cdot \tau_2^2}{A_1 \cdot \tau_1 + A_2 \cdot \tau_2} \quad (4.3.2)$$

onde $\langle \tau \rangle$ é o tempo de vida médio ponderado da fluorescência.

Tabela 4.6: Resultado TRFL para os CDs em diferentes rotas de síntese.

Amostra	Síntese	A ₁ (%)	τ ₁ (ns)	A ₂ (%)	τ ₂ (ns)	⟨τ⟩ (ns)	χ ²
(b) Hid _(C)	Hidrotérmico	20	5,80 ± 0,1	80	1,27 ± 0,04	3,67	1,12
(c) Hid _(A)	Hidrotérmico	20	8,78 ± 0,13	80	2,27 ± 0,05	5,43	1,34
(d) PFA _(c)	Pirolise	24	8,57 ± 0,13	76	2,04 ± 0,05	5,72	1,23
(e) PA _(c)	Pirolise	25	8,74 ± 0,12	75	2,08 ± 0,06	5,97	1,16
(f) PA _(A)	Pirolise	30	8,94 ± 0,09	70	2,45 ± 0,06	6,45	1,37
(g) PAN _(A)	Pirolise	50	8,1 ± 0,1	50	2,69 ± 0,07	6,71	1,15

Ao analisarmos a Figura (4.19) e, de forma mais detalhada, a Tabela (4.6), podemos observar um crescimento progressivo das amostras da (b) até a (g). Os dados indicam que a amostra (b), produzida via método hidrotérmico, apresenta o menor tempo de vida. Isso possivelmente sugere que essa rota de síntese não tenha sido completamente eficaz na formação dos pontos de carbono em sua totalidade. Já a amostra (c), também obtida por meio do método hidrotérmico, possui um tempo de vida maior que a amostra (b). Essas duas amostras divergem apenas pelo tempo de exposição ao forno. É provável que a variação no tempo de exposição à temperatura tenha influenciado na formação dos grupos funcionais da superfície, gerando uma superfície com mais defeitos e armadilhas na amostra (c). Esses defeitos tendem a aprisionar elétrons em estados de transição, resultando em um tempo de vida mais prolongado [108, 172].

Na Figura (4.19) os ajustes de decaimento entre as amostras (c) e (d), podemos observar uma certa equivalência. As curvas de tempo de vida para essas amostras se sobrepõem, indicando que seus tempos de vida são similares. A diferenciação entre essas amostras só fica evidente ao observarmos a Tabela (4.6). O valor médio de $\langle \tau \rangle$ da amostra (d) varia apenas por um erro percentual, em relação a amostra (c). Em resumo, apesar das diferentes rotas de síntese entre as amostras (c) e (d), suas características de tempo de vida são bastante semelhantes. A amostra (c) foi obtida via método hidrotérmico a uma temperatura mais baixa (aproximadamente 2 vezes menor) do que a amostra (d),

que foi produzida por meio da pirólise, porém com um tempo de reação maior no forno (aproximadamente 3 vezes maior).

Ao compararmos as amostras (b) até (e), é evidente que a amostra (e) se destaca devido ao seu valor mais elevado de tempo de vida. Essas amostras diferem em termos de rota de síntese. Fica claro que o método empregado para sintetizar a amostra (e) resultou na formação de mais grupos funcionais, induzindo mais defeitos e armadilhas nos níveis de energia, o que se traduz em um tempo de decaimento maior.

Finalmente, ao observarmos a Figura (4.19), notamos que as amostras (e) e (f) novamente se sobressaem em relação às outras. Essas amostras foram produzidas utilizando a mesma rota de síntese, a pirólise, com a única diferença sendo a dopagem de nitrogênio na amostra (f). A dopagem de nitrogênio resulta no aumento de estados de defeito próximos à banda de condução, indicando que os elétrons permanecem mais tempo nesses estados em comparação com a amostra (e). Isso justifica os valores mais elevados de decaimento para a amostra (f) em relação à curva (e) [108, 172].

4.3.2.4 Eficiência quântica da fluorescência dos CDs via Lente Térmica.

As medidas de lente térmica (LT) foram feitas usando um laser contínuo de Argônio com modo TEM_{00} , com $\lambda_{ex} = 456$ nm de feixe de excitação. O feixe de prova consistia em um laser contínuo de He-Ne, com modo TEM_{00} , comprimento de onda de $\lambda_p = 632,8$ nm. Na sessão (2.3.1), encontra-se descrito o procedimento para obter os parâmetros geométricos m e V da configuração experimental.

A Figura (4.20 - (I)) mostra o transiente de LT normalizado $I(t)/I(0)$ para $PAN_{(A)}$. Como pode ser visto, na Figura (4.20 - (I)), o transiente da LT decresce no tempo, indicando se tratar de uma lente térmica divergente, com $dn/dT < 0$, desfocando o feixe de prova no campo distante, como ilustrado na Figura (2.13). O ajuste teórico do transiente de LT com a equação (1.4.1), leva aos valores do tempo característico de formação da lente térmica t_c como $(9,2 \pm 0,2)$ ms e o parâmetro θ como $(0,201 \pm 0,002)$ rad. Essa análise é repetida para diferentes valores de potências a fim de verificar se o efeito de LT ocorre linearmente com a potência. A Figura (4.20 - (II)) mostra o comportamento para a amostra (f) como pode ser visto, o comportamento linear é observado e partir desse gráfico pode-se obter o parâmetro $\theta/P = (-0,0040 \pm 0,0005) W^{-1}$ que é uma constante

para essa amostra.

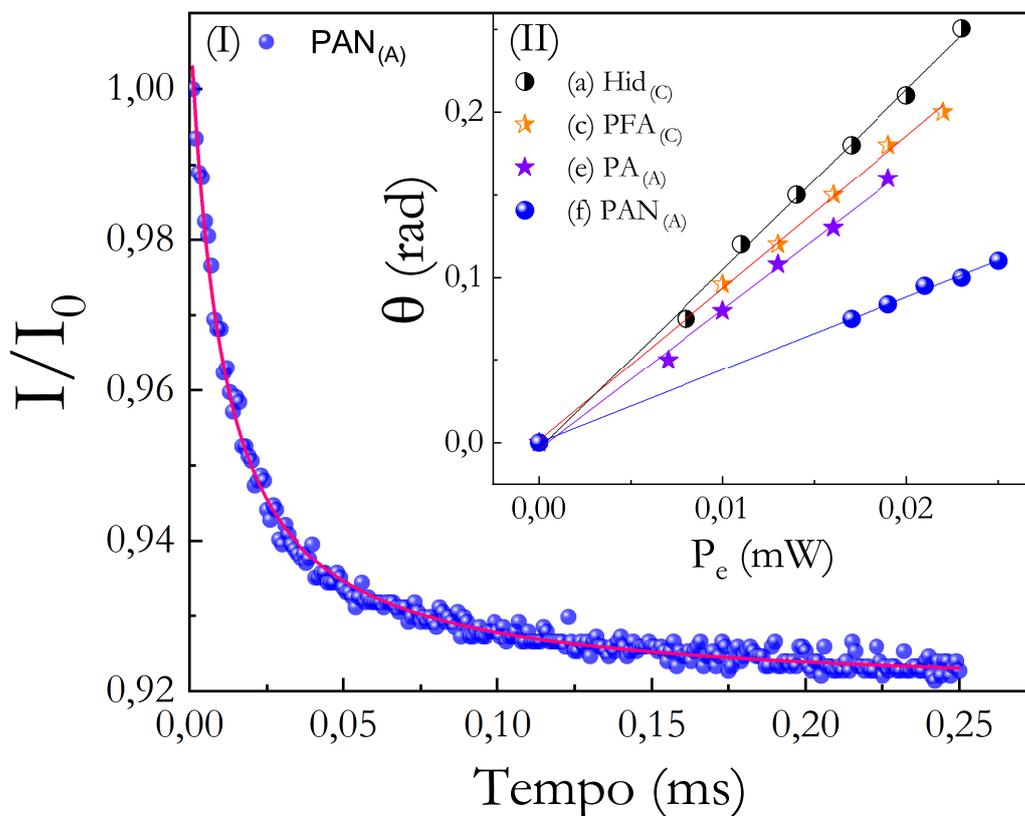


Figura 4.20: (I) Transiente do sinal de lente térmica para a amostra $PAN_{(A)}$ a temperatura ambiente. Os valores obtidos a partir do ajuste da curva foram $\theta = (0,201 \pm 0,002)$ rad e $t_c = (9,2 \pm 0,2)$ ms ($\alpha = 0,15 \text{ cm}^{-1}$). (II) parâmetro θ em função da potência P , para as amostras, (a), (c), (e) e (f). A linha sólida mostra o ajuste linear para as mesmas amostras. Para a amostra $PAN_{(A)}$ o ajuste linear com uma inclinação $\theta/P = (-0,0040 \pm 0,0005) \text{ W}^{-1}$.

Com os resultados obtidos pela técnica de LT foi possível analisar o comportamento de θ/P de todas amostras em função da P . A Figura (4.20 - (II)) mostra o comportamento linear θ/P para as amostras (a), (c), (e) e (f). O parâmetro θ/P das amostras (b) e (d), também foram calculados e se encontram mais detalhadamente na Tabela (4.7), porém foram omitidos para uma melhor visualização da Figura (4.20 - (II)).

Ao analisar a Figura (4.20 - (II)), podemos observar claramente que os valores de θ/P , que representam a inclinação da reta, diminuem da amostra (a) para a amostra (f). Esse decréscimo está diretamente relacionado com a geração de calor na amostra, a qual é responsável pelo efeito de LT. Podemos concluir, portanto, que a amostra (a) apresenta uma maior geração de calor em comparação com a amostra (f). Esse resultado já era esperado, uma vez que a amostra (a) possui vários grupos funcionais em sua superfície, o que é confirmado pelos resultados de FTIR (Figura (4.12)). Esses grupos funcionais aumentam a presença de defeitos e armadilhas na amostra, favorecendo os processos

de transição não radiativos que geram calor. Por outro lado, o efeito da dopagem com nitrogênio na amostra (f) diminui a geração de calor, uma vez que os defeitos e armadilhas associados aos estados de energia do nitrogênio predominam na superfície. Isso reduz as armadilhas e defeitos provenientes de outros grupos funcionais, resultando em uma diminuição das transições não radiativas e, conseqüentemente, menos geração de calor na amostra. Esse efeito se reflete em uma inclinação menor no gráfico.

Os parâmetros térmicos médios $\Theta = -\theta/P\alpha L_{ef}$ foram calculados para todos os CDs, e os resultados são apresentados na Tabela (4.7). O cálculo da difusividade térmica (D) é feito por meio dos valores do t_c , usando a equação (1.4.1) ($D = \omega_e^2/4t_c$). Utilizando a equação (1.4.2) e a equação (1.3.3), os parâmetros K para soluções aquosas, $dn/dT = -(0,92 \pm 0,03) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (a $22 \text{ }^\circ\text{C}$) determinados para a água (Figura (2.4)), os valores $\langle \lambda_{em} \rangle$ obtidos da Figura (4.18) e $\lambda_{em} = 456$, os valores da eficiência quântica radiativa η foram determinados para todas as amostras Tabela (4.7).

Tabela 4.7: Resultado da Lente Térmica para os CDs em diferentes rotas de síntese.

Amostra	Síntese	$\langle \lambda_{em} \rangle$ (nm)	D ($10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$)	Θ (W^{-1})	η
(a) Hid _(C)	Hidrotérmico	548	$1,43 \pm 0,03$	220 ± 10	$0,10 \pm 0,04$
(b) Hid _(A)	Hidrotérmico	536	$1,41 \pm 0,02$	200 ± 20	$0,18 \pm 0,03$
(c) PFA _(c)	Pirolise	540	$1,41 \pm 0,04$	200 ± 10	$0,19 \pm 0,03$
(d) PA _(c)	Pirolise	537	$1,44 \pm 0,03$	200 ± 10	$0,18 \pm 0,02$
(e) PA _(A)	Pirolise	532	$1,42 \pm 0,02$	190 ± 10	$0,23 \pm 0,02$
(f) PAN _(A)	Pirolise	525	$1,41 \pm 0,03$	135 ± 7	$0,51 \pm 0,03$

A Tabela (4.7) fornece uma visão detalhada dos valores de Θ , da difusividade térmica (D) e dos coeficientes de eficiência quântica (η) para todas as amostras provenientes de diferentes sínteses. Ao analisar os valores obtidos para a difusividade, nota-se que eles são próximos dos valores de difusividade da água ($D_{H_2O} = 1,42 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$) [174]. Ao observar os valores de η , destaca-se que a amostra (a), produzida pelo método hidrotérmico, apresenta o menor valor de η . Isso sugere que o tempo de exposição ao forno, que foi mais curto, pode não ter sido suficiente para uma formação adequada da superfície, resultando em uma maior presença de armadilhas e defeitos de estados.

Surpreendentemente, as amostras (b), (c) e (d), apesar de terem sido sintetizadas por métodos distintos (hidrotérmico e pirolise), exibem valores de η semelhantes. Isso

indica que os defeitos e armadilhas de níveis de energia originados dos vários grupos funcionais são comparáveis entre essas amostras. Por outro lado, a amostra (e), preparada através do método de pirolise, apresenta um valor de η mais favorável em comparação com as demais. Isso possivelmente se deve à pressão controlada na autoclave e a menor exposição à atmosfera, fatores que contribuem para uma superfície com menos defeitos e armadilhas, favorecendo transições eletrônicas radiativas [108, 172]. A única diferença significativa entre a amostra (f) e a amostra (e) é a dopagem com nitrogênio. A dopagem introduz modificações na estrutura eletrônica dos CDs, criando condições que favorecem a emissão de luz com maior eficiência.

A Figura (4.21) ilustra a estreita relação entre várias propriedades: (a) tempo de vida (τ) da fluorescência em nanossegundos, (b) área da emissão de fluorescência, (c) eficiência quântica (η) e (d) fração de energia convertida em calor (φ). Ao analisar a Figura (4.21), podemos observar que essas grandezas estão interligadas de maneira significativa. Para a amostra (I), percebemos que seu tempo de vida é relativamente curto (a), o que coincide com uma baixa área de emissão de fluorescência (b) e uma eficiência quântica reduzida (c). Esses baixos valores de área de fluorescência e η indicam uma emissão limitada e uma maior conversão de energia em calor, conforme refletido no gráfico (d). Isso é resultado do favorecimento de transições não radiativas, influenciado pelas armadilhas e defeitos nos níveis de energia devido à presença de diversos grupos funcionais, como evidenciado nos resultados de FTIR (Figura (4.12)) e Raman (Figura (4.14)).

Na análise dos resultados obtidos para a Figura 4.21 as amostras (II), (III), (IV), (V) e (VI) em relação aos gráficos (a), (b), (c) e (d), notamos um aumento progressivo nas curvas de (a), (b) e (c), acompanhado por uma diminuição no gráfico (d). Novamente, fica evidente que esses gráficos estão interligados. Essa tendência provavelmente ocorre devido ao aumento de defeitos e armadilhas, que capturam os elétrons em transição, resultando em um aumento do tempo de vida (a). Isso, por sua vez, reduz a diferença entre os níveis HOMO e LUMO, favorecendo recombinações radiativas e gerando uma maior eficiência quântica (c) e uma área de emissão mais ampla (b). Esse cenário favorece as transições radiativas, diminuindo a geração de calor na amostra e, conseqüentemente, levando a uma diminuição em φ .

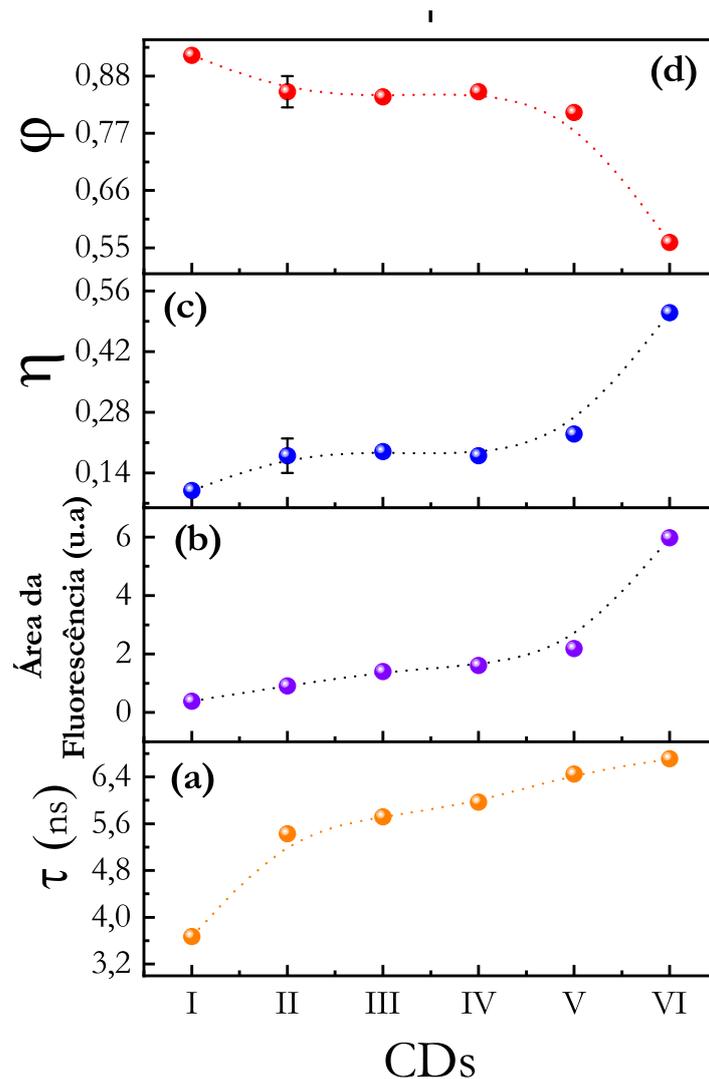


Figura 4.21: Gráfico comparativo entre (a) tempo de vida, (b) área integrada, (c) η e (d) ϕ . (I) Hid_(C), (II) Hid_(A), (III) PFA_(C) (IV) PA_(C) (V) PA_(A) (VI) PAN_(A).

Essa análise reforça como as propriedades estão intrinsecamente relacionadas e como as características dos pontos de carbono, como grupos funcionais e defeitos, influenciam de forma conjunta a emissão de fluorescência, a eficiência quântica e a conversão de energia em calor.

Na Tabela (4.8), são apresentadas as condições, métodos e a eficiência quântica de fluorescência (η) para diferentes CDs sintetizados usando diferentes fontes de carbono, para comparação com os CDs sintetizados neste trabalho.

Tabela 4.8: Valores de η para diversos pontos de carbono, dopados e não dopados com nitrogênio, sintetizados utilizando diferentes fontes de carbono.

Precursor	η (%)	condições	tamanho (nm)	método	referência
Caule do milho	8	160 °C, 10 H	5,5	Hidrotérmico	[175]
Casca de banana	23	200 °C, 24 H	4,5	Hidrotérmico	[176]
Antocianina	31	180 °C, 24 H	7	Hidrotérmico	[177]
<i>Catharanthus roseus</i>	28	200 °C, 4 H	5	Pirólise	[178]
Feijão de soja	39	200 °C, 4 H	5	Pirólise	[179]
<i>Tradescantia pallida</i>	51	300 °C, X H	5	Pirólise	Este trabalho

Como podemos observar na Tabela (4.8), tanto no método hidrotérmico quanto na pirólise, é possível encontrar diferentes valores de η , assim como nos CDs sintetizados neste trabalho. A amostra Hid_(C), não dopada e produzida pelo método hidrotérmico, apresentou eficiência semelhante à amostra feita pelo mesmo método com o caule de milho como precursor. A amostra Hid_(A) foi sintetizada com o mesmo método que a amostra da casca de banana, hidrotérmico. Nossa amostra apresenta uma eficiência ligeiramente menor. Isso pode ser explicado pelo fato de a amostra de casca de banana ser dopada com nitrogênio, o que, como vimos, aumenta o valor de η do Cdt. A amostra sintetizada com antocianina, assim como as amostras deste trabalho, mas com um precursor diferente, apresenta uma eficiência significativamente mais alta, na casa dos 31%, devido ao fato de também estar dopada com nitrogênio. Os CDs sintetizados neste trabalho, PFA_(C), PA_(C) e PA_(A), com η de 0,19, 0,18 e 0,23, respectivamente, têm o valores de η significativamente mais baixas em comparação com os CDs sintetizados via pirólise. Uma possível justificativa é que as duas primeiras foram produzidas no cadinho, o que se mostrou não muito eficaz quando consideramos o parâmetro η . Já no caso da amostra PA_(A), a diferença em η se deve à dopagem com nitrogênio. Ao compararmos a amostra PAN_(A), feita a partir da folha de *Tradescantia pallida*, com as amostras de *Catharanthus roseus* e Feijão de soja, notamos que η é significativamente mais alto. Uma possível explicação pode estar relacionada à otimização dos processos de síntese dessas amostras. Por fim, a Tabela (4.8) mostra que não há uma relação clara entre o tamanho dos CDs e o parâmetro η . Essa aparente falta de correlação entre o tamanho do Cdt e η reforça a hipótese de que os processos de emissão são predominantemente influenciados pelos defeitos de superfície.

Capítulo 5

Conclusão e Perspectivas Futuras

Em relação ao estudo da antocianina em diferentes pHs a eficiência quântica da fluorescência (η), a área dos espectros de fluorescência (AEF) e os parâmetros de tempo de vida de fluorescência (τ) foram determinados para a antocianina extraída das folhas de *Tradescantia pallida purpurea* em função do potencial de hidrogênio. Os resultados de η , AEF e τ foram dependentes do pH utilizado (3,96–8,02) na extração do corante natural em água, com variações de aproximadamente 48%, 50% e 12%, respectivamente. O efeito das extrações dos corantes naturais em diferentes valores de pH nas propriedades fotofísicas e termo-ópticas permite a aplicação da antocianina como um biossensor dependente do pH. Resultados preliminares são apresentados para a inserção de antocianina aquosa no leite (faixa de pH 3,47–10,43), como uma possível sonda de pH colorimétrica e fluorométrica para alimentos. O corante natural obtido da planta *Tradescantia pallida* também revelou potencial como agente antifúngico em fungos necrotróficos. Observou-se uma redução de aproximadamente 25% nos níveis de fungos *Fusarium* e uma redução de cerca de 50% nos níveis de *Colletotrichum*.

Em relação aos CDs, a investigação das propriedades dos CDs sintetizados por diferentes rotas e sujeitos à dopagem de nitrogênio trouxe uma série de conclusões cruciais. A análise aprofundada das propriedades de absorção, emissão e decaimento temporal da fluorescência possibilitou insights valiosos sobre como a síntese e a dopagem afetam o comportamento desses materiais.

Inicialmente, observa-se que as rotas de síntese, hidrotérmica e pirólise, desempenham papéis significativos na determinação das características dos CDs. As amostras preparadas via pirólise demonstraram uma eficácia superior, como evidenciado resulta-

dos de absorção e emissão. Essa vantagem é provavelmente atribuída à maior formação de grupos funcionais na superfície dos CDs durante o processo de pirólise. Por outro lado, as amostras produzidas através da rota hidrotérmica exibiram propriedades de absorção e emissão relativamente mais fracas, possivelmente devido a uma formação menos eficaz dos CDs.

A inserção de átomos de nitrogênio na superfície do CdT revelou-se um fator crucial para a melhoria da eficiência quântica. A dopagem com nitrogênio introduziu níveis de energia adicionais na estrutura, os quais contribuíram para recombinações radiativas mais eficientes. Isso resultou em uma maior intensidade de emissão, conforme observado nos espectros de fluorescência. Além disso, a presença de nitrogênio reduziu a taxa de transições não radiativas, minimizando a geração de calor e aumentando a eficiência quântica da fluorescência. Os parâmetros fotofísicos de η e τ em nanossegundos obtidos para os CDs apresentam potenciais para aplicações biológicas e optoeletrônicas.

A análise dos tempos de vida de fluorescência mostrou que a dopagem com nitrogênio promoveu um aumento significativo nos valores de tempo de decaimento. Isso está alinhado com a melhoria da eficiência quântica e a redução da conversão de energia em calor, reforçando a importância da dopagem para otimizar o desempenho dos pontos de carbono em aplicações de emissão luminosa.

Em resumo, os resultados evidenciam a interconexão entre a síntese, dopagem e as propriedades ópticas dos CDs, com implicações relevantes para aplicações futuras, como o estudo das propriedades ópticas com o aumento da dopagem de nitrogênio, a compreensão mais profunda dos efeitos da temperatura na síntese dos CDs e o aprimoramento da eficiência quântica da fluorescência, visando aplicações em biotecnologia.

Apêndice A - Gradiente da temperatura (ΔT).

Quando um feixe incide em uma amostra, parte de sua energia é absorvida e convertida em calor devido a processos de decaimento não radiativos. Assim, podemos expressar o calor $Q(r)$ gerado por unidade de comprimento e por unidade de tempo entre as distâncias do eixo r e $r + dr$ como:

$$Q(r) = 2\pi\alpha I(r)rdr, \quad (.0.1)$$

em que α é o coeficiente de absorção e $I(r)$ é dado pela equação (1.2). O laser de excitação atua como fonte de calor na amostra, gerando uma distribuição de temperatura com simetria radial, devido ao perfil de intensidade do laser, $\Delta T(r, t)$ em função do tempo.

A distribuição de temperatura em uma amostra é gerada quando ela absorve a energia fornecida por uma fonte de luz, como um laser. Esse processo de absorção de energia causa o aquecimento da amostra, e o calor começa a se difundir por toda a sua extensão. A difusão de calor em um estado não estacionário pode ser descrita pela seguinte equação [180]:

$$\rho c_p \frac{\partial}{\partial T} [\Delta T(r, t)] - K \nabla^2 [\Delta T(r, t)] = Q(r). \quad (.0.2)$$

em que c_p e de densidade ρ e condutividade térmica K . O termo $K \nabla^2$ representa a taxa de variação espacial da temperatura, indicando que o calor se espalha das regiões de temperatura mais alta para as regiões de temperatura mais baixa.

A solução dessa equação permite determinar como a distribuição de temperatura evolui ao longo do tempo na amostra, levando em consideração as propriedades térmicas do material. Para encontrar um solução para a equação (.0.2), em um meio infinito (nas direções axial e radial), deve-se considerar as seguintes condições de contorno: $\Delta T(r, 0) = 0$, ou seja $t = 0$, não há variações de temperatura na amostra, pois a lente térmica ainda não existe e $\Delta T(\infty, t) = 0$ para $t > 0$, ou seja, para grandes distâncias, em relação ao centro do feixe, o calor já foi totalmente atenuado. Levando em consideração as condições de contorno, a distribuição de temperatura ($\Delta T(r, t)$) pode ser dada por [64]:

$$\Delta T(r, t) = \int_0^\infty \int_0^t Q(r) G(r, r', t') dr' dt', \quad (.0.3)$$

em que $G(r, r', t')$ é a função de Green, de um material com difusividade térmica $D = \frac{K}{\rho c_p}$ dada por:

$$G(r, r', t') = \frac{1}{4\pi K t'} \exp \left[-\frac{(r^2 + r'^2)}{4Dt'} \right] J_0 \left(\frac{rr'}{2Dt'} \right), \quad (.0.4)$$

sendo J_0 uma função de Bessel modificada de ordem zero $[j_n(x) = i^{-n} J_n(ix)]$.

Substituindo as equações (1.2), (.0.1) e (.0.4) em (.0.3) vemos que o aumento da temperatura na amostra é dado por:

$$\Delta T(r, t) = \int_0^\infty \int_0^t 2\pi\alpha \frac{2P}{\pi\omega^2(z)} e^{-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}} \frac{1}{4\pi K t'} e^{\left[-\frac{(r^2 + r'^2)}{4Dt'} \right]} J_0 \left(\frac{rr'}{2Dt'} \right) r' dr' dt', \quad (.0.5)$$

usando a equação de Watson [181]:

$$\int_0^\infty J_0(ar') \exp(-p^2 r'^2) r' dt' = \frac{1}{2p^2} \exp\left(-\frac{a^2}{4p^2}\right). \quad (.0.6)$$

Por fim, realizando as seguintes mudanças de variáveis: $a = \frac{ir}{2Dt'}$, $p^2 = \left(\frac{2}{\omega^2} + \frac{1}{4Dt'}\right)$ e substituindo na equação (.0.6), e em seguida substituir a equação (.0.6) reescrita na equação (.0.5) obtemos a distribuição de temperatura na amostra, como:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P\alpha}{\pi\rho c_p \omega^2} \int_0^t \frac{1}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)} \exp \left[-\frac{\frac{2r^2}{\omega^2}}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)} \right] dt'. \quad (.0.7)$$

A equação (.0.7) descreve a distribuição de temperatura em uma amostra quando ela absorve energia de um feixe Gaussiano. Nessa equação, o calor gerado pelo feixe de excitação é considerado uma fonte linear de calor que se propaga na direção radial, e a amostra é tratada como um meio infinito em relação ao feixe de excitação. Essa abordagem simplificada permite modelar a difusão de calor de forma mais simples e eficiente, considerando apenas a influência radial do feixe na distribuição de temperatura da amostra.

Apêndice B - Espectros de Fluorescência para os CDs.

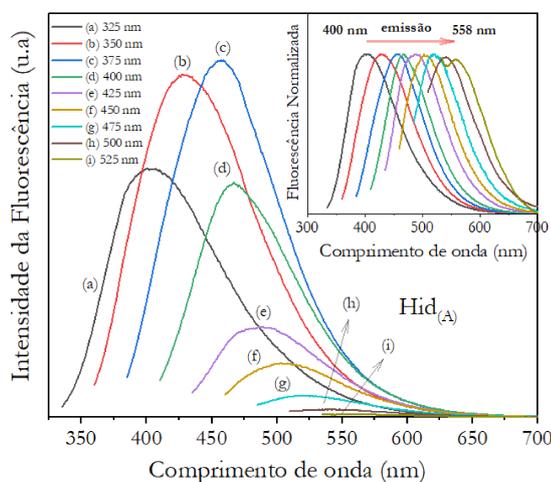


Figura A.1: Espectro de fluorescência da amostra Hid_(A), obtida através da rota hidrotérmica usando uma autoclave, em função do comprimento de onda de excitação (λ_{ex}).

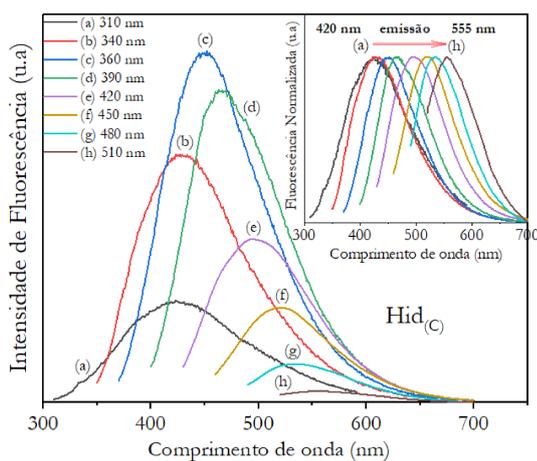


Figura A.2: Espectro de fluorescência da amostra Hid_(C), obtida através da rota hidrotérmica usando o cadinho, em função do comprimento de onda de excitação (λ_{ex}).

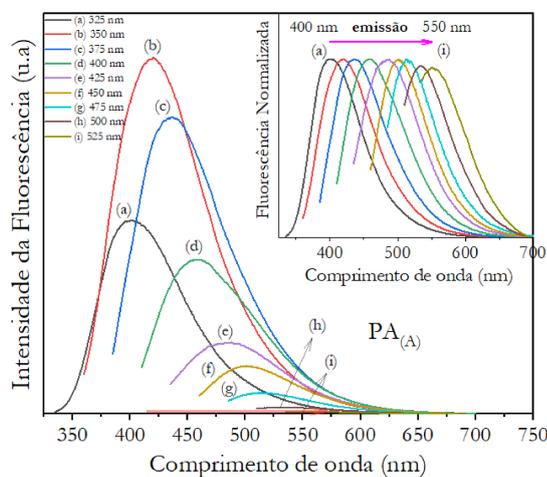


Figura A.3: Espectro de fluorescência da amostra PA_(A), obtida através da pirólise usando uma autoclave, em função do comprimento de onda de excitação (λ_{ex}).

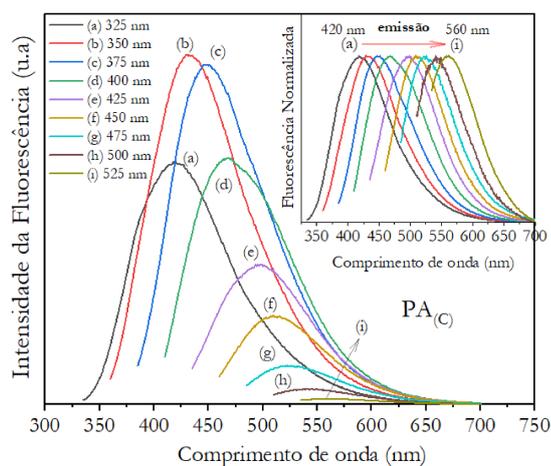


Figura A.4: Espectro de fluorescência da amostra $PA_{(C)}$, obtida através da pirólise usando um cadinho, em função do comprimento de onda de excitação (λ_{ex}).

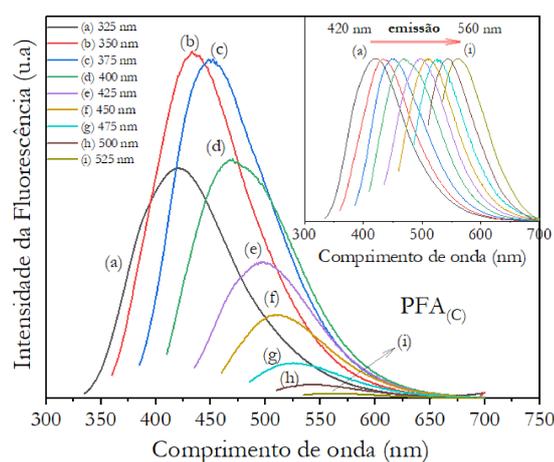


Figura A.5: Espectro de fluorescência da amostra $PFA_{(C)}$, obtida através da pirólise usando o cadinho, em função do comprimento de onda de excitação (λ_{ex}).

Apêndice C - Resultados de AFM para os CDs

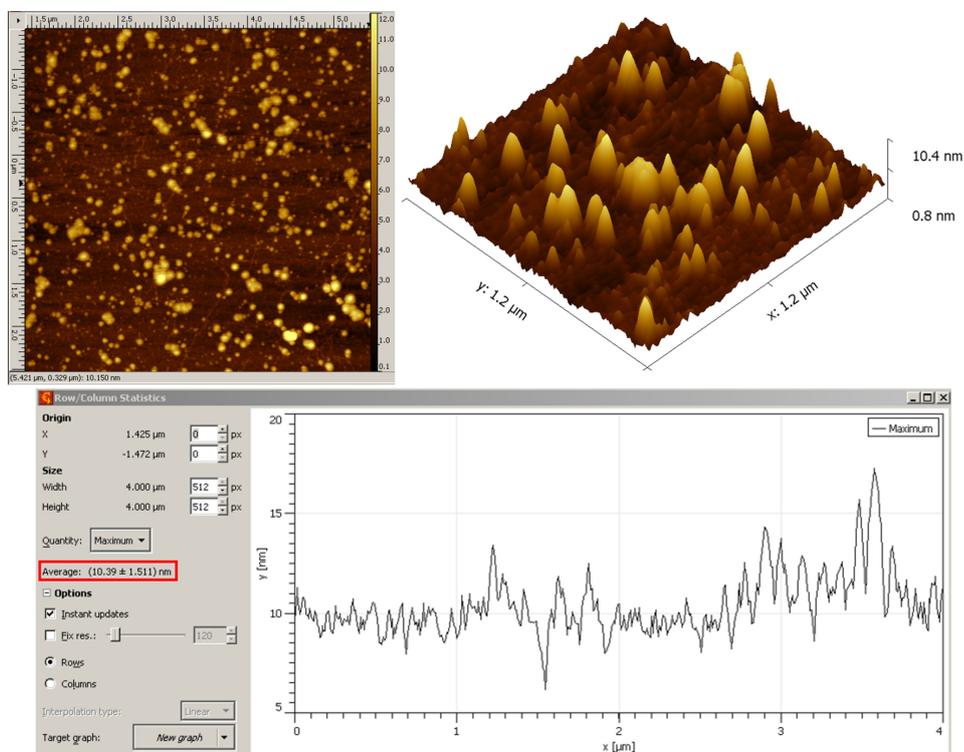


Figura A.6: Imagem 2D, 3D e distribuição de tamanho para a amostra $Hid_{(C)}$, sintetizada nesse trabalho. O tamanho médio dos CDs nessa amostra são (10 ± 1) nm.

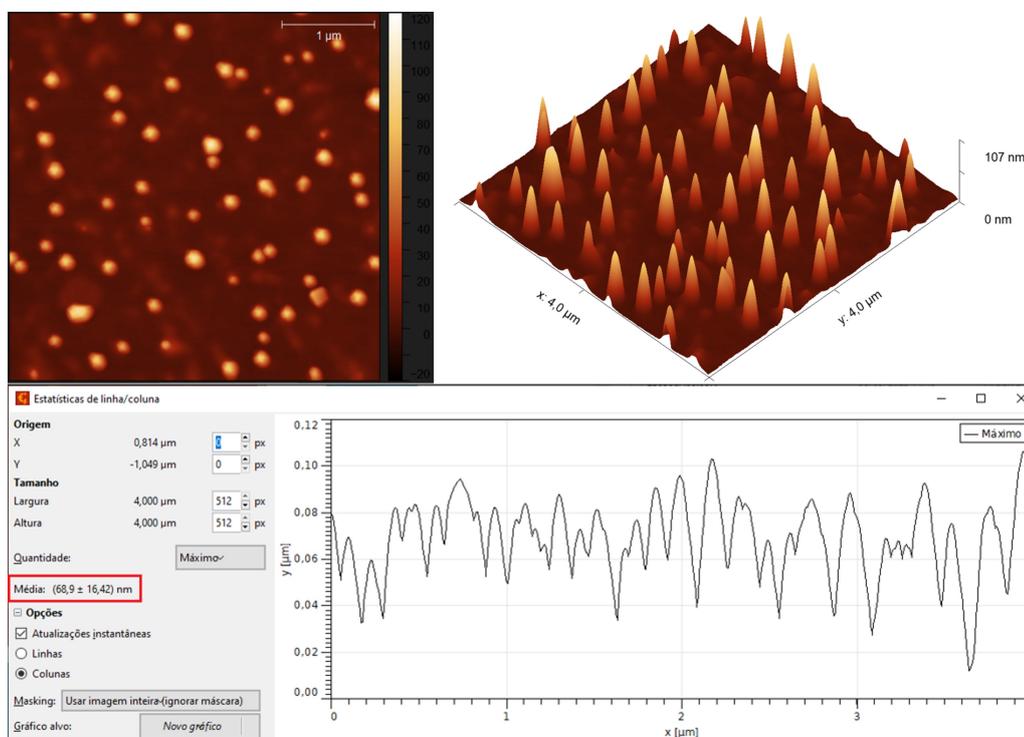


Figura A.7: Imagem 2D, 3D e distribuição de tamanho para a amostra $Hid_{(A)}$, sintetizada nesse trabalho. O tamanho médio dos CDs nessa amostra são (70 ± 20) nm.

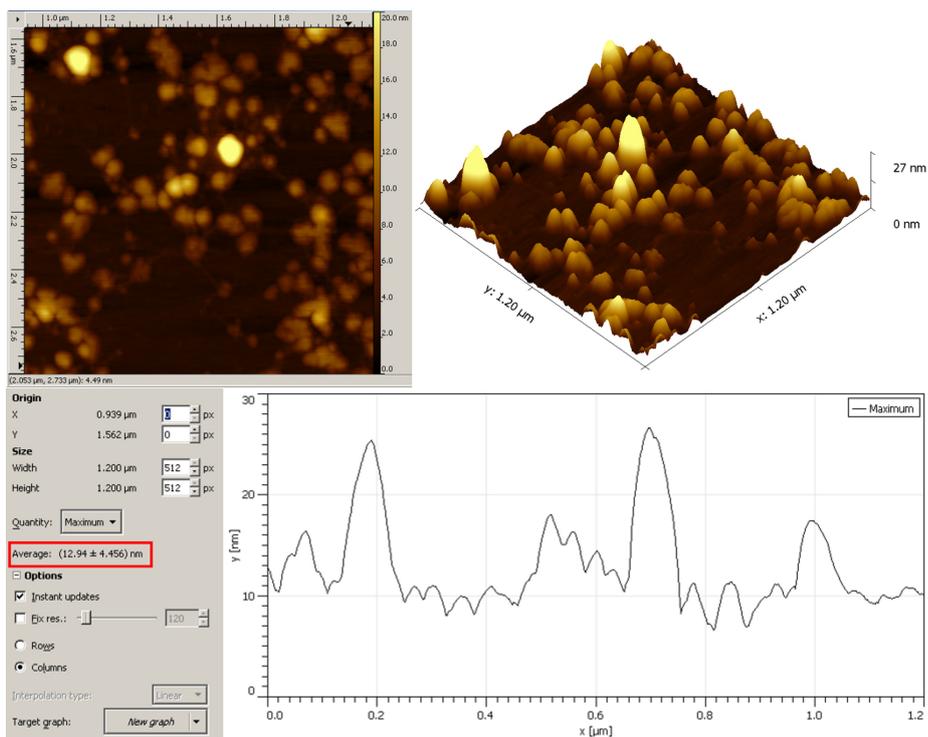


Figura A.8: Imagem 2D, 3D e distribuição de tamanho para a amostra PFA_(C), sintetizada nesse trabalho. O tamanho médio dos CDs nessa amostra são (13 ± 5) nm.

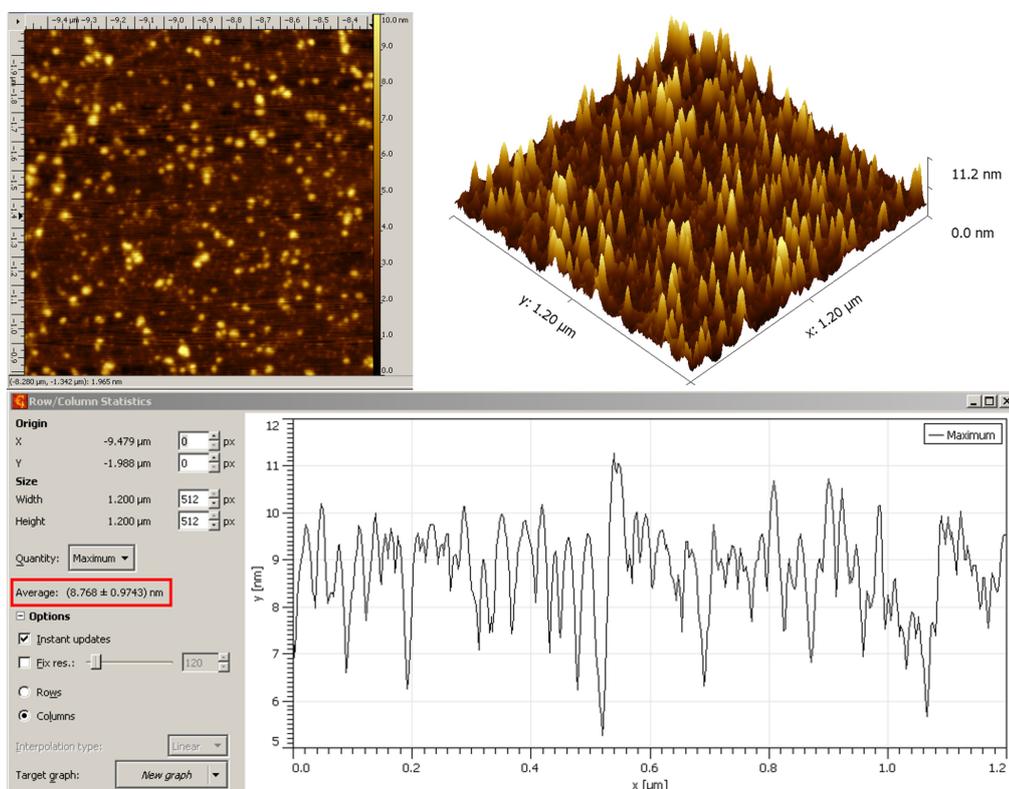


Figura A.9: Imagem 2D, 3D e distribuição de tamanho para a amostra PA_(C), sintetizada nesse trabalho. O tamanho médio dos CDs nessa amostra são (9 ± 1) nm.

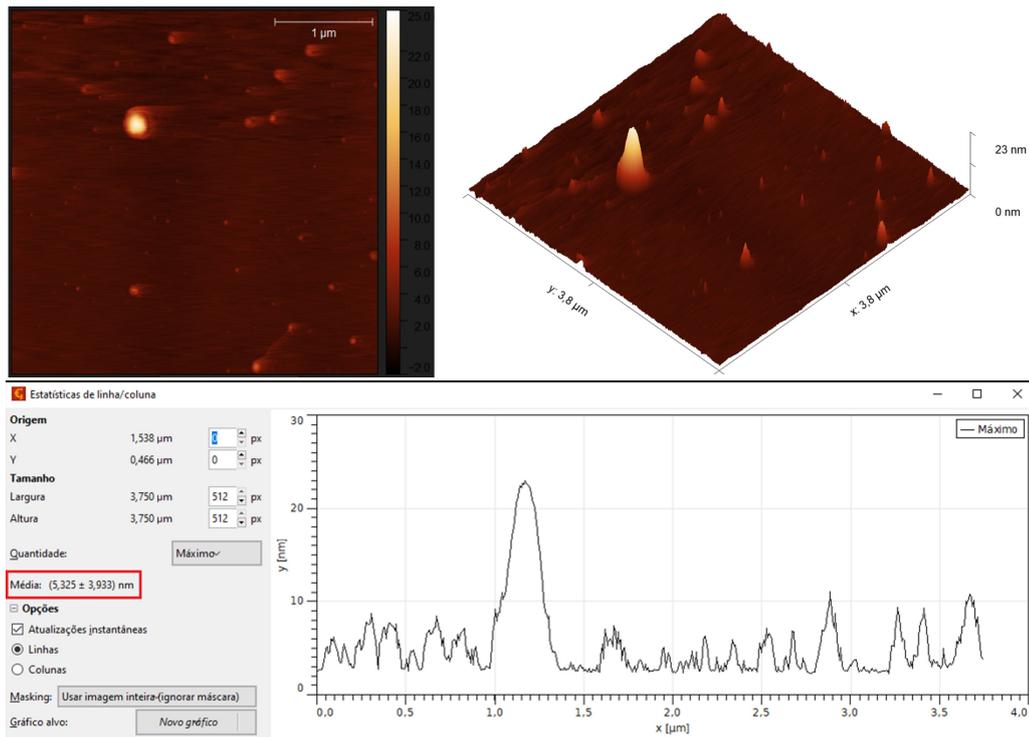


Figura A.10: Imagem 2D, 3D e distribuição de tamanho para a amostra PAN_(A), sintetizada nesse trabalho. O tamanho médio dos CDs nessa amostra são (5 ± 4) nm.

Apêndice D - Artigos Publicados

Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology 200 (2019) 111631



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jphotobiol



Fluorescence quantum yield of natural dye extracted from *Tradescantia pallida* purpurea as a function of the seasons: Preliminary bioapplication as a fungicide probe for necrotrophic fungi



Sthanley R. De Lima^a, Douglas G. Felisbino^a, Manuela R.S. Lima^a, Roberto Chang^b, Mário M. Martins^c, Luiz Ricardo Goulart (Dr.)^c, Acácio A. Andrade^a, Djalmir N. Messias^a, Roberto R. Dos Santos^d, Fernando C. Juliatti^d, Viviane Pilla^{a,*}

^a Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia –UFU, Av. João Naves de Ávila 2121, CEP 38.400-902 Uberlândia, MG, Brazil

^b Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia –UFU, Av. João Naves de Ávila 2121, CEP 38.400-902 Uberlândia, MG, Brazil

^c Instituto de Biotecnologia, Universidade Federal de Uberlândia –UFU, Av. Amazonas s/n- Bloco 2E, CEP 38.405-320 Uberlândia, MG, Brazil

^d Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Uberlândia –UFU, Av. Amazonas s/n- Bloco 2E, CEP 38.400-902 Uberlândia, MG, Brazil

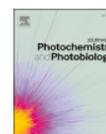
Journal of Photochemistry and Photobiology 8 (2021) 100080



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Photochemistry and Photobiology

journal homepage: www.sciencedirect.com/journal/journal-of-photochemistry-and-photobiology



Fluorescence quantum yields and lifetimes of annatto aqueous solutions dependent on hydrogen potential: Applications in adulterated milk



Tácio T.S. Santos^a, Larissa R. Lourenço^a, Sthanley R. de Lima^a, Luiz R. Goulart^b, Djalmir N. Messias^a, Acácio A. Andrade^a, Viviane Pilla^{a,*}

^a Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia –UFU, Av. João Naves de Ávila 2121, CEP 38.400-902 Uberlândia, MG, Brazil

^b Instituto de Biotecnologia, Universidade Federal de Uberlândia –UFU, Av. Amazonas s/n Bloco 2E, CEP 38.405-320 Uberlândia, MG, Brazil

Optical Materials 122 (2021) 111687



Contents lists available at ScienceDirect

Optical Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/optmat



Optical characterization of X-Ray irradiated CdSe/ZnS quantum dots embedded in polymeric resins for dosimetry applications



M.G. de Oliveira, M.F.F. Francisco, S.R. de Lima, C.A. Guarany, A.A. Gonçalves, A.A. Andrade, D.N. Messias^a, V. Pilla

^a Institute of Physics, Universidade Federal de Uberlândia –UFU, Av. João Naves de Ávila 2121, CEP 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil



photochem



Article

Fluorescence Quantum Yields and Lifetimes of Aqueous Natural Dye Extracted from *Tradescantia pallida purpurea* at Different Hydrogen Potentials

Sthanley R. De Lima, Larissa R. Lourenço, Marina Thomaz, Djalmir N. Messias, Acácio A. Andrade and Viviane Pilla ^{*}

Referências Bibliográficas

- [1] M. Ghasemlou, F. Daver, E. P. Ivanova, and B. Adhikari, “Bio-inspired sustainable and durable superhydrophobic materials: from nature to market,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, p. 16643, 2019. doi: <https://doi.org/10.1039/C9TA05185F>.
- [2] A. Błaszczyk, K. Joachimiak-Lechman, S. Sady, T. Tański, M. Szindler, and A. Drygała, “Environmental performance of dye-sensitized solar cells based on natural dyes,” *Solar energy*, vol. 215, p. 346, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.12.040>.
- [3] V. Bendokas, K. Skemiene, S. Trumbeckaite, V. Stanys, S. Passamonti, V. Borutaite, and J. Liobikas, “Anthocyanins: From plant pigments to health benefits at mitochondrial level,” *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, vol. 60, p. 3352, 2020. doi: <https://doi.org/10.1080/10408398.2019.1687421>.
- [4] L. D. Ardila-Leal, R. A. Poutou-Piñales, A. M. Pedroza-Rodríguez, and B. E. Quevedo-Hidalgo, “A brief history of colour, the environmental impact of synthetic dyes and removal by using laccases,” *Molecules*, vol. 26, p. 3813, 2021. doi: <https://doi.org/10.3390/molecules26133813>.
- [5] G. M. Cragg, P. G. Grothaus, and D. J. Newman, “Impact of natural products on developing new anti-cancer agents,” *Chemical reviews*, vol. 109, p. 3012, 2009. doi: <https://doi.org/10.1021/cr900019j>.
- [6] H. E. Khoo, A. Azlan, S. T. Tang, and S. M. Lim, “Anthocyanidins and anthocyanins: Colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits,” *Food & nutrition research*, vol. 61, p. 1361779, 2017. doi: <https://doi.org/10.1080/16546628.2017.1361779>.

- [7] S. H. Shim, J. M. Kim, C. Y. Choi, C. Y. Kim, and K. H. Park, "Ginkgo biloba extract and bilberry anthocyanins improve visual function in patients with normal tension glaucoma," *Journal of medicinal food*, vol. 15, p. 818, 2012. doi: <https://doi.org/10.1089/jmf.2012.2241>.
- [8] E. Genskowsky, L. A. Puente, J. A. Pérez-Álvarez, J. Fernández-López, L. A. Muñoz, and M. Viuda-Martos, "Determination of polyphenolic profile, antioxidant activity and antibacterial properties of maqui [*aristotelia chilensis* (molina) stuntz] a chilean blackberry," *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 96, p. 4235, 2016. doi: <https://doi.org/10.1002/jsfa.7628>.
- [9] N. A. Ahmad, L. Yook Heng, F. Salam, M. H. Mat Zaid, and S. Abu Hanifah, "A colorimetric ph sensor based on clitoria sp and brassica sp for monitoring of food spoilage using chromametry," *Sensors*, vol. 19, p. 4813, 2019. doi: <https://doi.org/10.3390/s19214813>.
- [10] R. S. Riaz, M. Elsherif, R. Moreddu, I. Rashid, M. U. Hassan, A. K. Yetisen, and H. Butt, "Anthocyanin-functionalized contact lens sensors for ocular ph monitoring," *ACS omega*, vol. 4, p. 21792, 2019. doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02638>.
- [11] G. Sigurdson, R. Robbins, T. Collins, and M. Giusti, "Spectral and colorimetric characteristics of metal chelates of acylated cyanidin derivatives," *Food chemistry*, vol. 221, p. 1088, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.11.052>.
- [12] X. Ge, I. Timrov, S. Binnie, A. Biancardi, A. Calzolari, and S. Baroni, "Accurate and inexpensive prediction of the color optical properties of anthocyanins in solution," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 119, p. 3816, 2015. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b01272>.
- [13] S. R. De Lima, G. J. Pereira, D. N. Messias, A. A. Andrade, E. Oliveira, C. Lodeiro, S. C. Zilio, and V. Pilla, "Fluorescence quantum yield determination of molecules in liquids by thermally driven conical diffraction," *Journal of Luminescence*, vol. 197, p. 175, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.01.027>.
- [14] D. Yang, H. Wang, C. Sun, H. Zhao, K. Hu, W. Qin, R. Ma, F. Yin, X. Qin,

- Q. Zhang, *et al.*, “Development of a high quantum yield dye for tumour imaging,” *Chemical Science*, vol. 8, p. 6322, 2017. doi: <https://doi.org/10.1039/C7SC02698F>.
- [15] J. P. Mendes, “Linguagem: natureza ou convenção?,” *Classica-Revista Brasileira de Estudos Clássicos*, vol. 1, no. 1, p. 55, 1988. doi: <https://doi.org/10.24277/classica.v1i1.643>.
- [16] X. Gao, C. Du, Z. Zhuang, and W. Chen, “Carbon quantum dot-based nanoprobe for metal ion detection,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 4, p. 6927, 2016. doi: <https://doi.org/10.1039/C6TC02055K>.
- [17] J. Ju and W. Chen, “Synthesis of highly fluorescent nitrogen-doped graphene quantum dots for sensitive, label-free detection of Fe(III) in aqueous media,” *Biosensors and bioelectronics*, vol. 58, p. 219, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.02.061>.
- [18] H. Liu, Z. Li, Y. Sun, X. Geng, Y. Hu, H. Meng, J. Ge, and L. Qu, “Synthesis of luminescent carbon dots with ultrahigh quantum yield and inherent folate receptor-positive cancer cell targetability,” *Scientific reports*, vol. 8, p. 1086, 2018. doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19373-3>.
- [19] Z. Bagheri, H. Ehtesabi, M. Rahmandoust, M. M. Ahadian, Z. Hallaji, F. Eskandari, and E. Jokar, “New insight into the concept of carbonization degree in synthesis of carbon dots to achieve facile smartphone based sensing platform,” *Scientific reports*, vol. 7, p. 11013, 2017. doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11572-8>.
- [20] R. Zhang and W. Chen, “Nitrogen-doped carbon quantum dots: Facile synthesis and application as a “turn-off” fluorescent probe for detection of Hg²⁺ ions,” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 55, p. 83, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.11.074>.
- [21] J. W. Goodman, *Introduction to Fourier optics*. Roberts and Company publishers, 2005.
- [22] B. E. Saleh and M. C. Teich, *Fundamentals of photonics*. John Wiley & Sons, 2019.
- [23] S. R. d. Lima, “Medidas de parâmetros termo-ópticos e de eficiência quântica da fluorescência em líquidos por interferometria e difração cônica de origem fototérmica.”

- Master's thesis, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.346>.
- [24] H. M. Nussenzveig, *Curso de física básica: Ótica, relatividade, física quântica (vol. 4)*. Editora Blucher, 2014.
- [25] H. S. Bernabé, *Efeito Miragem resolvido no tempo: Teoria e experimento*. PhD thesis, Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- [26] V. Pilla, *Espectroscopia não linear em cristais fluoretos e polianilina*. PhD thesis, Tese (Doutorado) - Instituto de física, Universidade de São Paulo, 2001.
- [27] J. Amaral and C. Lima, “Moldando a luz: a física por trás dos feixes ópticos,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 43, 2021. doi: <https://doi.org/10.1590/1806-9126-rbef-2021-0327>.
- [28] A. Yariv, “Optical electronics, 4th,” *Saunders College*, 1991.
- [29] N. Jährling and S. Saghafi, “Ultramicroscopy—a novel light sheet based imaging technique created by various research disciplines,” *Elektrotechnik und Informationstechnik*, vol. 128, no. 10, 2011. doi: <https://doi.org/10.1007/s00502-011-0045-1>.
- [30] V. Pilla, S. R. de Lima, A. A. Andrade, A. C. Silva, and N. O. Dantas, “Fluorescence quantum efficiency of cdse/cds magic-sized quantum dots functionalized with carboxyl or hydroxyl groups,” *Chemical Physics Letters*, vol. 580, p. 130, 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.07.007>.
- [31] S. R. De Lima, D. G. Felisbino, M. R. Lima, R. Chang, M. M. Martins, L. R. Goulart, A. A. Andrade, D. N. Messias, R. R. Dos Santos, F. C. Juliatti, *et al.*, “Fluorescence quantum yield of natural dye extracted from tradescantia pallida purpurea as a function of the seasons: Preliminary bioapplication as a fungicide probe for necrotrophic fungi,” *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 200, p. 111631, 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2019.111631>.
- [32] V. Pilla, E. Munin, and M. R. Gesualdi, “Measurement of the thermo-optic coefficient in liquids by laser-induced conical diffraction and thermal lens techniques,”

- Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 11, p. 105201, 2009. doi: <https://doi.org/10.1088/1464-4258/11/10/105201>.
- [33] L. Deng, K. He, T. Zhou, and C. Li, “Formation and evolution of far-field diffraction patterns of divergent and convergent gaussian beams passing through self-focusing and self-defocusing media,” *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 7, p. 409, 2005. doi: <https://doi.org/10.1088/1464-4258/7/8/011>.
- [34] M. Nalina, S. J. Ribeiroa, D. Manzania, R. R. Gonçalvesb, G. Poirierc, F. Castro, C. J. Cassangesc, C. R. Mendonçae, L. de Bonie, L. Misogutie, *et al.*, “Materiais vítreos e luz: Parte 2,” *Quim. Nova*, vol. 39, p. 340, 2016. doi: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20160017>.
- [35] R. Karimzadeh, “Spatial self-phase modulation of a laser beam propagating through liquids with self-induced natural convection flow,” *Journal of Optics*, vol. 14, p. 095701, 2012. doi: <https://doi.org/10.1088/2040-8978/14/9/095701>.
- [36] F. L. Pedrotti, L. M. Pedrotti, and L. S. Pedrotti, *Introduction to optics*. Cambridge University Press, 2017.
- [37] S. Qian and G. Wang, *Principle and progress of nonlinear optics*. Fudan University Press, Shanghai, 2001.
- [38] S. Brugioni and R. Meucci, “Self-phase modulation in a nematic liquid crystal film induced by a low-power co2 laser,” *Optics communications*, vol. 206, p. 445, 2002. doi: [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(02\)01486-4](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(02)01486-4).
- [39] H. Ono and Y. Harato, “Anisotropic diffraction pattern formation from guest host liquid crystals,” *Optics communications*, vol. 168, p. 251, 1999. doi: [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(99\)00300-4](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(99)00300-4).
- [40] F. Castaldo, D. Paparo, and E. Santamato, “Chaotic and hexagonal spontaneous pattern formation in the cross section of a laser beam in a defocusing kerr-like film with single feedback mirror,” *Optics communications*, vol. 143, p. 57, 1997. doi: [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(97\)00350-7](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(97)00350-7).

- [41] J. C. da Silva Filho, “Estudo dos parâmetros termo-óticos do vidro fosfato p-10: Nd³⁺ em função da temperatura,” Master’s thesis, Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2017.157>.
- [42] L. F. L. da Silva, “Espectroscopias de espelho térmico e lente térmica aplicadas na determinação de propriedades termo-ópticas do polivinil álcool (pva) com nanopartículas de β -caroteno npb e nanotubos de carbono ntc,” Master’s thesis, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, 2013.
- [43] J. Shen, R. D. Lowe, and R. D. Snook, “A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry,” *Chemical physics*, vol. 165, p. 385, 1992. doi: [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(92\)87053-C](https://doi.org/10.1016/0301-0104(92)87053-C).
- [44] W. Callen, B. Huth, and R. Pantell, “optical patterns of thermally self-defocused light,” *Applied Physics Letters*, vol. 11, p. 103, 1967. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1755036>.
- [45] S. Durbin, S. Arakelian, and Y. Shen, “Laser-induced diffraction rings from a nematic-liquid-crystal film,” *Optics letters*, vol. 6, p. 411, 1981. doi: <https://doi.org/10.1364/OL.6.000411>.
- [46] F. Dabby, T. Gustafson, J. Whinnery, Y. Kohanzadeh, and P. Kelley, “thermally self-induced phase modulation of laser beams,” *Applied Physics Letters*, vol. 16, p. 362, 1970. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1653226>.
- [47] E. Santamato and Y. Shen, “Field-curvature effect on the diffraction ring pattern of a laser beam dressed by spatial self-phase modulation in a nematic film,” *Optics letters*, vol. 9, p. 564, 1984. doi: <https://doi.org/10.1364/OL.9.000564>.
- [48] D. Yu, W. Lu, R. Harrison, and N. Rosanov, “Analysis of dark spot formation in absorbing liquid media,” *Journal of Modern Optics*, vol. 45, p. 2597, 1998. doi: <https://doi.org/10.1080/095003498150277>.
- [49] E. G. Ramirez, M. A. Carrasco, M. M. Otero, S. C. Cerda, and M. I. Castillo, “Far field intensity distributions due to spatial self phase modulation of a gaussian beam

- by a thin nonlocal nonlinear media,” *Optics express*, vol. 18, p. 22067, 2010. doi: <https://doi.org/10.1364/OE.18.022067>.
- [50] R. Karimzadeh, “Studies of spatial self-phase modulation of the laser beam passing through the liquids,” *Optics communications*, vol. 286, p. 329, 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2012.08.057>.
- [51] C. M. Nascimento, M. A. Alencar, S. Chávez-Cerda, M. G. da Silva, M. R. Meneghetti, and J. M. Hickmann, “Experimental demonstration of novel effects on the far-field diffraction patterns of a gaussian beam in a kerr medium,” *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 8, p. 947, 2006. doi: <https://doi.org/10.1088/1464-4258/8/11/003>.
- [52] T. Catunda, M. Baesso, Y. Messaddeq, and M. A. Aegerter, “Time-resolved z-scan and thermal lens measurements in er³⁺ and nd³⁺ doped fluorin-date glasses,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 213, p. 225, 1997. doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)00055-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00055-0).
- [53] V. Pilla, E. Munin, N. O. Dantas, A. C. Silva, and A. A. Andrade, “Photothermal spectroscopic characterization in cdse/zns and cdse/cds quantum dots: a review and new applications,” in *Quantum Dots-A Variety of New Applications*, InTech, 2012. doi: <https://doi.org/10.5772/36814>.
- [54] E. Oliveira, C. I. Santos, H. M. Santos, and A. Fernandez-Lodeiro, “From visible to far-red excitable chromophores derivatives of vitamin b6. evaluation as ph-responsive probes and solvatochromic study,” *Dyes and Pigments*, vol. 110, p. 219, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.03.036>.
- [55] V. Mendes, S. R. de Lima, J. O. Torres, A. Antunes, D. N. Messias, A. A. Andrade, N. O. Dantas, S. C. Zilio, and V. Pilla, “Preliminary spectroscopic and thermo-optical characterization of anthocyanin unpurified crude extracted from tradescantia pallida purpurea,” *Dyes and Pigments*, vol. 135, p. 57, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.06.020>.
- [56] G. Wang, S. Zhang, F. A. Umran, X. Cheng, N. Dong, D. Coghlan, Y. Cheng, L. Zhang, W. J. Blau, and J. Wang, “Tunable effective nonlinear refractive index of

- graphene dispersions during the distortion of spatial self-phase modulation,” *Applied Physics Letters*, vol. 104, p. 141909, 2014. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4871092>.
- [57] B. Shi, L. Miao, Q. Wang, J. Du, P. Tang, J. Liu, C. Zhao, and S. Wen, “Broadband ultrafast spatial self-phase modulation for topological insulator Bi_2Te_3 dispersions,” *Applied Physics Letters*, vol. 107, p. 151101, 2015. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4932590>.
- [58] W. Wang, Y. Wu, Q. Wu, J. Hua, and J. Zhao, “Coherent nonlinear optical response spatial self-phase modulation in MoS_2 nano-sheets,” *Scientific reports*, vol. 6, p. 22072, 2016. doi: <https://doi.org/10.1038/srep22072>.
- [59] A. R. Sadrolhosseini, S. A. Rashid, H. Shojanazeri, A. Noor, and H. Nezakati, “Spatial self-phase modulation patterns in graphene oxide and graphene oxide with silver and gold nanoparticles,” *Optical and Quantum Electronics*, vol. 48, p. 222, 2016. doi: <https://doi.org/10.1007/s11082-016-0485-2>.
- [60] M. M. Ara, H. Akheratdoost, and E. Koushki, “Self-diffraction and high nonlinear optical properties of carbon nanotubes under cw and pulsed laser illumination,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 206, p. 4, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.01.053>.
- [61] C. Jacinto, D. N. Messias, A. A. Andrade, S. Lima, M. L. Baesso, and T. Catunda, “Thermal lens and z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses—a review,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, p. 3582, 2006. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.04.025>.
- [62] C. Haisch and R. Niessner, “Light and sound-photoacoustic spectroscopy,” *Spectroscopy Europe*, vol. 14, p. 10, 2002.
- [63] D. N. Messias, *Estudo das contribuições térmica e eletrônica na variação do índice de refração de materiais dopados com íons emissores*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2006.
- [64] J. Gordon, R. Leite, R. Moore, S. Porto, and J. Whinnery, “Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples,” *Journal of Applied Physics*, vol. 36, p. 3, 1965. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1713919>.

- [65] C. Hu and J. Whinnery, “New thermo-optical measurement method and a comparison with other methods,” *Applied Optics*, vol. 12, p. 72, 1973. doi: <https://doi.org/10.1364/AO.12.000072>.
- [66] S. Sheldon, L. Knight, and J. Thorne, “Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model,” *Applied Optics*, vol. 21, no. 9, p. 1663, 1982. doi: <https://doi.org/10.1364/AO.21.001663>.
- [67] J. Shen, R. D. Lowe, and R. D. Snook, “A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry,” *Chemical Physics*, vol. 165, p. 385, 1992. doi: [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(92\)87053-C](https://doi.org/10.1016/0301-0104(92)87053-C).
- [68] J. C. Silva Filho, *Estudo do comportamento atômico no sistema vítreo fosfato PANK em função da razão K_2O/Al_2O_3* . PhD thesis, Universidade Federal de Uberlândia, 2021. doi: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2021.579>.
- [69] P. Hariharan, *Optical interferometry*, 2e. Elsevier, 2003. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-012311630-7/50002-2>.
- [70] E. Hecht, “Optics (addison wesley, san francisco),” *Chap*, 2002.
- [71] S. C. Zilio, *Óptica moderna: fundamentos e aplicações*. Instituto de Física de São Carlos, 2009.
- [72] D.-T. Van-Pham, M.-T. Nguyen, H. Nakanishi, T. Norisuye, and Q. Tran-Cong-Miyata, “Applications of mach-zehnder interferometry to studies on local deformation of polymers under photocuring,” in *Optical Interferometry*, InTech, 2017. doi: <https://doi.org/10.5772/66955>.
- [73] M. I. Lapsley, I.-K. Chiang, Y. B. Zheng, X. Ding, X. Mao, and T. J. Huang, “A single-layer, planar, optofluidic mach-zehnder interferometer for label-free detection,” *Lab on a Chip*, vol. 11, p. 1795, 2011. doi: <https://doi.org/10.1039/c0lc00707b>.
- [74] J. F. M. Domeneguetti, A. A. Andrade, V. Pilla, and S. C. Zilio, “Simultaneous measurement of thermo-optic and thermal expansion coefficients with a single arm double interferometer,” *Optics express*, vol. 25, p. 313, 2017. doi: <https://doi.org/10.1364/OE.25.000313>.

- [75] P. Brochard, V. Grolier-Mazza, and R. Cabanel, "Thermal nonlinear refraction in dye solutions: a study of the transient regime," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 14, p. 405, 1997. doi: <https://doi.org/10.1364/JOSAB.14.000405>.
- [76] J. Georges and T. Paris, "Influence of the solet effect on the analytical signal in cw-laser thermal lens spectrometry of micellar solutions," *Analytica chimica acta*, vol. 386, p. 287, 1999. doi: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00046-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00046-X).
- [77] V. M. Martins, *Caracterização óptica de vidros fosfato dopados com íons emissores terras-raras de Nd^{3+} , Er^{3+} e Pr^{3+} e de pontos quânticos coloidais CdSe/ZnS*. PhD thesis, Universidade Federal de Uberlândia, 2013.
- [78] J. Solé, L. Bausa, and D. Jaque, *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. John Wiley & Sons, 2005. doi: <https://doi.org/10.1002/0470016043>.
- [79] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, and J. R. Vyvyan, *Introdução à espectroscopia*. Cengage Learning, 2010.
- [80] S. R. W. Louro, *Estudos de fluorescência estacionária e resolvida no tempo de anestésicos locais e de antibióticos da classe das fluoroquinolonas*. PhD thesis, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2009.
- [81] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer, 2006. doi: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>.
- [82] M. Wahl, U. Ortmann, K. Lauritsen, and R. Erdmann, "Application of sub-nanosecond pulsed LEDs in fluorescence lifetime spectroscopy," in *Test and Measurement Applications of Optoelectronic Devices*, vol. 4648, p. 171, SPIE, 2002. doi: <https://doi.org/10.1117/12.462651>.
- [83] R. Silverstein, F. Webster, and D. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7th edn John Wiley & Sons*. 2005.
- [84] P. R. Griffiths and J. A. De Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. John Wiley & Sons, 2007. doi: <https://doi.org/10.1002/047010631X>.
- [85] B. Stuart, "Analytical techniques in the sciences," *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, vol. 8, 2004. doi: <https://doi.org/10.1002/0470011149>.

- [86] J. R. Ferraro, *Introductory raman spectroscopy*. Elsevier, 2003.
- [87] J. M. Chalmers, H. G. Edwards, and M. D. Hargreaves, *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*. Wiley Online Library, 2012. doi: <https://doi.org/10.1002/9781119962328>.
- [88] R. Meyers, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Wiley, 2000.
- [89] S. I. Zanette, “Introdução à microscopia de força atômica,” *São Paulo: Livraria da Física*, p. 112, 2010.
- [90] P. Eaton and P. West, *Atomic force microscopy*. Oxford university press, 2010. doi: <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199570454.001.0001>.
- [91] D. Skoog, D. West, F. Holler, and S. Crouch, *Fundamentos de Química Analítica, tradução da 8ª Ed.* Thomson Learning Ltda, 2006.
- [92] I. S. Resque, “Cromatografia líquida de alta eficiência, extração líquido-líquido e derivatização com dansyl para quantificação de aminas biogênicas em queijos,” Master’s thesis, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, 2022. doi: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/46978>.
- [93] D. C. Fischer, “Fundamentos de cromatografia,” *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, vol. 42, p. 308, 2006. doi: <https://doi.org/10.1590/S1516-93322006000200018>.
- [94] P. H. Março, R. J. Poppi, I. S. Scarminio, *et al.*, “Procedimentos analíticos para identificação de antocianinas presentes em extratos naturais,” *Química Nova*, 2008. doi: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000500051>.
- [95] S. Roy and J.-W. Rhim, “Anthocyanin food colorant and its application in pH-responsive color change indicator films,” *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, vol. 61, p. 2297, 2021.
- [96] T. Tsuda, “Dietary anthocyanin-rich plants: biochemical basis and recent progress in health benefits studies,” *Molecular nutrition & food research*, vol. 56, p. 159, 2012. doi: <https://doi.org/10.1002/mnfr.201100526>.

- [97] A. Faria, D. Pestana, D. Teixeira, V. de Freitas, N. Mateus, and C. Calhau, “Blueberry anthocyanins and pyruvic acid adducts: anticancer properties in breast cancer cell lines,” *Phytotherapy research*, vol. 24, p. 1862, 2010. doi: <https://doi.org/10.1002/ptr.3213>.
- [98] A. R. Rechner and C. Kroner, “Anthocyanins and colonic metabolites of dietary polyphenols inhibit platelet function,” *Thrombosis research*, vol. 116, p. 327, 2005. doi: <https://doi.org/10.1016/j.thromres.2005.01.002>.
- [99] A. Baublis, A. Spomer, and M. D. Berber-Jiménez, “Anthocyanin pigments: comparison of extract stability,” *Journal of food science*, vol. 59, p. 1219, 1994. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1994.tb14681.x>.
- [100] R. N. Trigiano, M. T. Windham, and A. S. Windham, *Fitopatologia: conceitos e exercícios de laboratório*. Artmed Editora, 2016.
- [101] B. B. Chen, M. L. Liu, C. M. Li, and C. Z. Huang, “Fluorescent carbon dots functionalization,” *Advances in colloid and interface science*, vol. 270, p. 165, 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.06.008>.
- [102] A. J. G. Afonso, “Síntese e caracterização de pontos quânticos de carbono obtidos por processos bottom-up,” B.S. thesis, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019.
- [103] R. Vaz, K. O. Vieira, C. E. Machado, J. L. Ferrari, and M. A. Schiavon, “Preparação de pontos de carbono e sua caracterização óptica: um experimento para introduzir nanociência na graduação,” *Química Nova*, vol. 38, p. 1366, 2015.
- [104] H. Ding, S.-B. Yu, J.-S. Wei, and H.-M. Xiong, “Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism,” *ACS nano*, vol. 10, p. 484, 2016. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b05406>.
- [105] T. Yuan, T. Meng, P. He, Y. Shi, Y. Li, X. Li, L. Fan, and S. Yang, “Carbon quantum dots: an emerging material for optoelectronic applications,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 7, p. 6820, 2019. doi: <https://doi.org/10.1039/C9TC01730E>.
- [106] J. Du, H. Wang, L. Wang, S. Zhu, Y. Song, B. Yang, and H. Sun, “Insight into the effect of functional groups on visible-fluorescence emissions of graphene

- quantum dots,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 4, p. 2235, 2016. doi: <https://doi.org/10.1039/C6TC00548A>.
- [107] X. Zhang, Y. Zhang, Y. Wang, S. Kalytchuk, S. V. Kershaw, Y. Wang, P. Wang, T. Zhang, Y. Zhao, H. Zhang, *et al.*, “Color-switchable electroluminescence of carbon dot light-emitting diodes,” *ACS nano*, vol. 7, p. 11234, 2013. doi: <https://doi.org/10.1021/nn405017q>.
- [108] X. Li, S. Zhang, S. A. Kulinich, Y. Liu, and H. Zeng, “Engineering surface states of carbon dots to achieve controllable luminescence for solid-luminescent composites and sensitive Be^{2+} detection,” *Scientific reports*, vol. 4, p. 4976, 2014. doi: <https://doi.org/10.1038/srep04976>.
- [109] K. Jiang, Y. Wang, C. Cai, and H. Lin, “Conversion of carbon dots from fluorescence to ultralong room-temperature phosphorescence by heating for security applications,” *Advanced Materials*, vol. 30, p. 1800783, 2018. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201800783>.
- [110] Y. Zhang, Y. Hu, J. Lin, Y. Fan, Y. Li, Y. Lv, and X. Liu, “Excitation wavelength independence: toward low-threshold amplified spontaneous emission from carbon nanodots,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 8, p. 25454, 2016. doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08315>.
- [111] X. Teng, C. Ma, C. Ge, M. Yan, J. Yang, Y. Zhang, P. C. Morais, and H. Bi, “Green synthesis of nitrogen-doped carbon dots from konjac flour with “off-on” fluorescence by Fe^{3+} and l-lysine for bioimaging,” *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 2, p. 4631, 2014. doi: <https://doi.org/10.1039/c4tb00368c>.
- [112] C. D’Angelis do ES Barbosa, J. R. Corrêa, G. A. Medeiros, G. Barreto, K. G. Magalhães, A. L. de Oliveira, J. Spencer, M. O. Rodrigues, and B. A. Neto, “Carbon dots (c-dots) from cow manure with impressive subcellular selectivity tuned by simple chemical modification,” *Chemistry—A European Journal*, vol. 21, p. 5055, 2015. doi: <https://doi.org/10.1002/chem.201406330>.
- [113] W.-C. Wu, H.-Y. T. Chen, S.-C. Lin, H.-Y. Chen, F.-R. Chen, H.-T. Chang, and F.-G. Tseng, “Nitrogen-doped carbon nanodots prepared from polyethylenimine for

- fluorometric determination of salivary uric acid,” *Microchimica Acta*, vol. 186, p. 1, 2019. doi: <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3277-0>.
- [114] S. Niino, S. Takeshita, Y. Iso, and T. Isobe, “Influence of chemical states of doped nitrogen on photoluminescence intensity of hydrothermally synthesized carbon dots,” *Journal of Luminescence*, vol. 180, p. 123, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.021>.
- [115] X. Zhou, G. Zhao, X. Tan, X. Qian, T. Zhang, J. Gui, L. Yang, and X. Xie, “Nitrogen-doped carbon dots with high quantum yield for colorimetric and fluorometric detection of ferric ions and in a fluorescent ink,” *Microchimica Acta*, vol. 186, p. 1, 2019. doi: <https://doi.org/10.1007/s00604-018-3176-9>.
- [116] Z. Saberi, B. Rezaei, and A. A. Ensafi, “Fluorometric label-free aptasensor for detection of the pesticide acetamiprid by using cationic carbon dots prepared with cetrimonium bromide,” *Microchimica Acta*, vol. 186, p. 1, 2019. doi: <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3378-9>.
- [117] C. Hu, Y. Liu, Y. Yang, J. Cui, Z. Huang, Y. Wang, L. Yang, H. Wang, Y. Xiao, and J. Rong, “One-step preparation of nitrogen-doped graphene quantum dots from oxidized debris of graphene oxide,” *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 1, p. 39, 2013. doi: <https://doi.org/10.1039/C2TB00189F>.
- [118] C. Liu, R. Wang, B. Wang, Z. Deng, Y. Jin, Y. Kang, and J. Chen, “Orange, yellow and blue luminescent carbon dots controlled by surface state for multicolor cellular imaging, light emission and illumination,” *Microchimica Acta*, vol. 185, p. 1, 2018. doi: <https://doi.org/10.1007/s00604-018-3072-3>.
- [119] G. W. Kauffman and P. C. Jurs, “Prediction of surface tension, viscosity, and thermal conductivity for common organic solvents using quantitative structure-property relationships,” *Journal of chemical information and computer sciences*, vol. 41, p. 408, 2001. doi: <https://doi.org/10.1021/ci000139t>.
- [120] L. Qun-Fang, L. Rui-Sen, N. Dan-Yan, and H. Yu-Chun, “Thermal conductivities of some organic solvents and their binary mixtures,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 42, p. 971, 1997. doi: <https://doi.org/10.1021/je960351m>.

- [121] H. El-Kashef, "Study of the refractive properties of laser dye solvents: toluene, carbon disulphide, chloroform, and benzene," *Optical Materials*, vol. 20, p. 81, 2002. doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(02\)00019-8](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(02)00019-8).
- [122] M. Shokouhi, A. Jalili, and J. M. Hossenini, "Thermo physical properties of some physical and chemical solvents at atmospheric pressure," *Iranian Journal of Chemical Engineering*, vol. 10, p. 43, 2013.
- [123] W. Zhang, W. Jiao, C. He, K. Yang, X. Zhang, Y. Wang, and Y. Song, "The effect of excited-state absorption-induced thermal refraction on the optical nonlinear refraction of znpc/dmsol solution," *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 41, p. 155402, 2008. doi: <https://doi.org/10.1088/0953-4075/41/15/155402>.
- [124] Z. U. Shi, M. I. Lin, and F. Francis, "Anthocyanins of tradescantia pallida. potential food colorants," *Journal of food science*, vol. 57, p. 761, 1992. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1992.tb08090.x>.
- [125] H. Munawaroh, L. Saputri, Q. Hanif, R. Hidayat, S. Wahyuningsih, *et al.*, "The co-pigmentation of anthocyanin isolated from mangosteen pericarp (garcinia mangostana l.) as natural dye for dye-sensitized solar cells (dssc)," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 107, p. 012061, IOP Publishing, 2016. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/107/1/012061>.
- [126] L. I. Favaro, V. M. Balcão, L. K. Rocha, E. C. Silva, J. M. Oliveira Jr, M. M. Vila, and M. Tubino, "Physicochemical characterization of a crude anthocyanin extract from the fruits of jussara (euterpe edulis martius): potential for food and pharmaceutical applications," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 29, p. 2072, 2018. doi: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180082>.
- [127] S. R. De Lima, L. R. Lourenço, M. Thomaz, D. N. Messias, A. A. Andrade, and V. Pilla, "Fluorescence quantum yields and lifetimes of aqueous natural dye extracted from tradescantia pallida purpurea at different hydrogen potentials," *Photochem*, vol. 3, p. 1, 2023. doi: <https://doi.org/10.3390/photochem3010001>.

- [128] R. Brouillard, "Origin of the exceptional colour stability of the zebrina anthocyanin," *Phytochemistry*, vol. 20, p. 143, 1981. doi: [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(81\)85234-X](https://doi.org/10.1016/0031-9422(81)85234-X).
- [129] M. M. Giusti and R. E. Wrolstad, "Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems," *Biochemical engineering journal*, vol. 14, p. 217, 2003. doi: [https://doi.org/10.1016/S1369-703X\(02\)00221-8](https://doi.org/10.1016/S1369-703X(02)00221-8).
- [130] N. G. Zhegalova, S. He, H. Zhou, D. M. Kim, and M. Y. Berezin, "Minimization of self-quenching fluorescence on dyes conjugated to biomolecules with multiple labeling sites via asymmetrically charged nir fluorophores," *Contrast media & molecular imaging*, vol. 9, p. 355, 2014. doi: <https://doi.org/10.1002/cmmi.1585>.
- [131] A. Castañeda-Ovando, M. de Lourdes Pacheco-Hernández, M. E. Páez-Hernández, J. A. Rodríguez, and C. A. Galán-Vidal, "Chemical studies of anthocyanins: A review," *Food chemistry*, vol. 113, p. 859, 2009. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.09.001>.
- [132] T. T. Santos, L. R. Lourenço, S. R. de Lima, L. R. Goulart, D. N. Messias, A. A. Andrade, and V. Pilla, "Fluorescence quantum yields and lifetimes of annatto aqueous solutions dependent on hydrogen potential: Applications in adulterated milk," *Journal of Photochemistry and Photobiology*, vol. 8, p. 100080, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpap.2021.100080>.
- [133] M. Y. Berezin and S. Achilefu, "Fluorescence lifetime measurements and biological imaging," *Chemical reviews*, vol. 110, p. 2641, 2010. doi: <https://doi.org/10.1021/cr900343z>.
- [134] F. Pina, J. Oliveira, and V. de Freitas, "Anthocyanins and derivatives are more than flavylum cations," *Tetrahedron*, vol. 71, p. 3107, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.09.051>.
- [135] C. Houbiers, J. C. Lima, A. L. Macanita, and H. Santos, "Color stabilization of malvidin 3-glucoside: Self-aggregation of the flavylum cation and copigmentation with the z-chalcone form," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, p. 3578, 1998. doi: <https://doi.org/10.1021/jp972320j>.

- [136] R. Diana, B. Panunzi, A. Tuzi, S. Piotta, S. Concilio, and U. Caruso, “An amphiphilic pyridinoyl-hydrazone probe for colorimetric and fluorescence ph sensing,” *Molecules*, vol. 24, p. 3833, 2019. doi: <https://doi.org/10.3390/molecules24213833>.
- [137] C. Clementi, G. Basconi, R. Pellegrino, and A. Romani, “Carthamus tinctorius l.: A photophysical study of the main coloured species for artwork diagnostic purposes,” *Dyes and Pigments*, vol. 103, p. 127, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.12.002>.
- [138] T. Azad and S. Ahmed, “Common milk adulteration and their detection techniques,” *International Journal of Food Contamination*, vol. 3, p. 1, 2016. doi: <https://doi.org/10.1186/s40550-016-0045-3>.
- [139] R. Madushan, J. K. Vidanarachchi, P. Prasanna, S. Werellagama, and H. Priyashantha, “Use of natural plant extracts as a novel microbiological quality indicator in raw milk: An alternative for resazurin dye reduction method,” *Lwt*, vol. 144, p. 111221, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111221>.
- [140] M. M. Goodarzi, M. Moradi, H. Tajik, M. Forough, P. Ezati, and B. Kuswandi, “Development of an easy-to-use colorimetric ph label with starch and carrot anthocyanins for milk shelf life assessment,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 153, p. 240, 2020. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.014>.
- [141] A. L. M. Terra, J. B. Moreira, J. A. V. Costa, and M. G. de Morais, “Development of time-ph indicator nanofibers from natural pigments: An emerging processing technology to monitor the quality of foods,” *Lwt*, vol. 142, p. 111020, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111020>.
- [142] F. C. Juliatti, A. A. Rezende, B. C. M. Juliatti, and T. P. Morais, “Trichoderma as a biocontrol agent against sclerotinia stem rot or white mold on soybeans in brazil: usage and technology,” *Trichoderma-The Most Widely Used Fungicide*, p. 39, 2019. doi: <https://doi.org/10.5772/intechopen.84544>.
- [143] H. Li, S. Ye, J.-q. Guo, J.-t. Kong, J. Song, Z.-h. Kang, *et al.*, “The design of room-temperature-phosphorescent carbon dots and their application as a security ink,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 7, p. 10605, 2019. doi: <https://doi.org/10.1039/C9TC03481A>.

- [144] S. Chen, W. Ouyang, Y. Zhu, L. He, L. Zou, X. Ao, S. Liu, Y. Yang, and J. Li, “Facile synthesis of n, s-doped carbon quantum dots from food waste as fluorescent probe for sensitive detection of thiamphenicol and its analogues in real food samples along with an application in bioimaging,” *Foods*, vol. 11, p. 2414, 2022. doi: <https://doi.org/10.3390/foods11162414>.
- [145] P. Wu, W. Li, Q. Wu, Y. Liu, and S. Liu, “Hydrothermal synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots from microcrystalline cellulose for the detection of Fe³⁺ ions in an acidic environment,” *RSC Advances*, vol. 7, p. 44144, 2017. doi: <https://doi.org/10.1039/C7RA08400E>.
- [146] S. Konar, B. P. Kumar, M. K. Mahto, D. Samanta, M. A. S. Shaik, M. Shaw, M. Mandal, and A. Pathak, “N-doped carbon dot as fluorescent probe for detection of cysteamine and multicolor cell imaging,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 286, p. 77, 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.01.117>.
- [147] A. Kurdekar, L. A. A. Chunduri, E. P. Bulagonda, M. K. Haleygirisetty, V. Kamisetty, and I. K. Hewlett, “Comparative performance evaluation of carbon dot-based paper immunoassay on whatman filter paper and nitrocellulose paper in the detection of hiv infection,” *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 20, p. 1, 2016. doi: <https://doi.org/10.1007/s10404-016-1763-9>.
- [148] E. A. Stepanidenko, P. D. Khavlyuk, I. A. Arefina, S. A. Cherevko, Y. Xiong, A. Döring, G. V. Varygin, D. A. Kurdyukov, D. A. Eurov, V. G. Golubev, *et al.*, “Strongly luminescent composites based on carbon dots embedded in a nanoporous silicate glass,” *Nanomaterials*, vol. 10, p. 1063, 2020. doi: <https://doi.org/10.3390/nano10061063>.
- [149] H. Ding, X.-X. Zhou, Z.-H. Zhang, Y.-P. Zhao, J.-S. Wei, and H.-M. Xiong, “Large scale synthesis of full-color emissive carbon dots from a single carbon source by a solvent-free method,” *Nano Research*, p. 1, 2022. doi: <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3891-0>.
- [150] A. E. Tomskaya, M. N. Egorova, A. N. Kapitonov, D. V. Nikolaev, V. I. Popov, A. L. Fedorov, and S. A. Smagulova, “Synthesis of luminescent n-doped carbon dots

- by hydrothermal treatment,” *Physica status solidi (b)*, vol. 255, p. 1700222, 2018. doi: <https://doi.org/10.1002/pssb.201700222>.
- [151] Y. Ding, J. Zheng, J. Wang, Y. Yang, and X. Liu, “Direct blending of multicolor carbon quantum dots into fluorescent films for white light emitting diodes with an adjustable correlated color temperature,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 7, p. 1502, 2019. doi: <https://doi.org/10.1039/C8TC04887H>.
- [152] G. Ge, L. Li, M. Chen, X. Wu, Y. Yang, D. Wang, S. Zuo, Z. Zeng, W. Xiong, and C. Guo, “Green synthesis of nitrogen-doped carbon dots from fresh tea leaves for selective fe³⁺ ions detection and cellular imaging,” *Nanomaterials*, vol. 12, p. 986, 2022. doi: <https://doi.org/10.3390/nano12060986>.
- [153] H. Ding, J.-S. Wei, and H.-M. Xiong, “Nitrogen and sulfur co-doped carbon dots with strong blue luminescence,” *Nanoscale*, vol. 6, p. 13817, 2014. doi: <https://doi.org/10.1039/C4NR04267K>.
- [154] Y. Liu, S. Luo, P. Wu, C. Ma, X. Wu, M. Xu, W. Li, and S. Liu, “Hydrothermal synthesis of green fluorescent nitrogen doped carbon dots for the detection of nitrite and multicolor cellular imaging,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 1090, p. 133, 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.09.015>.
- [155] T. T. Meiling, P. J. Cywiński, and I. Bald, “White carbon: Fluorescent carbon nanoparticles with tunable quantum yield in a reproducible green synthesis,” *Scientific Reports*, vol. 6, p. 28557, 2016. doi: <https://doi.org/10.1038/srep28557>.
- [156] R. Shi, Z. Li, H. Yu, L. Shang, C. Zhou, G. I. Waterhouse, L.-Z. Wu, and T. Zhang, “Effect of nitrogen doping level on the performance of n-doped carbon quantum dot/tio₂ composites for photocatalytic hydrogen evolution,” *ChemSusChem*, vol. 10, p. 4650, 2017. doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.201700943>.
- [157] K. Hola, M. Sudolská, S. Kalytchuk, D. Nachtigallová, A. L. Rogach, M. Otyepka, and R. Zboril, “Graphitic nitrogen triggers red fluorescence in carbon dots,” *ACS nano*, vol. 11, p. 12402, 2017. doi: <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b06399>.
- [158] M. M. Costa, E. C. Cabral-Albuquerque, T. L. Alves, J. C. Pinto, and R. L. Fialho, “Use of polyhydroxybutyrate and ethyl cellulose for coating of urea gra-

- nules,” *Journal of agricultural and food chemistry*, vol. 61, p. 9984, 2013. doi: <https://doi.org/10.1021/jf401185y>.
- [159] S. Wahyuningsih, L. Wulandari, M. Wartono, H. Munawaroh, and A. Ramelan, “The effect of ph and color stability of anthocyanin on food colorant,” in *IOP conference series: Materials science and engineering*, vol. 193, p. 012047, IOP Publishing, 2017. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/193/1/012047>.
- [160] J. Grdadolnik and Y. Maréchal, “Urea and urea–water solutions—an infrared study,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 615, p. 177, 2002. doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(02\)00214-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00214-4).
- [161] V. Timón, B. Maté, V. J. Herrero, and I. Tanarro, “Infrared spectra of amorphous and crystalline urea ices,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 23, no. 39, p. 22344, 2021. doi: <https://doi.org/10.1039/D1CP03503G>.
- [162] M. M. Costa, E. C. Cabral-Albuquerque, T. L. Alves, J. C. Pinto, and R. L. Fialho, “Use of polyhydroxybutyrate and ethyl cellulose for coating of urea granules,” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 61, p. 9984, 2013. doi: <https://doi.org/10.1021/jf401185y>.
- [163] B. K. John, T. Abraham, and B. Mathew, “A review on characterization techniques for carbon quantum dots and their applications in agrochemical residue detection,” *Journal of Fluorescence*, vol. 32, p. 449, 2022. doi: <https://doi.org/10.1007/s10895-021-02852-8>.
- [164] J. Gu, X. Zhang, A. Pang, and J. Yang, “Facile synthesis and photoluminescence characteristics of blue-emitting nitrogen-doped graphene quantum dots,” *Nanotechnology*, vol. 27, p. 165704, 2016. doi: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/16/165704>.
- [165] A. Orlando, F. Franceschini, C. Muscas, S. Pidkova, M. Bartoli, M. Rovere, and A. Tagliaferro, “A comprehensive review on raman spectroscopy applications,” *Chemosensors*, vol. 9, p. 262, 2021. doi: <https://doi.org/10.3390/chemosensors9090262>.
- [166] J. Wang, J. Zheng, Y. Yang, X. Liu, J. Qiu, and Y. Tian, “Tunable full-color solid-

- state fluorescent carbon dots for light emitting diodes,” *Carbon*, vol. 190, p. 22, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.01.001>.
- [167] A. Dager, T. Uchida, T. Maekawa, and M. Tachibana, “Synthesis and characterization of mono-disperse carbon quantum dots from fennel seeds: photoluminescence analysis using machine learning,” *Scientific Reports*, vol. 9, p. 14004, 2019. doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50397-5>.
- [168] D. Mohapatra, M. B. Alam, V. Pandey, R. Pratap, P. K. Dubey, A. S. Parmar, and A. N. Sahu, “Carbon dots from an immunomodulatory plant for cancer cell imaging, free radical scavenging and metal sensing applications,” *Nanomedicine*, vol. 16, p. 2039, 2021. doi: <https://doi.org/10.2217/nmm-2021-0190>.
- [169] A. Tadesse, D. RamaDevi, M. Hagos, G. Battu, and K. Basavaiah, “Synthesis of nitrogen doped carbon quantum dots/magnetite nanocomposites for efficient removal of methyl blue dye pollutant from contaminated water,” *RSC Advances*, vol. 8, p. 8528, 2018. doi: <https://doi.org/10.1039/C8RA00158H>.
- [170] J. Li and X. Gong, “The emerging development of multicolor carbon dots,” *Small*, vol. 18, p. 2205099, 2022. doi: <https://doi.org/10.1002/sml.202205099>.
- [171] R. Atchudan, T. N. J. I. Edison, S. Perumal, R. Vinodh, and Y. R. Lee, “Betel-derived nitrogen-doped multicolor carbon dots for environmental and biological applications,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 296, p. 111817, 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111817>.
- [172] S. H. Jin, D. H. Kim, G. H. Jun, S. H. Hong, and S. Jeon, “Tuning the photoluminescence of graphene quantum dots through the charge transfer effect of functional groups,” *ACS nano*, vol. 7, p. 1239, 2013. doi: <https://doi.org/10.1021/nm304675g>.
- [173] S. Pawar, U. K. Togiti, A. Bhattacharya, and A. Nag, “Functionalized chitosan-carbon dots: a fluorescent probe for detecting trace amount of water in organic solvents,” *ACS omega*, vol. 4, p. 11301, 2019. doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01208>.
- [174] F. A. Duck, “Electrical properties of tissue,” *Physical Properties of Tissues*, p. 167, 1990. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-222800-1.50010-3>.

- [175] J. Shi, G. Ni, J. Tu, X. Jin, and J. Peng, “Green synthesis of fluorescent carbon dots for sensitive detection of Fe^{2+} and hydrogen peroxide,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 19, p. 1, 2017. doi: <https://doi.org/10.1007/s11051-017-3888-5>.
- [176] R. Atchudan, T. N. J. I. Edison, S. Perumal, N. Muthuchamy, and Y. R. Lee, “Hydrophilic nitrogen-doped carbon dots from biowaste using dwarf banana peel for environmental and biological applications,” *Fuel*, vol. 275, p. 117821, 2020. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117821>.
- [177] X. Kou, X. Xin, Y. Zhang, and L.-Y. Meng, “Facile synthesis of nitrogen-doped carbon dots (n-cds) and n-cds/nio composite as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction,” *Carbon Letters*, vol. 31, p. 695, 2021. doi: <https://doi.org/10.1007/s42823-021-00255-0>.
- [178] T. Arumugham, M. Alagumuthu, R. G. Amimodu, S. Munusamy, and S. K. Iyer, “A sustainable synthesis of green carbon quantum dot (cqd) from *Catharanthus roseus* (white flowering plant) leaves and investigation of its dual fluorescence responsive behavior in multi-ion detection and biological applications,” *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 23, p. e00138, 2020. doi: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00138>.
- [179] J. Jia, B. Lin, Y. Gao, Y. Jiao, L. Li, C. Dong, and S. Shuang, “Highly luminescent n-doped carbon dots from black soya beans for free radical scavenging, Fe^{3+} sensing and cellular imaging,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 211, p. 363, 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.12.034>.
- [180] T. L. Bergman, F. P. Incropera, D. P. DeWitt, and A. S. Lavine, *Fundamentals of heat and mass transfer*. John Wiley & Sons, 2011.
- [181] G. Watson, “Bessel functions,” *Cambridge University Press, Cambridge*, vol. 19, p. 22, 1944.