

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

Síntese e caracterização de nanopartículas de carbono

Janine Hastenteufel Dias

Porto Alegre, RS
2015

Janine Hastenteufel Dias

Síntese e caracterização de nanopartículas de carbono

Trabalho de Conclusão de Curso realizado sob a orientação do Prof. Dr. Ricardo Rego Bordalo Correia e apresentado ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Física.

Banca examinadora:

Professor Dr. Ricardo Rego Bordalo Correia
Orientador, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Professor Dr. Daniel Lorscheitter Baptista
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Professora Dra. Cilãine Verônica Teixeira
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre, 16 de novembro de 2015.

Resumo

Foram sintetizados C-dots dispersos em líquidos iônicos via ablação a laser, para investigar a influência do meio estabilizante sobre as propriedades fotoluminescentes. Foi utilizado um laser Nd:YAG pulsado, com comprimento de onda de 1064 nm e 20 Hz de frequência para irradiar pó de carbono grafite durante duas horas. Foram usados três líquidos iônicos: BMI-BF₄, BMI-NTf₂ e OMI-NTf₂, que podem estabilizar os C-dots sem passivar a superfície. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) indicam que os C-dots têm forma esférica, com diâmetro médio de 2,9 nm, 3 nm e 1,5 nm. As imagens de MET de alta resolução (METAR) revelaram uma estrutura cristalina com distância interplanar de 0,32 nm. O espectro de fluorescência, excitando as amostras em 360 nm, mostrou uma fluorescência branca com pico próximo a 450 nm. A intensidade da fluorescência varia de acordo com o líquido iônico, sendo que a mais intensa corresponde aos C-dots estabilizados em BMI-NTf₂, com rendimento quântico próximo a 28%.

Abstract

Carbon nanoparticles were synthesized in ionic liquids by laser ablation, to investigate the influence of stabilizing agent on photoluminescence properties. It was used a Nd:YAG pulsed laser with a wavelength of 1064 nm and 20 Hz of frequency to irradiate graphite powder for two hours. It were utilized three ionic liquids: BMI-BF₄, BMI-NTf₂ and OMI-NTf₂, which can stabilize the C-dots without to passivate their surface. The transmission electron microscopy (TEM) indicated that C-dots have spherical shape with average diameter of 2.9 nm, 3 nm and 1.5 nm. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images show a crystal structure with interplanar distance of 0.32 nm. The photoluminescence spectrum, exciting the samples in 360 nm, shows a white photoluminescence that peaks in 450 nm. The photoluminescence intensity changes according to ionic liquid and the most intense correspond to C-dots stabilized in BMI-NTf₂, which have quantum yield near to 28%.

Índice

1 Introdução.....	1
2 C-dots	
2.1 Propriedades.....	3
2.2 Aplicações.....	5
3 Síntese	
3.1 Métodos de síntese de C-dots.....	7
3.2 Ablação a laser.....	8
4 Estabilização	
4.1 PEG _{200N}	10
4.2 Líquidos iônicos.....	11
5 Metodologia	
5.1 Produção de C-dots via ablação a laser.....	13
5.2 Técnicas de caracterização.....	14
5.2.1 Absorção.....	14
5.2.2 Fluorescência.....	15
5.2.3 Tempo de vida de fluorescência.....	15
5.2.4 Rendimento quântico.....	17
5.2.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	17
5.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	18
6 Resultados	
6.1 PEG _{200N}	19
6.2 Líquidos iônicos.....	21
7 Conclusões e perspectivas.....	29
Referências.....	30

1 Introdução

A nanotecnologia é um assunto emergente das últimas décadas. A necessidade de reduzir as dimensões e o peso de dispositivos sem perder qualidade e o fato de poder explorar suas propriedades peculiares, tornaram os nanomateriais uma das principais apostas para o desenvolvimento de novas tecnologias.

A pesquisa em nanomateriais tem caráter multidisciplinar, pois abrange diversas áreas em seu desenvolvimento, como ciências da saúde, ciências naturais e engenharias. Muitos cientistas têm voltado sua atenção para as nanoestruturas, apostando principalmente na possibilidade de aplicá-las nas ciências biológicas, farmacêuticas, na eletrônica e principalmente em fotônica. Esse caráter multidisciplinar e a versatilidade das nanoestruturas explicam o grande aumento do número de publicações científicas sobre o assunto nos últimos anos.

Nosso meio ambiente é permeado de nanopartículas, sejam oriundas da própria natureza como, por exemplo, através de cinzas vulcânicas, de processos de pirólise e de poeira de minerais, sejam oriundas de subprodutos da atividade humana, através da fuligem, da combustão de carvão e exaustão de veículos. Essas nanopartículas criadas pelo ser humano de forma não proposital recebem o nome de nanopartículas antropogênicas. As nanopartículas engenheiradas, criadas intencionalmente pelo ser humano, geralmente são sintetizadas para que se torne possível desfrutar de propriedades e características que estes materiais não apresentariam em escala macroscópica^[1].

Nanopartículas naturais, antropogênicas ou engenheiradas estão presentes no meio ambiente, na comida, na tecnologia e na saúde. Como elas se fazem tão presentes em nossas vidas e nem sempre são benignas, é importante que se dedique tempo e investimento para estudá-las. Os estudos sobre síntese, caracterização e investigação do comportamento das nanopartículas, permitem compreender o papel delas na natureza, avaliar seu impacto na vida humana, bem como explorar suas propriedades de forma inteligente para beneficiar a ciência. Partindo desse propósito, este trabalho se dedica a estudar a síntese, caracterização e propriedades de nanopartículas de carbono.

Essa monografia introduz, no capítulo 2, as nanopartículas de carbono com suas propriedades e algumas de suas aplicações. No capítulo 3 são discutidos os métodos de síntese dessas nanopartículas e no capítulo 4 a sua estabilização em suspensão coloidal.

Nos demais capítulos é apresentada a metodologia utilizada para a síntese, bem como a caracterização das nanopartículas de carbono.

Os objetivos desse trabalho consistem em sintetizar nanopartículas de carbono dispersas nos líquidos iônicos BMI-BF₄, BMI-NTf₂ e OMI-NTf₂ via ablação a laser e investigar a influência destes meios estabilizantes sobre as suas propriedades de fluorescência. A síntese dessas nanopartículas em líquidos iônicos foi feita seguindo a metodologia de Hu *et. al.* (2009), que sintetizou os C-dots em polietilenoglicol (PEG_{200N}). Também foram sintetizadas nanopartículas de carbono em PEG_{200N} para se certificar de que a técnica de Hu *et. al.* é reprodutível.

2 C-dots

2.1 Propriedades

As nanopartículas de carbono, também chamadas de pontos quânticos de carbono ou C-dots, são pequenas estruturas, geralmente semiesféricas, cujo diâmetro compreende o intervalo entre 1 nm e 100 nm. Dentre todos os tipos de nanomateriais derivados de carbono, os C-dots merecem destaque, pois são muito promissores por inúmeros motivos que vão desde a sua síntese até a sua aplicabilidade.

A propriedade mais explorada dessas nanopartículas é a fluorescência. A fluorescência é a emissão de radiação eletromagnética que ocorre quando um sistema deixa o estado excitado e retorna ao estado fundamental. Para que este fenômeno de emissão ocorra, o C-dot deve ser excitado por uma fonte externa de energia, em geral uma lâmpada ou um feixe de laser, e para haja excitação eletrônica, a energia do fóton incidente é usualmente maior ou igual à diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado do sistema. A absorção da energia da fonte externa também pode excitar o sistema de forma vibracional. O estado excitado é metaestável, os elétrons promovidos a este estado tendem a buscar a configuração de menor energia (relaxação). A relaxação se dá através de um mecanismo não radioativo no qual ocorre perdas térmicas e, a seguir, há um processo radioativo de emissão de fótons de energia menor que a energia de excitação e, portanto, comprimento de onda maior que o de excitação. Dessa forma, se a excitação ocorre no ultravioleta, a resposta do sistema é observada na região visível. A Figura 1 é um diagrama de Jablonski que representa o fenômeno de fluorescência^[2].

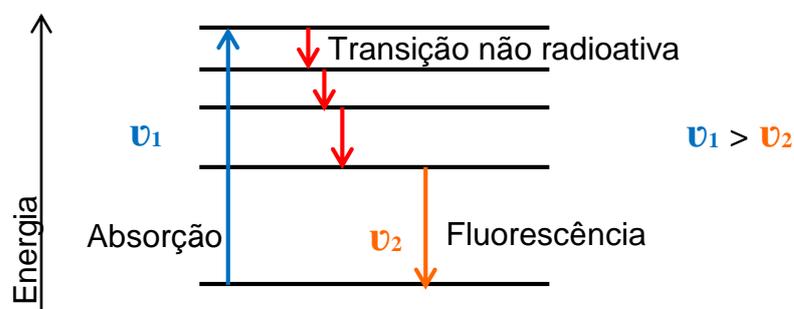


Figura 1: Diagrama de Jablonski. Absorção de energia de fótons de uma fonte externa, transição e fluorescência. ν é a frequência da radiação.

A origem da fluorescência dos C-dots ainda não é bem esclarecida. Pesquisadores já atribuíram a origem desse fenômeno à passivação da superfície, publicando resultados onde o C-dot passou a emitir fluorescência somente após tratamento químico com substâncias orgânicas, que formaram ligações químicas com a superfície da nanopartícula^[3]. Os mesmos pesquisadores também trabalharam com a hipótese de confinamento quântico, onde os portadores de carga estariam presos em poços de potenciais correspondentes às dimensões das partículas, ou ainda, defeitos da superfície da nanopartículas que se tornam emissores sob passivação. Há também a especulação de que a fluorescência possa ter origem na recombinação de éxcitons (quasipartícula, formada por um par elétron-buraco) nas armadilhas de superfícies (poços de potenciais)^[4].

A fluorescência das nanopartículas de carbono tem uma forte dependência com o comprimento de onda de excitação. Na Figura 2 é possível ver que a emissão dos C-dots compreende uma larga banda do espectro visível e depende claramente do comprimento de onda de excitação. Uma das possíveis explicações para esse efeito é que ele ocorra por causa da seleção ótica de nanopartículas de tamanhos diferentes^[5].

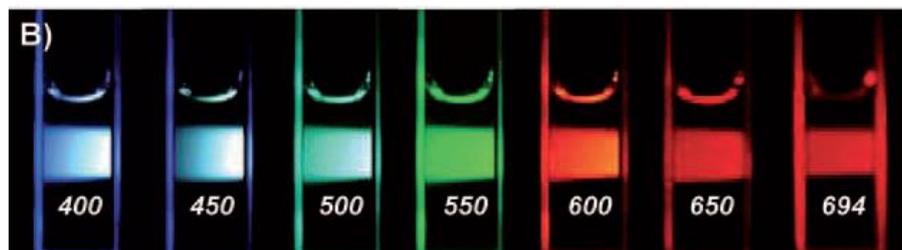


Figura 2: Emissão de C-dots dispersos em polietileno glicol (PEG) e excitados nos comprimentos de onda indicados. FONTE: Ref. 3.

C-dots apresentam intensa absorção na região do ultravioleta, e essa absorção diminui rapidamente, tendendo à zero conforme aumenta o comprimento de onda. Na região do infravermelho eles praticamente não interagem mais com a radiação.

Outra propriedade dos C-dots é a sua fotoestabilidade, eles não degradam quando absorvem radiação ultravioleta, visível ou infravermelha. Sua fluorescência é intensa e muito estável^[6], permanecendo inalterada mesmo que as nanopartículas não sejam armazenadas em condições especiais (atmosfera inerte, temperatura, pressão, etc.).

Essas nanopartículas são semicondutoras e podem ser excelentes doadoras e receptoras de elétrons^[4], dependendo do solvente no qual estão dispersas. Também possuem baixa toxicidade^[7].

2.2 Aplicações

Uma grande fração da produção científica em nanociência está relacionada com a síntese, aplicações e caracterização de nanomateriais carboníferos, tais como os nanotubos, fulerenos e o grafeno. Pode-se dizer que eles conquistaram um espaço relevante na nanociência principalmente devido às suas propriedades estruturais e eletrônicas.

Desde que foram reportados pela primeira vez em 2004^[8], os C-dots têm atraído a atenção de pesquisadores devido às suas propriedades fotofísicas, biocompatibilidade e resistência à fotodegradação. Já a eficiência na transferência de elétrons fotoinduzidos os tornam interessantes para aplicações relacionadas à conversão de energia luminosa.

Em geral, muitos dos pontos quânticos semicondutores apresentam desvantagens como toxicidade elevada e síntese complexa, ao contrário dos C-dots, que podem ser sintetizados de formas diversas e práticas e possuem baixo grau de toxicidade. Muitas vezes, os pontos quânticos convencionais devem ser ainda recobertos por uma camada de metal pesado para que a sua fluorescência seja intensificada. Para aplicações em bioimageamento, a fluorescência intensa é necessária, porém o uso desses pontos quânticos é arriscado, pois pode haver acúmulo de metais pesados em órgãos e tecidos no caso de análises *in vivo*. Sendo assim, devido à baixa toxicidade e às suas propriedades fluorescentes, os C-dots se tornam uma boa alternativa para essa aplicação^[9,10]. A Figura 3 pertence a um trabalho publicado por Yang *et. al.* em 2009. Ela mostra um teste de bioimageamento onde foram injetados C-dots em solução por via intravenosa em um camundongo de laboratório. A conclusão dos autores é que os C-dots foram quase totalmente expelidos do corpo do animal pela via urinária, por ser um material biocompatível. Apenas os rins e o fígado apresentaram fluorescência, a excreção pela via urinária deixou um pequeno acúmulo de nanopartículas nos rins, tornando possível o imageamento.

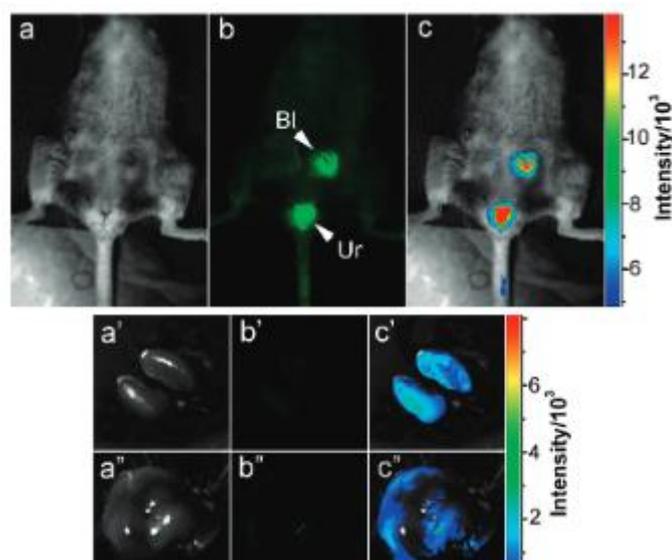


Figura 3: a) Fotografia em escala de cinza. b) Conforme detectado, fluorescente (Bl = bexiga, Ur = urina). c) Imagem com código de cor. Equivalente para a') b') c') Rins. a'') b'') c'') Fígado. FONTE: Ref. 9.

Nanopartículas de carbono também têm aplicações em fotocatalise. Um bom agente fotocatalisador deve fazer o máximo proveito possível da luz visível e ultravioleta para a degradação de contaminantes, sendo uma alternativa barata e amiga do meio ambiente comparado aos metais comumente utilizados^[11]. A transferência eletrônica fotoinduzida dos C-dots é essencial para esta aplicação, bem como a sua fotoestabilidade e sua larga banda de absorção. Para esse fim, geralmente a superfície da nanopartícula é dopada com metais, como ouro e platina^[12], por exemplo, ou então são formados compostos com sílica (SiO₂/NPCs) ou com dióxido de titânio (TiO₂/NPCs)^[11].

Na área de optoeletônica, exploram-se as propriedades de fotoluminescência dos C-dots empregando-os para aumentar a intensidade de emissão de LEDs^[13] (*Light Emitting Diode* – Diodo Emissor de Luz). Também já existem pesquisas que se dedicam a aumentar o desempenho de células solares empregando C-dots^[14].

Existem muitas áreas sendo beneficiadas com as propriedades das nanopartículas de carbono e muitos pesquisadores estão se dedicando a criar novas aplicações para elas ou utilizá-las para aprimorar materiais já existentes. Assim, a nanotecnologia do carbono foi altamente aprimorada com o passar dos anos e ainda podemos esperar muito mais dela.

3 Síntese

3.1 Métodos de síntese de C-dots

Existem diversas rotas físicas e químicas pelas quais é possível sintetizar os C-dots. Praticamente qualquer matéria orgânica pode receber alguma intervenção e virar C-dot, por exemplo, no trabalho de Zhou *et. al.*, cascas de melancia foram utilizadas como fontes de carbono para produzir as nanopartículas^[15]. Os métodos de produção das nanopartículas são divididos em duas categorias fundamentais: *bottom-up* e *top-down*.

Os processos onde átomos são reunidos para dar origem ao nanomaterial são classificados como *bottom-up*, já os processos onde o ponto de partida é uma estrutura *bulk*, que é dizimada até atingir a escala nano, são classificados como *top-down*. A Figura 4 mostra uma representação desses processos.

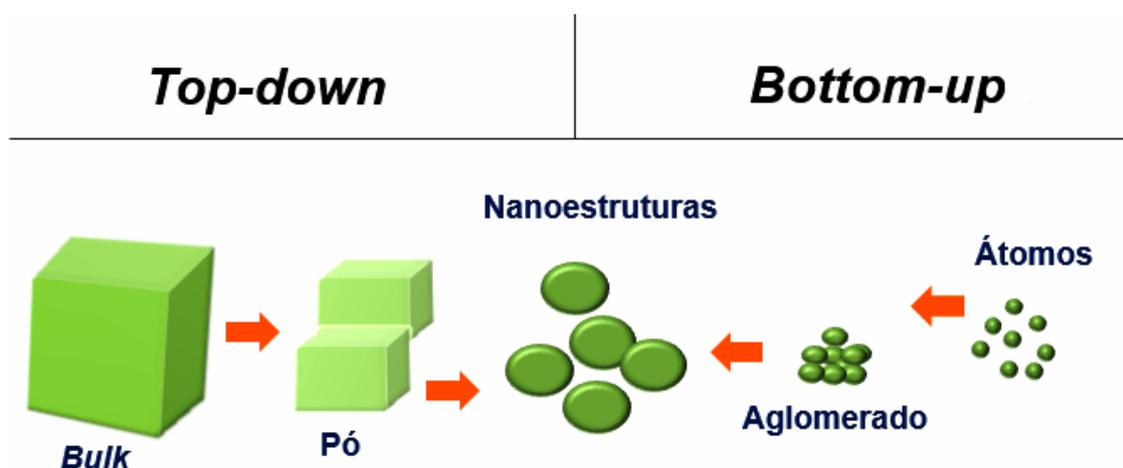


Figura 4: Categorias dos métodos de produção de nanopartículas: *Bottom-up* e *Top-down*.

Exemplos de métodos *bottom-up* de produção de nanopartículas de carbono são: rotas térmicas e de combustão, micro-ondas, redução química. Na categoria *top-down*, temos os métodos de produção via descarga de arco elétrico, oxidação eletroquímica, ablação a laser, dentre outros.

As nanopartículas de carbono que são objetos de estudo deste trabalho foram produzidas por ablação a laser. Por esse motivo, apenas este método será discutido mais detalhadamente na seção posterior.

3.2 Ablação a laser

Os C-dots estudados foram sintetizados pelo método de ablação a laser em meio líquido (Laser Ablation Synthesis in Solution – LASiS), que se encaixa na categoria de processo *top-down*. Essa técnica consiste em arrancar material da superfície de um alvo imerso em um solvente através da absorção da energia de um feixe de laser de alta intensidade. O mecanismo do processo de ablação ocorre de formas ligeiramente diferentes de acordo com o tempo de duração do pulso do laser utilizado^[16]. Nessa seção é descrito o mecanismo para lasers com pulsos de duração da ordem de nanossegundos.

Esse método é muito eficiente no que tange a conversão do *bulk* em nanopartículas. Mesmo para duração fixa dos tempos de pulsos, ele permite variar a distribuição de tamanhos, a forma e o mecanismo de crescimento das nanopartículas ajustando parâmetros do laser como energia do pulso e comprimento de onda e também ajustando experimentalmente a focalização do feixe incidente no alvo^[17]. Além dessas vantagens, esse método é considerado de baixo custo, de alto rendimento, tem fácil implementação e é uma alternativa de baixo impacto ambiental, pois dispensa o uso de reagentes químicos tóxicos e produz pouco ou nenhum resíduo. A LASiS também dispensa procedimentos químicos de purificação e a nanopartícula pode ser produzida diretamente no solvente de interesse e com alto grau de pureza.

No processo de ablação, o feixe de laser tem energia suficiente para remover elétrons do volume e penetrar na superfície do material (lasers com pulsos de duração da ordem de nanossegundos). Os elétrons que foram arrancados do material oscilam devido ao intenso campo elétrico gerado pelo feixe de laser e podem colidir com os átomos do volume, transferindo energia à rede cristalina. A superfície do material é aquecida até o ponto de fusão e depois é vaporizada pela energia do laser e o material passa por uma transição do estado sólido para o estado de plasma. O plasma contém átomos, moléculas, elétrons, íons, aglomerados e particulados e o sistema apresenta alta temperatura, alta pressão e alta densidade de espécies excitadas. A diferença de pressão entre a atmosfera ambiente e o sistema em estado de plasma contribui para a rápida extinção da pluma de plasma que, em determinadas condições de temperatura e de pressão, vai dar início ao processo de nucleação e crescimento das nanopartículas^[18]. O processo descrito está ilustrado na Figura 5.

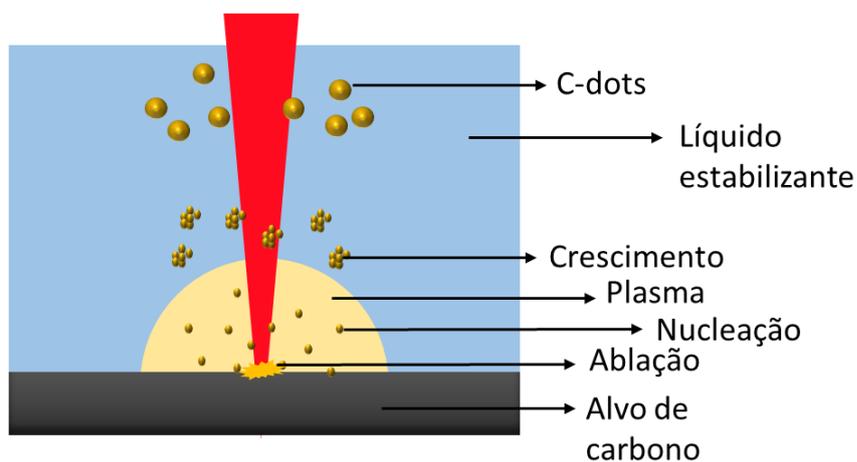


Figura 5: Processo de ablação a laser e formação de C-dots.

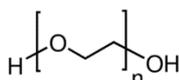
A estabilização das nanopartículas fica a cargo do solvente no qual elas estão dispersas. O solvente, agente estabilizante, tem a tarefa de impedir que as nanopartículas cresçam indiscriminadamente ou então que várias nanopartículas se aglomerem. Neste trabalho, a estrutura de partida utilizada para obter os C-dots via ablação a laser foi pó de carbono grafite. A estabilização ficou a cargo do polímero líquido polietilenoglicol e dos líquidos iônicos BMI-BF₄, BMI-NTf₂ e OMI-NTf₂.

4 Estabilização

4.1 PEG_{200N}

Para produzir C-dots via ablação a laser, o pó de carbono deve estar em solução. Os solventes têm a função de estabilizar as nanopartículas, formando um colóide fluorescente. Muitos autores usam o polímero líquido polietilenoglicol (PEG_{200N}) como estabilizador de nanopartículas de carbono e, em especial, há uma publicação de Hu *et al.* em 2009 que será tomada como base de comparação nesta monografia. O PEG_{200N} utilizado nesse trabalho foi obtido comercialmente.

Devido às interações que podem ocorrer durante a síntese dos C-dots, a escolha do meio estabilizante é muito importante. O PEG_{200N} é muito utilizado porque cumpre as principais tarefas que um bom agente estabilizante deve desempenhar: é físico-quimicamente estável durante a irradiação a laser, isto é, não se degrada sob alta temperatura local e não muda sua composição química, possui ainda baixa pressão de vaporização e sua funcionalização na superfície impede a aglomeração das nanopartículas. No Esquema 1 está a fórmula estrutural do PEG_{200N}.



Esquema 1: Fórmula estrutural do polímero PEG_{200N}.

O PEG_{200N} estabiliza estericamente as nanopartículas de carbono. A estabilização estérica se dá através de agentes ligantes passivadores, tais como polímeros, moléculas e complexos orgânicos. A passivação da superfície cria uma espécie de barreira mecânica que impede a aglomeração das nanopartículas.

A Figura 6 mostra o mecanismo de estabilização estérica. Durante a irradiação a laser, os C-dots são formados e suas superfícies podem ser oxidadas por átomos livres de oxigênio e reações com o PEG_{200N} ou com moléculas que foram formadas a partir de fragmentos produzidos no estado de plasma, o que pode levar ao aparecimento de grupos carboxilatos na superfície dos C-dots^[19].

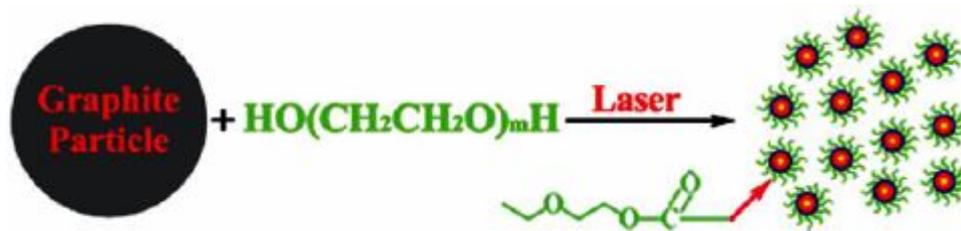
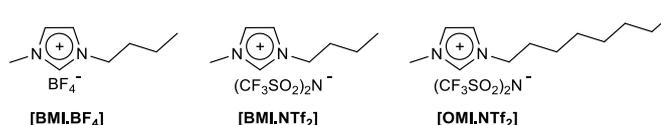


Figura 6: Estabilização estérica com PEG_{200N}. FONTE: Ref. 19.

4.2 Líquidos Iônicos

Foram feitas amostras de C-dots estabilizados nos líquidos iônicos BMI-BF₄, BMI-NTf₂ e OMI-NTf₂, com fórmulas estruturais representadas no Esquema 2. Líquidos iônicos apresentam propriedades tais como pressão de vapor desprezível, boa estabilidade térmica e química, alta condutividade iônica, larga janela de potencial eletroquímico e boa solubilidade^[20].



Esquema 2: Fórmula estrutural: 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate (BMI-BF₄), 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium-bis (trifluoromethylsulfonyl) amide (BMI-NTf₂) e 1-octyl-3-methylimidazolium-bis (trifluoromethylsulfonyl) amide (OMI-NTf₂).

Um ponto importante a ser observado sobre os líquidos iônicos é o fato de que estes líquidos são sais formados por ânions (BF₄ ou NTf₂) e cátions (BMI ou OMI) que interagem entre si e com as nanopartículas através de forças eletrostáticas. A estabilização ocorre dessa forma, a partir das interações eletrostáticas, sem a necessidade de formar ligações químicas com a superfície dos C-dots.

Os íons desses líquidos se organizam de forma parecida com uma estrutura de rede^[21], conforme está representado na Figura 7. Durante a ablação a laser, pode ocorrer a ejeção de elétrons da superfície das partículas de carbono. Essa deficiência eletrônica superficial atrai os ânions, que se organizam em torno da partícula formando uma camada protetora. Essa camada é essencial para o processo de estabilização eletrostática dos C-dots^[20].

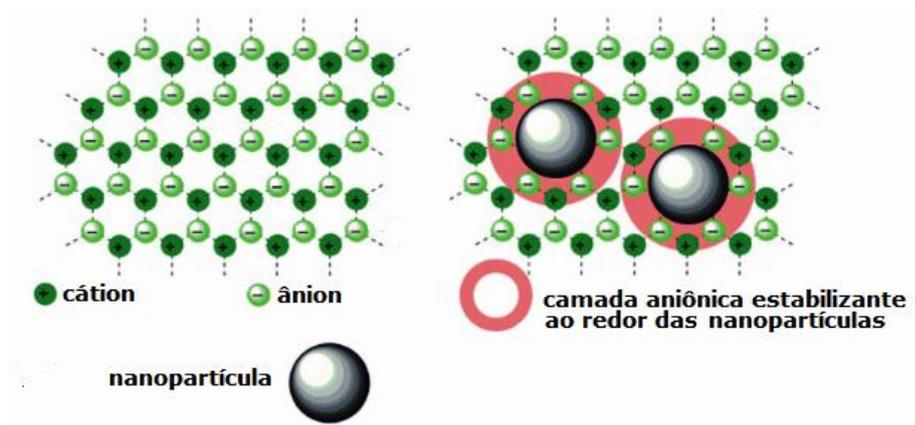


Figura 7: Líquido iônico. Organização em rede (esq.) e estabilização de nanopartículas (dir.).
FONTE: Adaptado de Ref. 21.

Os líquidos iônicos utilizados foram preparados conforme a literatura^[22] e obtidos por meio de uma parceria com integrantes do Instituto de Química da UFRGS (Laboratório de Catálise Molecular – *LAMOCA*). Esses líquidos não se degradam com a fotoablação e são excelentes agentes estabilizantes, a interação eletrostática de repulsão entre as camadas aniônicas impede que as nanopartículas se aglomerem.

5 Metodologia

5.1 Produção de C-dots via ablação a laser

As nanopartículas de carbono foram sintetizadas tendo como base a metodologia descrita por Hu *et. al.* em 2009. O material de partida utilizado nesse processo *top-down* foi pó de carbono grafite.

Inicialmente, foram adicionados 1 mg de pó de carbono grafite em 1 ml de cada líquido iônico ou PEG_{200N}. Após agitação em ultrassom, essa solução foi transferida para uma cubeta de vidro mantida sob agitação magnética e irradiada durante 2 horas por um laser Nd:YAG. O laser operou no comprimento de onda 1064 nm, com taxa de repetição de 20 Hz e aproximadamente 100 mJ de energia por pulso, cada pulso tem duração de 8 ns. Finalizado o processo de ablação a laser, a amostra foi colocada em um microtubo e centrifugada durante 40 min a 6000 rpm. Logo após, o sobrenadante, composto por C-dots e líquido iônico ou PEG_{200N}, foi separado das partículas macroscópicas de carbono que ficaram depositadas no fundo do microtubo devido à centrifugação. O esquema resumido da produção dos C-dots pode ser observado na Figura 8.

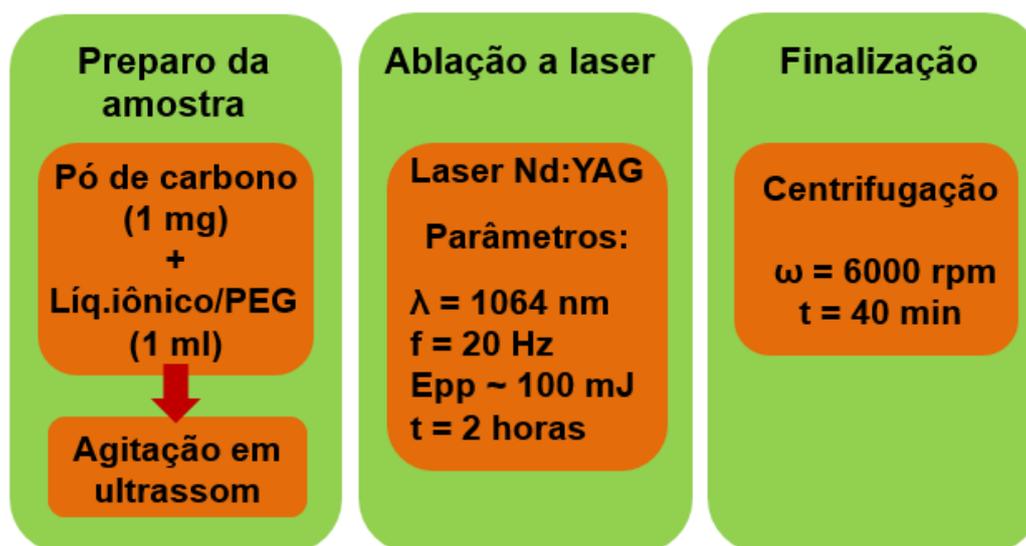


Figura 8: Representação da metodologia e parâmetros utilizados para produção dos C-dots.

5.2 Técnicas de caracterização

5.2.1 Absorção

É possível induzir uma transição eletrônica em uma amostra promovendo elétrons de uma molécula no estado fundamental para um orbital mais externo através da absorção de fótons. Essas transições dos elétrons óticamente ativos para orbitais mais externos correspondem à espectroscopia de absorção nas regiões ultravioleta e visível.

Para obter espectros de absorção, utiliza-se um espectrofotômetro. Inicialmente, é feita a linha de base da medida da absorção, onde é medido o espectro de transmissão do solvente estabilizador das nanopartículas puro contido em uma cubeta de quartzo em uma dada faixa de comprimentos de onda. A seguir, é inserido um padrão de 0% de transmitância de luz e feita nova aquisição espectral. Esses dois sinais são utilizados como referência para os cálculos de absorbância realizados pelo próprio programa de aquisição do equipamento. Por fim, é feita a medida de absorção da amostra composta por agente estabilizante e C-dots. O espectrômetro retorna o espectro de absorção das nanopartículas de carbono somente, pois a absorção do agente estabilizante é descontada da medida por usar a linha de base feita inicialmente como referência.

Simplificadamente, o cálculo da absorbância realizado pelo programa é feito a partir da lei de Beer-Lambert. Essa lei relaciona a absorção de luz da amostra com sua espessura e concentração, considerando o regime de baixa extinção, i. e. $\varepsilon c \lesssim 1/l$, conforme Equação 1

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}, \quad (1)$$

onde I é a intensidade da luz transmitida, I_0 é a intensidade de luz incidente, c é a concentração da amostra, l é a sua espessura e ε é o coeficiente de absorção molar, um parâmetro característico de cada espécie molecular contida em um solvente dependente do comprimento de onda observado.

A absorbância, A , é definida como:

$$A \equiv \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (2)$$

Logo,

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (3)$$

A absorção de luz é um excelente método de caracterização ótica que permite estudar a interação da luz com a matéria. Em geral, C-dots apresentam alta absorção na

região UV, que decresce rapidamente a medida que se aproxima da região do infravermelho, esse decrescimento é uma assinatura dos C-dots. O espectro de absorção de luz na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV/Vis/NIR) das amostras sintetizadas foi obtido utilizando um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 5000.

5.2.2 Fluorescência

Foram feitas medidas de fluorescência estacionária das amostras. O espectro de fluorescência estacionária representa a intensidade de emissão do sistema, dentro de uma faixa de comprimentos de onda, como resposta a incidência de um determinado comprimento de onda de excitação, λ_{ex} . Essa excitação é provocada pela absorção de um fóton proveniente de uma fonte de energia luminosa.

Nessa medida, a amostra foi iluminada com um feixe de luz UV de $\lambda_{ex} = 360$ nm. A resposta espectral do sistema foi registrada em uma faixa de comprimento de onda entre 250 nm e 700 nm. Os espectros de emissão dos agentes estabilizadores puros foram medidos, bem como os espectros das amostras de nanopartículas neles solubilizadas. Assim, subtraindo um espectro do outro, é possível conhecer o espectro de emissão de fluorescência dos C-dots puros. Essas aquisições espectrais foram feitas em um fluorímetro Shimadzu, modelo RF5301PC, com as amostras contidas em cubetas de quartzo, pois este material não emite fluorescência quando exposto à luz UV então não atrapalha a medida gerando artefato.

5.2.3 Tempo de vida de fluorescência

O tempo de vida de fluorescência é obtido a partir da medida de fluorescência resolvida no tempo. Trata-se de uma medida do tempo de vida do estado excitado, isto é, do tempo que decorre entre as moléculas atingirem o estado excitado e emitirem um fóton no processo de decaimento. A população de moléculas em um processo de emissão de fluorescência decresce exponencialmente, com um tempo característico, refletindo seus tempos de vida médios.

Nessas medidas, a amostra foi excitada por pulsos de luz de $\lambda_{ex} = 360$ nm. A largura do pulso é tipicamente mais curta que o tempo de relaxação da amostra. A intensidade do decaimento é registrada com um sistema de alta velocidade de detecção que permite fazer medidas em uma escala de tempo de picossegundos.

O espectrofluorímetro utilizado para as medidas foi o modelo F920 da Edinburgh Analytical Instruments. Esse equipamento funcionou com base no método de contagem de fóton único correlacionado no tempo (TCSPC – *Time Correlated Single Photon Counting*), onde o disparo do sinal ótico da fonte de excitação é correlacionado temporalmente com os fótons emitidos pela amostra e a fotomultiplicadora detecta apenas um fóton por cada pulso de excitação. As medidas de tempo de vida de fluorescência foram feitas para as amostras de C-dots em líquidos iônicos contidas em cubetas de quartzo.

Dada a curva de decaimento de fluorescência das amostras, foi feito um ajuste multiexponencial do decaimento com o programa que acompanha o equipamento utilizado. Foi aplicado o método dos mínimos quadrados e uma inspeção dos resíduos da medida para determinar a qualidade do ajuste. Para que o ajuste seja considerado bom, os valores de χ^2 aceitáveis devem se encontrar no intervalo de 0,8 a 1,2. Além disso, se o ajuste for bom, os resíduos ponderados estarão distribuídos aleatoriamente em torno de zero^[23].

As curvas de todas as amostras com C-dots e líquido iônico foram ajustadas com uma soma de três exponenciais, conforme a Equação 4:

$$f(t) = A + B_1 e^{-t/\tau_1} + B_2 e^{-t/\tau_2} + B_3 e^{-t/\tau_3}, \quad (4)$$

onde A é um parâmetro de ajuste, os coeficientes B_i são fatores pré-exponenciais que correspondem às contribuições fracionais das componentes do decaimento e τ_i é o tempo de vida da componente i do decaimento.

O tempo de vida médio de decaimento de fluorescência $\langle \tau \rangle$ dos C-dots foi obtido segundo a Equação 5:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_i B_i \tau_i^2}{\sum_i B_i \tau_i}. \quad (5)$$

O tempo de decaimento de fluorescência é uma propriedade muito importante de uma molécula fluorescente, pois define a janela temporal em que é possível observar o fenômeno dinâmico do sistema.

5.2.4 Rendimento quântico

O rendimento quântico, Φ_F , é definido como a razão entre o número de fótons emitidos por uma amostra e o número de fótons absorvidos pela mesma. Para fazer essa medida, utiliza-se um corante de rendimento quântico conhecido como referência e o rendimento quântico da amostra a ser determinado é calculado através da Equação 6, quando essas amostras são iluminadas sob as mesmas condições e os respectivos espectros de emissão registrados:

$$\Phi_F = \Phi_{FR} \cdot \frac{I}{I_R} \cdot \frac{A_R}{A} \cdot \frac{n^2}{n_R^2}, \quad (6)$$

onde I é a área sob a curva do espectro de emissão, A é a absorção e n é o índice de refração ($n^2 \propto \epsilon$). O sub índice R refere-se ao corante de referência de rendimento quântico conhecido, Φ_{FR} .

O Rendimento quântico é uma medida usada para quantificar a eficiência dos C-dots no processo de emissão em relação à eficiência do corante de referência. O corante utilizado como referência para medida do rendimento quântico das amostras de C-dots em líquido iônico foi o sulfato de quinino diluído em uma solução de 0,1 M de H_2SO_4 , com $\Phi_{FR} = 0,55$.

5.2.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é um tipo de medida de absorção na região do infravermelho. Com essa medida, é possível investigar a formação de ligações químicas do meio estabilizante com as nanopartículas de carbono.

Esse método de caracterização tem como fundamento as frequências ou modos de vibração específicos de átomos no estado ligado, essas vibrações ressonantes estão relacionadas aos diferentes conjuntos de níveis de energia vibracionais de cada molécula. Portanto, cada molécula absorve energias de frequências que são características de sua estrutura.

Para fazer as medidas de FTIR e investigar se ocorreu passivação da superfície das nanopartículas, inicialmente é feita a aquisição dos dados com a amostra de referência, que é o líquido estabilizante puro. A seguir, nova medida é feita, dessa vez com as amostras de C-dots dispersos nos líquidos estabilizantes. Os dois espectros, de

referência e das amostras, são comparados e caso o agente estabilizante tenha passivado a superfície dos C-dots, novos picos de absorção serão indicados na medida de FTIR. Fazendo uma busca na literatura, é possível identificar a região do pico de absorção com o tipo de ligação química formada. Caso não tenha ocorrido passivação da superfície, o que é esperado para os casos de C-dots em líquido iônico, os espectros de referência e da amostra serão idênticos.

5.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O microscópio eletrônico de transmissão funciona com um feixe de elétrons que é acelerado ao longo da coluna do microscópio devido a uma diferença de potencial elétrico. O feixe acelerado passa por uma série de aberturas e lentes magnéticas condensadoras antes de atingir uma amostra ultrafina. O feixe interage com a amostra e a fração transmitida é focalizada por um novo conjunto de lentes em um dispositivo de imagem.

Devido ao pequeno comprimento de onda dos elétrons, um MET é capaz de gerar imagens com resolução superior aos microscópios óticos. Fazendo uso de recursos computacionais, é possível analisar uma imagem de MET e fazer um levantamento estatístico da distribuição de diâmetros das nanopartículas de carbono produzidas. Para as amostras de C-dots em líquidos iônicos, foram feitas medidas de MET e de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR). As imagens de METAR permitem ver os planos atômicos de grafite da nanopartícula e, assim, identificá-la como um material cristalino com determinada distância interplanar, que também pode ser determinada através de recursos computacionais.

Para fazer as imagens de MET e METAR, as amostras foram diluídas em acetona e submetidas a agitação em ultrassom por 30 minutos. A seguir, a amostra foi depositada em uma grade de cobre revestida de carbono. Após a secagem do solvente, as grades estavam prontas para ser levadas ao microscópio.

6 Resultados

6.1 PEG_{200N}

Após o procedimento de finalização da amostra com a centrifugação, percebe-se claramente a formação de nanopartículas de carbono, uma vez que a amostra inicial, composta por PEG_{200N} e carbono grafite, troca de cor, passando da cor cinza grafite para amarelo, conforme a Figura 9. A conversão de pó de grafite em nanopartículas de carbono foi muito eficiente, pois a centrifugação deixou pouca quantidade de pó de carbono precipitado no fundo do microtubo.



Figura 9: Pó de carbono grafite (esq.) e C-dots (dir.) dispersos em PEG_{200N}.

Na Figura 10 estão os espectros de absorção e de fluorescência da amostra. O perfil típico do espectro de absorção dos C-dots foi observado, bem como a intensa emissão de fluorescência das nanopartículas.

O espectro de fluorescência dos C-dots apresentou uma banda larga de emissão ($\Delta\lambda \geq 100$ nm), com pico próximo a 478 nm. A emissão de fluorescência em banda larga ocorre tanto pelo espectro individual das nanopartículas, como pela distribuição de tamanhos dos C-dots formados. Conforme foi explicado no Capítulo 2, os fótons emitidos na fluorescência possuem comprimentos de onda maiores que λ_{ex} , tal qual se observa na Figura 10. Esses C-dots apresentam, então, conversão descendente de energia, pois emitem fótons de energia menor que os fótons provenientes da fonte de excitação.

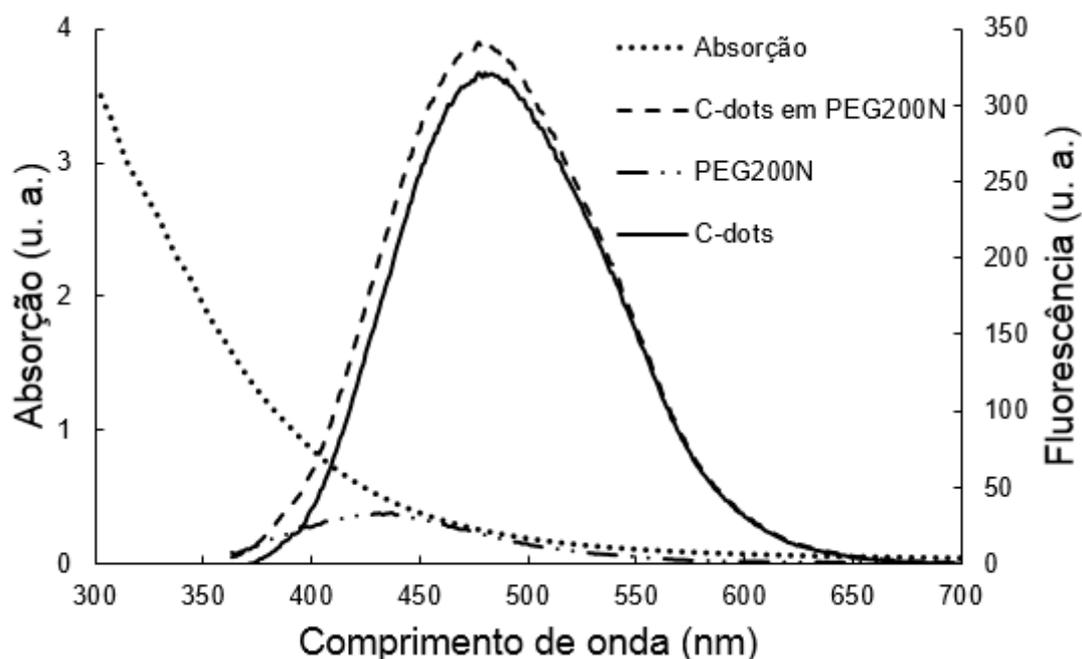


Figura 10: Espectro de absorção dos C-dots e curvas de emissão de fluorescência.
C-dots estabilizados em PEG_{200N}.

A curva de absorção decresce fortemente conforme aumenta o comprimento de onda de excitação, de forma que os C-dots praticamente não interagem com a radiação infravermelha. Como as nanopartículas são feitas com irradiação em 1064 nm, uma vez que elas são formadas e atingem um tamanho mínimo (sob o ponto de vista de que o processo de ablação a laser é *top-down*), elas não interagem mais com a radiação da ablação, sendo assim, é inútil persistir com o processo de ablação a laser no infravermelho.

Na Figura 11 está o resultado da medida de FTIR da amostra. Esses C-dots apresentam um pico de absorção em 1650 cm^{-1} , conforme indicado na figura. Esse pico representa uma ligação C=O, que também foi encontrada por Hu *et. al.*, mas no caso dele, em 1623 cm^{-1} . Encontrar o pico de absorção no FTIR da amostra confirma o que era esperado para esse tipo de agente estabilizante: a passivação da superfície.

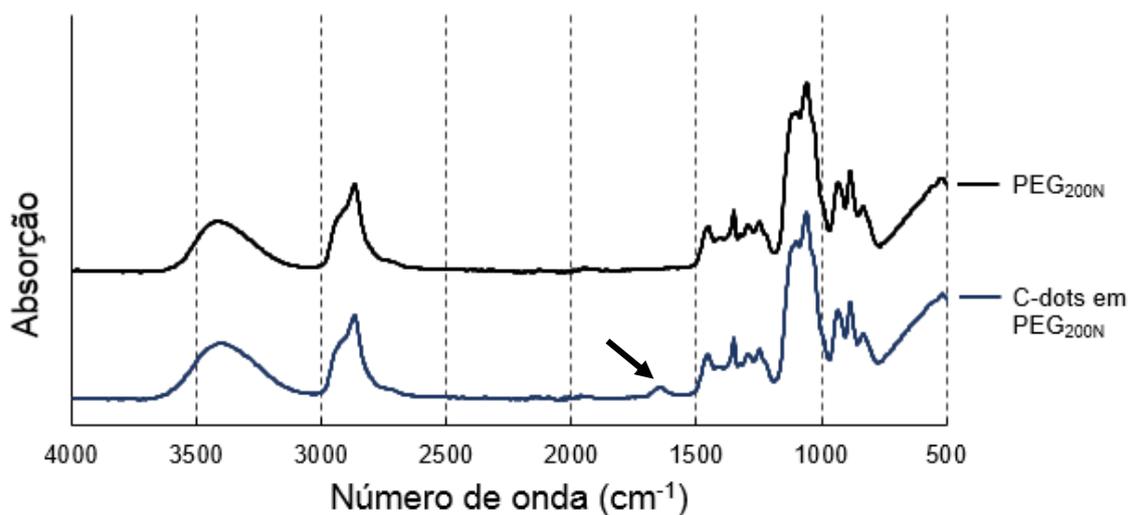


Figura 11: A medida de FTIR mostra a funcionalização do PEG_{200N} na superfície dos C-dots.

Os resultados obtidos com PEG_{200N} foram satisfatórios, com características bastante similares aos publicados por Hu *et. al.*, o que confirmou a reprodutibilidade da sua técnica de síntese de C-dots. Sendo assim, essa técnica também pode ser empregada com sucesso para a síntese dos C-dots em líquidos iônicos.

6.2 Líquidos iônicos

As Figuras 12, 13 e 14 a seguir são os espectros de absorção e de fluorescência dos C-dots sintetizados em líquidos iônicos. A síntese de C-dots via ablação a laser em BMI-BF₄, BMI-NTf₂ e OMI-NTf₂ também se mostrou muito eficiente, pelos mesmos motivos citados anteriormente.

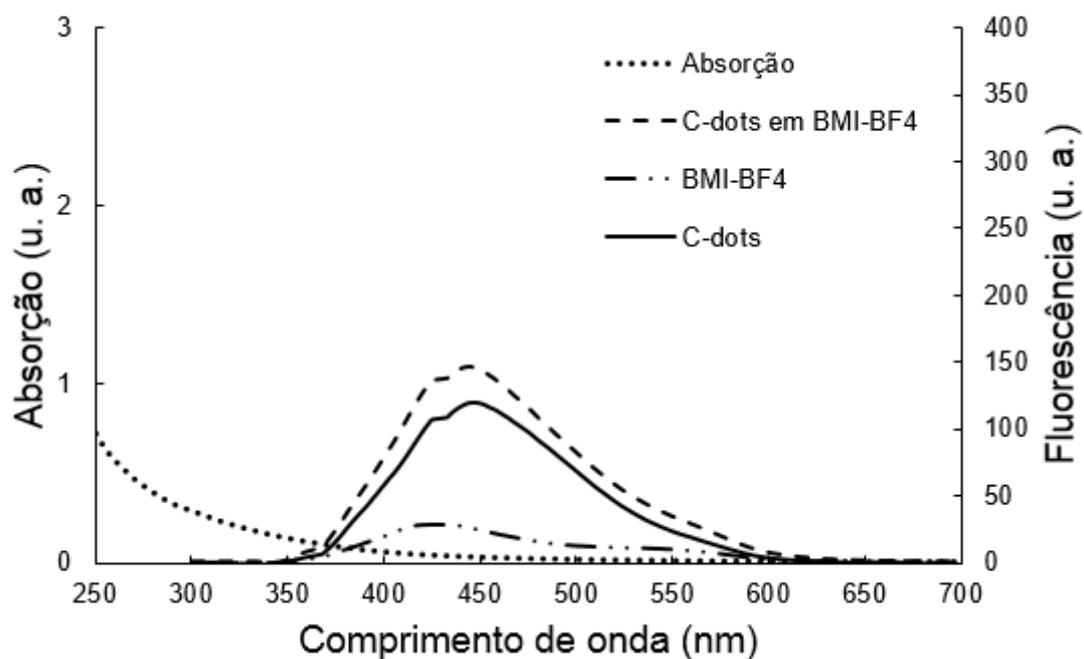


Figura 12: Espectro de absorção dos C-dots e curvas de emissão de fluorescência.
C-dots estabilizados em BMI-BF₄.

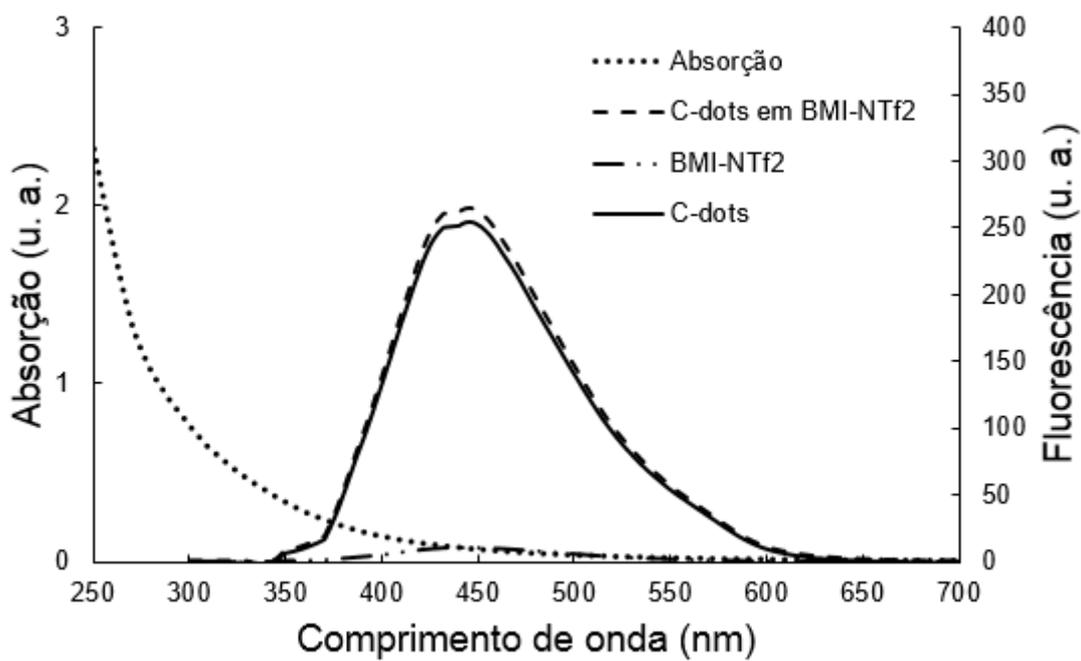


Figura 13: Espectro de absorção dos C-dots e curvas de emissão de fluorescência.
C-dots estabilizados em BMI-NTf₂.

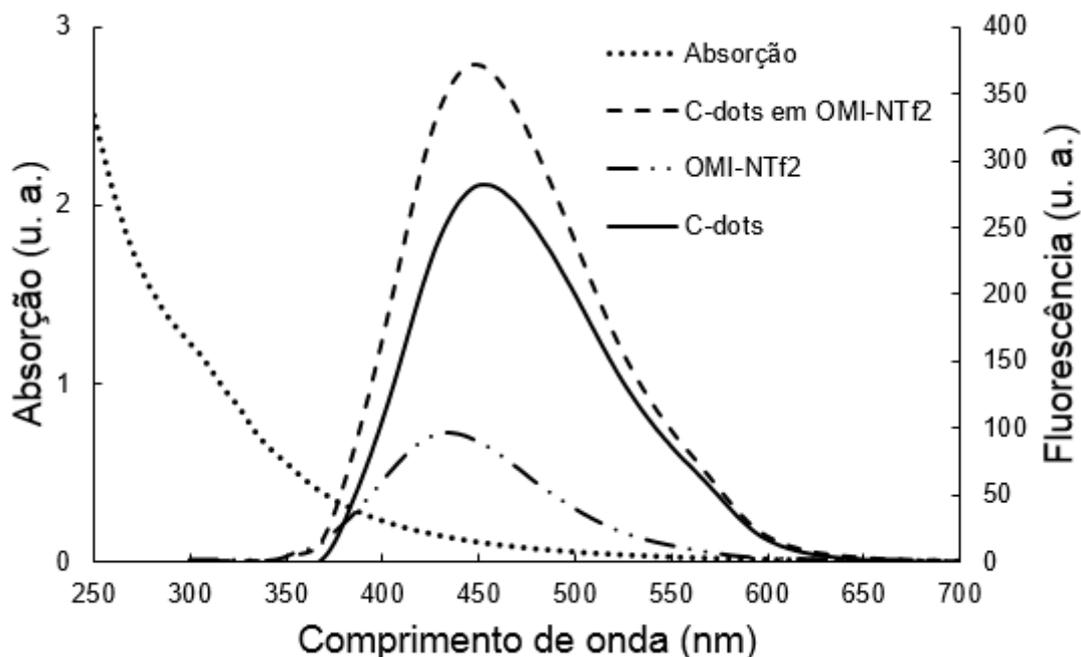


Figura 14: Espectro de absorção dos C-dots e curvas de emissão de fluorescência.

C-dots estabilizados em OMI-NTf₂.

Todas as amostras apresentaram os comportamentos de absorção e de fluorescência que foram previamente discutidos, bem como picos de emissão de fluorescência próximos a 450 nm. Os C-dots estabilizados em OMI-NTf₂ apresentam a emissão mais intensa de fluorescência dentre os demais estabilizados nos outros líquidos iônicos, seguidos bem de perto pelos C-dots estabilizados em BMI-NTf₂.

As medidas de tempo de vida de fluorescência se encontram na Figura 15, junto com o gráfico dos resíduos correspondente a cada medida. Nas Tabelas 1, 2 e 3 estão os resultados dos parâmetros da Equação 4 resolvidos pelo próprio programa do equipamento para fazer o ajuste multiexponencial que aparece em vermelho, bem como os tempos de vida médios calculados com a Equação 5 para cada amostra. O tempo de vida médio de fluorescência de todas as amostras ficou em torno de 7 ns.

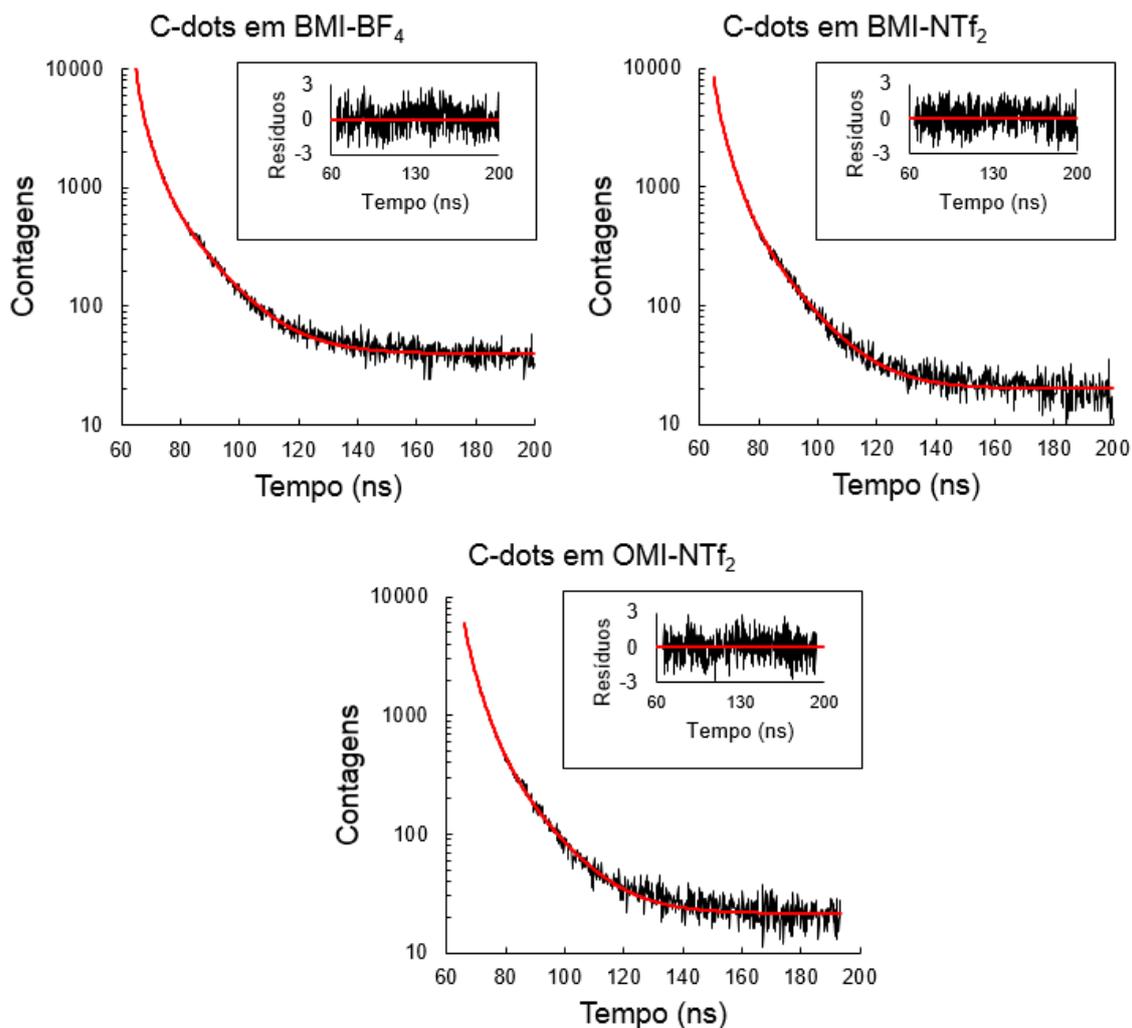


Figura 15: Medidas de tempo de vida de fluorescência.

Tabela 1: Resultados experimentais para a amostra de C-dots em BMI-BF₄.

Parâmetro	Valor	Desvio padrão
τ_1	1,008 E-9 s	7,2666E-011 s
τ_2	3,705 E-9 s	1,2078E-010 s
τ_3	1,294 E-8 s	2,0105E-010 s
B_1	4151,339	212,9166
B_2	5481,251	204,8288
B_3	1525,779	58,3520
A	39,796	
χ^2	1,092	
$\langle \tau \rangle$	7,57166 E-9 s	

Tabela 2: Resultados experimentais para a amostra de C-dots em BMI-NTf₂.

Parâmetro	Valor	Desvio padrão
τ_1	1,003E-009 s	2,7624E-010 s
τ_2	3,814E-009 s	1,3874E-010 s
τ_3	1,247E-008 s	2,4681E-010 s
B_1	835,283	159,6083
B_2	3891,406	148,3934
B_3	1013,379	52,4962
A	19,875	
χ^2	1,014	
$\langle \tau \rangle$	7,59377 E-009 s	

Tabela 3: Resultados experimentais para a amostra de C-dots em OMI-NTf₂.

Parâmetro	Valor	Desvio padrão
τ_1	1,226E-009 s	2,4625E-010 s
τ_2	3,968E-009 s	1,6820E-010 s
τ_3	1,253E-008 s	2,9484E-010 s
B_1	1246,021	226,1352
B_2	4133,414	211,7728
B_3	974,959	62,1845
A	21,437	
χ^2	1,069	
$\langle \tau \rangle$	7,29876 E-009 s	

A seguir, na Figura 16, estão os rendimentos quânticos dos C-dots. Esses dados dizem respeito somente aos C-dots, o rendimento quântico dos líquidos iônicos foi descontado. Os comprimentos de onda indicados são os comprimentos de onda de excitação das amostras.

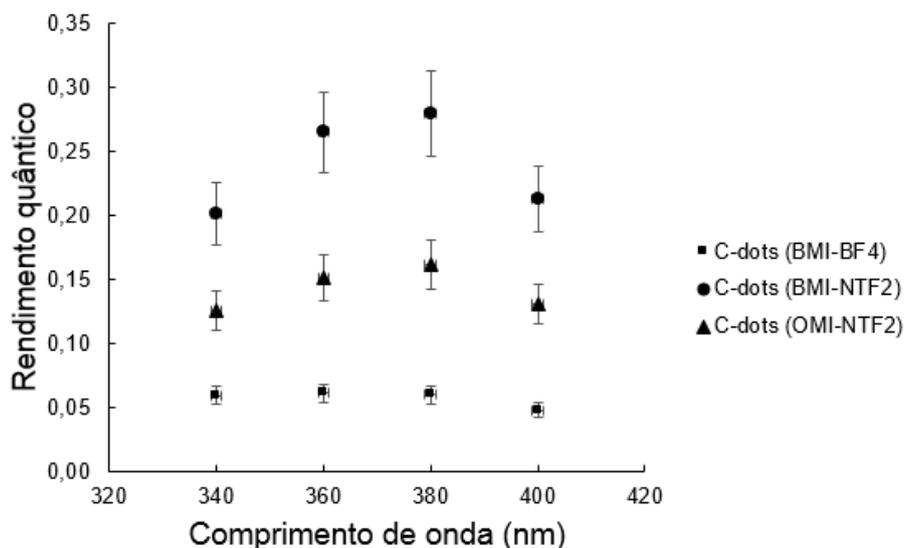


Figura 16: Rendimento quântico dos C-dots sintetizados. Os rendimentos quânticos dos líquidos iônicos foram suprimidos desses resultados.

Observa-se que os C-dots com maior rendimento quântico são aqueles estabilizados em BMI-NTF₂, com rendimento quântico de 28% quando excitados em 380 nm.

Nas Figuras 17, 18 e 19 a seguir, estão as medidas de FTIR das amostras. Como a estabilização das nanopartículas nesses líquidos ocorre via forças eletrostáticas, a medida de FTIR não aponta nenhuma ligação química acontecendo entre o C-dot e o líquido iônico, sendo assim, os espectros do líquido iônico e do seu correspondente com C-dots são idênticos.

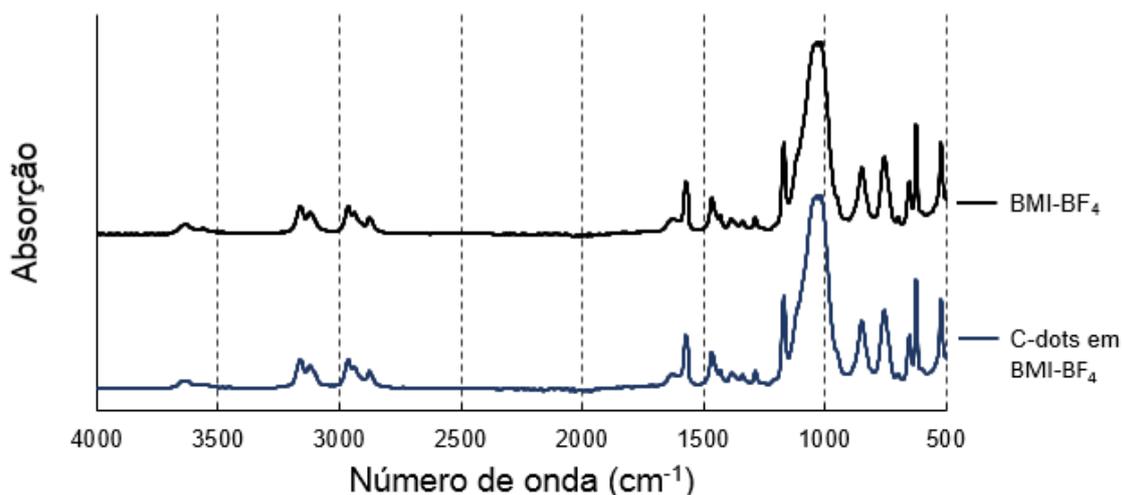


Figura 17: Medidas de FTIR do líquido iônico BMI-BF₄ e deste mesmo líquido com C-dots.

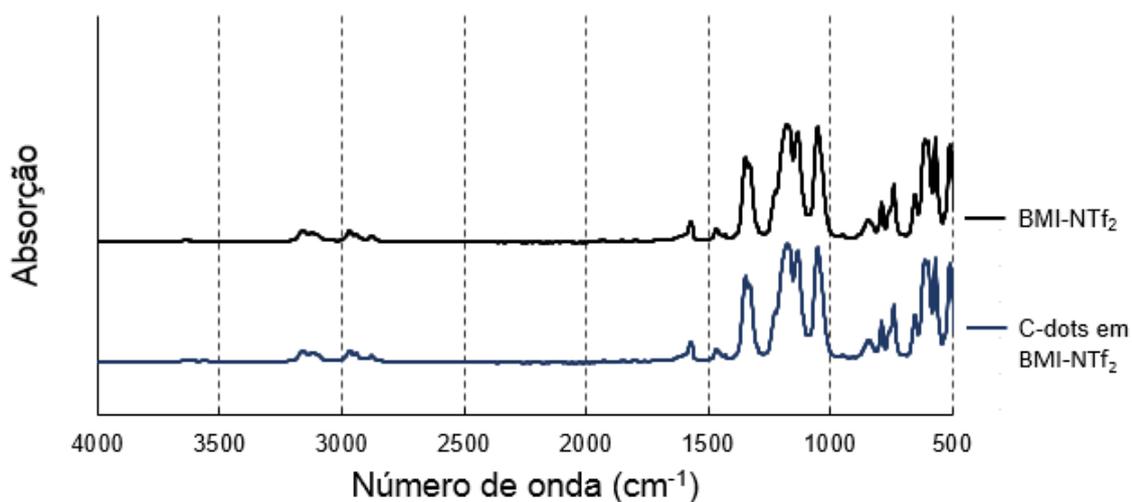


Figura 18: Medidas de FTIR do líquido iônico BMI-NTf₂ e deste mesmo líquido com C-dots.

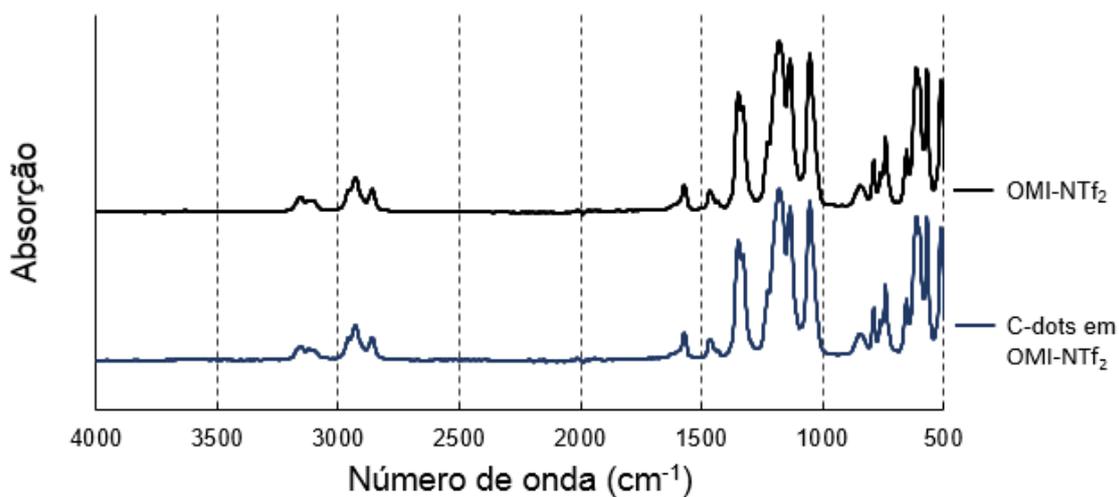


Figura 19: Medidas de FTIR do líquido iônico OMI-NTf₂ e deste mesmo líquido com C-dots.

A seguir, estão os resultados de MET e de METAR na Figura 20. Também estão apresentadas as distribuições de tamanhos das nanopartículas sintetizadas nos três líquidos iônicos.

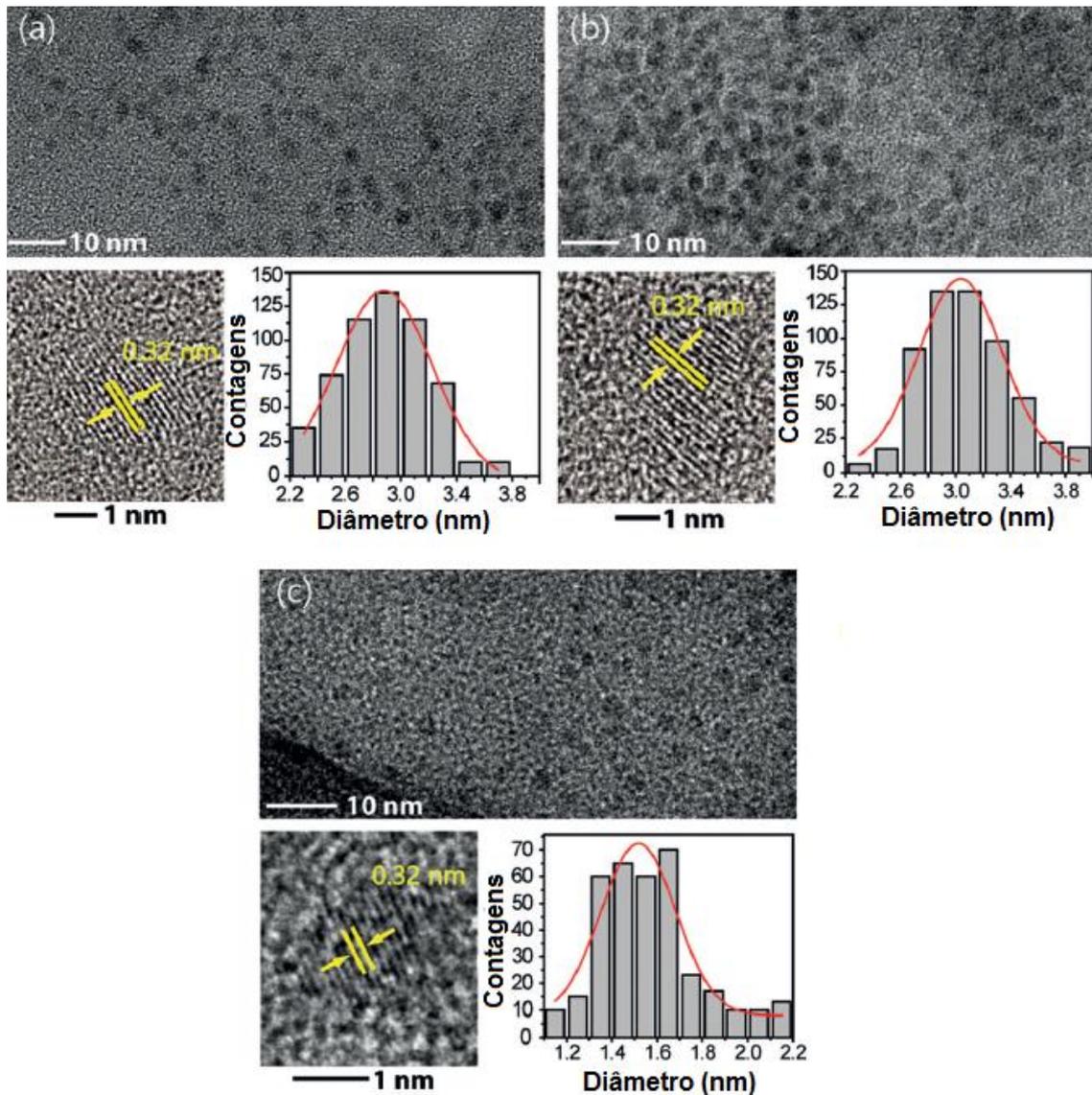


Figura 20: Medidas de MET, METAR e distribuição de tamanhos.
C-dots em a) BMI-BF₄. b) BMI-NTf₂. c) OMI-NTf₂.

Segundo as imagens de METAR, todas as amostras apresentaram C-dots com estrutura cristalina e distância interplanar igual a 0,32 nm, correspondente ao plano (002) do carbono grafite. Os C-dots sintetizados em BMI-BF₄ e em BMI-NTf₂ têm diâmetro médio de aproximadamente 2,9 nm e 3 nm respectivamente e os sintetizados em OMI-NTf₂ têm diâmetro médio próximo a 1,5 nm. Os C-dots reportados por Hu *et. al.* produzidos em PEG_{200N} apresentam diâmetro médio de aproximadamente 3,2 nm e, portanto, são de tamanho similar aos C-dots produzidos nos líquidos iônicos de cátion BMI.

7 Conclusões e perspectivas

A técnica de síntese de nanopartículas de carbono apresentada se mostrou reprodutível e muito eficiente. Foram produzidos e caracterizados C-dots em solventes que estabilizaram as nanopartículas de duas formas diferentes: por passivação de superfície e por estabilização eletrostática.

Os C-dots produzidos apresentaram propriedades fluorescentes de emissão de banda larga na região visível, cuja intensidade varia de acordo com o líquido estabilizante. Todos os espectros de fluorescência das amostras com líquido iônico possuem picos de emissão na região próxima a 450 nm, mas nota-se que a fluorescência é mais intensa para os C-dots produzidos nos líquidos iônicos com o ânion NTf₂. Isso indica que o ânion influencia as propriedades de fluorescência das nanopartículas, o que reflete no rendimento quântico dos C-dots. Contudo, aparentemente a escolha do cátion BMI ou OMI e do ânion BF₄ ou NTf₂ dos líquidos iônicos não parece exercer influência no tempo de vida de fluorescência dos C-dots, já que todos têm $\langle\tau\rangle$ muito próximos a 7 ns.

A produção de nanopartículas de carbono via ablação a laser é um método que oferece muitas vantagens, mas a produção de C-dots pode ser ainda mais simplificada. Já foram feitos testes em laboratório de produção de C-dots através do nego de fumo produzido pela chama de vela em um substrato de vidro^[24]. Esse método é uma boa alternativa, visto que a produção de C-dots leva apenas alguns segundos e é realmente viável economicamente. Sendo assim, a perspectiva para novos trabalhos que envolvam a síntese desses nanomateriais é usar esse método de produção com chama de vela e usar a ablação a laser apenas como uma espécie de tratamento para a modificação da amostra, não para a síntese.

Referências

- [1] SCHULZ, P. A. Nanomateriais e a interface entre nanotecnologia e ambiente. *Revista Vigilância Sanitária em Debate*, v. 1, n. 4, p. 53-58, 2013.
- [2] MILLÁN, D. J. R. *Técnicas ópticas para caracterização e diagnóstico de sistemas biológicos*. 99 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica). Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco. 2008.
- [3] SUN, Y. P.; ZHOU, B.; LIN, Y.; WANG, W.; FERNANDO, K. A. S.; PATHAK, P.; MEZIANI, M. J.; HARRUFF, B. A.; WANG, X.; WANG, H.; LUO, P. G.; YANG, H.; KOSE, M. E.; CHEN, B.; VECA, L. M.; XIE, S. Y. Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. *Journal of American Chemical Society*, v. 128, n. 24, p. 7756-7757, 2006.
- [4] WANG, X.; CAO, L.; FUSHEN, L.; MEZIANI, M. J.; LI, H.; QI, G.; ZHOU, B.; HARRUFF, B. A.; KERMARREC F.; SUN, Y. P. Photoinduced electron transfers with carbon dots. *Chemical Communications*, p. 3774-3776, 2009.
- [5] BAKER, S. N.; BAKER, G. A. Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights. *Angewandte Chemie*, v. 49, p. 6726-6744, 2010.
- [6] LI, H.; HE, X.; KANG, Z.; HUANG, H.; LIU, Y.; LIU, J.; LIAN, S.; TSANG, C. H. A.; YANG, X.; LEE, S. T. Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design. *Angewandte Chemie*, v. 49, p. 4430-4434, 2010.
- [7] YANG, S.T.; WANG, X.; WANG, H.; LU, F.; LUO, P. G.; CAO, L.; MEZIANI, M. J.; LIU, J. H.; LIU, Y.; CHEN, M.; HUANG, Y.; SUN, Y. P. Carbon Dots as Nontoxic and High-Performance Fluorescence Imaging Agents. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 42, p. 18110-18114, 2009.
- [8] XU, X.; RAY, R.; GU, Y.; PLOEHN, H. J.; GEARHEART, L.; RAKER, K.; SCRIVENS, W. A. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. *Journal of American Chemical Society*, v. 126, p. 12736-12737, 2004.
- [9] YANG, S.T.; CAO, L.; LUO, P. G.; LU, F.; WANG, X.; WANG, H.; MEZIANI, M. J.; LIU, Y.; QI, G.; SUN, Y. P. Carbon Dots for Optical Imaging in Vivo. *Journal of American Chemical Society*, v. 131, p. 11308-11309, 2009.

- [10] RAY, S. C.; SAHA, A.; JANA, N. R.; SARKAR, R. Fluorescent Carbon Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Bioimaging Application. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, p. 18546-18551, 2009.
- [11] LI, H.; KANG, Z.; LIU, Y.; LEE, S. T. Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 46, p. 24175-24478, 2012.
- [12] CAO, L.; SAHU, S.; ANILKUMAR, P.; BUNKER, C. E.; XU, J.; FERNANDO, K. A. S.; WANG, P.; GULIANTS, E. A.; TACKETT, K. N., SUN, Y. P. Carbon Nanoparticles as Visible-Light Photocatalysts for Efficient CO₂ Conversion and Beyond. *Journal of American Chemical Society*, v. 133, p. 4754-4757, 2011.
- [13] GUO, X.; WANG, C. F.; YU, Z. Y.; CHEN, L.; CHEN, S. Facile access to versatile fluorescent carbon dots toward light-emitting diodes. *Chemical Communications*, v. 48, p. 2692–2694, 2012.
- [14] HUANG, J. J.; ZHONG, Z. F.; RONG, M. Z.; ZHOU, X.; CHEN, X. D.; ZHANG, M. Q. An easy approach of preparing strongly luminescent carbon dots and their polymer based composites for enhancing solar cell efficiency. *Carbon*, v. 70, p. 190–198, 2014.
- [15] ZHOU, J.; SHENG, Z.; HAN, H.; ZOU, M.; LI, C. Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source. *Materials Letters*, v. 66, p. 222–224, 2012.
- [16] AMENDOLA, V.; MENEGHETTI, M. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 11, p. 3805–3821, 2009.
- [17] ELSAYED, K. A.; IMAM, H.; AHMED, M. A.; RAMADAN, R. Effect of focusing conditions and laser parameters on the fabrication of gold nanoparticles via laser ablation in liquid. *Optics & Laser Technology*, v. 45, p. 495–502, 2013.
- [18] ZENG, H.; DU, X. W.; SINGH, S.; KULINICH, S.; YANG, S.; HE, J.; CAI, W. Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: A review. *Advanced Functional Materials*, v. 22, p. 1333–1353, 2012.
- [19] HU, S. L.; NIU, K. Y.; SUN, J.; YANG, J.; ZHAO, N. Q.; DU, X. W. One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation. *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, p. 484-488, 2009.
- [20] HE, Z.; ALEXANDRIDIS, P. Nanoparticles in ionic liquids: interactions and organization. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, p. 18238-18261, 2015.

- [21] VOLLMER, C.; JANIÁK, C. Naked metal nanoparticles from metal carbonyls in ionic liquids: Easy synthesis and stabilization. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 255, p. 2039-2057, 2011.
- [22] CASSOL, C. C.; EBELING, G.; FERRERA, B.; DUPONT, J. A simple and practical method for the preparation and purity determination of halide-free imidazolium ionic liquids. *Advanced Synthesis & Catalysis*, v. 348, p. 243-248, 2006.
- [23] FILHO, L. S. G. *Estudo do efeito de solventes nas propriedades espectroscópicas do antibiótico norfloxacin: absorção, fluorescência estacionária e resolvida no tempo*. 111 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2010.
- [24] LIU, H.; YE, T.; MAO, C. Fluorescent Carbon Nanoparticles Derived from Candle Soot. *Angewandte Chemie*, v. 46, p. 6473-6475, 2007.