

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ANA CAROLINA COUTINHO DUTRA

**EMPREGO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS NO ESTUDO DE PONTOS  
QUÂNTICOS DE GRAFENO PARA APLICAÇÃO EM SENSORES ANALÍTICOS  
QUANTITATIVOS**

RIO DE JANEIRO

2020

ANA CAROLINA COUTINHO DUTRA

**EMPREGO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS NO ESTUDO DE PONTOS  
QUÂNTICOS DE GRAFENO PARA APLICAÇÃO EM SENSORES ANALÍTICOS  
QUANTITATIVOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Química através do curso de graduação de Química com Atribuições Tecnológicas.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Luiza Rocco Duarte Pereira

RIO DE JANEIRO

2020

ANA CAROLINA COUTINHO DUTRA

**EMPREGO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS NO ESTUDO DE PONTOS QUÂNTICOS DE GRAFENO PARA APLICAÇÃO EM SENSORES ANALÍTICOS QUANTITATIVOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Química através do curso de graduação de Química com Atribuições Tecnológicas.

Aprovado em 13 de Novembro de 2020.

---

Prof. Dr. Daniel Grasseschi

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Priscila Tamiasso Martinhon

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Luiza Rocco Duarte Pereira

RIO DE JANEIRO

2020

*Aos meus pais, Ana Pérola de Lima  
Coutinho Dutra e Silvio Luiz Dutra.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer à Deus, pela minha vida, pela minha família, que é a minha base, e por ter me dado tantas oportunidades maravilhosas de crescimento e aprendizado. Por ter colocado tantos familiares, amigos e professores extraordinários no meu caminho e por sempre me amparar, aonde quer que vá.

Gostaria de agradecer também a minha mãe, por ser a minha força, o meu refúgio e a minha luz, sempre, e, especialmente, quando eu não poderia me levantar sozinha. Por sempre me ouvir, me aconselhar e cuidar de mim, sempre e desde sempre, desde o primeiro dia. Também gostaria de agradecer ao meu pai, por sempre me animar e me trazer para cima e por sempre me mostrar como as coisas podem ser mais simples, se eu somente ajustar o meu foco e me lembrar daquilo que realmente importa. Muito obrigada aos dois, vocês são o que mais importa.

Também gostaria de agradecer à toda a minha família, pelo seu apoio em todos esses anos, em todos os cenários. Ao meu lendário companheiro de filmes de todos os sábados, um agradecimento repleto de amor e carinho. Ron, obrigada por sempre entender a minha dedicação, a minha rotina, e por sempre me apoiar e acreditar em mim. Obrigada pela luz que você traz para os meus dias e por toda a esperança que você trouxe para a minha vida. Tudo é melhor com você.

Gostaria de agradecer a professora Maria Luiza Rocco pela orientação, suporte, paciência e apoio durante todo o período de realização deste Trabalho de Conclusão de Curso. Muito obrigada por me receber no laboratório, por sempre tirar as minhas dúvidas e por me fazer sentir tão bem-vinda. Muito obrigada!

Também agradeço à Amanda Garcez, por toda a valiosíssima ajuda com a análise e tratamento de dados da Espectroscopia de fotoelétrons (XPS) e por todo o apoio durante a pandemia de 2020. À Soheila Holakoei, um grande agradecimento por todo o auxílio com a análise e tratamento dos dados de Espectroscopia de elétrons Auger ressonante (RAES) e pela sua paciência também. Gostaria de agradecer também a todos os membros do Laboratório de Química de Superfícies por me receberem tão bem no grupo, por sempre me auxiliarem e me apoiarem com palavras amigas e por me fazerem sentir tão incluída no grupo. Muito obrigada!

Gostaria de agradecer também ao professor Ricardo Aucélio, Anna de Falco e Cristiani Hertel, da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, por terem nos confiado as amostras sintetizadas por eles para análise e por todo o apoio durante a realização do projeto. Agradeço também ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), por tornar a análise das amostras em suas dependências possível e também à

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e ao Fundo de Infraestrutura da Financiadora de Estudos e Projetos (CT-INFRA FINEP) pelo apoio financeiro.

Não poderia concluir o Curso sem agradecer àqueles que foram meus companheiros em tantas horas de estudo e dedicação, àqueles que trouxeram leveza aos meus dias, dia após dia, durante tantos anos. Aos meus amigos de Curso, não tenho como agradecer à altura de todo o bem que vocês me fizeram. Para Jéssica Fontes, Anderson Moreira e Vanessa Santos, um gigantesco obrigada! Vocês não fazem ideia de como o apoio de vocês foi especial para mim. Tenho um orgulho estupendo dos profissionais dedicados, corretos e simplesmente extraordinários que vocês são, o que é um reflexo exato dos alunos que vocês foram. Sou muito grata por ter tido a chance de estudar com vocês.

Durante a graduação, tive a sorte de poder estudar com professores que foram exemplos para mim. Exemplos de dedicação, de conhecimento, de otimismo, de ética. De amor à profissão. De amor à ciência. E por mais que hoje não seja mais aluna oficialmente de nenhum deles, sinto que sempre serei, pois sei que nunca poderia ser capaz de parar de aprender com eles. Para estes, um grande obrigada: Prof.<sup>a</sup> Maria Luiza Rocco, Prof.<sup>a</sup> Flávia Martins da Silva, Prof. Anderson de Sá Pinheiro, Prof. Marcus Vinícius de Araújo Foseca, Prof.<sup>a</sup> Lúcia Moreira Campos Paiva, Prof.<sup>a</sup> Elis Cristina Araújo Eleutherio, Prof. Alexandre Guedes Torres, Prof.<sup>a</sup> Cassia Curan Turci, Prof.<sup>a</sup> Rosane San Gil, Prof.<sup>a</sup> Carla Delgado, Prof.<sup>a</sup> Fernanda Veronesi Marinho Pontes, Prof. Ricardo Erthal Santelli, Prof. Milton Roedel Salles, Prof.<sup>a</sup> Nanci Câmara de Lucas Garden e Prof.<sup>a</sup> Roseli Martins de Souza, minha orientadora acadêmica, que tanto me auxiliou. Não poderia deixar de agradecer imensamente e especialmente também ao Prof. Joel Jones Junior, por todo o auxílio, orientação e apoio durante os últimos oito anos, por todos os seus conselhos e por sempre me lembrar de como é importante mantermos o equilíbrio. Muito, muito obrigada !!!

Por fim, gostaria de agradecer à Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), como Instituição de Ensino e Pesquisa, por ter me dado a oportunidade de aprender tanto, e por dar essa mesma oportunidade à milhares de brasileiros, todos os anos. Tenho muito orgulho de ter estudado na UFRJ e tenho certeza de que, aonde quer que eu vá, eu a levarei e todos os ensinamentos que com ela aprendi, sempre comigo, na parte mais especial do meu coração.

Obrigada!

*“Alea jacta est.”*

(Júlio César – 49 a.C.)

## RESUMO

Projeto de Curso – IQWX01

TÍTULO: EMPREGO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS NO ESTUDO DE PONTOS QUÂNTICOS DE GRAFENO PARA APLICAÇÃO EM SENSORES ANALÍTICOS QUANTITATIVOS

ALUNA: Ana Carolina Coutinho Dutra

ORIENTADORA: Maria Luiza Rocco Duarte Pereira, DFQ – Instituto de Química – UFRJ

Pontos quânticos de grafeno (GQDs) são partículas semicondutoras de dimensões nanométricas que podem ser utilizadas como sensores analíticos quantitativos. A fotoluminescência de GQDs, que é resultante de sua interação com analitos de interesse, pode ser ajustada através de funcionalizações superficiais, permitindo, assim, regular a seletividade das interações. Dessa forma, o estudo da química da superfície dos GQDs é de extrema importância nesse contexto e é o que fundamenta o objetivo do presente trabalho de empregar técnicas espectroscópicas para realizar a caracterização química e estrutural de GQDs que foram funcionalizados com três compostos diferentes: glutationa, tioacetamida e tioureia. Para tanto, foram empregadas a espectroscopia de absorção de raios X (NEXAFS), a espectroscopia de elétrons Auger ressonante (RAES) e a espectroscopia de fotoelétrons (XPS). Dessa maneira, buscaram-se informações acerca da química e estrutura da superfície das amostras sintetizadas que colaborassem para o melhor entendimento do potencial destes GQDs funcionalizados estudados como sensores analíticos quantitativos. Dentre os resultados obtidos, destacam-se a observação da falta de orientação preferencial das moléculas funcionalizadas e a amostra de tioureia e de GQD funcionalizada com tioureia como as amostras que apresentaram os menores tempos de transferência de carga bem como a observação de ligações C-O-C em todas as amostras sintetizadas.

Palavras chave: Espectroscopia de Absorção de Raios X, Espectroscopia Auger Ressonante, Espectroscopia de Fotoelétrons

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** –Pontos quânticos emitindo fluorescência em diferentes comprimentos de onda são exemplos da aparência brilhante da fluorescência..... 19
- Figura 2** - Diagrama de Jablonski mostrando os fenômenos da absorção, fluorescência e fosforescência com CI sendo Conversão Interna e CIS sendo Conversão Inter-Sistemas. So representa o estado fundamental, S1 e S2 estados excitados singletes e T1 e T2 estados excitados tripletes..... 20
- Figura 3** - Diagrama de bandas típicas sendo BV a banda de valência, BC a banda de condução, Eg o band gap e Ef o nível de Fermi. No diagrama, (a) representa o caso de condutores eletrônicos, (b) representa o caso de semicondutores e (c) representa o caso de isolantes..... 21
- Figura 4** - Representação estrutural do grafeno. .... 22
- Figura 5** - Estrutura da glutathiona reduzida (GSH). .... 23
- Figura 6** - Estrutura da tioureia (TIO)..... 24
- Figura 7** - Estrutura da tiacetamida (TIA). .... 24
- Figura 8** - Espectro eletromagnético..... 26
- Figura 9** - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado no estado de São Paulo, na cidade de Campinas. .... 28
- Figura 10** - Representação esquemática de um espectro de absorção na região da borda K para diferentes energias de fótons de raios X para uma dada amostra. A energia  $h\nu_1$  está abaixo do limiar de ionização, a energia  $h\nu_2$  tem o valor exato de energia da borda e a energia  $h\nu_3$  é maior que o limiar de ionização.. .... 30
- Figura 11** - Representação da dependência angular dos resultados obtidos em NEXAFS através de exemplo de uma molécula de benzeno. O vetor **E** representa o vetor campo elétrico da radiação. A denominação  $\pi^*$  e  $\sigma^*$  nos espectros faz referência à classe de ressonâncias.. .... 32
- Figura 12** - Exemplo de espectro de NEXAFS mostrando a dependência entre a intensidade das transições observadas e o ângulo de incidência de radiação. A amostra utilizada para a obtenção deste resultado foi poli(3-hexil-tiofeno) (P3HT) em óxido de índio e estanho (ITO) e os ângulos de incidência utilizados podem ser vistos na legenda à direita do espectro..... 32

<b>Figura 13-</b> Diagrama mostrando as três etapas do processo Auger. Etapa 1: Elétron primário incidente (PE) causa o buraco em nível de baixa energia. Etapa 2: Um elétron de um segundo nível preenche o buraco. Etapa 3: A energia igual à diferença de energia entre os níveis de onde o buraco foi criado e de onde o elétron que preencheu o buraco é transferida para um elétron de maior energia, o elétron Auger. K e L representam exemplos de níveis atômicos. ....	34
<b>Figura 14-</b> Diagrama dos diferentes canais de decaimento relacionados à absorção de raiosX. ....	35
<b>Figura 15-</b> Exemplo de visualização de diferentes decaimentos em uma amostra via experimento de RAES. ....	36
<b>Figura 16-</b> Esquema representando o método <i>spin-coating</i> . ....	41
<b>Figura 17-</b> Espectrômetro ESCALAB 250Xi, produzido pela <i>Thermo Scientific</i> .....	44
<b>Figura 18-</b> Perfil apresentado por espectros de fotoabsorção adquiridos via NEXAFS para a borda K de excitação do S1s. ....	45
<b>Figura 19-</b> Espectros de fotoabsorção obtidos via NEXAFS para todas as amostras. ....	46
<b>Figura 20-</b> Espectros de RAES de S $KL_{2,3}L_{2,3}$ para as amostras GQD-GSH-18, GQD-TIO-18 e GQD-TIA-18 obtidos para diferentes energias selecionadas com base nos respectivos espectros de NEXAFS de cada amostra .....	48
<b>Figura 21-</b> Espectros de RAES de S $KL_{2,3}L_{2,3}$ para as amostras GQD-GSH-19, GQD-TIO-19 e GQD-TIA-19 obtidos para diferentes energias selecionadas com base nos respectivos espectros de NEXAFS de cada amostra .....	49
<b>Figura 22-</b> Espectros de RAES de S $KL_{2,3}L_{2,3}$ para as amostras GSH-19, TIO-19 e TIA-19 obtidos para diferentes energias selecionadas com base nos respectivos espectros de NEXAFS de cada amostra .....	50
<b>Figura 23-</b> Espectros survey da amostra GQD-GSH-18.....	54
<b>Figura 24-</b> Espectros de alta resolução do C1s da amostra GQD-GSH-18.....	56
<b>Figura 25-</b> Ambientes químicos relacionados aos carbonos da glutatona reduzida	57
<b>Figura 26-</b> Espectros de alta resolução do S2p da amostra GQD-GSH-18.....	59
<b>Figura 27-</b> Ambiente químico relacionados ao enxofre da glutatona reduzida. ....	60

<b>Figura 28-</b> Espectros de alta resolução do N1s da amostra GQD-GSH-18.....	61
<b>Figura 29-</b> Ambientes químicos relacionados ao nitrogênio da glutatona reduzida.	62
<b>Figura 30-</b> Espectros survey da amostra GQD-TIO-18 .....	63
<b>Figura 31-</b> Espectro de alta resolução do C1s da amostra GQD-TIO-18 .....	65
<b>Figura 32-</b> Ambiente químico relacionados ao carbono na tioureia. ....	66
<b>Figura 33-</b> Espectro de alta resolução do S2p da amostra GQD-TIO-18 .....	68
<b>Figura 34-</b> Ambiente químico relacionados ao enxofre na tioureia.....	68
<b>Figura 35-</b> Espectro de alta resolução do N1s da amostra GQD-TIO-18 .....	69
<b>Figura 36-</b> Ambiente químico relacionados a nitrogênios na tioureia .....	70
<b>Figura 37-</b> Espectro survey da amostra GQD-TIA-18.....	71
<b>Figura 38-</b> Espectro de alta resolução do C1s da amostra GQD-TIA-18.....	73
<b>Figura 39-</b> Ambientes químicos relacionados a carbonos na tioacetamida.....	74
<b>Figura 40-</b> Espectro de alta resolução do S2p da amostra GQD-TIA-18.....	75
<b>Figura 41-</b> Ambiente químico relacionados ao enxofre na tioacetamida. ....	76
<b>Figura 42-</b> Espectro de alta resolução do N1s da amostra GQD-TIA-18.....	77
<b>Figura 43-</b> Ambiente químico relacionados ao nitrogênio na tioacetamida. ....	77

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Disposição da nomenclatura utilizada para as amostras sintetizadas de GQDs funcionalizados.....	42
<b>Tabela 2</b> - Parâmetros experimentais utilizados para os experimentos de NEXAFS e RAES realizados no LNLS .....	43
<b>Tabela 3</b> – Suportes e suas faces utilizadas para as respectivas amostras. ....	43
<b>Tabela 4</b> - Resultados obtidos para o tempo de transferência de carga (TTC) para as amostras GQD – TIA-18, GQD – TIO-18 e GQD – GSH-18.....	52
<b>Tabela 5</b> - Resultados obtidos para o tempo de transferência de carga (TTC) para as amostras GQD-TIO-19, GQD-TIA-19 e GQD-GSH-19.....	52
<b>Tabela 6</b> - Resultados obtidos para o tempo de transferência de carga (TTC) para as amostras TIO-19, TIA-19 e GSH-19.....	52
<b>Tabela 7</b> - Resultados obtidos a partir do espectro survey da amostra GQD-GSH-18 em relação aos elementos encontrados e suas respectivas energias de ligação e percentuais atômicos experimentais .....	55
<b>Tabela 8</b> - Energia de ligação, e correlação com ligações químicas das diferentes contribuições do espectro do C1s da amostra GQD-GSH-18 .....	58
<b>Tabela 9</b> - Energia de ligação, largura à meia altura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro do C1s da amostra GQD-GSH-18. ....	58
<b>Tabela 10</b> - Energia de ligação, largura à meia altura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro do S2p da amostra GQD-GSH-18. ....	61
<b>Tabela 11</b> - Energia de ligação, e correlação com ligações químicas das diferentes contribuições do espectro do N1s da amostra GQD-GSH-18. ....	62
<b>Tabela 12</b> - Energia de ligação, largura à meia altura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro do N1s da amostra GQD-GSH-18. ....	62
<b>Tabela 13</b> - Resultados obtidos a partir do espectro survey da amostra GQD-TIO-18 em relação aos elementos encontrados e suas respectivas energias de ligação e percentuais atômicos experimentais. ....	64

<b>Tabela 14</b> - Resultados obtidos a partir do espectro survey da amostra GQD-TIO-18 em relação aos elementos encontrados e suas respectivas energias de ligação e percentuais atômicos experimentais, sem considerar os elementos provenientes do substrato.....	64
<b>Tabela 15</b> - Energia de ligação, e correlação com ligações químicas das diferentes contribuições do espectro do C1s da amostra GQD-TIO-18.....	66
<b>Tabela 16</b> - Energia de ligação, largura à meia altura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro do C1s da amostra GQD-TIO-18. ....	67
<b>Tabela 17</b> - Energia de ligação, largura à meia altura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro do S2p da amostra GQD-TIO-18. ....	69
<b>Tabela 18</b> - Energia de ligação, largura à meia altura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro do N1s da amostra GQD-TIO-18 .....	70
<b>Tabela 19</b> - Resultados obtidos a partir do espectro survey da amostra GQD-TIA-18 em relação aos elementos encontrados e suas respectivas energias de ligação e percentuais atômicos experimentais .....	72
<b>Tabela 20</b> - Resultados obtidos a partir do espectro survey da amostra GQD-TIA-18 em relação aos elementos encontrados e suas respectivas energias de ligação e percentuais atômicos experimentais, sem considerar os elementos provenientes do substrato.....	72
<b>Tabela 21</b> - Energia de ligação, e correlação com ligações químicas das diferentes contribuições do espectro do C1s da amostra GQD-TIA-18. ....	74
<b>Tabela 22</b> - Energia de ligação, largura à meia altura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro do C1s da amostra GQD-TIA-18.....	75
<b>Tabela 23</b> - Energia de ligação, largura à meia altura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro do S2p da amostra GQD-TIA-18.....	76
<b>Tabela 24</b> - Energia de ligação, largura à meia altura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro do N1s da amostra GQD-TIA-18.....	78

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>XPS</b>	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopia de Fotoelétrons na Região de Raios X)
<b>RAES</b>	Resonant Auger Spectroscopy (Espectroscopia de Elétrons Auger Ressonante)
<b>LNLS</b>	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
<b>FAPERJ</b>	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro
<b>CT- INFRA</b>	Fundo de Infraestrutura
<b>FINEP</b>	Financiadora de Estudos e Projetos
<b>UFRJ</b>	Universidade Federal do Rio de Janeiro
<b>NEXAFS</b>	Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (Espectroscopia de Absorção de Raios X)
<b>GQDs</b>	Graphene Quantum Dots (Pontos Quânticos de Grafeno)
<b>GQDs-GSH</b>	Graphene Quantum Dots – Glutathione (Pontos Quânticos de Grafeno - Glutathione)
<b>GQDs-TIA</b>	Graphene Quantum Dots - Thioacetamide (Pontos Quânticos de Grafeno - Tioacetamida)
<b>GQDs-TIO</b>	Graphene Quantum Dots – Thiourea (Pontos Quânticos de Grafeno - Tiourea)
<b>QDs</b>	Quantum Dots (Pontos Quânticos)
<b>ELISA</b>	Enzyme-Linked Immunosorbent Assay (Ensaio de Imunoabsorção Enzimática)

<b>SIDA</b>	Síndrome da Imunodeficiência Humana Adquirida
<b>SARS-CoV-2</b>	Novo Coronavírus
<b>GSH</b>	Glutathiona reduzida
<b>PUC-RJ</b>	Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
<b>LAQUIS</b>	Laboratório de Química de Superfícies
<b>TIO</b>	Tioureia
<b>TIA</b>	Tioacetamida
<b>CHC</b>	Método Core-Hole-Clock
<b>ITO</b>	Óxido de índio e estanho
<b>LABXPS</b>	Laboratório Multiusuário de Espectroscopia de Fotoelétrons na região de raio X
<b>XANES</b>	X-ray absorption near edge structure (Absorção de raios X perto da borda)
<b>TEY</b>	Total Electron Yield (Rendimento Total de Elétrons)
<b>AEY</b>	Auger Electron Yield (Rendimento Total de Elétron Auger)
<b>UPS</b>	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopia de fotoelétrons na região do Ultravioleta)
<b>TTC</b>	Tempos de Transferência de Carga

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	18
2	<b>OBJETIVOS</b> .....	25
3	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	26
3.1	<b>LUZ SÍNCROTRON</b> .....	26
3.2	<b>ESPECTROSCOPIA DE ESTRUTURA FINA DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X (NEXAFS)</b> .....	29
3.3	<b>ESPECTROSCOPIA AUGER RESSONANTE (RAES)</b> .....	33
3.4	<b>MÉTODO CORE-HOLE-CLOCK (CHC)</b> .....	36
3.5	<b>ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS (XPS)</b> .....	38
4	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	41
4.1	<b>SÍNTESE DE AMOSTRAS DE GQDS FUNCIONALIZADAS COM GSH, TIO E TIA</b> .....	41
4.2	<b>ANÁLISE DAS AMOSTRAS POR NEXAFS E RAES</b> .....	42
4.3	<b>ANÁLISE DAS AMOSTRAS POR XPS</b> .....	44
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	45
5.1	<b>ESPECTROSCOPIA DE ESTRUTURA FINA DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X (NEXAFS)</b> .....	45
5.2	<b>ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRON AUGER RESSONANTE (RAES)</b> .....	47
5.3	<b>ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS (XPS)</b> .....	54
5.3.1	<b>AMOSTRA GQD-GSH-18</b> .....	54
5.3.1.1	<b>ESPECTRO SURVEY</b> .....	54
5.3.1.2	<b>ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO C1s</b> .....	56
5.3.1.3	<b>ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO S2p</b> .....	59
5.3.1.4	<b>ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO N1s</b> .....	61
5.3.2	<b>AMOSTRA GQD-TIO-18</b> .....	63
5.3.2.1	<b>ESPECTRO SURVEY</b> .....	63

5.3.2.2	<b>ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO C1s</b> .....	65
5.3.2.3	<b>ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO S2p</b> .....	67
5.3.2.4	<b>ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO N1s</b> .....	69
5.3.3	<b>AMOSTRA GQD-TIA-18</b> .....	71
5.3.3.1	<b>ESPECTRO SURVEY</b> .....	71
5.3.3.2	<b>ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO C1s</b> .....	73
5.3.3.3	<b>ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO S2p</b> .....	75
5.3.3.4	<b>ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO N1s</b> .....	77
6	<b>CONCLUSÕES</b> .....	79
7	<b>TRABALHO FUTURO</b> .....	82
8	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	83

## 1 INTRODUÇÃO

Pontos quânticos (QDs - do inglês *quantum dots*) são partículas semicondutoras que possuem dimensões nanométricas e são um dos principais sistemas utilizados pelo campo da nanotecnologia (TOLOZA et al., 2018).

Um de seus principais atrativos é o fato de possuírem propriedades óticas e eletrônicas diferentes daquelas comumente exibidas por semicondutores de maior escala (TOLOZA et al., 2018). Dessa forma, suas potenciais aplicações são vastas, podendo ser usados em, mas não se restringindo a, células solares, lasers, imagiologia médica e, também, como sensores analíticos quantitativos, este último exemplo sendo o foco principal deste Trabalho.

Vários materiais como, por exemplo, corantes orgânicos, QDs e proteínas fluorescentes podem ser empregados como sensores analíticos e muitos destes têm a sua capacidade de sinalização interligada com a habilidade que possuem de emitir fluorescência quando em contato, ou não, com o analito de interesse (CHERN et al., 2019).

A fluorescência pode ser gerada por um sensor, por exemplo, porque mudanças nas ligações das espécies envolvidas no sistema são monitoradas através do uso de etiquetas fluorescentes que são colocadas em uma ou mais partes envolvidas nas interações possíveis entre o sensor e o analito de interesse (CHERN et al., 2019). Dessa forma, através de mudanças nas ligações presentes no sistema, a concentração do material fluorescente irá mudar e, assim, a intensidade da fluorescência mudará também.

Esse tipo de tecnologia para sensores é utilizado em vários tipos de testes de grande importância para a comunidade científica, sendo possível citar, dentre estes, o ensaio de imunoabsorção enzimática (ELISA - do inglês, *Enzyme-Linked Immunosorbent Assay*). O ELISA tem uma vasta gama de aplicabilidades e pode ser usado para a detecção de infecção do vírus da Síndrome da Imunodeficiência Humana Adquirida (SIDA), para detecção de gravidez e, desde 2020, o ELISA também vem sendo utilizado para a detecção de anticorpos contra o novo Coronavírus (SARS-CoV-2), causador da COVID-19, em pacientes no mundo todo (FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ, 2020).

A estratégia fluorescente é também utilizada pelos QDs, que apresentam, por sua vez, uma fluorescência intrínseca quando em contato, ou não, com determinados

analitos de interesse. Um exemplo de sua aplicabilidade é a identificação de altos níveis de histamina em peixes e vinhos, o que pode ser um indicativo de peixes e vinhos já expirados (TOLOZA et al., 2017).

Apesar de não serem os únicos materiais que podem ser utilizados para a aplicação de uma estratégia fluorescente no campo de sensores analíticos quantitativos, os QDs destacam-se dos demais materiais que são empregados como sensores fluorescentes por conta de sua grande estabilidade fotoquímica e térmica, pelas suas relativamente vastas superfícies nanométricas que, dessa forma, permitem a funcionalização de suas espécies, e por conta também de suas extraordinárias propriedades óticas e de fluorescência, propriedades estas que se derivam do confinamento quântico (TOLOZA et al., 2018; CHERN et al., 2019).

O confinamento quântico ocorre quando um material é reduzido à um tamanho similar ao comprimento característico da propriedade a ser monitorada. No caso de QDs, esse comprimento característico é o raio de Bohr do éxciton, ou seja, a distância existente entre o par elétron-buraco. Dessa forma, QDs que possuem a mesma escala de tamanho que o seu respectivo raio de Bohr do éxciton apresentam o fenômeno do confinamento quântico e, por consequência, apresentam uma fluorescência de brilho intenso, de fácil observação e que, dessa forma, auxilia na sinalização da informação estudada (CHERN et al., 2019).

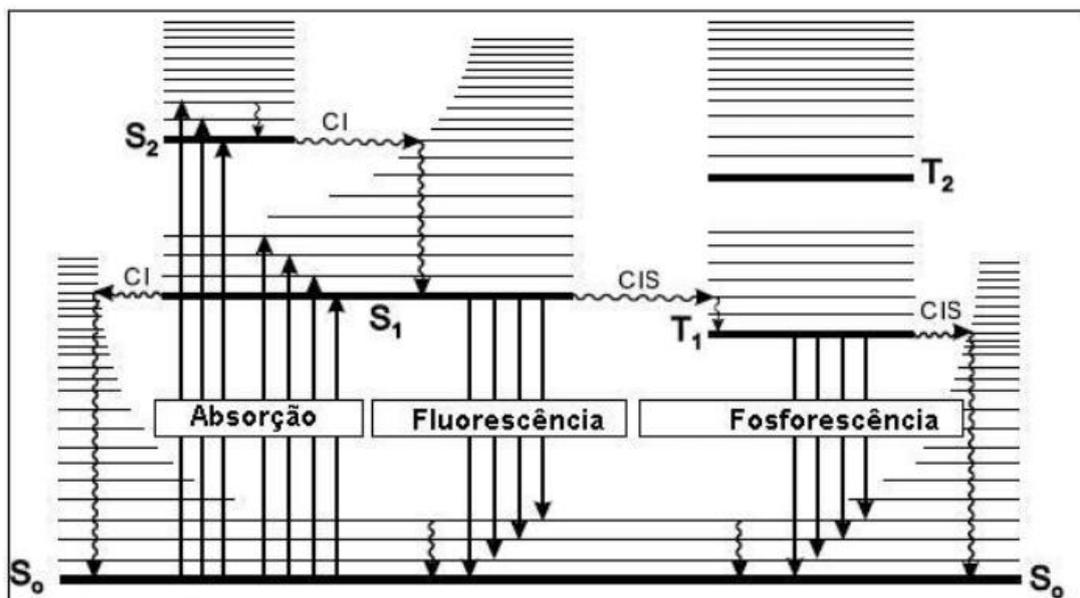
A fluorescência é um processo que ocorre quando um elétron excitado retorna ao seu estado fundamental sem mudar a sua orientação de spin. Durante esse retorno, no processo chamado relaxamento, um fóton é emitido por conta do princípio da conservação de energia e é essa emissão que dá origem ao fenótipo brilhante da fluorescência que pode ser observado a olho nu em alguns materiais, como pode ser observado na Figura 1.



**Figura 1** – Pontos quânticos emitindo fluorescência em diferentes comprimentos de onda são exemplos da aparência brilhante da fluorescência. Adaptado de (CHERN et al., 2019).

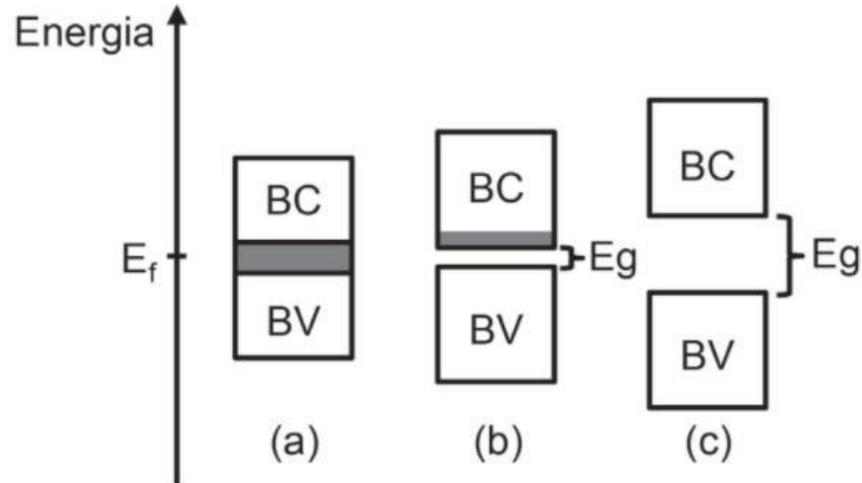
O processo de fluorescência pode ser visualizado através do Diagrama de Jablonski, diagrama este nomeado em homenagem ao seu criador, o físico polonês Aleksander Jablonski, que o propôs em 1933 e, dessa forma, conseguiu ilustrar os processos de fluorescência e fosforescência.

Diferentemente do processo de fluorescência, o processo de fosforescência ocorre quando um elétron excitado retorna para o estado fundamental, mudando a sua orientação de spin, o que ocorre através do processo chamado de Conversão Inter-Sistemas. O diagrama de Jablonski ilustra esse processo, assim como os processos de fluorescência e de absorção, e pode ser visualizado na Figura 2.



**Figura 2-** Diagrama de Jablonski mostrando os fenômenos da absorção, fluorescência e fosforescência com CI sendo Conversão Interna e CIS sendo Conversão Inter-Sistemas. So representa o estado fundamental, S1 e S2 estados excitados singletes e T1 e T2 estados excitados tripletes. Adaptado de (THERÉZIO, 2009).

A fluorescência ocorre nos QDs quando um elétron é excitado de sua banda de valência para a sua banda de condução e retorna para o nível mais baixo de sua banda de condução durante a recombinação com o buraco deixado na sua banda de valência (CHERN et al., 2019). Essas camadas podem ser visualizadas na Figura 3.



**Figura 3-** Diagrama de bandas típicas sendo BV a banda de valência, BC a banda de condução,  $E_g$  o band gap e  $E_f$  o nível de Fermi. No diagrama, (a) representa o caso de condutores eletrônicos, (b) representa o caso de semicondutores e (c) representa o caso de isolantes. Adaptado de (BACCARO; GUTZ, 2018).

O princípio da conservação da energia ditará que a diferença em energia entre as referidas bandas deve ser conservada e este processo ocorrerá através da emissão de um fóton.

Assim, é possível perceber que a diferença energética entre as bandas irá impactar diretamente na energia e no comprimento de onda da luz emitida pelo QD e, como essa diferença é relacionada ao diâmetro do material, a luz emitida por um QD pode ser alterada através da alteração de seu tamanho. Dessa forma, a cor da fluorescência emitida por QDs pode ser ajustada, o que faz dos QDs excelentes sensores que podem emitir do espectro infravermelho até o ultravioleta (CHERN et al., 2019).

Assim, QDs que possuem a mesma escala de tamanho que o seu respectivo raio de Bohr do éxciton e que, por consequência, apresentam o fenômeno do confinamento quântico, irão possuir uma fluorescência de brilho intenso, de fácil observação e que, assim, vão auxiliar na sinalização da informação estudada.

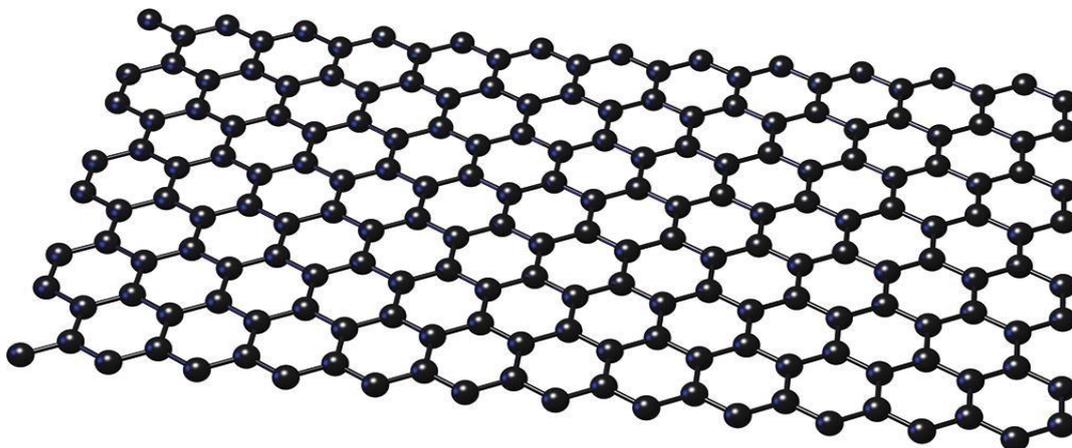
A fotoluminescência emitida por QDs também pode ser ajustada através de modificações em seus respectivos ambientes químicos ou através de alterações feitas na superfície destes materiais, por conta de a interação QDs-análito ocorrer exatamente nestas superfícies (TOLOZA et al., 2018; CHERN et al., 2019).

Um tipo de modificação superficial que é possível de ser feita em QDs é a funcionalização, ou seja, a inserção de moléculas contendo grupos funcionais na superfície do material.

A funcionalização da superfície de QDs é capaz de proporcionar uma maior seletividade para interações com analitos de interesse, tornando a identificação dos mesmos mais eficientes (TOLOZA et al., 2017; TOLOZA et al., 2018). Dessa forma, o estudo da química da superfície dos pontos quânticos é de extrema importância nesse contexto.

Diferentes materiais podem ser empregados para a produção de QDs como óxido de zinco (ZnO), seleneto de cádmio (CdSe) e grafeno, este último sendo o material que compõe os QDs estudados neste Trabalho.

O grafeno é constituído por uma fina camada de um conjunto de átomos de carbono dispostos em uma estrutura hexagonal, semelhante a uma colméia, como pode ser visto na Figura 4.



**Figura 4-** Representação estrutural do grafeno. Adaptado de (WILEY ANALYTICAL SCIENCE, 2017).

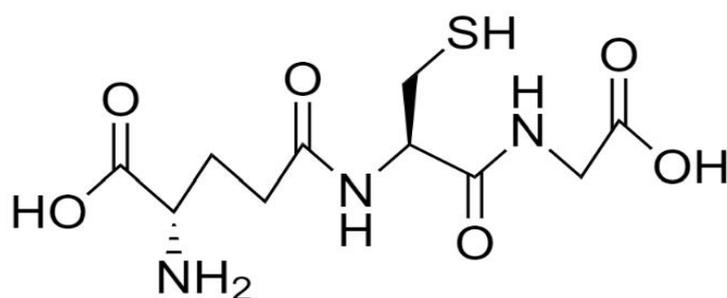
Pontos quânticos de grafeno (GQDs - do inglês *graphene quantum dots*) são folhas nanométricas isoladas de grafeno que possuem dimensões pequenas, menores que 100 nm (TOLOZA et al., 2018). Se comparados com QDs semicondutores, GQDs apresentam valiosas vantagens como baixa toxicidade, produção de dispersões altamente estáveis em água, propriedades óticas mais estáveis e interação rápida e eficiente com analitos, o que faz deles materiais muito promissores no campo de sensores analíticos quantitativos e justifica a atenção que estes materiais vêm recebendo nos últimos anos por parte da comunidade científica (TOLOZA et al., 2016; TOLOZA et al., 2017; TOLOZA et al., 2018).

Funcionalizações em QGDs também vêm sendo estudadas e resultados muito interessantes vêm sendo encontrados. Em um estudo feito por Liu et al., 2015, por exemplo, foi observado que a síntese de QGDs feita em presença de glutathiona reduzida (GSH) e ácido cítrico produziu QGDs com uma luminescência mais intensa do que aquela observada em QGDs sintetizados na ausência de GSH. Já o estudo de Kanemoto et al., 2015, encontrou que QGDs dopados com európio produziam fotoluminescência forte e intensa em torno do comprimento de onda de 620 nm (TOLOZA et al., 2017).

Dessa maneira, o estudo acerca do impacto de funcionalizações na fotoluminescência presente em QGDs é muito presente na literatura, especialmente por conta do grande potencial e vantagens que o uso deste material traz quando utilizado como sensor analítico quantitativo.

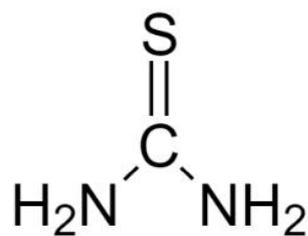
Foi neste contexto que três diferentes funcionalizações em QGDs integraram parte de um estudo feito em colaboração entre o grupo de pesquisa liderado pelo Professor Ricardo Q. Aucélio, do Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), e o Laboratório de Química de Superfícies (LaQuis) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, tendo sido realizado sob a orientação da Professora Maria Luiza Rocco.

Para este estudo, QGDs funcionalizados com glutathiona reduzida (GSH), tioureia (TIO) e tiacetamida (TIA) foram escolhidos como objetos de análise e sintetizados pelo grupo pertencente à PUC-RJ. As estruturas destas funcionalizações podem ser observadas nas Figuras 5-7.



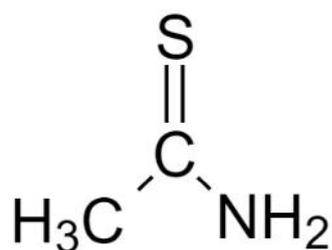
GSH

**Figura 5-** Estrutura da glutathiona reduzida (GSH). Fonte: Própria Autora. *Software* utilizado para criação de imagem: *ChemDraw JS Direct 2020*.



TIO

**Figura 6-** Estrutura da tioureia (TIO). Fonte: Própria Autora. *Software* utilizado para criação de imagem: *ChemDraw JS Direct 2020*.



TIA

**Figura 7-** Estrutura da tiacetamida (TIA). Fonte: Própria Autora. *Software* utilizado para criação de imagem: *ChemDraw JS Direct 2020*.

Como exposto anteriormente, a compreensão da química das superfícies de GQDs funcionalizados com potencial para serem utilizados como sensores analíticos quantitativos é essencial para o entendimento de suas propriedades e, conseqüentemente, de seus respectivos potenciais para essa aplicabilidade. Por tratarem-se de superfícies sólidas, o estudo do seu ordenamento também se torna fundamental pelo mesmo motivo.

Dessa forma, foi identificada a necessidade da realização de experimentos que elucidassem a química e a orientação das espécies presentes nas superfícies destes materiais sintetizados. Para tanto, três técnicas consolidadas para o estudo de superfícies foram escolhidas para a análise destas amostras e os resultados obtidos e análises realizadas podem ser encontradas neste Trabalho.

As técnicas escolhidas foram: Espectroscopia de Absorção de raios X (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure - NEXAFS), Espectroscopia de elétrons Auger ressonante (RAES) e Espectroscopia de fotoelétrons (XPS).

A partir do uso da Espectroscopia de Absorção de raios X, foram estudados os aspectos pertinentes à orientação molecular dos filmes sintetizados e à química das superfícies. Após, o uso da Espectroscopia de elétrons Auger ressonante (RAES) permitiu o estudo da dinâmica de transferência de carga existente nos filmes. Por fim, a técnica de Espectroscopia de fotoelétrons (XPS) foi utilizada para que a caracterização química e o estudo químico da superfície dos filmes pudessem ser realizados.

A escolha das três técnicas selecionadas baseou-se na relevância das informações que estas são capazes de trazer em relação à natureza química, a ordenação dos filmes sintetizados e a transferência de carga, de forma a contribuir para o entendimento de suas propriedades e características e, assim, contribuir para o estudo de seus respectivos potenciais como sensores analíticos quantitativos.

## 2 OBJETIVOS

Nesse trabalho, a análise e caracterização química de amostras de pontos quânticos de grafeno funcionalizados, dotados de um grande potencial para uso no campo de sensores químicos quantitativos, foram realizadas através do emprego de três técnicas espectroscópicas, com o intuito de contribuir para o entendimento de suas propriedades, características e potencial para o funcionamento como sensores analíticos quantitativos.

A partir do uso da Espectroscopia de Absorção de raios X (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure - NEXAFS), foram estudados os aspectos pertinentes à orientação molecular dos filmes sintetizados e à química de suas respectivas superfícies. A Espectroscopia de elétrons Auger ressonante (RAES) e o método Core-Hole Clock (CHC) permitiram que o estudo da dinâmica de transferência de carga existente nos filmes pudesse ser realizado. Por fim, a técnica de Espectroscopia de fotoelétrons (XPS) foi utilizada para a caracterização química e o estudo químico da superfície dos filmes sintetizados.

Três diferentes amostras de GQDs foram estudadas: GQDs sintetizados na presença de glutatona reduzida (GQDs-GSH), de tioacetamida (GQDs-TIA) e de tioureia (GQDs – TIO). Os filmes foram depositados através do método de *spin-coating*, utilizando como substrato o óxido de índio e estanho (ITO).

A síntese dos filmes foi realizada pelo grupo de trabalho do professor Ricardo Q. Aucélio na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ). Os experimentos que utilizaram as técnicas espectroscópicas de NEXAFS e RAES foram realizados na linha de luz SXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, e os experimentos de XPS foram realizados no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia de Fotoelétrons na região de raio X (LabXPS) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

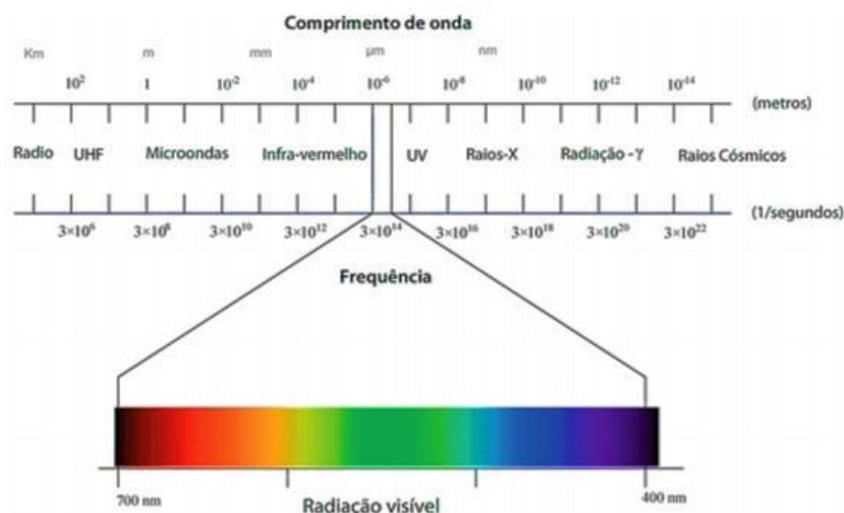
### 3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 3.1 LUZ SÍNCROTRON

A presença de ondas eletromagnéticas no cotidiano é onipresente, mesmo que, às vezes, esta não seja percebida.

A luz do sol, essencial para a sobrevivência humana, é uma onda eletromagnética, assim como as ondas de rádio e de Wi-Fi, utilizadas para o entretenimento em larga escala, as ondas de fornos micro-ondas, utilizadas para aquecer alimentos e os raios X, utilizados largamente pela comunidade médica para a realização de radiografias e tomografias de grande importância para pacientes no mundo todo.

Diferentes tipos de radiações eletromagnéticas são divididos de acordo com suas faixas de comprimento de onda ( $\lambda$ ) e, conseqüentemente, cada tipo possui propriedades e aplicações diferentes. Os diferentes tipos de radiações eletromagnéticas podem ser observados no espectro eletromagnético na Figura 8.



**Figura 8** – Espectro eletromagnético. Adaptado de (RODRIGUES; BRIZOLA, 2019).

Dessa maneira, é possível perceber que a importância do estudo e da compreensão dos fenômenos envolvendo as ondas eletromagnéticas, uma vez que estas são onipresentes e a versatilidade com a qual estas podem ser empregadas é muito grande.

Assim, ao decorrer dos anos, houve o surgimento de diversas técnicas experimentais e estudos baseados no estudo da interação da radiação eletromagnética de uma faixa específica de comprimento de onda com a matéria, cada qual trazendo uma nova possibilidade de se obter informações que, antes, não eram possíveis de serem obtidas por métodos clássicos. Exemplos que podem ser citados são a espectroscopia do UV-visível, espectroscopia esta largamente utilizada para o estudo das estruturas eletrônicas de um composto e a espectroscopia na região do infravermelho, a qual traz informações importantes sobre as vibrações sofridas pelas moléculas que podem auxiliar na determinação da estrutura química do composto analisado.

Dessa maneira, é possível perceber como a utilização de radiações eletromagnéticas de diferentes comprimentos de onda irão causar a obtenção de diferentes tipos de informação sobre uma determinada amostra.

Nesse contexto, o uso da chamada de luz síncrotron, radiação esta de alta intensidade, fluxo e brilho e que se estende no espectro eletromagnético desde a radiação infravermelha até os raios X, vem sendo observado como uma poderosa estratégia no estudo da estrutura eletrônica de diferentes tipos de materiais complexos (DO NASCIMENTO; TEMPERINI, 2006; LABORATÓRIO NACIONAL DE LUZ SÍNCROTRON, 2020).

Este tipo de radiação, contudo, não é facilmente obtida e foram necessários anos de pesquisa e a construção de aceleradores de partículas para tornar a geração deste tipo de radiação possível, que teve a sua previsão teórica feita pela dupla de pesquisadores Dmitri Iwanenko e pelo russo Isaak Pomeranchuk feita em 1944 (LABORATÓRIO NACIONAL DE LUZ SÍNCROTRON, 2020).

Os aceleradores de partículas são necessários para que a circulação das mesmas possa ser obtida em velocidades relativísticas, ou seja, próximas da velocidade da luz ( $2,9 \times 10^8$  m/s). No acelerador, o feixe de partículas tem sua trajetória determinada por estruturas circulares e dispositivos magnéticos, que são colocados ao longo do trajeto para que, conforme a variação sincronizada de seus respectivos campos magnéticos ao longo do tempo, as partículas possam obter velocidades e

energias maiores a cada volta. Quando as partículas carregadas aceleradas a velocidades relativísticas passam pelos dispositivos magnéticos e têm a sua trajetória desviada ocorre a emissão da luz síncrotron (LABORATÓRIO NACIONAL DE LUZ SÍNCROTRON, 2020).

Os primeiros experimentos que demonstraram o uso da luz síncrotron como uma poderosa estratégia para a avaliação da composição e estrutura de materiais complexos foram realizados pela primeira vez em 1956, na Universidade de Cornell, nos Estados Unidos (LABORATÓRIO NACIONAL DE LUZ SÍNCROTRON, 2020). Desde então, as técnicas que se utilizam deste tipo de radiação vêm demonstrando a sua importância em diversas áreas, ao permitir a investigação de estruturas moleculares e atômicas e, dessa forma, estudos sobre as propriedades e fenômenos envolvendo diferentes materiais, fornecendo uma resolução espacial de nanômetros nos laboratórios de alta geração e permitindo, ainda, o acompanhamento da mudança de processos com o tempo em frações de segundo para diferentes condições de pressão e temperatura.

Os aceleradores de partícula geradores de luz síncrotron podem ser encontrados em diferentes países, como nos Estados Unidos, na Suíça e no Brasil e são capazes de gerarem resultados para diferentes experimentos, como, por exemplo, experimentos relativos a estudos de fluorescência de raios X, à espectroscopia de absorção de raios X (NEXAFS) e à espectroscopia Auger ressonante (RAES), sendo os dois últimos utilizados neste Trabalho.

Para as medidas obtidas para o referido Trabalho, foi utilizado o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado no estado de São Paulo, na cidade de Campinas (Figura 9).



**Figura 9-** Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado no estado de São Paulo, na cidade de Campinas. (Crédito: Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais – CNPEM).

### 3.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X (NEXAFS)

A Espectroscopia de Absorção de Raios X (NEXAFS) é uma técnica espectroscópica que foi desenvolvida na década de 1980 com o objetivo inicial de realizar o estudo estrutural de moléculas ligadas a superfícies. Foi nomeada como NEXAFS em 1983 por J. Stöhr, mas também é conhecida na literatura como XANES (do inglês *X-ray absorption near edge structure*, ou absorção de raios X perto da estrutura da borda), nome introduzido em 1980 por Antonio Bianconi (DO NASCIMENTO; TEMPERINI, 2006). Ambos os nomes são usados para se referir a mesma técnica.

Apesar de ter sido visualizada como uma estratégia para a elucidação de estruturas de moléculas fixadas em superfícies em suas primeiras utilizações, NEXAFS vêm, desde então, se mostrando uma técnica poderosa para a obtenção de informações acerca da estrutura eletrônica e orientação de filmes moleculares e, portanto, é uma técnica largamente utilizada e renomada, especialmente para o estudo da química de superfícies.

A intensidade do feixe de raios X incidente irá sofrer um decréscimo após penetrar o material da amostra (NASCIMENTO, TEMPERINI, 2006), decréscimo este que é análogo à lei de Lambert-Beer (Equação I).

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad \text{Equação I}$$

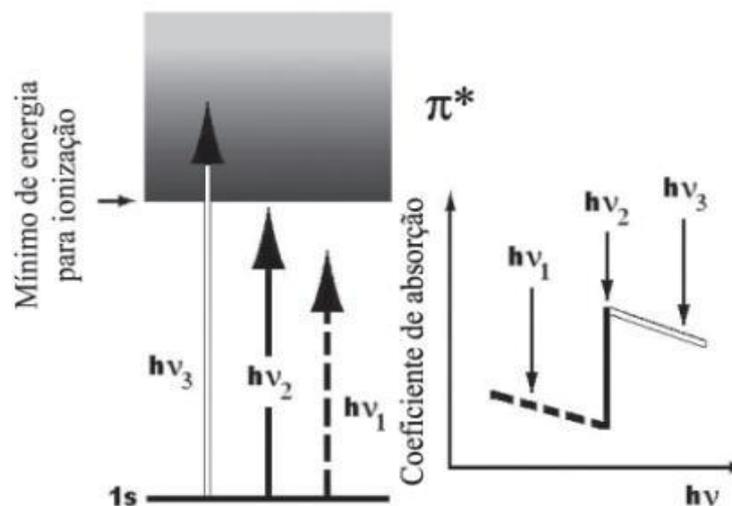
Na qual  $I(x)$  é a intensidade após a penetração da matéria,  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente,  $x$  é a distância de penetração no material e  $\alpha$  é o coeficiente de absorção da substância, parâmetro este que depende da natureza do material e do comprimento da onda eletromagnética.

A Figura 10 representa um esquema de espectro de absorção para quando o coeficiente de absorção diminui com o aumento da energia do fóton incidente. Na referida Figura, é possível observar a presença de fótons com três cenários de valores de energias diferentes e, para cada caso, é possível ver uma mudança brusca no espectro.

Fótons que possuem energia  $h\nu_1$ , energia esta menor que o limiar de ionização, serão fracamente absorvidos pelo material, por conta da falta de estados desocupados em regiões abaixo dessa energia (NASCIMENTO, TEMPERINI, 2006).

Já os fótons que possuem energia  $h\nu_2$  são fótons que atingiram o valor do limiar de ionização para o elétron 1s, a absorção será aumentada bruscamente, conforme pode ser visto na Figura 10. As mudanças bruscas no espectro representam as várias bordas de absorção presentes no material e, no caso analisado, corresponde à borda de absorção da camada K (NASCIMENTO, TEMPERINI, 2006).

Os fótons que possuem energia  $h\nu_3$ , por outro lado, possuem uma energia maior que o limiar de ionização o que dá a possibilidade ao elétron de deixar o átomo, causando a sua ionização. Com esse aumento, a absorção começa a ter o seu valor diminuído, conforme pode ser visto na Figura 10 (NASCIMENTO, TEMPERINI, 2006). A absorção, porém, pode voltar a apresentar alterações bruscas facilmente, desde que outras bordas de absorção estejam presentes no material.



**Figura 10** – Representação esquemática de um espectro de absorção na região da borda K para diferentes energias de fótons de raios X para uma dada amostra. A energia  $h\nu_1$  está abaixo do limiar de ionização, a energia  $h\nu_2$  tem o valor exato de energia da borda e a energia  $h\nu_3$  é maior que o limiar de ionização. Adaptado de (NASCIMENTO, TEMPERINI, 2006).

Como os valores de energias das bordas de absorção são características de cada elemento químico, o espectro de NEXAFS possui a funcionalidade de ser um espectro *fingerprint*, ou seja, ser um espectro que pode ser utilizado para a identificação da natureza da amostra analisada.

Para a obtenção dos resultados de NEXAFS realizados neste Trabalho, foi utilizado o método indireto de *Total Electron Yield* (TEY), ou Rendimento Total de Elétrons. O método TEY utiliza um eletrômetro para determinar a corrente de

drenagem necessária para realizar a compensação das cargas geradas no sistema pela absorção de fótons de raios X. Ao utilizar este método, o resultado obtido registra um sinal diretamente proporcional à quantidade de fótons absorvidos que é, por sua vez, proporcional à emissão de elétrons que ocorre na amostra após irradiação com raios X. Neste método, o aterramento do suporte das amostras é realizado para garantir a neutralidade elétrica da amostra, de forma que a corrente de reposição dos elétrons na amostra seja proporcional à intensidade de fótons absorvidos pela mesma (DO NASCIMENTO; TEMPERINI, 2006).

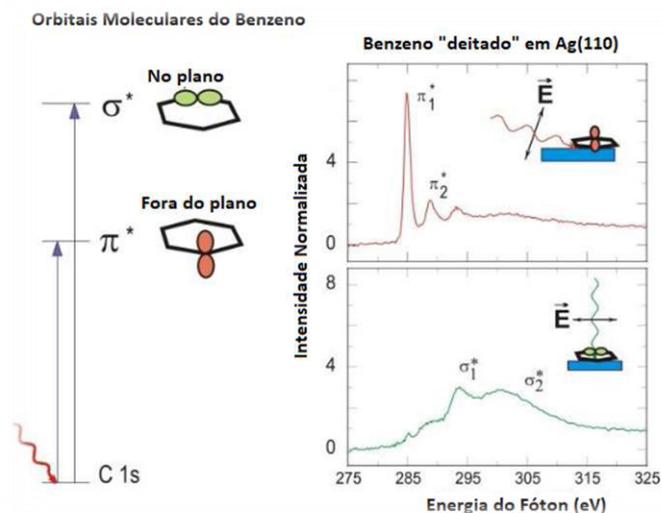
Assim, a técnica de NEXAFS monitora transições eletrônicas entre uma camada interna, sendo geralmente a camada analisada a camada mais profunda, a camada K, e orbitais moleculares não ocupados, fornecendo, assim, um espectro de absorção como resultado (HÄHNER, 2006).

Como o valor da intensidade da absorção observada no espectro de absorção obtido via NEXAFS é dependente do número de elétrons que ocupam o estado inicial e da densidade de estados desocupados disponíveis e da probabilidade de transição entre os mesmos, é possível utilizar NEXAFS para estudos referentes aos estados de oxidação presentes na amostra e, conseqüentemente, à natureza das ligações químicas entre o átomo observado e seus átomos vizinhos (DO NASCIMENTO; TEMPERINI, 2006).

Além de fornecer informações sobre a estrutura eletrônica do composto analisado, NEXAFS também fornece a possibilidade da obtenção de informações acerca da orientação ou geometria molecular média preferencial da superfície analisada. Para obter tal informação, é necessário realizar medidas de NEXAFS a diferentes ângulos de incidência da radiação.

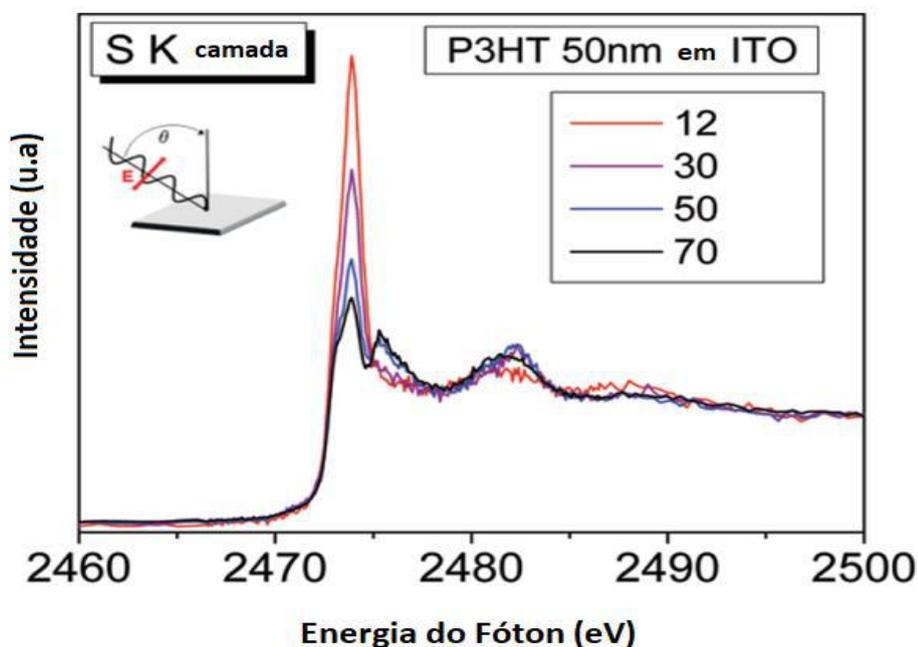
A dependência angular dos espectros obtidos via NEXAFS se dá por conta das ligações e seus respectivos orbitais moleculares serem espacialmente direcionados e, dessa forma, a intensidade das transições observadas será dependente de quão alinhados estão os orbitais envolvidos e o vetor do campo elétrico presente no sistema (HÄHNER, 2006).

Uma representação esquemática desta faceta de NEXAFS pode ser vista na Figura 11, que exemplifica a dependência angular dos espectros obtidos em NEXAFS através do exemplo dado de uma molécula de benzeno.



**Figura 11**—Representação da dependência angular dos resultados obtidos em NEXAFS através de exemplo de uma molécula de benzeno. O vetor **E** representa o vetor campo elétrico da radiação. A denominação  $\pi^*$  e  $\sigma^*$  nos espectros faz referência à classe de ressonâncias. Adaptado de (STÖHR, 1996).

A Figura 12 mostra como a referida dependência angular pode ser observada em um espectro de NEXAFS.



**Figura 12** – Exemplo de espectro de NEXAFS mostrando a dependência entre a intensidade das transições observadas e o ângulo de incidência de radiação. A amostra utilizada para a obtenção deste resultado foi poli(3-hexil-tiofeno) (P3HT) em óxido de índio e estanho (ITO) e os ângulos de incidência utilizados podem ser vistos na legenda à direita do espectro.

Adaptado de (AYGÜL et al., 2012)

Neste Trabalho, espectros de absorção de NEXAFS na borda do S 1s para as amostras de GQDS funcionalizados com três compostos diferentes (GSH, TIO e TIA) foram medidos e os resultados obtidos estão dispostos na seção *Resultados e Discussão*.

### **3.3 ESPECTROSCOPIA AUGER RESSONANTE (RAES)**

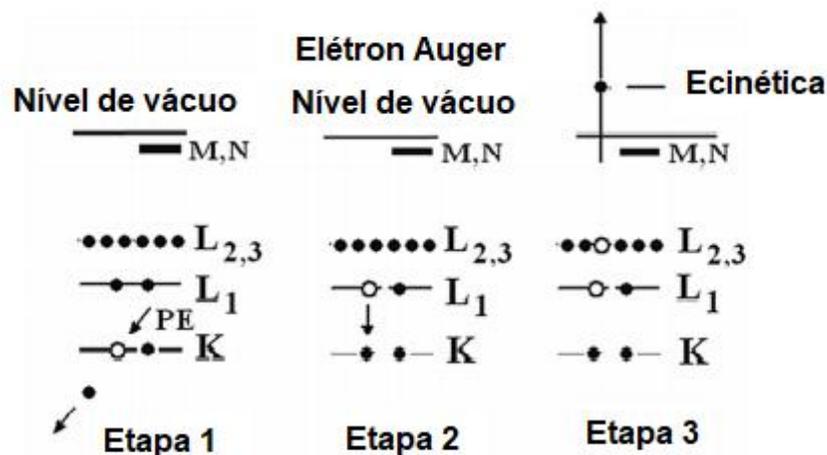
Como exposto na seção 3.2, o preenchimento de um buraco de camada interna formado pela fotoabsorção de fótons provenientes da irradiação de raios X em uma amostra, por um elétron, pode ocorrer tanto através do fenômeno da emissão de um fóton, decorrente do decaimento radiativo, ou de maneira não radiativa através da emissão de um elétron Auger.

Esses canais radiativos e não radiativos competem e ambos podem ser monitorados. O decaimento não radiativo, entretanto, é mais favorável para elementos mais leves, com número atômico até 30, como o enxofre (BORGES, 2015).

Dessa maneira, através da detecção *Auger Electron Yield* (AEY, ou Rendimento de Elétron Auger, em português), é possível registrar somente o rendimento relativo aos elétrons Auger (HÄHNER, 2006).

O efeito Auger foi descoberto em 1922 pela física austríaca Lise Meitner e, em 1923, de maneira independente, pelo físico francês Pierre Auger, de onde o nome do efeito se deriva.

Para que haja o efeito Auger, é necessária a ocorrência de uma sequência de eventos, conforme pode ser visto na Figura 13. Para que o efeito ocorra, um buraco em uma camada interna deve ser criado por um elétron incidente ou fóton. Após, um elétron de um nível energético superior preenche o buraco e, então, a energia da transferência eletrônica é transferida para um elétron de uma camada superior e, por conservação de energia, este elétron é ejetado (ILYIN, 2017). Este último é o elétron Auger.



**Figura 13** – Diagrama mostrando as três etapas do processo Auger. Etapa 1: Elétron primário incidente (PE) causa o buraco em nível de baixa energia. Etapa 2: Um elétron de um segundo nível de maior energia preenche o buraco. Etapa 3: A energia igual à diferença em energia entre os níveis de onde o buraco foi criado e de onde o elétron que preencheu o buraco é transferida para um elétron de maior energia, o elétron Auger. K e L representam exemplos de níveis atômicos. Adaptado de (ILYIN, 2017).

O monitoramento das camadas envolvidas, respectivamente, na geração do buraco, na origem do elétron que preenche o buraco e na emissão do elétron Auger é feito através de uma nomenclatura específica para este tipo de estudo que consiste na sequência dos nomes das camadas envolvidas na referida ordem. Dessa maneira, um decaimento do tipo KLL teve o buraco gerado na camada K, o elétron que o preencheu veio da camada L e foi também da camada L que o elétron Auger foi emitido. Tal tipo de decaimento pode ser visto na Figura 13.

Por conta de sua relação intrínseca com a estrutura eletrônica do átomo e com a energia necessária para um elétron preencher um buraco gerado na estrutura, a energia cinética do elétron Auger é considerada específica do elemento de onde provém e pode ser calculada a partir da Equação II (BORGES, 2015).

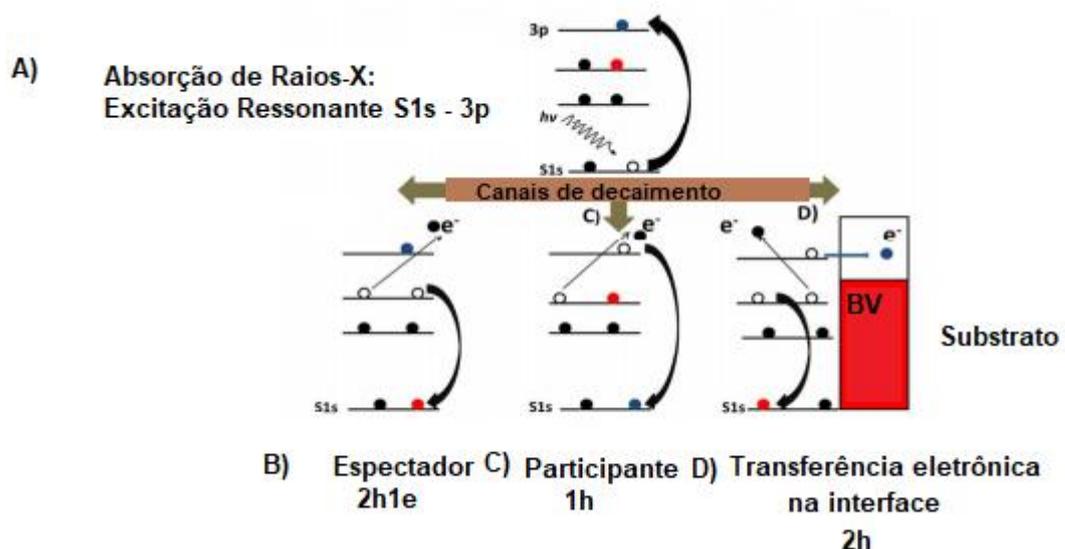
$$EK(Auger) = E(\Delta fh) - E(p) - E(emissão Auger) \text{ (Equação II)}$$

Na qual  $EK(Auger)$  é a energia cinética do elétron Auger,  $E(\Delta fh)$  é a diferença de energia entre os níveis de Fermi e o nível da energia do buraco formado,  $E(p)$  é a energia do nível o qual pertence o elétron que preenche o buraco e  $E(emissão Auger)$  é a energia do nível do qual o elétron Auger é emitido.

O decaimento Auger pode ser classificado entre normal ou ressonante. Se o buraco é gerado por um processo de ionização, o tipo de decaimento é Auger Normal. Se o buraco é gerado através de excitação de camada interna, então o decaimento é considerado Auger ressonante (GARCIA-BASABE et al., 2017).

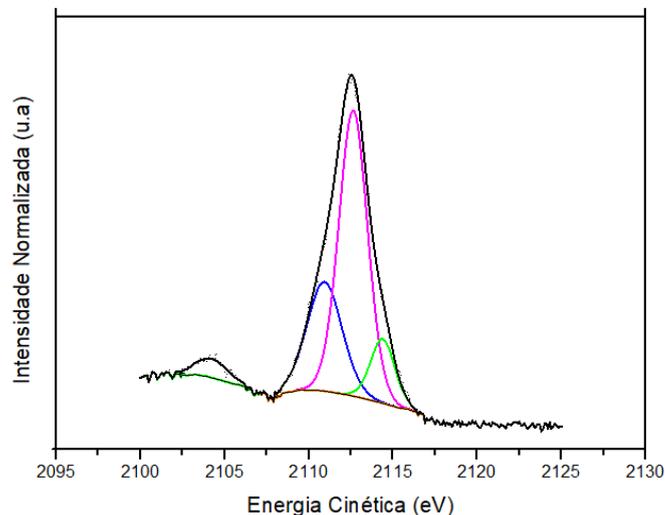
Classificações também podem ser feitas de acordo com a localização que o elétron excitado apresenta durante o tempo de vida do buraco de camada interna gerado por conta da fotoabsorção de raios X.

Se o elétron excitado fica atômicamente localizado durante todo o tempo de vida do buraco, duas opções são possíveis. O elétron excitado pode não participar do processo de decaimento, sendo considerado um elétron espectador e havendo a presença de 2 buracos e um elétron no estado final (2h1e) (Figura 14 - Esquema 1B) ou ele pode participar, sendo um elétron Auger emitido ou através do preenchimento do buraco por ele próprio, sendo considerado, então, um elétron participante e apresentando somente um buraco no estado final (1h) (Figura 14 – Esquema 1C). Mas se o elétron deslocaliza-se enquanto o buraco ainda está para ser preenchido, então o elétron é transferido para o substrato ou para a camada de condução do material, e dois buracos (2h) são obtidos no estado final (Figura 14 – Esquema D). Energeticamente, o último processo é equivalente ao decaimento Auger normal por conta de o elétron ionizado receber todo e qualquer excesso de energia proveniente da excitação (GARCIA-BASABE et al., 2017).



**Figura 14**– Diagrama dos diferentes canais de decaimento relacionados à absorção de raios X. Adaptado de (GARCIA-BASABE et al., 2017).

Os canais de decaimento Auger Normal e Espectador e a ionização podem ser observados separadamente através do espectro obtido via RAES como pode ser visto na Figura 15, no qual a contribuição azul é referente ao decaimento Auger Normal e as curvas rosa e verde são referentes ao decaimento espectador.



**Figura 15**– Exemplo de visualização de diferentes decaimentos em uma amostra via experimento de RAES. Fonte: Própria Autora. Softwares utilizados para a construção da Figura: *Origin 8.5* e *CasaXPS*.

Dessa maneira, a RAES permite o monitoramento da competição entre diferentes canais de decaimento possíveis para a amostra analisada e, devido à sua alta sensibilidade, tem sido usada largamente em diversas áreas como por exemplo, na química de materiais, em estudos de corrosão e segregação. Outros estudos que podem ser feitos através de RAES são a análise qualitativa de amostras, a avaliação de diferentes estados de oxidação e, também a avaliação do tempo de transferência de carga, estudo este também realizado neste Trabalho e o qual será exposto em detalhes no tópico 3.4, a seguir.

### 3.4 MÉTODO CORE-HOLE-CLOCK (CHC)

A transferência de carga é um fenômeno que pode ocorrer em interfaces e superfícies muito rapidamente, na escala de femtosegundos. Apesar de muito rápido, a duração e modo com que esse fenômeno ocorre em uma determinada superfície têm a capacidade de influenciar as propriedades do sistema analisado e, portanto, o tempo de transferência de carga ( $\tau$ ) é uma variável muito importante em estudos de superfícies.

Contudo, a determinação do tempo de transferência de carga em uma superfície não é trivial, devido à escala de tempo muito pequena em que o fenômeno ocorre. Dessa forma, tempos de transferência de carga em superfícies são, geralmente, muito pequenos para serem determinados por técnicas de laser convencionais e, logo, foi necessária a criação de um método que pudesse auxiliar na obtenção desses resultados. Foi com esse intuito que o método *Core-Hole Clock* (CHC) foi criado (TECHNICAL UNIVERSITY OF MUNICH, 2020).

O método *Core-Hole Clock* (CHC) tem como ideia principal a utilização do tempo de vida de buracos gerados após irradiação como um “relógio” de referência para o estudo de outros processos no sistema, como a excitação e o decaimento de camada interna. Dessa forma, tempos de transferência de carga muito pequenos podem ser calculados (HELMHOLTZ ZENTRUM BERLIN, 2020). Para tanto, o método considera os fenômenos de transferência de carga e de decaimento de camada interna como independentes e a razão entre as áreas dos componentes espectrais relativos aos decaimentos observados no espectro de RAES é utilizada para o cálculo do tempo de transferência de carga, com o tempo de vida do buraco do caroço gerado após irradiação sendo utilizado como um “relógio” de referência, conforme pode ser visto na Equação III, abaixo (GARCIA-BASABE et al., 2017).

$$\tau = \left( \frac{I_{AR}}{I_{AN}} \right) * t_{buraco} \quad \text{Equação III}$$

Onde  $I_{AR}$  é a soma das áreas de todos os componentes espectrais relativos ao decaimento Auger espectador e participante obtidos no espectro RAES enquanto que  $I_{AN}$  é relativa à contribuição relacionada ao decaimento Auger Normal.  $T_{buraco}$  é o tempo de vida do buraco de camada interna.

Como tempos de vida do buraco de camada interna não variam significativamente conforme o ambiente químico que envolve o átomo em que estão, os valores para estes podem ser tabelados. Para a borda K do S este valor é de 1,27 fs (GARCIA-BASABE et al., 2017). Dessa forma, o método CHC fornece uma estratégia eficaz para a medida de intervalos tempos de transferência de carga, intervalos que duram somente alguns femtosegundos. Como todo método, intervalo de confiança para os resultados obtidos através deste método é de 1 décimo a 10 vezes o valor do tempo de vida do buraco utilizado (BORGES, 2015).

### 3.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS (XPS)

Os fundamentos relacionados à espectroscopia de fotoelétrons estão intimamente ligados ao fenômeno do efeito fotoelétrico.

O efeito fotoelétrico foi observado pela primeira vez pelo físico Henrich Hertz em 1887, mas foi somente em 1905 que a teoria acerca do efeito fotoelétrico veio à luz, em um trabalho realizado por Albert Einstein que, em 1921, lhe faria premiado com um Prêmio Nobel.

Para a construção de sua teoria Einstein utilizou o conceito de energia quantizada, ou seja, o conceito que dita que não é permitido para a energia ter quaisquer valores, mas, sim, lhe é permitido ter valores que são múltiplos de um valor determinado, o chamado “quantum”. O conceito de energia quantizada havia sido desenvolvido anteriormente pelo físico Max Planck, outro laureado pelo Prêmio Nobel, e é de grande importância para o entendimento do efeito fotoelétrico e, por consequência, da espectroscopia de fotoelétrons.

Segundo Einstein, a luz pode ser considerada como um fluxo de partículas, nomeadas fótons, que se deslocam na velocidade da luz. Dessa maneira, a energia dos fótons pode ser descrita através da utilização da teoria proposta da energia quantizada por Max Planck e, assim, a energia dos fótons pode ser calculada através da Equação IV.

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad \text{Equação IV}$$

Onde E é a energia do fóton em Joules, c é a velocidade da luz ( $2,998 \times 10^8$  m/s), h é a constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34}$  J s<sup>-1</sup>),  $\nu$  é a frequência em segundos<sup>-1</sup> e  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz em nanômetros.

O fenômeno do efeito fotoelétrico ocorre quando um material é irradiado com luz e, como consequência, o material absorve a energia dos fótons e elétrons são ejetados de sua superfície.

Este processo também recebe o nome de fotoemissão e os elétrons ejetados para fora do material são chamado de fotoelétrons, de onde se deriva o nome da espectroscopia de fotoelétrons. Assim, a espectroscopia de fotoelétrons estuda as

interações entre a radiação eletromagnética e a matéria que podem levar à um processo de fotoemissão.

Dependendo da energia dos fótons incidentes, a espectroscopia envolvida recebe diferentes nomes. Se a fonte de fótons incidentes utilizada tiver sua energia na região do ultravioleta, se trata da espectroscopia UPS (Espectroscopia de fotoelétrons no Ultravioleta, do inglês *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*), já se a fonte de fótons incidentes tiver sua energia na região de raios X, então a espectroscopia utilizada é a XPS (BORGES, 2015), espectroscopia esta utilizada neste Trabalho.

Para que uma técnica seja considerada sensível à superfície, é necessária que a radiação tenha sua propagação restringida somente à faixa de 0,5 a 3,0 mm do material. Para tanto, são necessários fotoelétrons com energias cinéticas na faixa de 10 a 1500 eV. Os fotoelétrons nos experimentos de XPS possuirão energias cinéticas na faixa de 100 a 1400 eV e, dessa forma, quando gerados perto da superfície, estes fazem com que XPS seja uma técnica apropriada para o estudo da química de superfícies de sólidos (RIBEIRO et al., 2018).

Durante o experimento de XPS, a relação entre a intensidade de fotoelétrons gerados em função de suas respectivas energias cinéticas é monitorada.

A energia cinética de um fotoelétron pode ser calculada através da lei fotoelétrica de Einstein, disposta na Equação V (RIBEIRO et al., 2018).

$$E_K = h\nu - E_L - \phi \quad \text{Equação V}$$

Onde  $E_L$  é a energia de ligação do fotoelétron em relação ao nível de Fermi e  $\phi$  é o fator que corrige o meio eletrostático em que o elétron é formado e medido, fator este chamado de função trabalho (BORGES, 2015). Os espectros de fotoemissão gerados via XPS geralmente apresentam a variável intensidade de fotoelétron no eixo y e a variável energia de ligação no eixo x.

As energias de ligação monitoradas pelo experimento de XPS serão específicas para cada elemento e, portanto, os elementos presentes na superfície da amostra podem ser identificados pela análise das energias de ligação obtidas no espectro de fotoemissão. A quantificação da porcentagem atômica desses elementos na superfície se dá através da área integrada de cada pico fotoelétrico obtido como resultado, área esta que será proporcional ao número de átomos presentes na amostra.

Os valores das energias de ligação também sofrem impacto do estado químico e do ambiente químico nos quais o átomo analisado se encontra.

Isso ocorre porque os níveis de energia dos elétrons do caroço, ou seja, dos elétrons de camada interna, dependem do estado químico do átomo analisado (RIBEIRO et al., 2018). Essa dependência se dá porque a atração eletrostática entre o núcleo e um elétron interno não somente sofre diminuição quando há a presença de outros elétrons entre eles como também sofre impacto em relação ao número de elétrons mais externos que o átomo possui. Dessa maneira, quando um elétron é removido do sistema, a carga efetiva de um elétron interno aumenta, assim como a energia de ligação.

Assim, átomos que tem maiores números de oxidação, ou seja, que perderam mais elétrons se comparados ao seu estado neutro, apresentarão maiores energias de ligação do que aquelas apresentadas por seus átomos neutros (KREBS et al., 2010). Essa diferença entre as energias de ligação apresentadas é chamada de deslocamento químico ou de *chemical shift*, em inglês.

Dessa forma, estes deslocamentos podem ser observados nos espectros de XPS e são relativos a esses impactos causados pelos estados de oxidação e ambientes químicos em um determinado átomo se comparado ao mesmo átomo em outro estado de oxidação ou pertencente à um outro ambiente químico. Estes deslocamentos químicos pertencem geralmente ao intervalo de 0 – 3 eV e são possíveis de ser observados quando a técnica de XPS é utilizada por conta de sua alta resolução intrínseca (RIBEIRO et al., 2018). A habilidade de diferenciar entre diferentes estados de oxidação e ambientes químicos é uma das maiores vantagens da técnica de XPS e fornece informações essenciais sobre a química da superfície analisada.

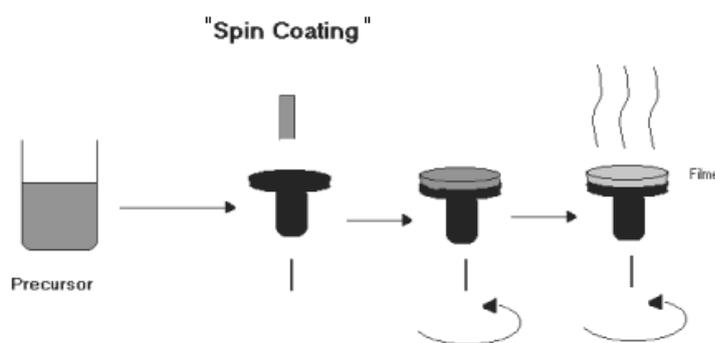
Assim, através da utilização de *softwares* especializados, como o Advantage, *software* utilizado para a análise e tratamento de dados obtidos neste Trabalho, é possível identificar e quantificar as contribuições espectrais de cada átomo presente na superfície analisada e, ainda, discriminar entre os diferentes estados de oxidação e ambientes químicos presentes na mesma. Foi utilizando-se deste raciocínio que a técnica de XPS foi utilizada neste Trabalho.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE GQDS FUNCIONALIZADAS COM GSH, TIO E TIA

A síntese de todas as amostras analisadas neste Trabalho foram realizadas pelo grupo de pesquisa coordenado pelo Professor Ricardo Q. Aucélio, na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ).

Para a produção dos filmes, foi utilizado o método *spin-coating*, no qual a deposição de gotas da solução inicial é feita sobre um substrato que é submetido à um movimento de rotação. Um esquema deste método é mostrado na Figura 16.



**Figura 16**– Esquema representando o método spin-coating. Adaptado de (NASSAR et. al., 2003).

Três classes de amostras foram sintetizadas: amostras de dispersões dos GQDs não funcionalizados, que tinham somente ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) como precursor, amostras de GQDs funcionalizados com tioacetamida, tioureia ou glutatona reduzida, e amostras que continham somente a funcionalização e não os GQDs. Todas as amostras foram depositadas em óxido de índio e estanho (ITO) e foram sintetizadas seguindo o mesmo protocolo:

1. 1g de Ácido Cítrico ( $C_6H_8O_7$ ), se a presença de GQDs era desejada;
2. 0,3g da respectiva funcionalização escolhida, se a presença de funcionalização era desejada;
3. 10mL de água ultra pura;
4. Temperatura de chapa de 300°C;
5. Hidro-esfoliação em água sob agitação contínua por 20 minutos.

Dessa maneira, foram sintetizadas 10 amostras, todas nomeadas conforme a funcionalização presente nas mesmas e, por conta de duplicatas terem sido sintetizadas, foram nomeadas também conforme o ano em que foram sintetizadas. A disposição da nomenclatura utilizada está na Tabela 1.

**Tabela 1-** Disposição da nomenclatura utilizada para as amostras sintetizadas de QGDs funcionalizados.

Nome utilizado	Identificação da amostra
<b>GQD-GSH-18</b>	Pontos quânticos de grafeno + Glutaciona reduzida
<b>GQD-TIA-18</b>	Pontos quânticos de grafeno + Tioacetamida
<b>GQD-TIO-18</b>	Pontos quânticos de grafeno + Tioureia
<b>GQD-19</b>	Pontos quânticos de grafeno
<b>GQD-TIO-19</b>	Pontos quânticos de grafeno + Tioureia
<b>GQD-TIA-19</b>	Pontos quânticos de grafeno + Tioacetamida
<b>GQD-GSH-19</b>	Pontos quânticos de grafeno + Glutaciona reduzida
<b>TIO-19</b>	Tioureia
<b>TIA-19</b>	Tioacetamida
<b>GSH-19</b>	Glutaciona reduzida

Duplicatas das amostras de GQD-GSH, GQD-TIA e GQD-TIO foram produzidas por conta do aspecto viscoso apresentado pelas amostras sintetizadas em 2018, o que representava um aspecto não adequado para análises por XPS. Dessa maneira, após discussão, foi realizado o aperfeiçoamento do método utilizado e novas amostras de GQD-GSH, GQD-TIA e GQD-TIO foram sintetizadas em 2019. Essas amostras já não apresentavam o aspecto viscoso observado nas amostras sintetizadas em 2018.

## 4.2 ANÁLISE DAS AMOSTRAS POR NEXAFS E RAES

Os experimentos realizados com o fim de obterem-se os espectros de fotoabsorção de NEXAFS e RAES foram executados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), no estado de São Paulo, na cidade de Campinas.

De forma a poder monitorar os fenômenos na borda 1s do enxofre, os parâmetros experimentais dispostos na Tabela 2 foram escolhidos, fornecendo uma resolução espectral de em torno de 0,4 eV.

**Tabela 2** - Parâmetros experimentais utilizados para os experimentos de NEXAFS e RAES realizados no LNLS

Parâmetro	Escolha
<b>Linha de luz</b>	D04A-SXS (900-5500 eV)
<b>Fluxo</b>	$> 1 \times 10^{10}$ fótons/s/100mA
<b>Monocromador</b>	Si(111) duplo cristal

As amostras foram divididas em 4 grupos, sendo cada grupo analisado em dias e suportes diferentes conforme mostra a Tabela 3. A divisão foi necessária por conta da capacidade espacial dos suportes para amostras utilizados, o volume de amostras para análise presentes no LNLS e a data de fabricação dos filmes sintetizados.

**Tabela 3** - Suportes e suas faces utilizadas para as respectivas amostras.

Suportes	Face utilizada do suporte	Amostras analisadas
<b>A</b>	Face B ( $\theta=45^\circ$ )	GQD-TIA-18
<b>B</b>	Face A ( $\theta=-225^\circ$ )	GQD-GSH-18 e GQD-TIO-18
<b>C</b>	Face B ( $\theta=45^\circ$ )	GQD-19 e GQD-TIO-19
<b>D</b>	Face B ( $\theta=45^\circ$ )	GQD-TIA-19, GQD-GSH-19, TIO-19, TIA-19 e GSH-19.

Para realizar a limpeza dos suportes, foi utilizado o solvente isopropanol, enquanto que a fixação das amostras na superfície de seus respectivos suportes foi realizada através do uso de uma fita condutora de carbono dupla face. Após a fixação, o suporte é colocado em uma câmara de vácuo, chamada de câmara de preparação e, em seguida, na câmara de medida, no qual ficará até que a pressão ideal de aproximadamente  $10^{-8}$  mbar seja atingida para realização do experimento.

Como exposto na seção *Fundamentos Teóricos 3.2*, o método de detecção utilizado foi o TEY. Ao utilizar este método, a medida feita registra um sinal diretamente proporcional à quantidade de fótons absorvidos que é proporcional à emissão de elétrons que ocorre na amostra após irradiação com raios X. Neste método, o aterramento do compartimento de amostra é realizado para garantir a neutralidade elétrica da amostra, de forma que a corrente de reposição dos elétrons na amostra seja proporcional à intensidade de fótons absorvidos pela mesma.

Para a obtenção dos espectros de fotoabsorção obtidos via NEXAFS, os resultados registrados foram normalizados e tratados utilizando o *software* OriginPro 8.50, versão SR1 b161. Os espectros gerados podem ser observados na seção *Resultados e Discussão* 5.1.

Já para a desconvolução dos espectros de RAES foi feita a utilização do *software* Casa XPS, versão 2.3.22PR1.0. Os resultados da desconvolução obtida foram então transferidos para o *software* Origin Pro 8.50, versão SR1 b161, de forma a gerar os espectros que podem ser observados na seção *Resultados e Discussão* 5.2.

### 4.3 ANÁLISE DAS AMOSTRAS POR XPS

As análises realizadas por XPS foram realizadas utilizando o espectrômetro ESCALAB 250Xi, produzido pela *Thermo Scientific*, localizado no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia de Fotoelétrons na Região de raios X (XPS) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Um exemplo deste equipamento pode ser visto na Figura 17.



**Figura 17**– Espectrômetro ESCALAB 250Xi, produzido pela *Thermo Scientific*. Fonte: (THERMOFISCHER SCIENTIFIC, 2020).

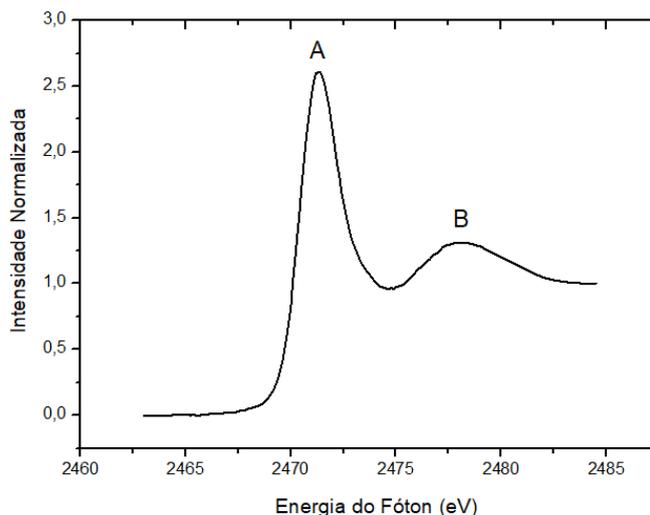
O ESCALAB 250Xi possui um tamanho de foco de raios X de 200-900 $\mu$ m. O tipo de analisador que este equipamento utiliza é o analisador de elétrons de focagem dupla hemisférico de 180°, que conta com um conjunto duplo de detectores para finalidades de espectroscopia e estudos de imagem. Como fonte de raios X, utiliza um tubo de raios X de Al K-Alpha monocromatizado e micro-focado (THERMOFISCHER SCIENTIFIC, 2020).

Os espectros obtidos analisados para cada amostra foram os espectros *survey* e os espectros de alta resolução de C1s, N1s e S2p, todos tratados e analisados através da utilização do *software* Thermo Advantage, versão 5.9919, produzido pela *Thermo Fischer Scientific*. Os resultados obtidos através do uso do referido *software* foram então convertidos para o uso no *software* Origin Pro 8.50, versão SR1 b161, e estes espectros podem ser visualizados na seção *Resultados e Discussão* 5.3.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X (NEXAFS)

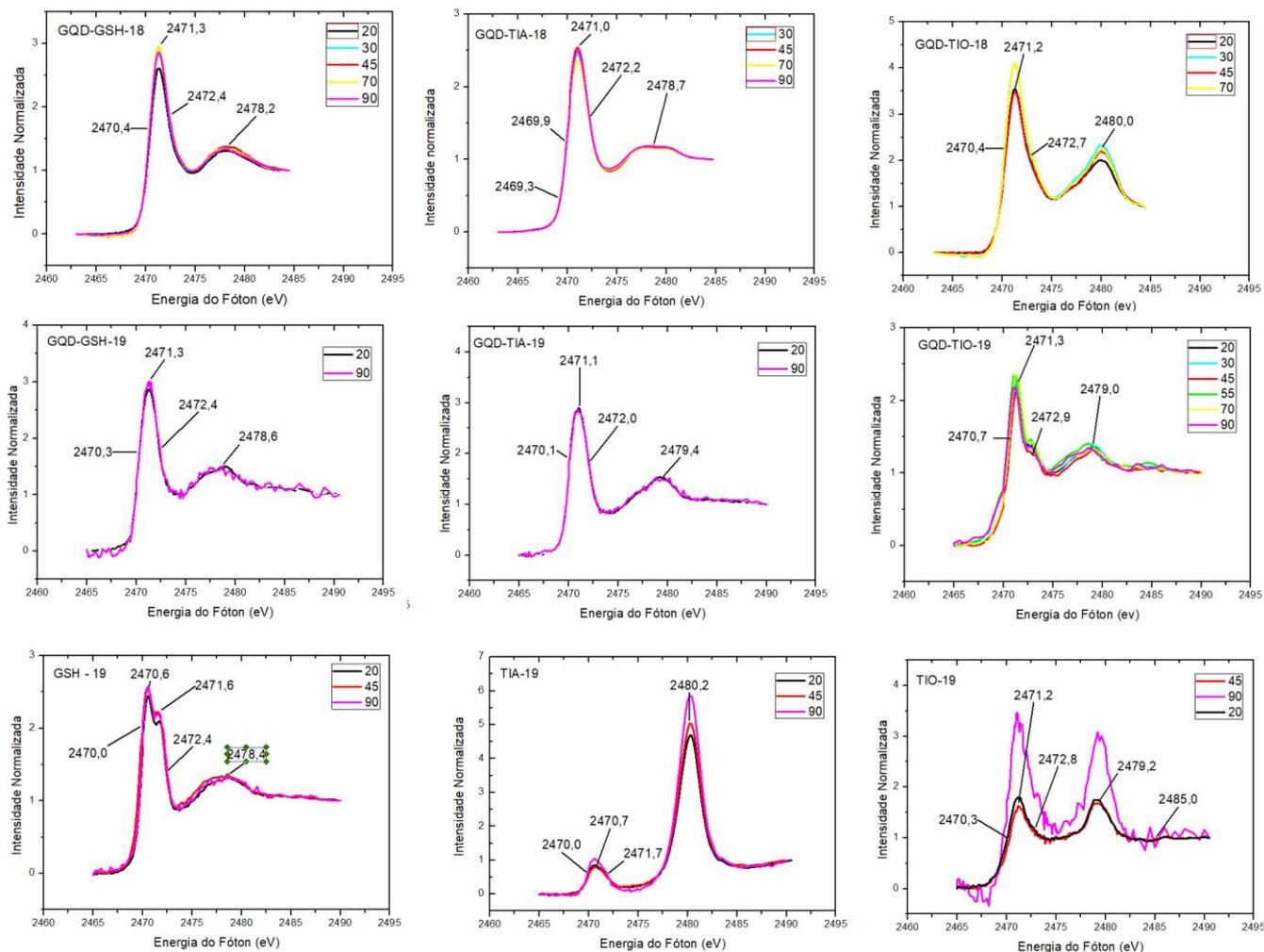
A Figura 18 mostra o perfil apresentado por espectros de fotoabsorção adquiridos via NEXAFS para a borda K de excitação do enxofre 1s, espectro que permite a observação da estrutura eletrônica das amostras estudadas.



**Figura 18** – Perfil apresentado por espectros de fotoabsorção adquiridos via NEXAFS para a borda K de excitação do S 1s. Fonte: Própria autora. *Software* utilizado para a criação da Figura: Origin 8.5.

É possível perceber a existência de dois picos bem distintos nesse perfil de espectro e as suas respectivas correlações com as transições eletrônicas relacionadas ao elétron 1s do enxofre são conhecidas na literatura, sendo o pico mais intenso (pico A) referente à transição  $1s \rightarrow \pi^*$  e o pico menos intenso (pico B) à transição  $1s \rightarrow \sigma^*$  (BORGES, 2015).

Espectros de fotoabsorção foram obtidos através da técnica de NEXAFS para todas as amostras analisadas, com exceção da amostra **GQD-19**, que possuía nenhuma funcionalização. Os resultados obtidos para cada amostra estão dispostos na Figura 19.



**Figura 19**– Espectros de fotoabsorção obtidos via NEXAFS para todas as amostras.

Por conta de NEXAFS ser uma técnica que fornece resultados com base no comportamento das transições eletrônicas que ocorrem em uma determinada molécula quando esta está submetida à irradiação de luz síncrotron, os resultados obtidos por NEXAFS são conhecidos por poderem ser utilizados como *fingerprint* das respectivas moléculas analisadas. Dessa forma, foi possível realizar a comparação dos espectros obtidos para as amostras contendo glutatona com o espectro da glutatona encontrado na literatura, medido por G. Cinque *et al.*, 2006. A partir da comparação realizada, foi possível perceber a similaridade entre os espectros envolvidos, o que corrobora a natureza das glutatonas pertencentes às amostras estudadas e também indica a eficiência dos experimentos realizados.

A existência ou inexistência de ordenação em amostras de filmes moleculares também é possível de ser observada através da análise dos resultados obtidos por NEXAFS.

Para todas as nove amostras analisadas por NEXAFS, não foram observadas relações de tendência entre as intensidades normalizadas obtidas e os ângulos de incidência dos fótons. Tais dependências angulares mostrariam a existência de uma ordenação preferencial dos filmes analisados.

Os resultados encontrados, porém, mostram a existência de intensidades que são independentes dos ângulos de incidência dos fótons e, portanto, mostram que para nenhuma das nove amostras analisadas foi verificada a existência de ordenação em seus filmes.

Além de fornecerem a possibilidade de observar e realizar o estudo da estrutura eletrônica e da orientação dos materiais analisados, os resultados de NEXAFS também mostraram indicações muito claras de oxidações em duas amostras: **TIO-19** e **TIA-19**.

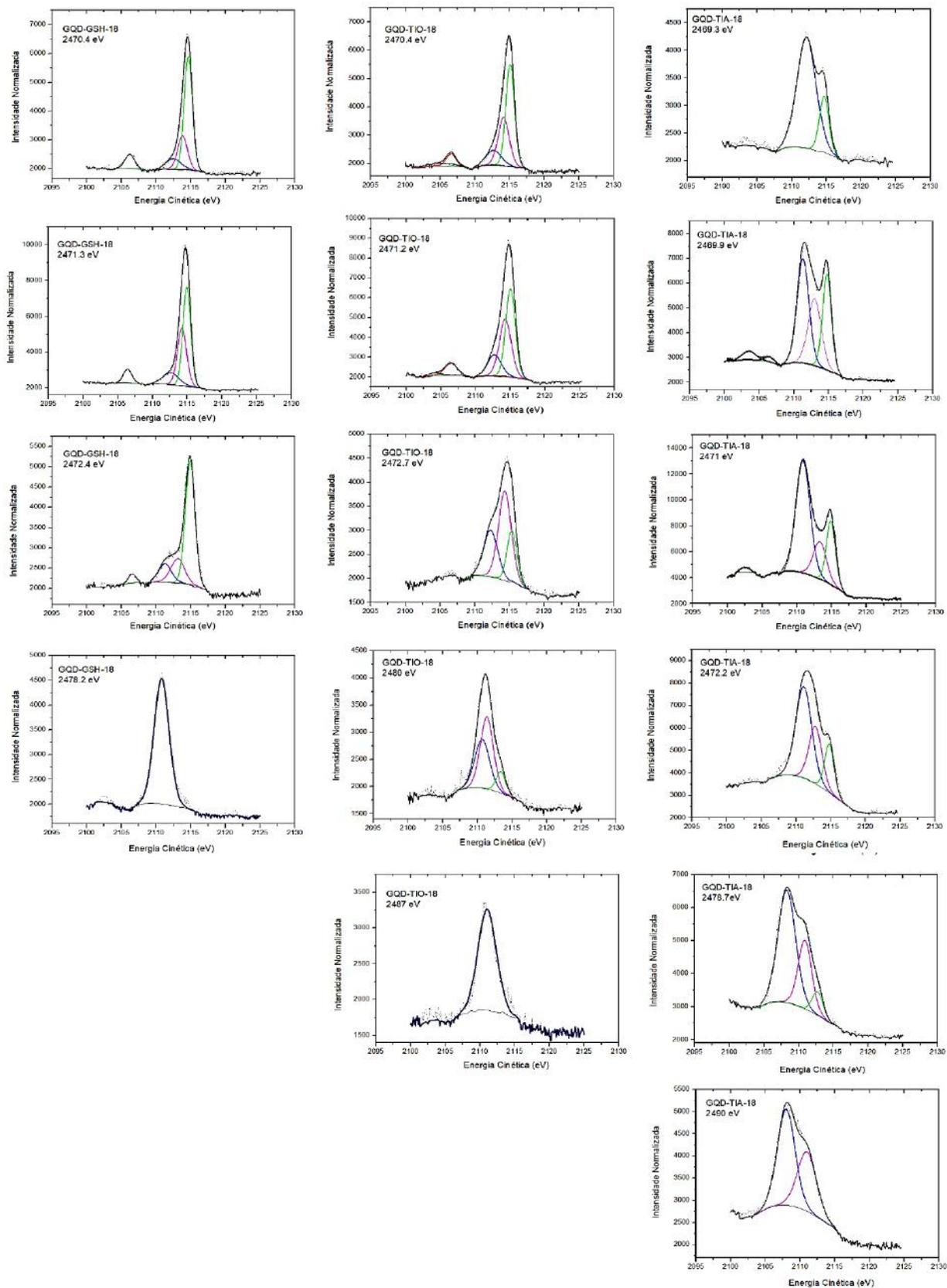
A indicação de oxidação provém do pico intenso encontrado em aproximadamente 2480 eV, que pode ser visto nos espectros para ambas as amostras. Este pico é conhecido pela literatura (DAS; LEE; CHENG, 2001a) como indicação de presença de oxidação no átomo de enxofre e, portanto, de ligações entre o átomo de enxofre e oxigênio. Dessa forma, os referidos picos mostram, considerando a estrutura inicial das amostras analisadas, que as referidas amostras sofreram oxidação.

## **5.2 ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRON AUGER RESSONANTE (RAES)**

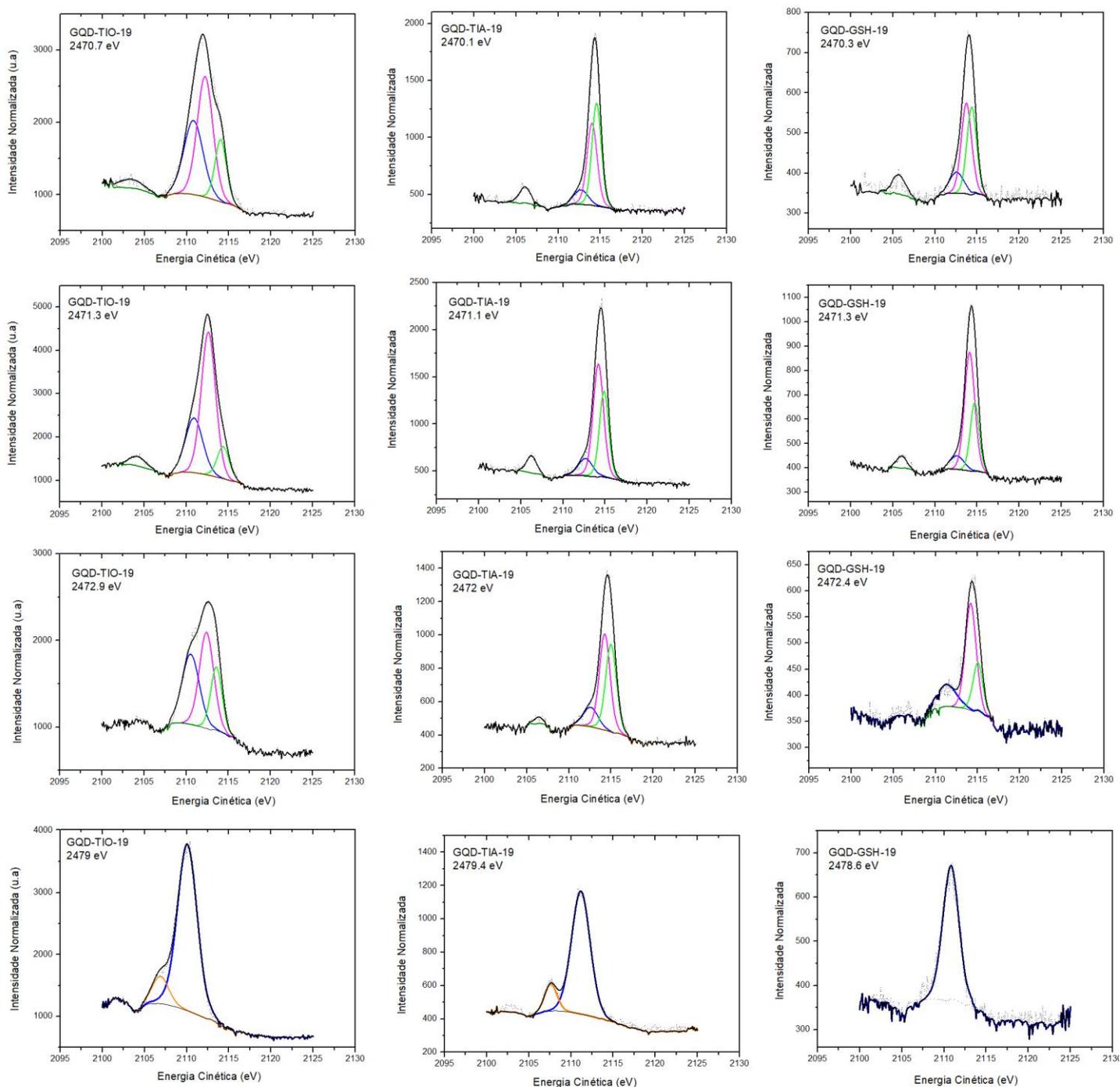
Para cada amostra analisada por NEXAFS, foram escolhidas de 4 a 6 diferentes energias do fóton incidente, a fim de possibilitar a obtenção dos espectros de decaimento Auger (RAES) de S  $KL_{2,3}L_{2,3}$  para cada amostra.

Dentre as energias escolhidas estão as energias em que os dois picos mais proeminentes foram encontrados em seus respectivos espectros de NEXAFS e uma energia mais alta, na qual o sistema já teria sofrido a ionização.

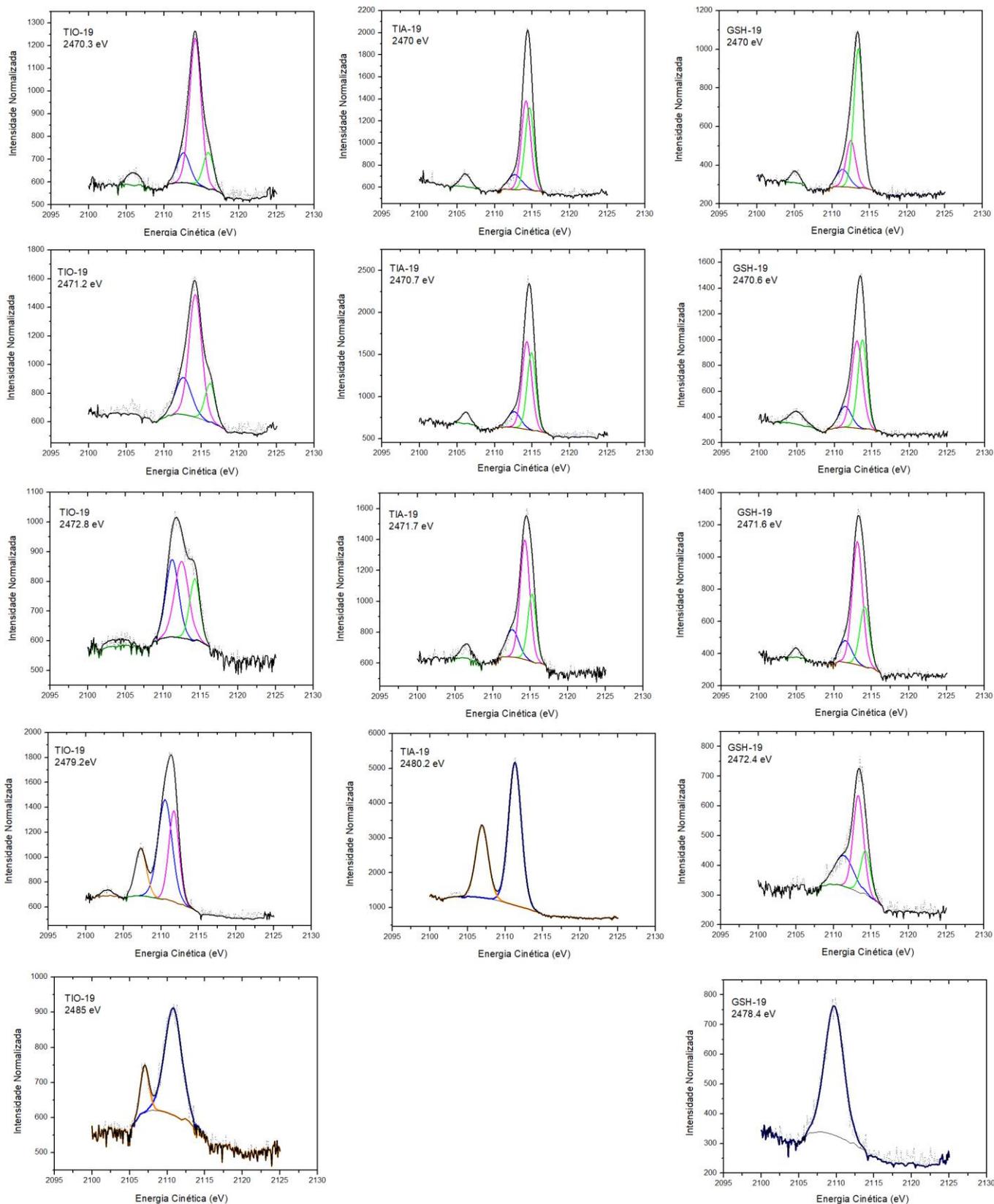
Os resultados obtidos para cada amostra analisada em cada energia escolhida estão dispostos nas Figuras 20-22.



**Figura 20** – Espectros de RAES de S  $KL_{2,3}L_{2,3}$  para as amostras GQD-GSH-18, GQD-TIO-18 e GQD-TIA-18 obtidos para diferentes energias selecionadas com base nos respectivos espectros de NEXAFS de cada amostra.



**Figura 21** – Espectros de RAES de S  $KL_{2,3}L_{2,3}$  para as amostras GQD-GSH-19, GQD-TIO-19 e GQD-TIA-19 obtidos para diferentes energias selecionadas com base nos respectivos espectros de NEXAFS de cada amostra.



**Figura 22** – Espectros de RAES de S  $KL_{2,3}L_{2,3}$  para as amostras GSH-19, TIO-19 e TIA-19 obtidos para diferentes energias selecionadas com base nos respectivos espectros de NEXAFS de cada amostra.

Nos resultados dispostos acima, é possível observar a onipresença de uma curva em azul, curva esta que é correspondente ao decaimento do tipo Auger Normal.

É possível observar que em valores de energias para o fóton incidente muito elevadas, este é o único decaimento constatado, o que era o resultado esperado, já que tais energias são suficientes para permitir o processo de ionização da amostra e, dessa forma, são suficientes para permitir a ejeção do elétron do sistema.

Já as outras curvas presentes nos resultados obtidos são correspondentes às contribuições espectadoras do tipo Auger Ressonante, contribuições estas que são competitivas com o decaimento do tipo Auger Normal.

Assim, através dos resultados obtidos, é possível observar a competição entre essas diferentes formas de decaimento para o sistema em diferenças energias para o fóton incidente.

Dentre os resultados obtidos, é importante destacar o comportamento único dos resultados referentes à amostra **GQD-TIA-18**. É possível perceber para os resultados de **GQD-TIA-18** que a curva referente ao decaimento do tipo Auger Normal mantém a sua área e intensidade significativamente independentes da energia do fóton incidente. Este comportamento único para a amostra **GQD-TIA-18** tem um impacto direto nos tempos de transferência de carga encontrados para essa amostra que, como pode ser predito através da Equação III, fornecida na seção *Fundamentos Teóricos*, serão muito pequenos, indicando uma amostra que apresentaria a habilidade de transferir carga muito rapidamente.

Este comportamento, entretanto, não foi reproduzível, não tendo sido encontrado nas amostras de **GQD-TIA-19** e de **TIA-19**, e foi, portanto, considerado como um comportamento anômalo que foi encontrado para esta amostra funcionalizada com TIA.

A partir dos resultados obtidos, foi possível calcular os tempos de transferência de carga para todas as energias de fótons utilizados para todas as amostras estudadas, através do método CHC, no qual a razão entre as áreas das curvas referentes aos sinais de decaimento do tipo Auger Normal e espectador foi calculada em função das energias do fóton utilizado, conforme descrito na seção *Fundamentos Teóricos*. O valor utilizado como tempo de vida do buraco para o enxofre 1s foi de 1,27 fs, conforme sugerido pela literatura (GARCIA-BASABE et al., 2017).

Os resultados obtidos para os tempos de transferência de carga podem ser observados nas Tabelas 4-6.

**Tabela 4-** Resultados obtidos para o tempo de transferência de carga ( $\tau_{TC}$ ) para as amostras GQD – TIA-18, GQD – TIO-18 e GQD – GSH-18

<b>Energy (eV)</b>	<b>GQD-TIA-18</b>	<b>Energy (eV)</b>	<b>GQD-TIO-18</b>	<b>Energy (eV)</b>	<b>GQD-GSH-18</b>
	<b><math>\tau_{TC}</math> (fs)</b>		<b><math>\tau_{TC}</math> (fs)</b>		<b><math>\tau_{TC}</math> (fs)</b>
<b>2469,9</b>	1,78	<b>2470,4</b>	7,78	<b>2470,4</b>	9,98
<b>2471</b>	0,85	<b>2471,2</b>	6,67	<b>2471,3</b>	8,47
<b>2472,2</b>	1,05	<b>2472,7</b>	3,15	<b>2472,4</b>	8,02
<b>2478,7</b>	0,75	-	-	-	-

**Tabela 5-** Resultados obtidos para o tempo de transferência de carga ( $\tau_{TC}$ ) para as amostras GQD-TIO-19, GQD-TIA-19 e GQD-GSH-19.

<b>Energy (eV)</b>	<b>GQD-TIO-19</b>	<b>Energy (eV)</b>	<b>GQD-TIA-19</b>	<b>Energy (eV)</b>	<b>GQD-GSH-19</b>
	<b><math>\tau_{TC}</math> (fs)</b>		<b><math>\tau_{TC}</math> (fs)</b>		<b><math>\tau_{TC}</math> (fs)</b>
<b>2470,7</b>	2,34	<b>2470,1</b>	10,81	<b>2471,3</b>	9,92
<b>2471,3</b>	3,25	<b>2471,1</b>	9,99	<b>2470,3</b>	5,70
<b>2472,9</b>	2,19	<b>2472,0</b>	8,99	<b>2472,4</b>	4,74
-	-	-	-	-	-

**Tabela 6-** Resultados obtidos para o tempo de transferência de carga ( $\tau_{TC}$ ) para as amostras TIO-19, TIA-19 e GSH-19.

<b>Energy (eV)</b>	<b>TIO-19</b>	<b>Energy (eV)</b>	<b>TIA-19</b>	<b>Energy (eV)</b>	<b>GSH-19</b>
	<b><math>\tau_{TC}</math> (fs)</b>		<b><math>\tau_{TC}</math> (fs)</b>		<b><math>\tau_{TC}</math> (fs)</b>
<b>2470,3</b>	6,91	<b>2470,0</b>	9,74	<b>2470,0</b>	9,78
<b>2471,2</b>	4,20	<b>2470,7</b>	9,56	<b>2470,6</b>	8,37
<b>2472,8</b>	2,19	<b>2471,7</b>	6,19	<b>2471,6</b>	8,42
<b>2479,2</b>	5,64	-	-	<b>2472,4</b>	3,08

Os tempos de transferência de carga fornecem um panorama relativo à rapidez que o sistema apresenta em realizar a transferência de elétrons entre os níveis que lhe são disponíveis. Como o elétron excitado observado provém do átomo de enxofre que está presente na funcionalização da amostra analisada e a transferência monitorada pelo método CHC é desse elétron excitado para o substrato e como o substrato mais

próximo é o GQD presente na amostra, os estudos dos tempos de transferência de carga obtidos no contexto deste Trabalho se fazem muito relevantes, já que o provável recebimento de elétrons por parte dos GQDs provindos das moléculas funcionalizadas pode causar um impacto considerável na fotoluminescência gerada pelos GQDs quando frente a analitos de interesse, impactando, assim, também a sua performance como sensor analítico quantitativo.

Através da análise dos tempos obtidos, foi possível perceber que todos estão aproximadamente na mesma ordem de grandeza, exceto para aqueles relativos à amostra **GQD-TIA-18**. Os dois menores tempos de transferência de carga observados, exceto os relativos à amostra **GQD-TIA-18**, foram tempos calculados para as amostras **GQD-TIO-19** e **TIO-19**.

Como exposto anteriormente, o comportamento anômalo das curvas relativas ao decaimento do tipo Auger Normal para **GQD-TIA-18** foi o responsável pela geração de tempos de transferência de carga muito baixos, o que já era esperado ao se considerar a Equação III, já apresentada.

Dessa forma, a obtenção e a análise dos dados de tempo de transferência de carga para as amostras estudadas foram possíveis através da utilização de RAES e do método CHC e os dados coletados serão utilizados posteriormente para a comparação dos mesmos com os efeitos de fotoluminescência para cada um dos GQDs produzidos, em um estudo futuro a ser realizado em parceria com a PUC-RJ.

Além destes resultados, a técnica de RAES também proporcionou a identificação da presença de oxidações nas amostras **TIA-19** e **TIO-19**, através da presença de um pico intenso em aproximadamente 2106 eV de energia cinética em seus respectivos espectros de 2480 eV e 2485 eV para a energia do fóton incidente.

Ambas as energias de fóton utilizadas para estes casos são suficientes para causar a ionização da amostra estudada e era somente esperada a presença da curva referente ao decaimento do tipo Auger Normal em seus respectivos espectros, caso a amostra não estivesse oxidada. A região de 2480 eV, entretanto, é reconhecido pela literatura (DAS; LEE; CHENG, 2001) como indicação de presença de oxidação no átomo de enxofre e, portanto, de ligações entre o átomo de enxofre e oxigênio. Dessa forma, os referidos picos mostram, considerando a estrutura inicial das amostras analisadas, que as referidas amostras sofreram oxidação, o que corrobora os resultados encontrados por NEXAFS que também mostraram a presença de oxidação nestas mesmas amostras.

### 5.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS (XPS)

As análises utilizando a técnica de XPS foram realizadas para todas as amostras sintetizadas em 2018, sendo estas: **GQD-GSH-18**, **GQD-TIA-18** e **GQD-TIO-18**.

Para a avaliação da química da superfície destas respectivas amostras foram analisados os espectros *survey* e os espectros de alta resolução para C1s, N1s e S2p obtidos para cada uma das amostras analisadas.

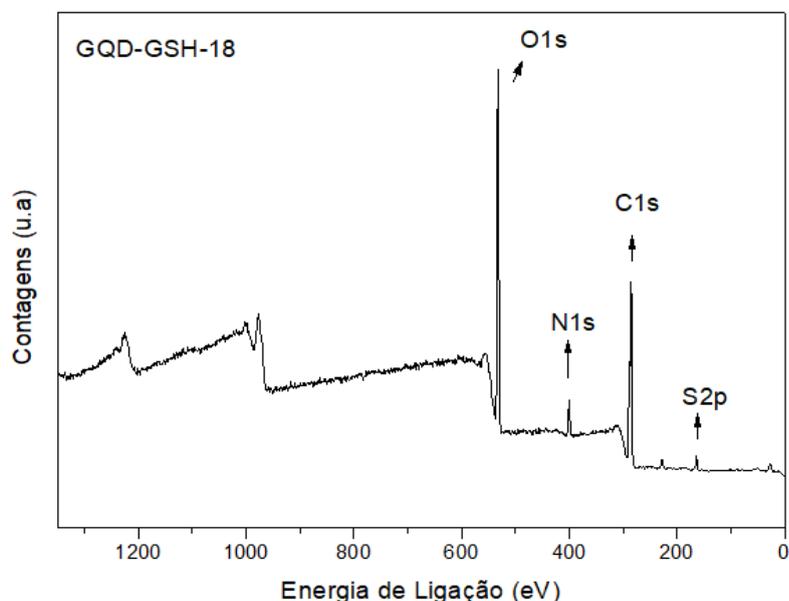
A análise feita dos dados encontrados permitiram a obtenção de informações importantes acerca da química da superfície dos filmes analisados como os percentuais atômicos de cada elemento identificado na superfície analisada, a presença de oxidações e reduções em alguns elementos de algumas amostras e prováveis incorporações de oxigênio e/ou contaminações por solvente em todas as amostras. Além disso, foram coletados dados importantes com relação aos diversos ambientes químicos pertencentes às amostras estudadas com relação aos elementos estudados em cada espectro obtido.

A análise detalhada dos resultados obtidos é feita nos subtópicos a seguir.

#### 5.3.1 AMOSTRA GQD-GSH-18

##### 5.3.1.1 ESPECTRO SURVEY

O resultado obtido para o espectro *survey* para **GQD-GSH-18** pode ser observado no Figura 23.



**Figura 23**– Espectro *survey* da amostra GQD-GSH-18.

A partir da análise do espectro obtido, é possível observar a presença de picos com intensidades significativas para os valores de energia de ligação próximos a 532,4 eV e 285,3eV que foram identificados como os níveis 1s do oxigênio (O1s) e do carbono (C1s), respectivamente. Também foram observados picos de intensidade menor, presentes nos valores de energia de ligação de 400,3 eV e 163,9 eV que foram identificados como o nível 1s do nitrogênio (N1s) e o nível 2p do enxofre (S2p), respectivamente.

A presença dos níveis encontrados era esperada, considerando que todos os elementos envolvidos são pertencentes à amostra estudada. A Tabela 7 abaixo correlaciona os elementos identificados com seus respectivos percentuais atômicos e valores de energia de ligação.

**Tabela 7**– Resultados obtidos a partir do espectro survey da amostra GQD-GSH-18 em relação aos elementos encontrados e suas respectivas energias de ligação e percentuais atômicos experimentais.

Nome	EL (eV)	% Atômico
<b>C1s</b>	285,3	56,72
<b>N1s</b>	400,3	6,05
<b>O1s</b>	532,4	35,50
<b>S2p</b>	163,9	1,73

Uma das importantes informações que o espectro *survey* traz tem relação com a espessura e homogeneidade dos filmes analisados. É conhecido que os filmes foram sintetizados sobre substrato de ITO e, dessa forma, a ausência de picos relacionados com Si2p, In3d ou Sn3d mostra que a área do filme analisada pelo equipamento de XPS para essa amostra possuía uma espessura média maior do que o poder de amostragem da técnica (10 nm) e era homogênea.

Por conta da presença de GQDs na amostra analisada e, por consequência, uma quantidade não especificada de átomos de carbono, não é possível utilizar o percentual atômico calculado para C1s para realizar qualquer estudo estequiométrico. Entretanto, os percentuais de N1s e S2p podem ser utilizados para obter uma elucidação inicial sobre a estequiometria e compará-la com a estequiometria teórica.

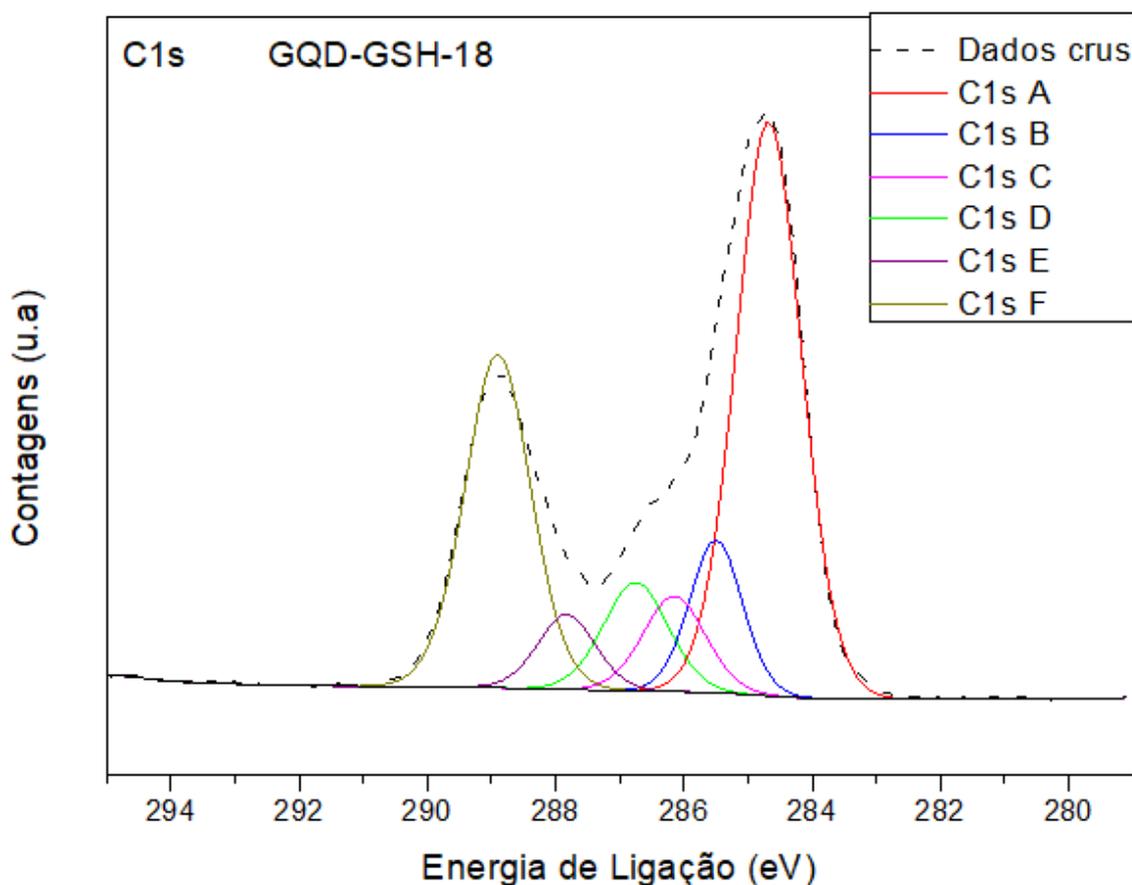
Ao dividirmos os percentuais atômicos encontrados para N1s e S2p, temos que:

$$\frac{\%N1s}{\%S2p} = \frac{6,05\%}{1,73\%} = 3,50$$

Dessa forma, é possível observar que a relação estequiométrica existente entre o nitrogênio e o enxofre na glutatona reduzida está sendo relativamente respeitada quando considerados os resultados obtidos, visto que em uma molécula de glutatona reduzida há 3 nitrogênios para 1 enxofre.

### 5.3.1.2 ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO DO C1s

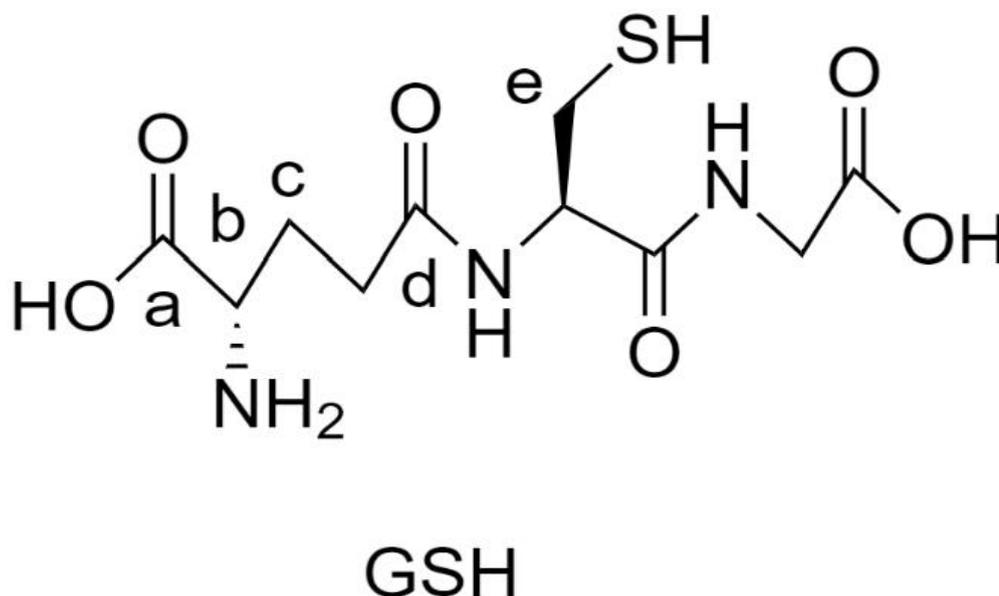
O espectro de alta resolução de C1s obtido para a amostra analisada pode ser visto na Figura 24 abaixo.



**Figura 24**– Espectro de alta resolução do C1s da amostra GQD-GSH-18.

A partir do espectro, a desconvolução do pico obtido foi possível em seis contribuições distintas, conforme é possível observar a partir da Figura 24.

Se considerada somente a estrutura da glutathiona, era esperada a obtenção de cinco contribuições após a desconvolução do pico obtido, uma vez que a glutathiona apresenta cinco diferentes ambientes químicos para o átomo de carbono, como é mostrado na Figura 25.



**Figura 25**– Ambientes químicos relacionados aos carbonos da glutathiona reduzida.

Fonte: Própria Autora. *Software* utilizado para construção da Figura: *ChemDraw JS Direct 2020*.

Se considerada somente a estrutura teórica dos GQDs, seria esperada a obtenção de uma contribuição espectral em torno do valor de energia de 283,6 eV relativa às ligações C=C e C-C presentes nos GQDs. Entretanto, de acordo com a literatura, podem também ser encontradas contribuições referentes às ligações C-O e C=O que podem estar presentes em moléculas de GQDs sintetizadas em laboratório, tendo sido formadas durante o processo de síntese. Essas contribuições referentes a essas ligações se encontram, respectivamente, em torno dos valores de energia de ligação de 285,2 eV e 287,1 eV e não apresentam a mesma intensidade, sendo as contribuições referentes às ligações C=O as contribuições de maior intensidade (DENG et al., 2018).

A correlação das contribuições obtidas com as ligações observadas nas estruturas da glutathiona e dos GQDs pode ser feita com base na literatura, conforme é disposto na Tabela 8 (NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, 2012; DENG et al., 2018).

**Tabela 8** - Energia de ligação, e correlação com ligações químicas das diferentes contribuições do espectro do C1s da amostra GQD-GSH-18.

Nome	EL (eV)	Atribuições
<b>C1s A</b>	284,7	-C-C-, -C-H,-C=C-
<b>C1s B</b>	285,5	-C-SH
<b>C1s C</b>	286,2	-C-NH <sub>2</sub>
<b>C1s D</b>	286,8	-C-O-C-
<b>C1s E</b>	287,8	-C-NH-C-O, C=O
<b>C1s F</b>	288,9	-COOH

Dessa maneira, foi possível perceber que todas as contribuições esperadas foram obtidas.

A partir do espectro obtido também foi possível perceber que, diferentemente do previsto pela literatura, a intensidade da contribuição referente à ligação C-O foi maior que o esperado, sendo maior até mesmo do que a contribuição referente à ligação C=O. Esse resultado pode ser um indicativo de que pode ter ocorrido a incorporação de oxigênio na amostra estudada.

A Tabela 9 apresenta a energia de ligação, as larguras à meia-altura e os percentuais atômicos de cada contribuição encontrada.

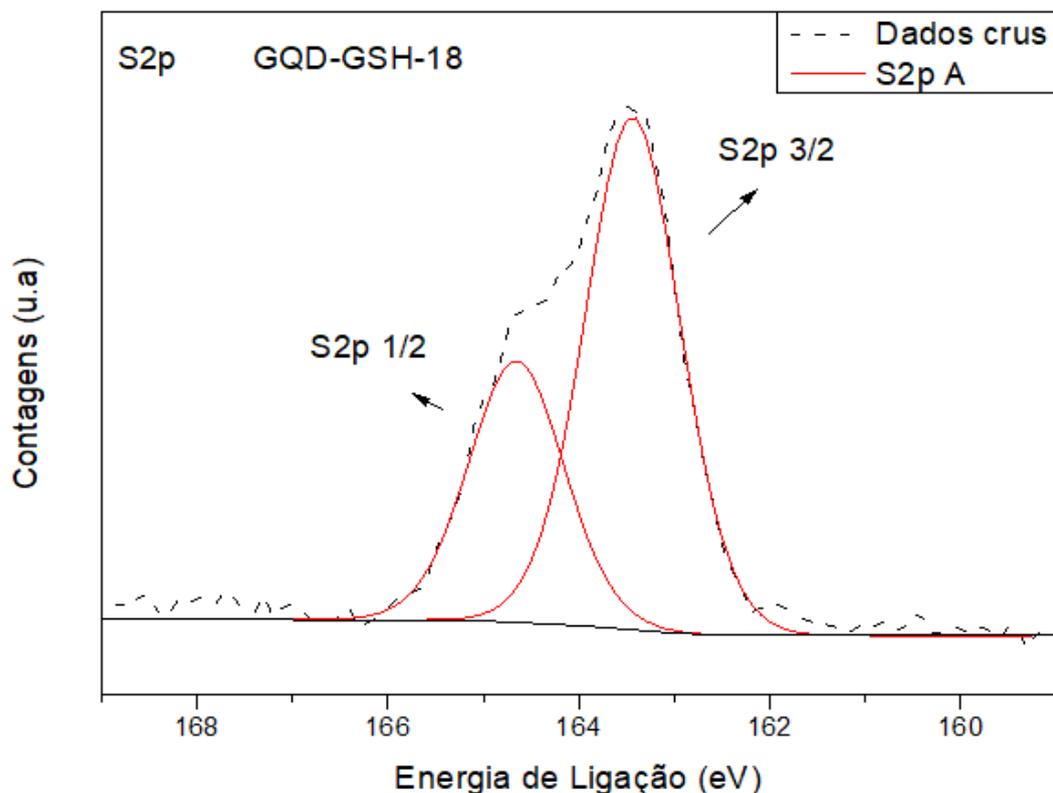
**Tabela 9** - Energia de ligação, largura à meia altura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro do C1s da amostra GQD-GSH-18.

Nome	EL (eV)	Largura (eV)	% Atômico
<b>C1s A</b>	284,7	1,20	44,30
<b>C1s B</b>	285,5	0,96	9,47
<b>C1s C</b>	286,2	1,14	7,01
<b>C1s D</b>	286,8	1,19	8,30
<b>C1s E</b>	287,8	1,06	5,13
<b>C1s F</b>	288,9	1,20	25,80

Dessa forma, a partir da Tabela 9, é possível observar que a estequiometria existente entre os diferentes ambientes químicos de carbonos presentes na molécula de glutathiona está sendo aproximadamente respeitada, sendo as relações entre os percentuais de C1s B, C e F tendo os valores de, respectivamente, 9,47%, 7,01% e 25,80% e as relações estequiométricas das ligações relacionadas com essas contribuições espectrais sendo 1 -C-SH: 1 -C-NH<sub>2</sub> : 2 -COOH, respectivamente. As porcentagens relativas à C1s A e C1s D não foram consideradas para essa análise por se tratarem de, respectivamente, ligações C=C, C-C e C-H, presentes no grafeno, e C-O-C, ligação que não faz parte da estrutura da glutathiona.

### 5.3.1.3 ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO DO S2p

O espectro de alta resolução de S2p obtido para a amostra analisada pode ser visto na Figura 26.

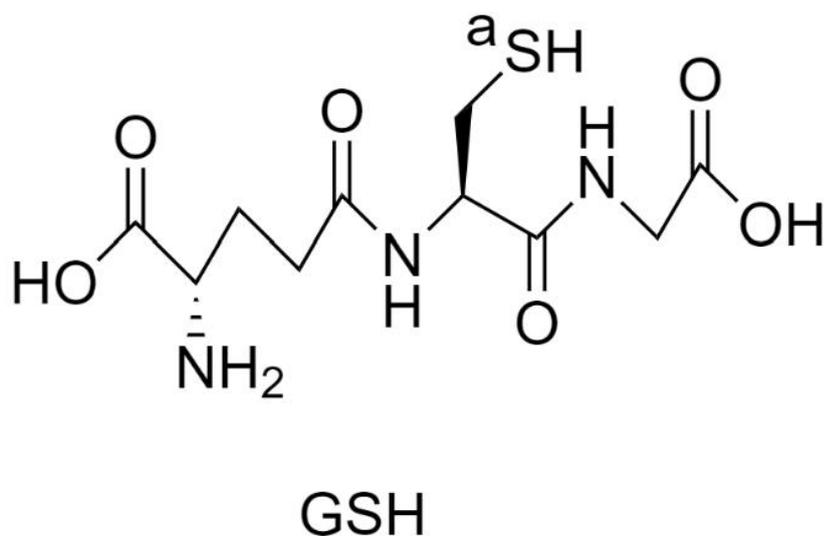


**Figura 26**– Espectro de alta resolução do S2p da amostra GQD-GSH-18.

A partir do espectro, a desconvolução do pico obtido foi possível em uma contribuição, representada pelo dubleto encontrado, conforme é possível observar a partir da Figura 26.

A geração de um dubleto para o espectro de alta resolução do nível S2p é esperada. A geração do dubleto se deve ao fato de o nível 2p possuir o número quântico principal  $n$  igual a 2 e o número quântico secundário  $l$  igual a 1 e, portanto, devido ao efeito spin-órbita, é um nível que gerará dois valores para o número quântico associado ao momento angular total ( $j$ ), sendo  $j = 1/2$  e  $j = 3/2$ , o que dá origem a um dubleto. Dessa forma, há a presença de duas contribuições que possuem valores de energia de ligação diferentes.

A partir da estrutura da glutathiona, era esperada a obtenção de um único dubleto, conforme encontrado, uma vez que a glutathiona apresenta um único ambiente químico para o enxofre, como é mostrado na Figura 27.



**Figura 27**– Ambiente químico relacionado ao enxofre da glutathiona reduzida. Fonte: Própria Autora. *Software* utilizado para a construção da Figura; *ChemDraw Direct JS* 2020.

A Tabela 10 apresenta a energia de ligação, as larguras à meia-altura e os percentuais atômicos para a contribuição encontrada.

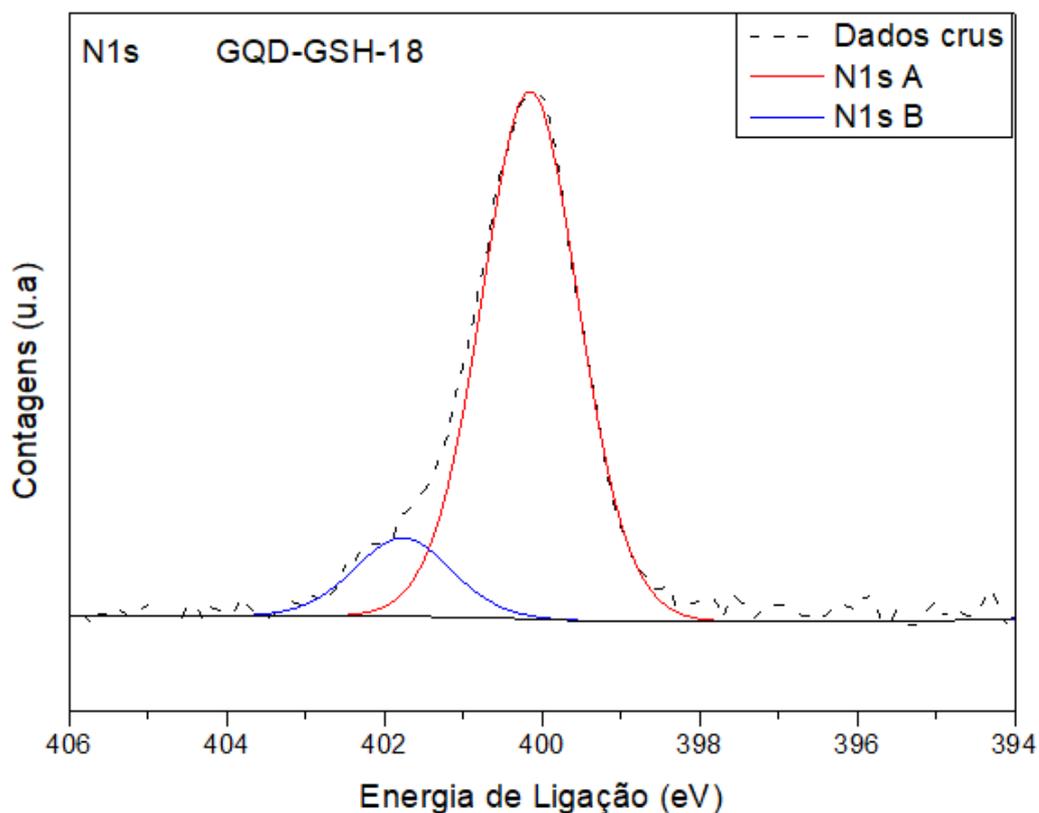
**Tabela 10-** Energia de ligação, largura à meia altura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro do S2p da amostra GQD-GSH-18.

Nome	EL (eV)	Largura (eV)	% Atômico
<b>S2p 3/2</b>	163,4	1,18	49,99
<b>S2p 1/2</b>	164,7	1,18	50,01

Dessa forma, é possível observar que o espectro de alta resolução obtido para o nível S2p foi o espectro esperado.

#### 5.3.1.4 ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO DO N1s

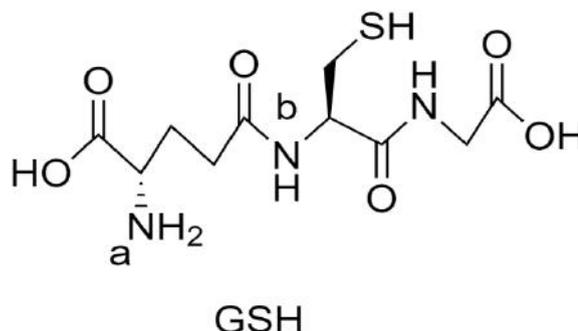
O espectro de alta resolução de N1s obtido para a amostra analisada pode ser visto na Figura 28.



**Figura 28**– Espectro de alta resolução do N1s da amostra GQD-GSH-18.

A partir do espectro, a desconvolução do pico obtido foi possível em duas contribuições, conforme é possível observar a partir da Figura 28.

A partir da estrutura da glutatona, era esperada a obtenção de duas contribuições, uma vez que a glutatona apresenta dois ambientes químicos para o nitrogênio, como é mostrado na Figura 29.



**Figura 29**– Ambientes químicos relacionados ao nitrogênio da glutatona reduzida.

Fonte: Própria Autora. *Software* utilizado para a construção da Figura; *ChemDraw JS 2020*.

A correlação das contribuições obtidas com as ligações observadas na estrutura da glutatona pode ser feita com base na literatura, conforme é disposto na Tabela 11, assim como a identificação das contribuições não esperadas (NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, 2012; YUAN et al., 2015).

**Tabela 11** - Energia de ligação, e correlação com ligações químicas das diferentes contribuições do espectro do N1s da amostra GQD-GSH-18.

Nome	EL (eV)	Atribuições
<b>N1s A</b>	400,2	H <sub>2</sub> N-C, H <sub>2</sub> N-C-O
<b>N1s B</b>	401,8	N <sup>+</sup>

As energias de ligação, larguras à meia altura e percentuais atômicos das diferentes contribuições do espectro N1s da amostra GQD-GSH-18 podem ser observados na Tabela 12.

**Tabela 12** - Energia de ligação, largura à meia altura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro do N1s da amostra GQD-GSH-18.

Nome	EL (eV)	Largura (eV)	% Atômico
<b>N1s A</b>	400,2	1,44	87,04
<b>N1s B</b>	401,8	1,44	12,96

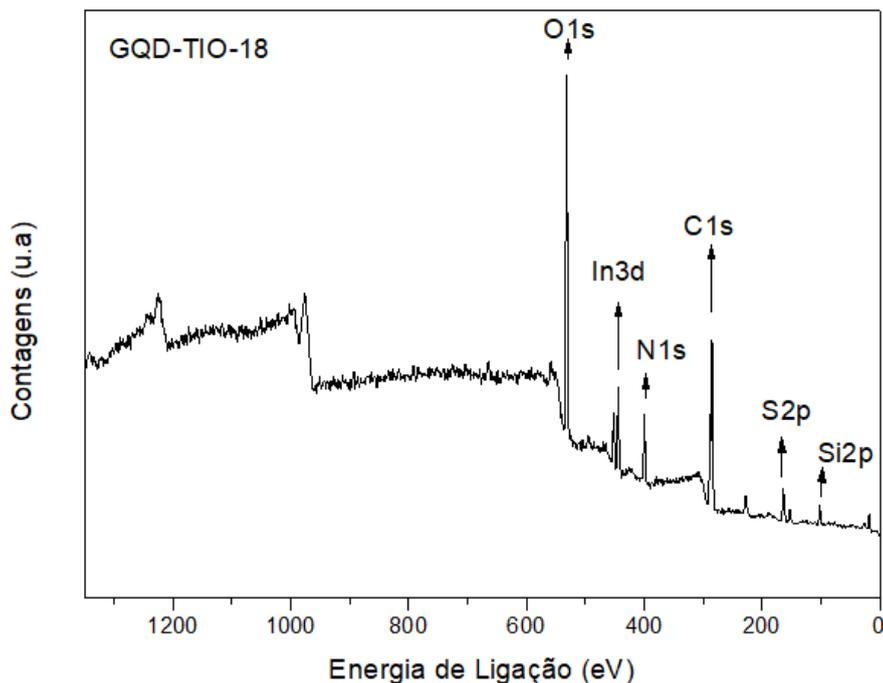
Dessa maneira, é possível perceber que não foi possível a diferenciação das contribuições dos nitrogênios presentes nas funções amina e amida da glutaciona. Estas contribuições tem, em geral, valores muito próximos em energia de ligação e não é raro estas não conseguirem ser visualizadas separadamente durante a desconvolução.

Além disso, o espectro indicou a presença de uma contribuição não esperada, referente à amina protonada ( $N^+$ ). Sua presença pode ser explicada por conta da ressonância que ocorre ao redor dos nitrogênios pertencentes às funções amida na glutaciona, o que também pode ter contribuído para a não separação das contribuições referentes aos nitrogênios pertencentes às amidas e à amina da glutaciona.

### 5.3.2 AMOSTRA GQD-TIO-18

#### 5.3.2.1 ESPECTRO SURVEY

O resultado obtido para o espectro survey para **GQD-TIO-18** pode ser observado no Figura 30.



**Figura 30**– Espectro survey da amostra GQD-TIO-18.

A partir da análise do espectro obtido, é possível observar a presença de picos com intensidades significativas para os valores de energia de ligação próximos a 531,9 eV e 284,9 eV que foram identificados como os níveis 1s do oxigênio (O1s) e do carbono (C1s), respectivamente. Também foram observados picos de intensidade menor,

presentes nos valores de energia de ligação de 399,8 eV, 163,7 eV, 444,2 eV e 101,8 eV que foram identificados como o nível 1s do nitrogênio (N1s), nível 2p do enxofre (S2p), nível 3d do índio (In3d) e nível 2p do silício (Si2p), respectivamente.

A presença dos níveis encontrados era esperada, considerando que todos os elementos envolvidos são pertencentes à amostra estudada. A Tabela 13 correlaciona os elementos identificados com seus respectivos percentuais atômicos e valores de energia de ligação.

**Tabela 13**– Resultados obtidos a partir do espectro survey da amostra GQD-TIO-18 em relação aos elementos encontrados e suas respectivas energias de ligação e percentuais atômicos experimentais.

Nome	EL (eV)	% Atômico
<b>C1s</b>	284,9	50,85
<b>N1s</b>	399,8	8,82
<b>O1s</b>	531,9	31,19
<b>S2p</b>	163,7	4,20
<b>In3d</b>	444,2	0,93
<b>Si2p</b>	101,8	4,01

A presença de picos relacionados com Si2p e In3d mostra que o filme analisado é muito fino ou não é homogêneo.

Ao considerar-se somente os percentuais sem a presença dos elementos dos substrato, obtém-se a Tabela 14.

**Tabela 14**– Resultados obtidos a partir do espectro survey da amostra GQD-TIO-18 em relação aos elementos encontrados e suas respectivas energias de ligação e percentuais atômicos experimentais sem considerar os elementos provenientes do substrato.

Nome	EL (eV)	% Atômico
<b>C1s</b>	284,9	53,49
<b>N1s</b>	399,8	9,27
<b>O1s</b>	531,9	32,81
<b>S2p</b>	163,7	4,42

Por conta da presença de GQDs na amostra analisada e, por consequência, uma quantidade não especificada de átomos de carbono, não é possível utilizar o percentual atômico calculado para C1s para realizar qualquer estudo estequiométrico. Entretanto, os percentuais de N1s e S2p podem ser utilizados para tais estudos.

Ao dividirmos os percentuais atômicos encontrados para N1s e S2p, temos que:

$$\frac{\%N1s}{\%S2p} = \frac{9,27\%}{4,42\%} = 2,10$$

Dessa forma, é possível observar que a relação estequiométrica existente entre o nitrogênio e o enxofre na tioureia está sendo significativamente respeitada quando considerados os resultados obtidos, visto que em uma molécula de tioureia há 2 nitrogênios para 1 enxofre.

### 5.3.2.2 ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO DO C1s

O espectro de alta resolução do C1s obtido para a amostra analisada pode ser visto na Figura 31 abaixo.

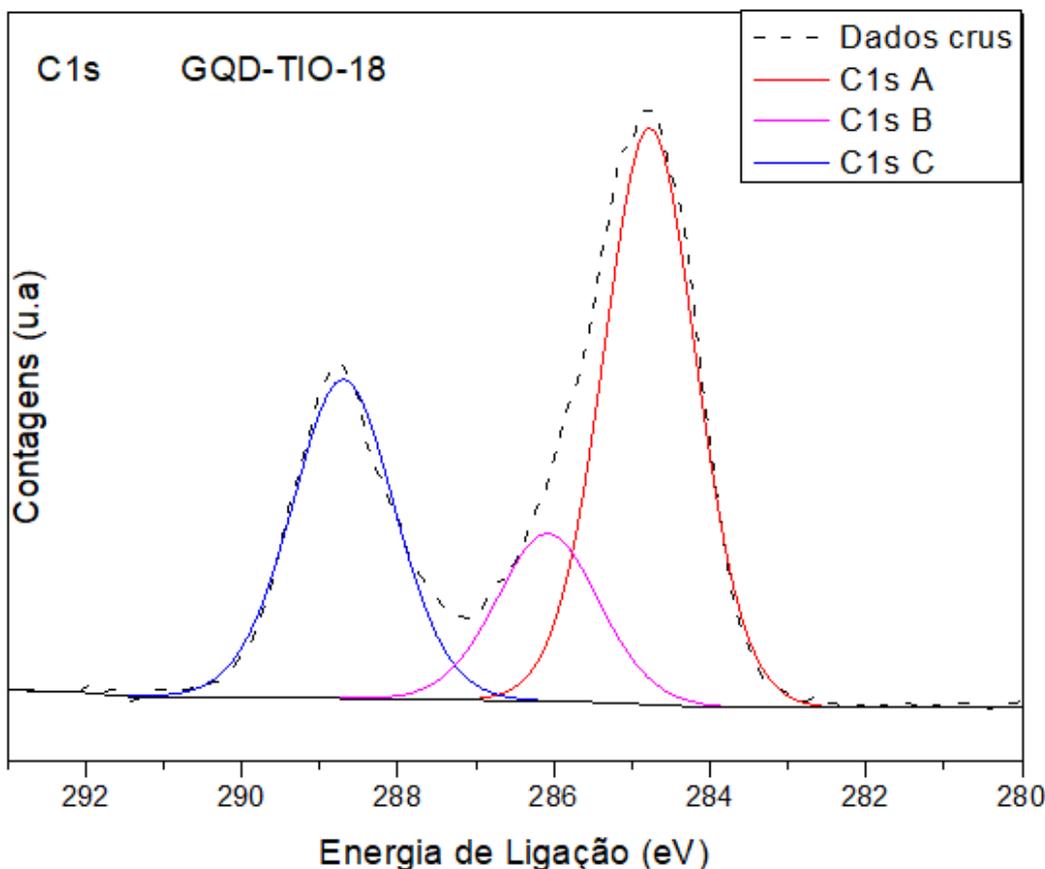
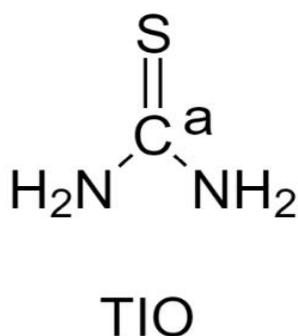


Figura 31– Espectro de alta resolução do C1s da amostra GQD-TIO-18.

A partir do espectro, a desconvolução forneceu três contribuições distintas, conforme é possível observar a partir da Figura 31.

Se considerada somente a estrutura da tiourea, era esperada a obtenção de somente uma contribuição após a desconvolução do pico obtido, uma vez que a tiourea apresenta somente um ambiente químico para o carbono, como é mostrado na Figura 32.



**Figura 32**– Ambiente químico relacionado ao carbono na tiourea. Fonte: Própria Autora. Software utilizado para a construção da Figura; *ChemDraw Direct JS* 2020.

Em relação à estrutura dos GQDs, conforme discutido anteriormente na seção 5.3.1.2 *Espectro de Alta Resolução do C1s*, referente à amostra **GQD-GSH-18**, contribuições relativas às ligações C=C e C-C podem ser encontradas para GQDs em torno do valor de energia de 283,6 eV, assim como contribuições referentes a ligações C-O e C=O, que podem ser encontradas em torno dos valores de energia de 285,2 eV e 287,1 eV, respectivamente (DENG et al., 2018).

A correlação das contribuições obtidas com as ligações observadas na estrutura da tiourea e dos GQDs pode ser feita com base na literatura, conforme é disposto na Tabela 15 (KREBS et al., 2010; NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, 2012; DENG et al., 2018).

**Tabela 15**- Energia de ligação, e correlação com ligações químicas das diferentes contribuições do espectro do C1s da amostra GQD-TIO-18.

Nome	EL (eV)	Atribuições
<b>C1s A</b>	284,8	H <sub>2</sub> N-C=S, -C=C-, -C-C-
<b>C1s B</b>	286,1	-C-O-C
<b>C1s C</b>	288,7	H <sub>2</sub> N-C=S

Dessa maneira, foi possível observar todas as contribuições esperadas e, de maneira análoga ao que foi observado para a amostra GQD-GSH-18, também foi observada uma maior intensidade para a contribuição referente à ligação C-O do que o previsto pela literatura, o que pode indicar incorporação de oxigênio na amostra.

Também foi possível perceber que contribuições foram geradas por conta da ressonância gerada entre os átomos de enxofre e nitrogênio na molécula estudada, ressonância esta que faz uma espécie ter um carbono com uma nuvem eletrônica mais deslocalizada e outra menos deslocalizada, gerando então cenários onde o carbono estará mais positivo e, assim, terá seu sinal em valores de energia de ligação maiores, e cenários onde o carbono estará mais negativo e, assim, terá seu sinal em valores de ligação menores (KREBS et al., 2010). Assim, o valor de energia de ligação de 288,7 representa o cenário com o carbono mais positivo e o valor de 284,8 representa o cenário com o carbono mais negativo, ambos ocasionados por conta da ressonância presente na molécula.

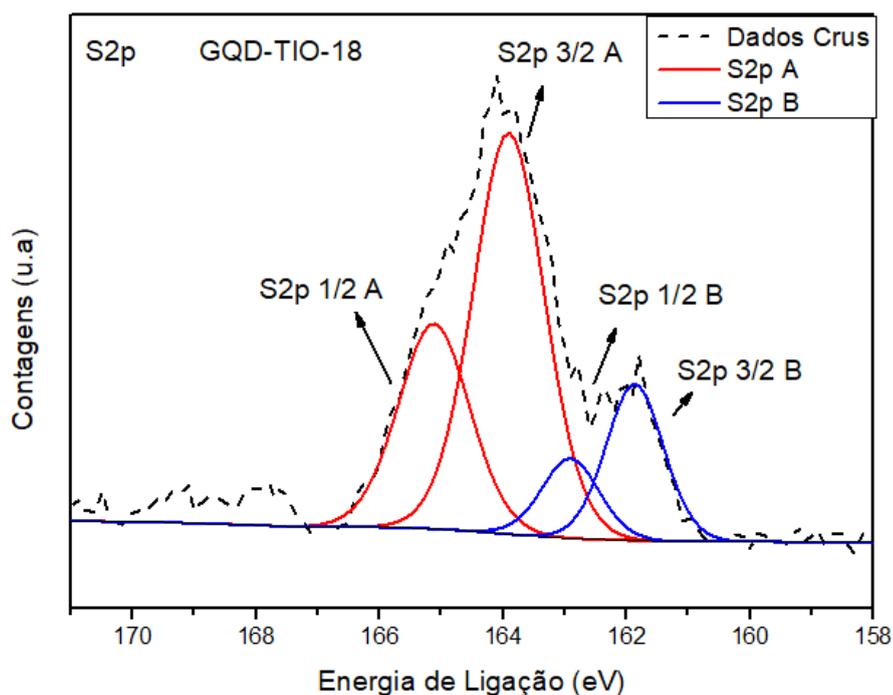
A Tabela 16 apresenta a energia de ligação, as larguras à meia-altura e os percentuais atômicos de cada contribuição esperada encontrada.

**Tabela 16** - Energia de ligação, largura à meia altura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro do C1s da amostra GQD-TIO-18.

Nome	EL (eV)	Largura (eV)	% Atômico
<b>C1s A</b>	284,8	1,40	51,80
<b>C1s B</b>	286,1	1,54	16,59
<b>C1s C</b>	288,7	1,54	31,61

### 5.3.2.3 ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO DO S2p

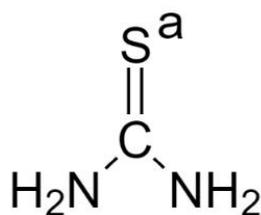
O espectro de alta resolução do S2p obtido para a amostra analisada pode ser visto na Figura 33.



**Figura 33**– Espectro de alta resolução do S2p da amostra GQD-TIO-18.

A partir do espectro, a desconvolução gerou duas contribuições, representadas pelos dubletos encontrados, conforme é possível observar a partir da Figura 33.

A partir da estrutura da tiourea, era esperada a obtenção de um único dubleto, uma vez que a tiourea apresenta um único ambiente químico para o enxofre, como é mostrado na Figura 34.



TIO

**Figura 34**– Ambiente químico relacionado ao enxofre na tiourea. Fonte: Própria Autora. Software utilizado para a construção da Figura; *ChemDraw Direct JS 2020*.

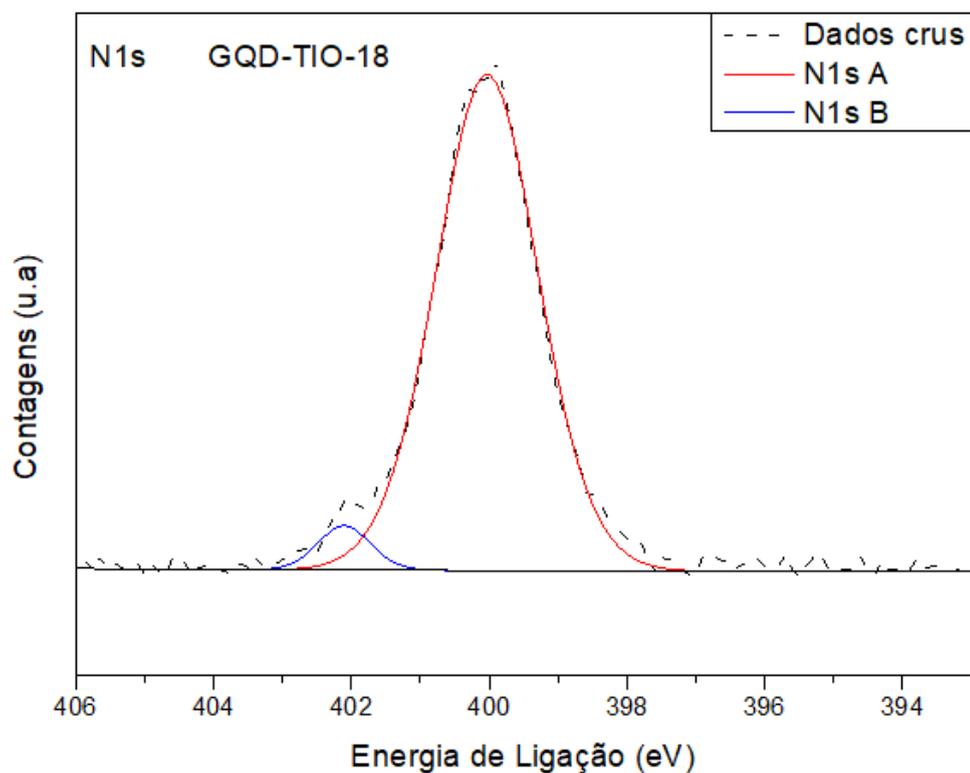
Dessa forma, é possível observar que uma contribuição a mais foi encontrada para o filme estudado, que é representada pelo dubleto em 161,9 eV e 163,2 eV. Com base na literatura (NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, 2012), essa contribuição representa a redução do enxofre. A Tabela 17 mostra a energia de ligação, as larguras à meia-altura e os percentuais atômicos para a contribuição encontrada.

**Tabela 17-** Energia de ligação, largura à meia altura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro do S2p da amostra GQD-TIO-18.

Nome	EL (eV)	Largura (eV)	% Atômico
<b>S2p</b> <b>3/2 A</b>	164,0	1,47	37,59
<b>S2p</b> <b>1/2 A</b>	165,1	1,47	37,60
<b>S2p</b> <b>3/2 B</b>	161,9	1,10	12,40
<b>S2p</b> <b>1/2 B</b>	163,2	1,10	12,40

#### 5.3.2.4 ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO DO N1S

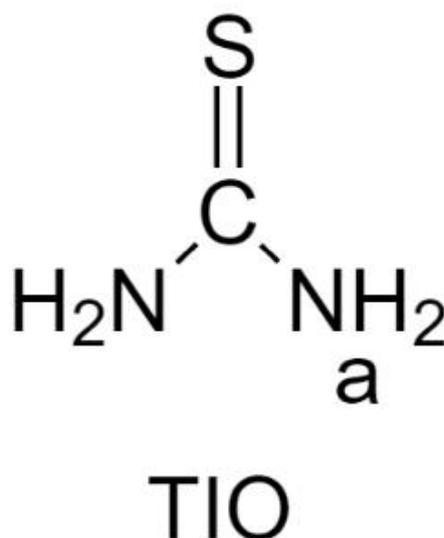
O espectro de alta resolução do N1s obtido para a amostra analisada pode ser visto na Figura 35 abaixo.



**Figura 35** – Espectro de alta resolução do N1s da amostra GQD-TIO-18.

A desconvolução do espectro forneceu duas contribuições, conforme é possível observar a partir da Figura 35.

A partir da estrutura da tiourea, era esperada a obtenção de uma contribuição, uma vez que a tiouréia apresenta um único ambiente químico para o nitrogênio, como é mostrado na Figura 36.



**Figura 36**– Ambiente químico relacionado a nitrogênios na tiourea. Fonte: Própria Autora. Software utilizado para a construção da Figura: *ChemDraw Direct JS 2020*.

A correlação entre as contribuições encontradas e os ambientes químicos presentes na molécula de tiouréia puderam ser feitos com base na literatura (NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, 2012; YUAN et al., 2015). Enquanto que a contribuição referente à C-N-H<sub>2</sub> se relaciona ao valor de energia de ligação 400,0 eV, a energia de ligação em 402,1 eV está relacionada com a presença de uma espécie N<sup>+</sup>.

Dessa forma, a Tabela 18 apresenta a energia de ligação, as larguras à meia-altura e os percentuais atômicos para as contribuições encontradas.

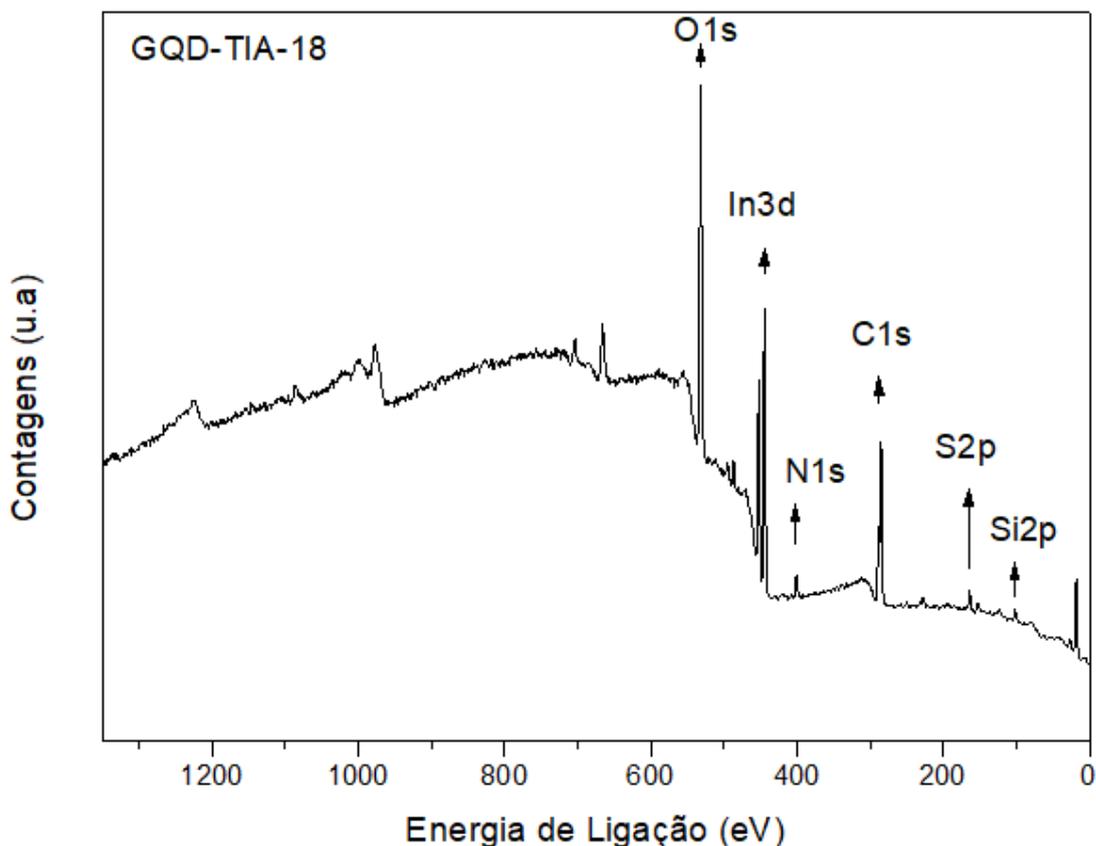
**Tabela 18** - Energia de ligação, largura à meia altura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro do N1s da amostra GQD-TIO-18.

Nome	E <sub>L</sub> (eV)	Largura (eV)	% Atômico
<b>N1s A</b>	400,0	1,74	95,57
<b>N1s B</b>	402,1	0,90	4,43

### 5.3.3 AMOSTRA GQD-TIA-18

#### 5.3.3.1 ESPECTRO SURVEY

O resultado obtido para o espectro survey para **GQD-TIA-18** pode ser observado no Figura 37.



**Figura 37**– Espectro survey da amostra GQD-TIA-18.

A partir da análise do espectro obtido, é possível observar a presença de picos com intensidades significativas para os valores de energia de ligação próximos a 531,9 eV e 285,0 eV que foram identificados como os níveis 1s do oxigênio (O1s) e do carbono (C1s), respectivamente. Também foram observados picos de intensidade menor, presentes nos valores de energia de ligação de 401,1 eV , 163,8 eV, 444,7 eV e 101,8 eV que foram identificados como o nível 1s do nitrogênio (N1s), nível 2p do enxofre (S2p), nível 3d do índio (In3d) e nível 2p do silício (Si2p), respectivamente.

A Tabela 19 correlaciona os elementos identificados com seus respectivos percentuais atômicos e valores de energia de ligação. Todos os elementos referentes à amostra estudada foram observados.

**Tabela 19**– Resultados obtidos a partir do espectro survey da amostra GQD-TIA-18 em relação aos elementos encontrados e suas respectivas energias de ligação e percentuais atômicos experimentais.

Nome	EL (eV)	% Atômico
<b>C1s</b>	285,0	48,41
<b>N1s</b>	401,1	4,48
<b>O1s</b>	531,9	38,19
<b>S2p</b>	163,8	2,55
<b>In3d</b>	444,7	3,19
<b>Si2p</b>	101,8	3,19

Novamente, foi observada a presença de picos relacionados com Si2p e In3d, indicando um filme de espessura muito fina ou não homogêneo.

Ao considerar-se somente os percentuais sem a presença dos elementos presentes no substrato, obtém-se a Tabela 20.

**Tabela 20**– Resultados obtidos a partir do espectro survey da amostra GQD-TIA-18 em relação aos elementos encontrados e suas respectivas energias de ligação e percentuais atômicos experimentais sem considerar os elementos provenientes do substrato.

Nome	EL (eV)	% Atômico
<b>C1s</b>	285,0	51,71
<b>N1s</b>	401,1	4,78
<b>O1s</b>	531,9	40,79
<b>S2p</b>	163,8	2,72

Por conta da presença de GQDs na amostra analisada não é possível utilizar o percentual atômico calculado para o C1s para realizar qualquer estudo estequiométrico. Entretanto, os percentuais de N1s e S2p podem ser utilizados para tais estudos.

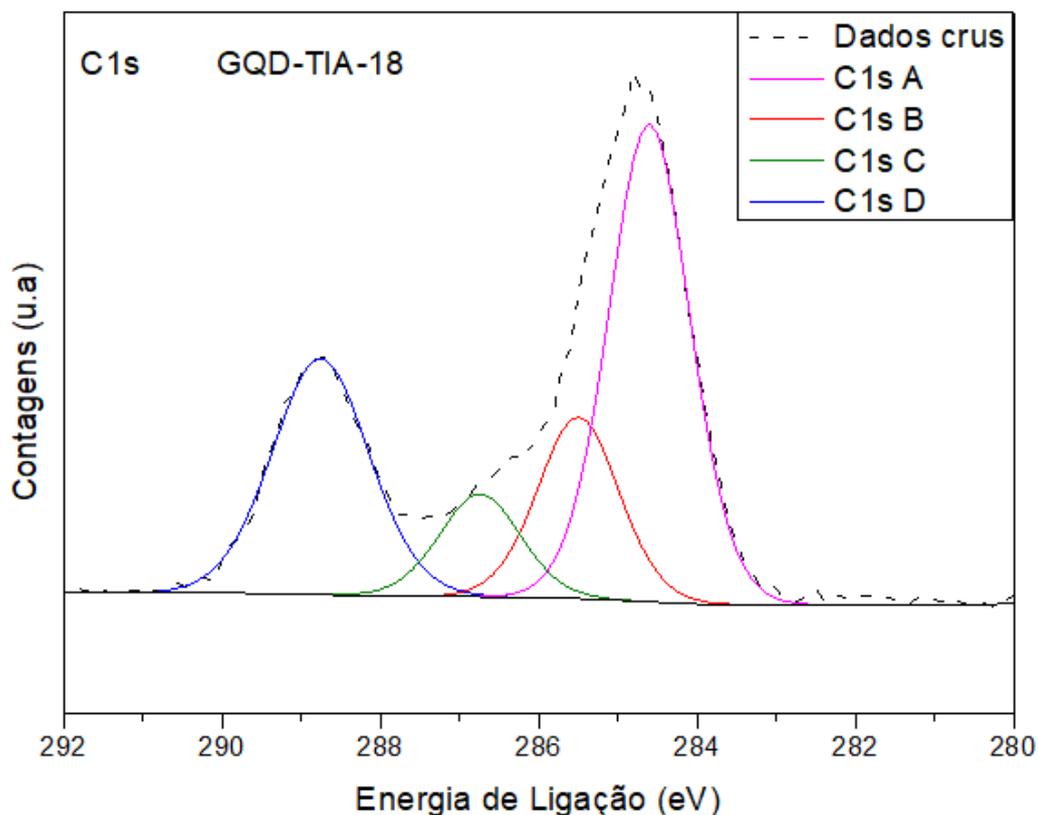
Ao dividirmos os percentuais atômicos encontrados para N1s e S2p, temos que:

$$\frac{\%N1s}{\%S2p} = \frac{4,78\%}{2,72\%} = 1,75$$

Dessa forma, é possível observar que a relação estequiométrica existente entre o nitrogênio e o enxofre na tiacetamida está um pouco acima do esperado quando considerados os resultados obtidos, visto que em uma molécula de tioacetamida há 1 nitrogênio para 1 enxofre. Esse resultado pode ter sido obtido por conta da área do filme analisado ser não homogênea.

### 5.3.3.2 ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO DO C1s

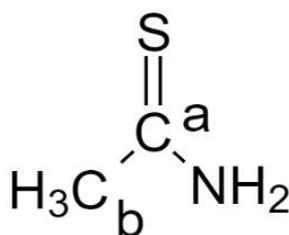
O espectro de alta resolução do C1s obtido para a amostra analisada pode ser visto na Figura 38 abaixo.



**Figura 38**– Espectro de alta resolução do C1s da amostra GQD-TIA-18.

A desconvolução do espectro forneceu quatro contribuições distintas, conforme é possível observar a partir da Figura 38.

Se considerada somente a estrutura da tioacetamida, era esperada a obtenção de duas contribuições somente após a desconvolução, uma vez que a tioacetamida apresenta dois ambientes químicos diferentes para os carbonos, como é mostrado na Figura 39.



TIA

**Figura 39**– Ambientes químicos relacionados a carbonos na tioacetamida.

Fonte: Própria Autora. *Software* utilizado para a construção da Figura: *ChemDraw Direct JS 2020*.

Se considerada somente a estrutura teórica dos GQDs, conforme discutido anteriormente na seção 5.3.1.2 Espectro de Alta Resolução do C1s, referente à amostra GQD-GSH-18, também seriam esperadas a obtenção de contribuições em torno dos valores de energia 283,6 eV, 285,2 eV e 287,1 eV referentes, respectivamente, às ligações C=C e C-C, C-O e C=O (DENG et al., 2018).

A correlação das contribuições obtidas com as ligações observadas nas estruturas da glutaciona e dos GQDs pode ser feita com base na literatura, conforme é disposto na Tabela 21 (NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, 2012; JOHRA; LEE; JUNG, 2014; DENG et al., 2018).

**Tabela 21**- Energia de ligação, e correlação com ligações químicas das diferentes contribuições do espectro do C1s da amostra GQD-TIA-18.

Nome	EL (eV)	Atribuições
<b>C1s A</b>	284,6	H <sub>3</sub> C-C
<b>C1s B</b>	285,5	C-O-C
<b>C1s C</b>	286,7	C=O
<b>C1s D</b>	288,8	H <sub>2</sub> N-C=S

Dessa maneira, foi possível perceber que todas as contribuições obtidas eram as esperadas e que, devido à intensidade da contribuição referente à ligação C-O ter intensidade maior do que a prevista na literatura, há um indício de uma possível incorporação de oxigênio na amostra, de maneira análoga ao que foi observado para as

amostras **GQD-GSH-18 e GQD-TIO-18**.

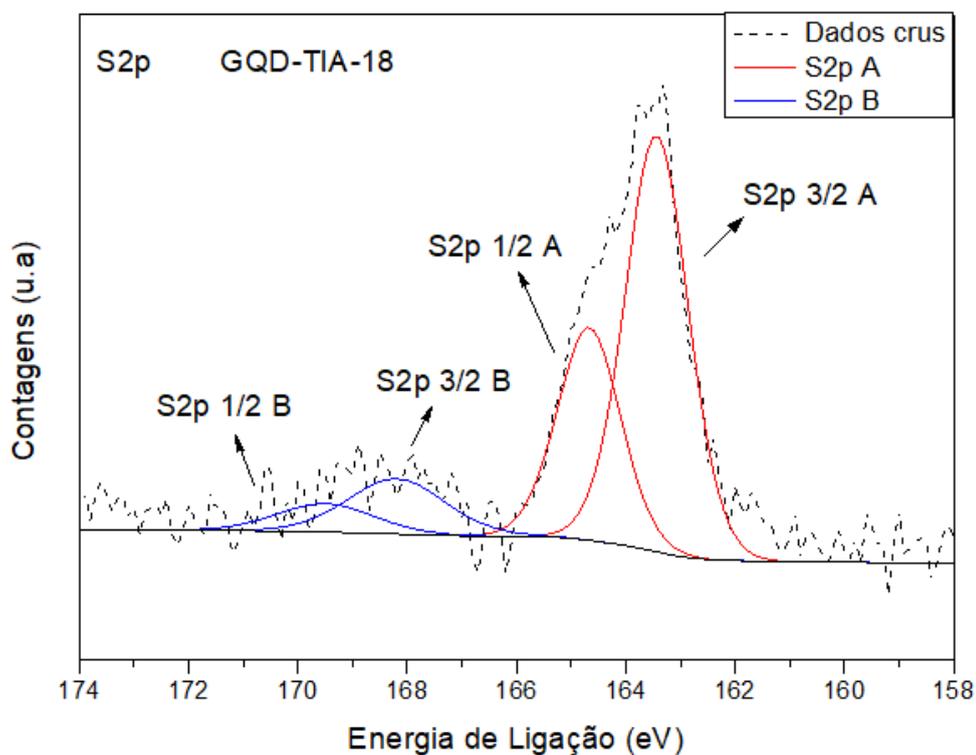
A Tabela 22 apresenta a energia de ligação, as larguras à meia-altura e os percentuais atômicos de cada contribuição esperada encontrada.

**Tabela 22-** Energia de ligação, largura à meia altura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro do C1s da amostra GQD-TIA-18.

Nome	EL (eV)	Largura (eV)	% Atômico
<b>C1s A</b>	284,6	1,20	45,72
<b>C1s B</b>	285,5	1,20	17,39
<b>C1s C</b>	286,7	1,20	9,86
<b>C1s D</b>	288,8	1,44	27,03

### 5.3.3.3 ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO DO S2p

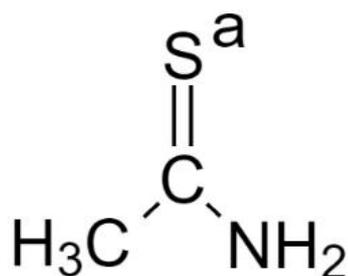
O espectro de alta resolução do S2p obtido para a amostra analisada pode ser visto na Figura 40 abaixo.



**Figura 40** – Espectro de alta resolução do S2p da amostra GQD-TIA-18.

A partir do espectro, a desconvolução gerou duas contribuições, representadas pelos dois dubletos encontrados, conforme é possível observar a partir da Figura 40.

A partir da estrutura da tioacetamida, era esperada a obtenção de um único dubleto, uma vez que a tioacetamida apresenta um único ambiente químico para o enxofre, como é mostrado na Figura 41.



TIA

**Figura 41**– Ambiente químico relacionado ao enxofre na tioacetamida. Fonte: Própria Autora. *Software* utilizado para a construção da Figura: *ChemDraw Direct JS* 2020.

Dessa forma, é possível observar que uma contribuição a mais foi encontrada para o filme estudado, que é representada pelo dubleto em 168,2 eV e 169,5 eV. Essa contribuição representa a oxidação do enxofre (NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, 2012).

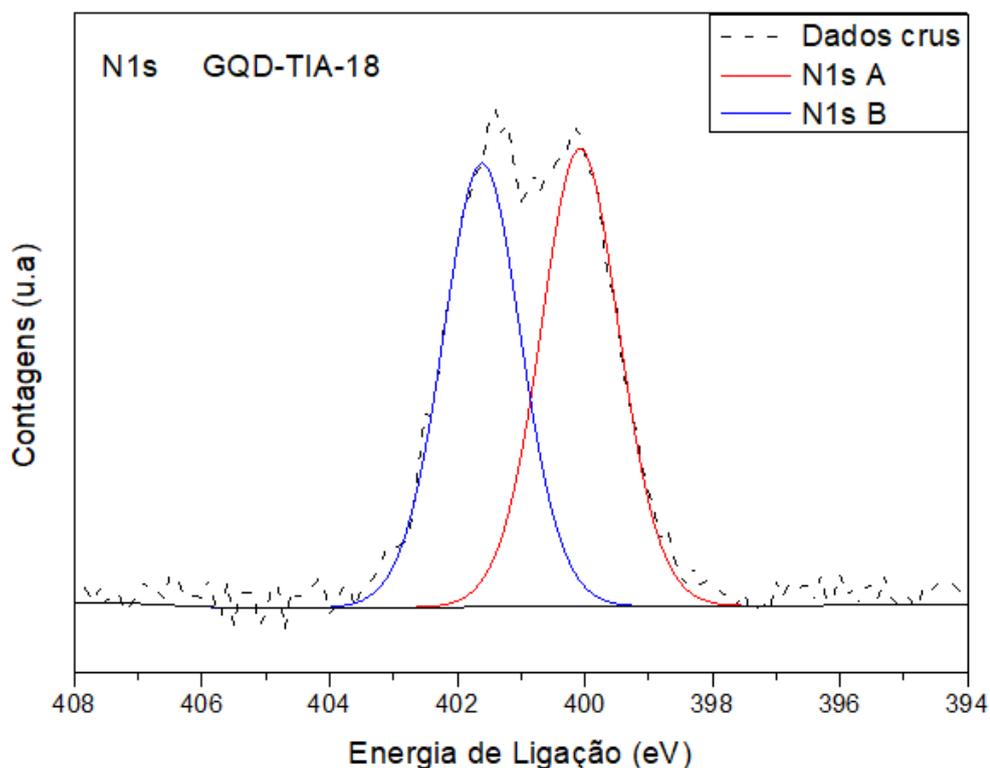
A Tabela 23 apresenta a energia de ligação, as larguras à meia-altura e os percentuais atômicos para a contribuição encontrada.

**Tabela 23**- Energia de ligação, largura à meia altura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro do S2p da amostra GQD-TIA-18.

Nome	EL (eV)	Largura (eV)	% Atômico
<b>S2p 3/2 A</b>	163,4	1,36	41,50
<b>S2p 1/2 A</b>	164,7	1,36	41,52
<b>S2p 3/2 B</b>	168,2	2,10	8,49
<b>S2p 1/2 B</b>	169,5	2,10	8,49

### 5.3.3.4 ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO DO N1S

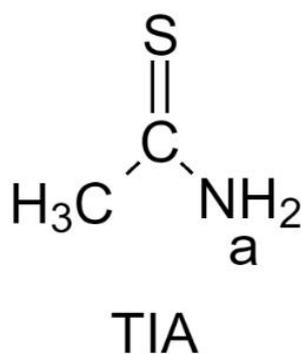
O espectro de alta resolução do N1s obtido para a amostra analisada está presentena Figura 42 abaixo.



**Figura 42** – Espectro de alta resolução do N1s da amostra GQD-TIA-18.

A deconvolução do espectro levou a duas contribuições, conforme é possível observar a partir da Figura 42.

A partir da estrutura da tioacetamida, era esperada a obtenção de uma única contribuição, uma vez que a tioacetamida apresenta um único ambiente químico para o nitrogênio, como é mostrado na Figura 43.



**Figura 43** – Ambiente químico relacionado ao nitrogênio na tioacetamida. Fonte: Própria Autora. Software utilizado para a construção da Figura: *ChemDraw Direct JS 2020*.

A correlação entre as contribuições encontradas e os ambientes químicos presentes na molécula de tiouréia puderam ser feitos com base na literatura (NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, 2012; YUAN et al., 2015). Enquanto que a contribuição referente à C-N-H2 se relaciona ao valor de energia de ligação de 400,1 eV, a energia de ligação em 401,6 eV está relacionada com a presença de uma espécie N<sup>+</sup>.

Dessa forma, a Tabela 24 apresenta a energia de ligação, as larguras à meia-altura e os percentuais atômicos para as contribuições encontradas.

**Tabela 24-** Energia de ligação, largura à meia altura e percentual atômico das diferentes contribuições do espectro do N1s da amostra GQD-TIA-18.

Nome	E <sub>L</sub> (eV)	Largura (eV)	% Atômico
<b>N1s A</b>	400,1	1,44	50,79
<b>N1s B</b>	401,6	1,44	49,21

Assim, foi possível observar que uma proporção de aproximadamente 1:1 entre N1s A e N1s B foi encontrada.

## 6 CONCLUSÕES

As amostras de filmes de GQDs funcionalizados com GSH, TIA e TIO foram analisados através do uso das técnicas espectroscópicas de NEXAFS e RAES na borda 1s do enxofre e XPS.

Através da obtenção dos dados a partir da utilização das referidas técnicas e de suas análises, foi possível obter informações acerca da química de superfície, da ordenação, dos tempos de transferência de carga e dos perfis de decaimento de energia referentes a todas as amostras sintetizadas entre os anos de 2018 e 2019.

As informações obtidas são vitais para o melhor entendimento do mecanismo de funcionamento dos filmes analisados e, dessa forma, são também essenciais para a melhor compreensão do potencial destes GQDs funcionalizados como sensores analíticos quantitativos.

Através das análises realizadas por NEXAFS para todos os filmes sintetizados, com exceção do filme composto somente por GQDs não funcionalizados, foi possível visualizar o perfil das transições eletrônicas S 1s  $\rightarrow$   $\pi^*$  e S 1s  $\rightarrow$   $\sigma^*$  e analisar a estrutura eletrônica e a ordenação dos filmes sintetizados. Os resultados obtidos mostraram que nenhum dos filmes apresentou ordenação em sua morfologia e os dados obtidos através do uso de NEXAFS também apontaram para a presença de oxidações nos filmes de **TIO-19** e **TIA-19**, uma vez que os espectros obtidos possuíam um intenso pico em aproximadamente 2480 eV, pico este reconhecido na literatura como indicação da presença de ligações entre o enxofre e o oxigênio.

Através das análises realizadas por RAES para todos os filmes funcionalizados sintetizados, foi possível realizar a detecção dos processos de decaimento tipo Auger espectador, detecção esta feita através do monitoramento do processo Auger ressonante.

Os dados obtidos através das análises feitas por RAES também proporcionaram a obtenção dos tempos de transferência de carga (TTC), através da utilização do método CHC, de todos os filmes analisados. Os TTC obtidos para os filmes possuem valores na faixa de 0,75-10,81 fs, indicando, assim a deslocalização extremamente rápida do elétron excitado nas amostras analisadas. As amostras que apresentaram os menores tempos de transferência de carga foram as amostras **TIO-19** e **GQD-TIO-19**, que apresentaram, ambas, um tempo de 2,19 fs.

A comparação dos dados obtidos através de RAES também proporcionou a

visualização de um comportamento único para a amostra **GQD-TIA-18**, comportamento no qual a curva referente ao decaimento do tipo Auger Normal manteve sua área e intensidade significativamente independentes da energia do fóton incidente.

Este comportamento único para a amostra **GQD-TIA-18** teve um impacto direto nos tempos de transferência carga encontrados para essa amostra que foram muito menores do que os encontrados para as demais amostras analisadas, o que indicaria uma amostra com habilidade de transferir carga muito mais rapidamente. Este comportamento, entretanto, não foi reproduzível, não tendo sido encontrado nas amostras de **GQD-TIA-19** e nem mesmo de **TIA-19**, e foi, portanto, considerado como um comportamento anômalo que foi encontrado para esta amostra funcionalizada com TIA sintetizada em 2018.

Além destes resultados, a técnica de RAES também proporcionou a identificação da presença de oxidações nas amostras **TIA-19** e **TIO-19**, através da presença de um pico intenso em aproximadamente 2106 eV de energia cinética em seus respectivos espectros de 2480 eV e 2485 eV para a energia do fóton incidente, o que é um indicativo da presença de ligações entre átomos de enxofre e oxigênio. Oxidações para o enxofre presentes nestas mesmas amostras também foram observadas através das análises realizadas por NEXAFS, o que mostra que os resultados obtidos por RAES e por NEXAFS corroboram um ao outro.

Através da utilização da técnica de XPS, foram obtidos espectros *survey* e espectros de alta resolução para C1s, N1s e S2p para todos os filmes sintetizados em 2018.

Através dos espectros *survey* obtidos, foi possível observar a presença esperada, com base na estrutura das funcionalizações e dos GQDs, dos átomos de carbono, nitrogênio, oxigênio e enxofre na superfície dos filmes produzidos e seus respectivos percentuais atômicos nas superfícies.

Estudos estequiométricos foram realizados com base nos percentuais atômicos de nitrogênio e enxofre somente, por conta da presença de GQDs nos filmes sintetizados e, dessa forma, de uma quantidade indeterminada de átomos de carbono nos mesmos. Tais estudos mostraram uma relativa concordância com a estequiometria teórica prevista pelas estruturas das funcionalizações por parte dos percentuais atômicos obtidos para amostras **GQD-GSH-18** e **GQD-TIO-18** enquanto que a amostra **GQD-TIA-18** apresentou um desvio da estequiometria esperada, tendo

a proporção N:S quase o dobro do esperado. Esse resultado contudo pode ter sido gerado por conta da falta de homogeneidade e espessura fina do filme.

Os espectros *survey* também forneceram informações sobre a espessura e homogeneidade dos filmes analisados. O espectro *survey* referente à amostra **GQD-GSH-18** indicou somente a presença significativa dos átomos de oxigênio, carbono, nitrogênio e enxofre, e, dessa forma, indicaram que o filme analisado era homogêneo e espesso o suficiente para ser considerado maior do que o poder de amostragem da técnica. Já os espectros referentes às amostras de **GQD-TIO-18** e **GQD-TIA-18** indicaram a presença significativa dos átomos de oxigênio, carbono, nitrogênio, enxofre, sílica e índio, e, dessa forma, indicaram que as análises foram realizadas para um filme que era não homogêneo ou muito fino.

Os resultados obtidos através de XPS também forneceram informações importantes sobre a química da superfície dos filmes analisados.

Foi constatado, através dos espectros de alta resolução do C1s obtidos para os filmes, que todas as amostras podem ter sofrido uma incorporação de oxigênio em suas estruturas.

Os espectros de alta resolução do S2p, por sua vez, indicaram que a oxidação do enxofre estava presente na amostra **GQD-TIA-18** e que a redução do enxofre estava presente na amostra **GQD-TIO-18**.

Além destes resultados, através da análise dos espectros de alta resolução do N1s, foi possível observar a presença de amina protonada, gerada por ressonância, em todas as amostras analisadas por XPS.

Dessa maneira, a partir da análise dos filmes de GQDs funcionalizados com GSH, TIA e TIO por NEXAFS e RAES na borda 1s do enxofre, e XPS, foram possíveis de serem obtidas importantes informações acerca da química de superfície, da ordenação, dos tempos de transferência de carga e dos perfis de decaimento das amostras estudadas.

Assim, o presente Trabalho fornece informações cruciais para o melhor entendimento do mecanismo de funcionamento dos filmes analisados e para a melhor compreensão do potencial destes GQDs funcionalizados como sensores analíticos quantitativos.

## 7 TRABALHO FUTURO

O estudo apresentado neste Trabalho proporcionou, através das técnicas espectroscópicas utilizadas, um panorama referente à química de superfície, à morfologia e aos tempos de transferência de carga de cada filme analisado. A obtenção dessas informações é essencial para o melhor entendimento do funcionamento dos materiais analisados e, por consequência, para a melhor compreensão do potencial dos mesmos como sensores analíticos quantitativos, sendo esses os objetivos centrais deste Trabalho.

Estudos futuros são, contudo, sugeridos, como uma forma de completar a análise por XPS dos filmes sintetizados em 2019 e também como forma de possibilitar um conhecimento ainda mais profundo da química presente nos materiais sintetizados e da potencialidade dos mesmos de serem utilizados como sensores analíticos quantitativos.

Dessa forma, os seguintes estudos são sugeridos:

a. Realizar a análise por XPS dos filmes sintetizados em 2019 e a comparação dos resultados obtidos nesses experimentos com os resultados da análise por XPS para os filmes sintetizados em 2018, análise esta realizada no presente Trabalho;

b. Realizar a comparação dos tempos de transferência de carga obtidos neste Trabalho com os dados que serão obtidos em experimentos futuros acerca da fotoluminescência dos materiais sintetizados. O estudo da fotoluminescência apresentada pelos filmes será realizado pelo grupo de pesquisa parceiro deste projeto pertencente à PUC-RJ, e tem como objetivo observar a existência, ou não, de uma relação entre os tempos de transferência de carga e a fotoluminescência apresentada pelos materiais sintetizados.

Dessa forma, através da execução dos estudos futuros sugeridos, será possível obter um conhecimento ainda mais completo da química presente nos filmes de interesse e, assim, obter um melhor entendimento do potencial de utilização dos mesmos como sensores analíticos quantitativos.

## 8 REFERÊNCIAS

AKSELA, H. Resonant Auger spectroscopy of atoms and molecules. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 72, n. C, p. 235–242, 31 mar. 1995.

AYGÜL, U. et al. Molecular orientation in polymer films for organic solar cells studied by NEXAFS. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 7, p. 4870–4874, 23 fev. 2012. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp205653n>>. Acesso em: 31 out. 2020.

BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Photoelectrocatalysis on semiconductors: From the fundamentals to its conformation at the nanoscale level. **Química Nova**. Sociedade Brasileira de Química, 1 mar. 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170174>>. Acesso em: 22 out. 2020.

BORGES, B. G. A. L. **Estudo da estrutura eletrônica e transferência de carga de polímeros derivados do tiofeno com aplicação em dispositivos fotovoltaicos**. Rio de Janeiro, Brasil, 2015: Tese (Doutorado em Química) -Curso de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: <<https://www.iq.ufrj.br/arquivos/2016/06/Tese-Bruno-Gabriel-Alves-Leite-Borges.pdf>>. Acesso em: 22 out. 2020.

CHERN, M. et al. Sensing with photoluminescent semiconductor quantum dots. **Methods and Applications in Fluorescence**, v. 7, n. 1, p. 012005, 24 jan. 2019. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2050-6120/aaf6f8>>. Acesso em: 22 out. 2020.

CINQUE, G. et al. X-ray absorption near edge spectroscopy of sulfur in biomolecules: Two examples from glutathione and insulin. In: Acta Physica Polonica A, 3, **Acta Physica Polonica Series A**. Polish Academy of Sciences, 2006.

CORE-HOLE CLOCK METHODS. **Helmholtz Zentrum Berlin**. Disponível em: <[https://www.helmholtz-berlin.de/forschung/oe/fg/mi-synchrotron-radiation/synchrotron/ultrafast-x-ray/core-hole/index\\_en.html](https://www.helmholtz-berlin.de/forschung/oe/fg/mi-synchrotron-radiation/synchrotron/ultrafast-x-ray/core-hole/index_en.html)>. Acesso em: 22 out. 2020.

CORE-HOLE CLOCK METHOD. **Technical University of Munich**. Disponível em: <<https://www.groups.ph.tum.de/en/e20/techniques/core-hole-clock/>>. Acesso em: 22 out. 2020.

DAS, D.; LEE, J. F.; CHENG, S. Sulfonic acid functionalized mesoporous MCM-41 silica as a convenient catalyst for Bisphenol-A synthesis. **Chemical Communications**, v. 21, n. 21, p. 2178–2179, 7 nov. 2001a. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2001/cc/b107155f>>. Acesso em: 13 out. 2020.

DENG, H. et al. Fabrication of ultra-small monolayer graphene quantum dots by pyrolysis of trisodium citrate for fluorescent cell imaging. **International Journal of Nanomedicine**, v.13, p. 4807- 4815, 2018. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/327203233\\_Fabrication\\_of\\_ultra-small\\_monolayer\\_graphene\\_quantum\\_dots\\_by\\_pyrolysis\\_of\\_trisodium\\_citrate\\_for\\_fluorescent\\_cell\\_imaging](https://www.researchgate.net/publication/327203233_Fabrication_of_ultra-small_monolayer_graphene_quantum_dots_by_pyrolysis_of_trisodium_citrate_for_fluorescent_cell_imaging)>. Acesso em: 13 nov. 2020.

DO NASCIMENTO, G. M.; TEMPERINI, M. L. A. Nitrogen oxidation states elucidated by X-ray absorption nitrogen K-edge spectroscopy. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 823–828, 2006. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422006000400033&lng=en&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000400033&lng=en&nrm=iso&tlng=pt)>. Acesso em: 22 out. 2020.

ESCALABTM XI+ X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROMETER (XPS) MICROPROBE. **ThermoFischer Scientific**. Disponível em: <<https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/SID-10148252#/SID-10148252>>. Acesso em: 22 out. 2020.

GARCIA-BASABE, Y. et al. Ultrafast charge transfer dynamics pathways in two-dimensional MoS<sub>2</sub>-graphene heterostructures: A core-hole clock approach. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 44, p. 29954–29962, 15 nov. 2017. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/cp/c7cp06283d>>. Acesso em: 22 out. 2020.

HÄHNER, G. Near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool to probe electronic and structural properties of thin organic films and liquids. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 12, p. 1244–1255, 27 nov. 2006. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=B509853J>>. Acesso em: 5 out. 2019.

ILYIN, A. M. Auger Electron Spectroscopy. In: **Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization**. Elsevier, 2017. p. 363–381.

JOHRA, F. T.; LEE, J. W.; JUNG, W. G. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 2883–2887, 25 set. 2014.

KANEMOTO, M. et al. Eu<sup>3+</sup> luminescence properties of Eu- and Mg-codoped AlGa<sub>N</sub>. **Journal of Luminescence**, v. 166, p. 60–66, 1 out. 2015.

KREBS, F. C. et al. Lifetime and Stability Studies. In: **Polymer Photovoltaics: A Practical Approach**. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, p. 155-228, 2010.

LIBLISH, F. The Wonder Material Graphene. **Wiley Analytical Science**, 2017. Disponível em: <<https://analyticalscience.wiley.com/do/10.1002/gitlab.15487/full/>>. Acesso em: 22 out. 2020.

LIN, L. et al. Europium-decorated graphene quantum dots as a fluorescent probe for label-free, rapid and sensitive detection of Cu<sup>2+</sup> and l-cysteine. **Analytica Chimica Acta**, v. 891, p. 261–268, 3 set. 2015.

MALAVÉ, M. M., Testes para a Covid-19: como são e quando devem ser feitos. **Fundação Oswaldo Cruz**. Disponível em: <<https://portal.fiocruz.br/noticia/testes-para-covid-19-como-sao-e-quando-devem-ser-feitos>>. Acesso em: 22 out. 2020.

NASSAR, E. J. et al. Titanium-silicon films prepared by spin and dip-coating. **Quimica Nova**, v. 26, n. 5, p. 674–677, 2003. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422003000500010&lng=en&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000500010&lng=en&nrm=iso&tlng=pt)>. Acesso em: 23 out. 2020.

NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database Number 20, **National Institute of Standards and Technology**, Gaithersburg MD, 20899 (2000), doi:10.18434/T4T88K, Acesso em: 23 out. 2020.

O QUE É LUZ SÍNCROTRON ? – LNLS. **Laboratório Nacional de Luz Síncrotron**. Disponível em: <<https://www.lnls.cnpem.br/o-lnls/o-que-e-luz-sincrotron/>>. Acesso em: 22 out. 2020.

RIBEIRO, E. S. et al. Princípios básicos de XAS e XPS. **Revista Chemkeys**, n. 2, p. 1–23, 17 set. 2018. Disponível em: <<https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9610>>. Acesso em: 22 out. 2020.

RODRIGUES, F. G. F.; BRIZOLA, A. Radiação de baixa frequência e possível influência nociva a sistemas biológicos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 41, n. 3, 2019. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1806-11172019000300413&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172019000300413&tlng=pt)>. Acesso em: 22 out. 2020.

STÖHR, J. **NEXAFS Spectroscopy**. Berlin; Heidelberg; New York; Barcelona; Budapest; Hing Kong; London; Milan; Paris; Santa Clara; Singapore; Tokyo: Springer, 1996.

THERÉZIO, E. **Análise das Propriedades Ópticas e Caracterização do Poli(3-octiltiofeno) Sintetizado Eletroquimicamente**. Cuiabá, 2009. Tese (Mestrado em Ciências) -Curso de Pós Graduação. Universidade Federal de Mato Grosso, 2009.

TOLOZA, C. A. T. et al. Different approaches for sensing captopril based on functionalized graphene quantum dots as photoluminescent probe. **Journal of Luminescence**, v. 179, p. 83–92, 1 nov. 2016.

TOLOZA, C. A. T. et al. Photoluminescence suppression effect caused by histamine on amino-functionalized graphene quantum dots with the mediation of Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup>: Application in the analysis of spoiled tuna fish. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 448–459, 1 jul. 2017a. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X17300644>>. Acesso em: 5 out. 2019.

TOLOZA, C. A. T. et al. Gold nanoparticles coupled with graphene quantum dots in organized medium to quantify aminoglycoside anti-biotics in yellow fever vaccine after solid phase extraction using a selective imprinted polymer. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 158, p. 480–493, 5 set. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0731708518306320?via%3Dihub>>. Acesso em: 5 out. 2019.

YUAN, S. et al. Multifunctional REDV-conjugated zwitterionic polycarboxybetaine-polycaprolactone hybrid surfaces for enhanced antibacterial activity, anti-thrombogenicity and endothelial cell proliferation. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 3, n. 41, p. 8088–8101, 14 out. 2015. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/tb/c5tb01598g>>. Acesso em: 22 out. 2020.