

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto de Química de São Carlos

GIOVANNA FERREIRA BIGOTTO GONÇALVES

Compósitos luminescentes de poliuretanas a base de óleo de mamona incorporados com *quantum-dots* para aplicações em fotônica

São Carlos

2024

GIOVANNA FERREIRA BIGOTTO GONÇALVES

Compósitos luminescentes de poliuretanas a base de óleo de mamona
incorporados com *quantum-dots* para aplicações em fotônica

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos da Universidade de São Paulo, como
parte dos requisitos para obtenção do título de
mestre em ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica (75135).

Orientador: Prof. Dr. Danilo Manzani

São Carlos
2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:

Data:

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Gonçalves, Giovanna Ferreira Bigotto

Compósitos luminescentes de poliuretanas à base de óleo de mamona incorporados com quantum-dots para aplicações em fotônica / Giovanna Ferreira Bigotto Gonçalves. — São Carlos, 2024.

67 f.

Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2024.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Danilo Manzani

1. Poliuretanas. 2. Luminescência. 3. Quantum-dots. 4. Luz branca. 5. Optoeletrônicos. I. Título.



Dedico este trabalho a minha irmã, Júlia, por todo amor, admiração, presença e apoio recebidos durante minha longa jornada.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Danilo Manzani, pelos ensinamentos, pela paciência, companheirismo, por não desistir do nosso trabalho e ajudar incansavelmente no meu desenvolvimento acadêmico e pessoal.

Aos meus colegas de laboratório (LaMIV), por toda a ajuda e construção coletiva de um laboratório e a disposição no processo de obtenção de dados.

Ao Instituto de Química de São Carlos e todo o seu corpo docente, por proporcionarem minha formação acadêmica e pelo empenho para a construção da ciência no país.

Ao Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto, por oferecer o laboratório para que este trabalho pudesse ter sido realizado.

Ao Dr. Raul de O. Freitas, por receber o projeto na linha IMBUIA, para análises micro-FTIR, fundamental para a conclusão do trabalho.

À Dr. Ingrid David Barcelos, pela colaboração com as análises de microscopia de fluorescência.

Ao Dr. João Batista Souza Junior, por todos os aprendizados e auxílios, principalmente no preparo das amostras para que pudessem ter sido realizadas as análises de MET.

Aos meus pais, Márcia e Antônio, por me apoiarem em na minha vida acadêmica, e serem sempre presentes, sempre com ensinamentos e conselhos que levarei para a vida toda.

A minha tia Carmem, por me amar e acolher como uma filha.

As minhas amigas, Anna Julya e Aryanne, por todo o apoio emocional, por me incentivarem a seguir e serem minha base familiar em São Carlos.

Aos meus amigos de São Carlos, Xamu, Fred, Paul, Gustavo e Eliana pelos bons momentos, amizade e companheirismo.

Aos meus amigos de Paulínia, Polyana, Hugo, Pedro e Camila, por continuarem presentes apesar de minhas ausências.

Ao CNPq pelo suporte financeiro e por continuarem fomentando e incentivando o desenvolvimento da ciência no Brasil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema simplificado de estrutura para a construção de WLEDs com diferentes emissões provenientes de composições de materiais luminescentes específicas.	13
Figura 2. Amostras de filmes poliméricos à base de PLA contendo nanopartículas do tipo CdSe, aumento de concentração da esquerda para direita. (a) sob luz ambiente, (b) sob luz UV.....	15
Figura 3. Classificação de nanomateriais de acordo com a sua dimensionalidade, incluindo nanopartículas (0D), nanofios(1D) e filmes finos (2D).....	16
Figura 4. Esquema do efeito de confinamento quântico de um material a granel hipotético, com estados discretos de energia. O decaimento da dimensão do material ocasiona no aumento de energia entre bandas, obtendo emissões mais energéticas (blue-shift).	17
Figura 5. Diagrama de LaMer, demonstrando (1) crescimento na concentração de monômeros, (2) estágio de nucleação e (3) crescimento das partículas, em função do tempo.	20
Figura 6. Gráfico relacionando a energia livre da nanopartícula vs. o seu raio (linha sólida). Contribuições da energia livre de superfície (vermelho) e energia livre do cristal (azul). Destaque tracejado para a energia livre (ΔG_c) máxima e seu raio crítico (r_c).	21
Figura 7. Ilustração esquemática de difusão próxima a superfície de uma nanopartícula hipotética (esquerda) e a concentração de monômeros em função da distância x (direita).	23
Figura 8. (a) Representação esquemática de uma nanopartícula semicondutora, consistindo em um núcleo inorgânico e sua camada orgânica. (b) Estruturas químicas de agentes de superfície orgânicos utilizados em síntese de nanopartículas coloidais.	25
Figura 9. Gráfico representativo da dependência entre o tamanho e a superfície/volume de nanopartículas.....	26
Figura 10. Esquema de tipos de reação de polimerização sintéticas: (a) reação de adição e (b) reação de condensação.	28
Figura 11. Estruturas moleculares representando polímeros termoplásticos (esquerda) e polímeros termorrígidos (direita).	29

Figura 12. Esquema genérico de uma síntese de poliuretana, a partir de um polioli e diisocianato. Destaque para a ligação uretana formada.	30
Figura 13. Estrutura do principal composto presente no óleo de mamona, triglicerídeo de ácido ricinoleico.	32
Figura 14. Esquema representativo de síntese de nanopartículas coloidais do tipo CdSe.	35
Figura 15. Fluxograma simplificado das etapas de síntese para a produção de QD do tipo coloidais de CdSe.	36
Figura 16. Esquema da produção de filmes de poliuretana contendo nanopartículas, utilizando um doctorblade®.	38
Figura 17. Imagens das soluções coloidais obtidas, QD1, QD2 e QD3, respectivamente. (a) luz ambiente (b) laser UV (405nm)	41
Figura 18. (a) Espectro de absorção UV-Vis das soluções coloidais de CdSe (b) níveis discretos de energia de um QD.	42
Figura 19. Imagens HR-TEM das soluções coloidais de QD (a) solução QD (2min de reação) (b) solução QD2 (3min de reação) (c) solução QD3 (5min de reação).	44
Figura 20. Histograma em base nos diâmetros das nanopartículas utilizando o software ImageJ. (a) Histograma de QD_1 (b) Histograma QD_2 e (c) Histograma QD_3.	45
Figura 21. Espectro de Excitação das amostras de QD com emissão em 584nm para QD1 e QD2 e emissão em 672nm para QD3.	47
Figura 22. Espectros de Emissão das soluções coloidais de QD com excitação em 350nm.	48
Figura 23. Imagem do filme polimérico de PU sem dopagem de nanopartículas (a) luz ambiente (b) lâmpada UV (315-400nm).	49
Figura 24. Espectro de Absorção UV-Vis do filme polimérico de PU sem adição de nanopartículas, em uma região de 800-300nm.	50
Figura 25. Espectros de fluorescência do filme de PU sem adição de nanopartículas, com emissão em 464nm e excitação em 320nm.	51
Figura 26. Imagens das amostras obtidas da incorporação de QD em filmes poliméricos de PU. (a) luz ambiente (b) lâmpada UV (315-400nm).	53
Figura 27. Espectros de Absorção UV-Vis, de filmes poliméricos contendo QD, em uma região de 800-400nm.	54

Figura 28. Espectros de emissão, com excitação em 440 nm, de filmes poliméricos contendo diferentes concentrações de QD.	55
Figura 29. Espectro de Emissão, com excitação em 350 nm, de filmes poliméricos de PU, com diferentes concentrações de nanopartículas QD.....	56
Figura 30. Espectro de micro-FTIR obtidos de filmes poliméricos de PU, sem dopagem (PU@QD_0) e com dopagem (PU@QD_7).	58
Figura 31. Imagens HR-TEM obtidas de filmes poliméricos de PU contendo nanopartículas, com foco em pontos de aglomeração.	59
Figura 32. Imagens de Microscopia de Fluorescência obtidas de filmes poliméricos de PU, (a), (b) e (c) sem adição de nanopartículas (PU@QD_0) e (d), (e) e (f) com adição de nanopartículas (PU@QD_7).....	60
Figura 33. Diagrama de Cromaticidade das amostras de filmes poliméricos, contendo ou não nanopartículas. Diagrama realizado a partir de espectros de emissão com excitação em 350nm.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tabela com os reagentes utilizados nas sínteses de NP coloidais, com suas respectivas marcas e grau de pureza.	34
Tabela 2. Tabela de amostras obtidas, contendo diferentes volumes de QD adicionados à matriz polimérica, e suas diferentes proporções.	38
Tabela 3. Tabela relacionando a banda de absorção, o diâmetro calculado por meio de equações empíricas e o diâmetro medido (média de 20 medições diferentes)....	46

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo e desenvolvimento de películas compósitas de poliuretanas à base de óleo de mamona contendo *quantum-dots* (QD), com o objetivo final de produzir um compósito emissor de luz branca, por meio da soma de cores do tipo RGB. Os QD se destacam por apresentarem eficientes propriedades ópticas e luminescentes e para torná-las aplicáveis devem estar contidos em matrizes que oferecem estabilidade sem alterar suas propriedades químicas e físicas, possibilitando sua aplicação em dispositivos optoeletrônicos. As soluções de QD de tipo CdSe, foram obtidas por meio da síntese coloidal em injeção à quente (*hot-injection*) sendo seu agente de superfície ácido oleico. As propriedades luminescentes dos QD foram analisadas por espectroscopias de absorção, emissão e excitação, e sua distribuição de tamanhos por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados indicaram máximos de emissão em 575 nm, 620 nm e 675nm. As amostras foram sintetizadas mantendo a composição da matriz polimérica e variando a concentração de QD e suas dimensões. Após a incorporação no polímero, as amostras foram analisadas por técnicas de caracterização, como a espectroscopias de absorção e emissão, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (micro-FTIR), MET e microscopia de fluorescência. Após a análise de suas propriedades luminescentes, os resultados indicaram luminescência, com emissões por parte do próprio polímero em 464 nm e emissões relacionadas as soluções coloidais de QD em 600 nm, 625 nm e 675 nm, provocando o efeito de *red-shift* em QD de menores dimensões. O espectro de micro-FTIR não indica interferência pela adição das soluções coloidais no processo de polimerização da matriz. Nas imagens de MET é possível constatar a presença de aglomerados de QD, com diâmetros maiores que 100nm, proveniente de rearranjos dentro da cadeia polimérica. No entanto, os resultados por meio da microscopia de fluorescência não indicam a desativação de QD após a formação de aglomerados e que estes ainda apresentam uma luminescência significativa.

Palavras-chave: poliuretanas, luminescência, quantum-dots, luz branca, optoeletrônicos

ABSTRACT

This work encompasses a comprehensive investigation and development of composite films based on castor oil-derived polyurethane, incorporating quantum dots (QDs) with the ultimate goal of creating a composite material that emits white light through the additive blending of RGB colors. Quantum dots are particularly notable for their remarkable optical and luminescent properties. To harness these properties effectively, it is imperative to encapsulate them within matrices that ensure stability without compromising their intrinsic chemical and physical characteristics. This is a crucial prerequisite for their utilization in optoelectronic devices. The CdSe-type QD solutions were synthesized through a hot-injection colloidal method with oleic acid serving as the surface agent. The luminescent characteristics of these QDs were meticulously examined through absorption, emission, and excitation spectroscopy, and their size distribution was assessed using transmission electron microscopy (TEM). The results revealed emission peaks at 575 nm, 620 nm, and 675 nm. To create the composite samples, the polymer matrix composition remained consistent, while the QD concentration and dimensions were varied. Subsequently, following the incorporation of QDs into the polymer matrix, the samples underwent thorough characterization using techniques such as absorption and emission spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy (micro-FTIR), MET, and fluorescence microscopy. The analysis of their luminescent properties indicated emissions originating both from the polymer itself, with a peak at 464 nm, and from the colloidal QD solutions, exhibiting peaks at 600 nm, 625 nm, and 675 nm. This resulted in a red-shift effect for smaller QDs. Notably, the micro-FTIR spectrum revealed no interference due to the addition of colloidal solutions during the polymerization process. Transmission electron microscopy (MET) images depicted the presence of agglomerates from QD, with diameters more than 100nm, likely arising from rearrangements within the polymer chains. However, the results from fluorescence microscopy not suggested deactivation after the formation of these agglomerates and shows a significant luminescence.

Keywords: polyurethanes, luminescence, quantum dots, white light, optoelectronics.

Sumário

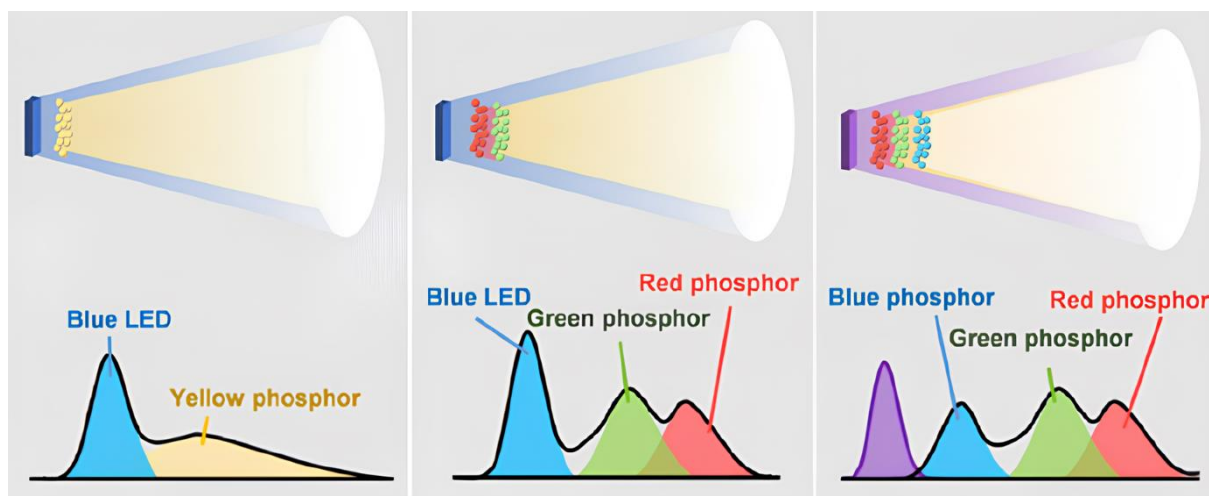
1. Introdução	12
1.1. Quantum-dots (QD).....	16
1.2. Síntese coloidal de QDs.....	19
1.3. Polímeros a base de poliuretanas (PU).....	27
2. Parte experimental.....	33
2.1. Síntese de Quantum dots de Seleneto de Cádmio (CdSe).....	34
2.2. Síntese de Filmes polimérico do tipo poliuretana a base de óleo de mamona	37
2.3. Filmes Poliméricos flexíveis dopados com nanopartículas semicondutoras	37
2.4. Técnicas de Caracterização	39
3. Resultados e Discussão.....	40
3.1. Síntese coloidal de nano-semicondutores do tipo quantum dots	40
3.2. Compósito polimérico de poliuretana a partir do óleo de mamona	49
3.3. Material Híbrido de poliuretana contendo QDs de CdSe.....	52
4. Conclusão	62
Referências	63

1. Introdução

Atualmente, os dispositivos emissores de luz estão cada vez mais presentes no cotidiano para aplicações em optoeletrônica, como diodos emissores de luz (LED) e *displays* (ex. televisores, placas solares). O consumo mundial de energia relativo à iluminação ainda é elevado, representando cerca de 19%(NARDELLI et al., 2017), e a busca por novos materiais que ofereçam melhores eficiências e impactam diretamente no consumo de energia mundial, se faz necessária para que possam superar as fontes de iluminação presentes no mercado(PULLI et al., 2015). Para essa superação, os diodos emissores de luz branca (WLEDs) vem sendo o foco de desenvolvimento como uma nova alternativa para materiais luminescentes que possam melhorar rendimentos, eficiências e qualidades de emissão(FANG et al., 2022; LIN; LIU, 2011).

Os WLEDs são dispositivos que emitem energia por meio de fótons e a sua composição deve-se atentar ao material luminescente responsável pela emissão (Figura 1). Por se tratar de um emissor de luz branca, diferentes arranjos podem ser obtidos(DAVID; WHITEHEAD, 2018). No primeiro arranjo, a excitação ocorre na região do azul (450 – 480 nm) e pode ser utilizado com uma composição única de material luminescente com emissão na região do amarelo (~ 600 nm) ou uma combinação binária utilizando-se de dois emissores, um emissor na região verde (~ 520 nm) e outro emissor na região vermelho (~ 650 nm) do espectro visível. Neste tipo de arranjo WLED, o diodo atua como fonte de excitação e tem a sua luz de excitação adicionada a emissão dos materiais luminescentes, gerando emissão branca. O segundo arranjo, o UV-LED, é composto por um diodo predominantemente emissor na região do ultravioleta (380 – 420 nm), sendo que a soma de cores é obtida apenas pelas emissões dos materiais luminescentes no azul (B), verde (G) e vermelha (R) (sistema RGB), gerando emissão branca(CHO et al., 2017; YE et al., 2010).

Figura 1. Esquema simplificado de estrutura para a construção de WLEDs com diferentes emissões provenientes de composições de materiais luminescentes específicas.



Fonte: Fang MH, Bao Z, Huang WT, Liu RS. Evolutionary Generation of Phosphor Materials and Their Progress in Future Applications for Light-Emitting Diodes. *Chem Rev.* 2022;122(13):11474-11513. doi:10.1021/acs.chemrev.1c00952

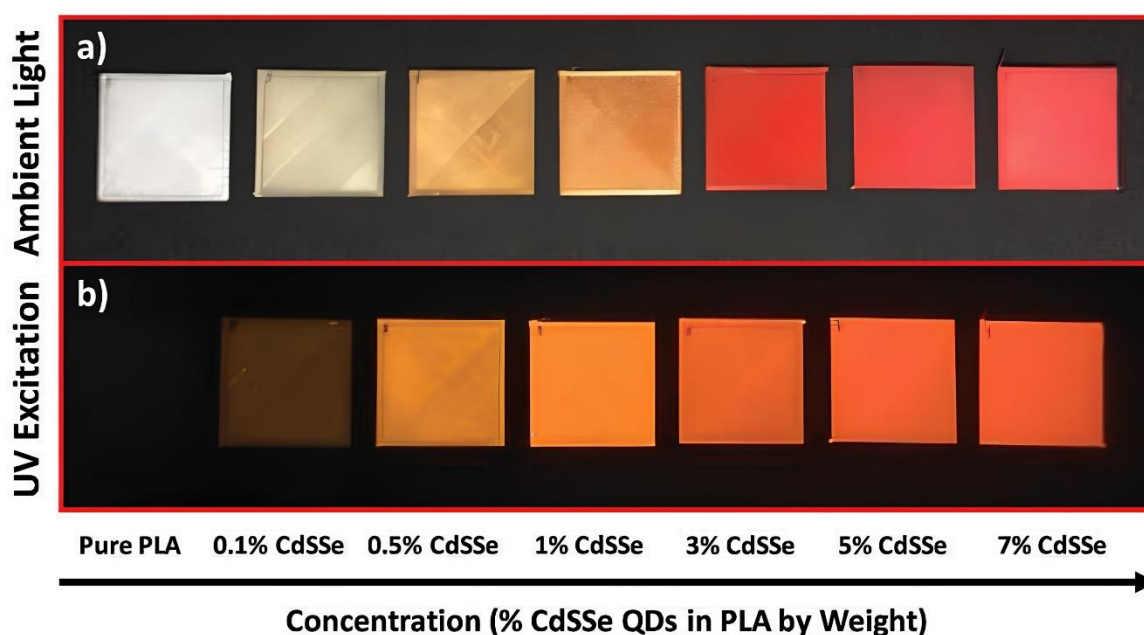
Atualmente, o sistema de composição única, contendo somente um tipo de material luminescente é o mais utilizado comercialmente, sendo a base de cério (Ce), $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce) e um diodo emissor na região do azul. Por mais que tenham as vantagens relacionadas a custos e produção, ainda existe o crescimento da demanda por novos dispositivos energeticamente eficientes (LIN; LIU, 2011; YE et al., 2010). Por isso, o propósito no aperfeiçoamento está em facilitar os processos de síntese de outros materiais luminescentes, podendo explorar a variedade composicional, obtendo-se dispositivos com custos de produção baixos e possibilitando melhores rendimentos com a mistura de mais de um componente emissor. Os nanomateriais já se apresentam como alternativas para a substituição destes materiais devido sua alta versatilidade. Com suas dimensões entre 2-100 nm, estes materiais podem apresentar diversas morfologias, métodos de síntese e diferentes composições químicas, podendo ser adequados de acordo com as necessidades requeridas para cada dispositivo. Pequenos tamanhos, pureza de cor, emissões sintonizáveis e amplo espectro de absorção, são condições químicas associadas a estes materiais, e quando utilizados em emissores, possuem alta qualidade de cores (FELDMANN et al., 2003; LIN; KARLSSON; BETTINELLI, 2016; NARDELLI et al., 2017; NASROLLAHZADEH; SAJADI; SAJJADI, 2019; WOO et al., 2011).

Entretanto, a aplicação de nanomateriais possuem diversas limitações que precisam ser ultrapassadas, tanto como novas estratégias de síntese, mais simples e de baixo custo, como formas de minimizar a baixa estabilidade superficial química e física desses compostos. O encapsulamento ou incorporação dessas nanopartículas (obtidas como suspensões coloidais nanométricas) em substratos, formando materiais compósitos, é muito importante e pode auxiliar na estabilidade das nanopartículas, preservando suas interessantes propriedades ópticas e luminescentes, uma vez que um dos principais fatores que limitam as suas aplicações está relacionado a saturação de luminescência. O material de encapsulamento ou matriz, atua como um escudo protetor da matriz de LED contra as tensões mecânicas e químicas do ambiente, podendo contribuir na emissão de fótons gerados(JANG; JANG, 2023; PARK; KIM; KIM, 2016).

Basicamente, um material compósito é definido como um material composto por duas ou mais fases diferentes. Em uma perspectiva macroscópica, essa diferença de fases pode ser indistinguível, mas em uma escala microscópica, essas fases estão claramente separadas. As características individuais de cada componente do compósito são combinadas para se obter propriedades únicas, anteriormente impossíveis de se alcançar com apenas um componente. O critério para selecionar o tipo de compósito a ser usado na construção deste material compósito depende dos requisitos de aplicação para o produto final, mas algumas qualidades geralmente comuns são desejadas, tais como baixo peso, resistência ao ambiente, baixo custo e facilidade de manufatura.(KNIGHT; CURLISS, 2001). Os encapsulamentos mais comuns para esses tipos de materiais são vidros e polímeros. Os vidros, devido à sua ampla transparência no espectro visível, oferecem alta resistência e durabilidade. Esse tipo de compósito é construído através do crescimento de nanopartículas no processo de cozimento do vidro, permitindo a incorporação de propriedades ópticas de interesse. No entanto, o processo de crescimento é altamente dependente da composição do vidro e do controle das dimensões, que, quando se trata de nanoestruturas, são de extrema importância para a qualidade das emissões. Isso torna o processo extremamente complexo e oneroso para fins comerciais.(WEI; EBENDORFF-HEIDPRIEM; ZHAO, 2019). Dessa forma, uma das alternativas é a utilização de polímeros como substratos para a produção de materiais e dispositivos luminescentes (conforme ilustrado na Figura 2)(BRUBAKER et al., 2018). Isso ocorre

porque, além de serem obtidos por meio de sínteses simples, eles oferecem boa resistência mecânica, transparência do UV ao IV próximo e baixo custo de produção. No entanto, o que se destaca é a capacidade de produzir nanoestruturas com distribuições de tamanhos homogêneas, graças a rotas de síntese mais eficazes, resultando em maior eficiência nas emissões (KESKIN et al., 2019).

Figura 2. Amostras de filmes poliméricos à base de PLA contendo nanopartículas do tipo CdSe, aumento de concentração da esquerda para direita. (a) sob luz ambiente, (b) sob luz UV.



Fonte: *J. Mater. Chem. C*, 2018,6, 7584-7593.

Dentre as classes de polímeros, as poliuretanas (PU) se apresentam como uma excelente alternativa de substrato para incorporação de nanomateriais luminescentes, uma vez que apresenta versatilidade composicional que pode auxiliar no ajuste das propriedades físicas e químicas finais desejadas no material, como transparência, resistência mecânica e química. As PUs são extensivamente estudadas para aplicações em revestimentos, como elastômeros, adesivos e outros, no entanto, suas propriedades ópticas ainda são minimamente exploradas. PUs são promissores substratos para suportarem nanopartículas luminescentes a partir da incorporação de suas suspensões coloidais, no entanto suas aplicações ainda são minimamente exploradas (PINTO, 2007; PINTO et al., 2015).

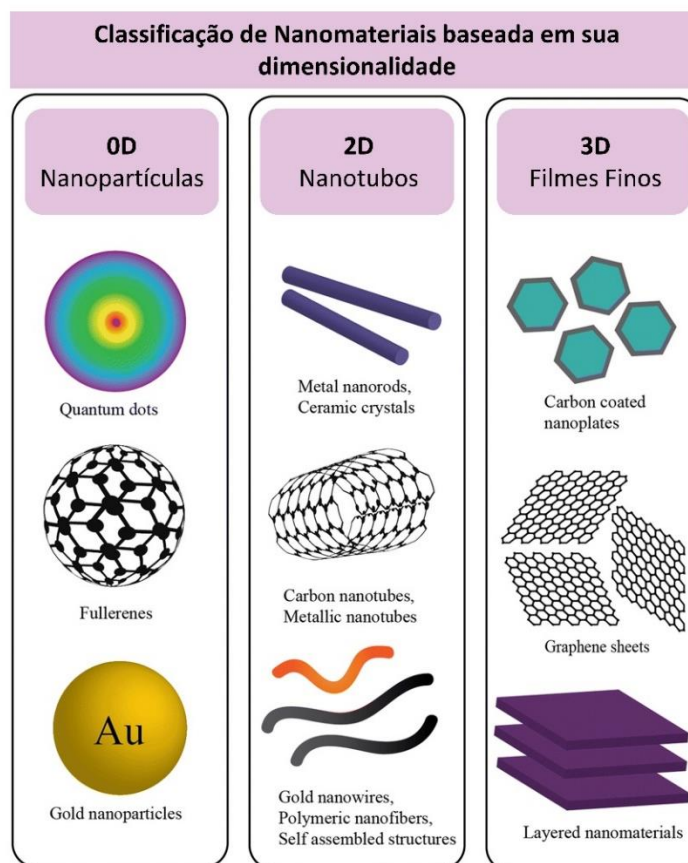
Neste sentido, o intuito desta pesquisa de mestrado é obter filmes compósitos flexíveis e transparentes no visível, contendo nanopartículas luminescentes para

aplicações fotônicas, especialmente na produção de luz branca através da soma de emissões no vermelho, verde e azul (RGB) provenientes de diferentes nanoestruturas, conforme detalhado nos próximos tópicos.

1.1. Pontos Quânticos ou Quantum-dots (QD)

É definido como um nano material aqueles que possuem dimensões entre 1 e 100 nm, e suas propriedades físicas e químicas se comportam diferentemente dos materiais macroscópicos (MARTINS, 2012; ZARBIN, 2007). Com as grandes variedades destes materiais, eles são classificados por suas conformações, constituintes, tamanhos e propriedades. Em geral, são divididos em grupos relacionados as suas dimensionalidades, apresentadas na Figura 3, sendo de *duas dimensionalidades (2D)* os nanomateriais menores que 100 nm em uma determinada direção (ex. filmes finos), *uma dimensionalidade (1D)* para nano materiais menores que 100 nm em duas direções espaciais (ex. nanotubos), ou *zero dimensionalidade (0D)* aqueles nano materiais menores que 100 nm em todas as direções (ex. nanopartículas e pontos quânticos) (DONEG, 2014).

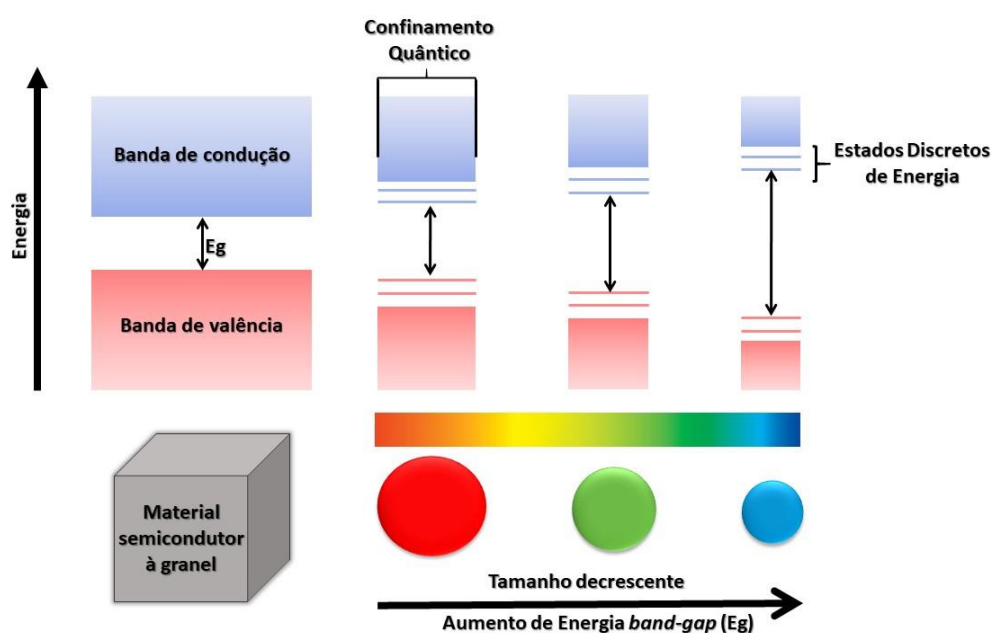
Figura 3. Classificação de nanomateriais de acordo com a sua dimensionalidade, incluindo nanopartículas (0D), nanofios (1D) e filmes finos (2D).



Fonte: Poh, T.Y., Ali, N.A.B.M., Mac Aogáin, M. et al. Inhaled nanomaterials and the respiratory microbiome: clinical, immunological and toxicological perspectives. Part Fibre Toxicol 15, 46 (2018). Adptado.

Os QDs, ou pontos quânticos, fazem parte do grupo de nanopartículas semicondutoras tipicamente esféricas (0D) e com tamanho médio de partículas entre 2 e 10 nm. São classificados pelos elementos que os constituem, como aqueles dos grupos II-VI, e.g. CdTe, CdSe, CdS; grupos III-V, e.g. InP e InAs; ou grupos IV-VI, e.g. PbSe, PbS e PbTe(BHARGAVA, 2000). Também chamados de “átomos artificiais”, os QDs são constituídos por 100 a 10.000 átomos, onde a sobreposição dos orbitais moleculares que formam as bandas de condução do material se comportam como níveis discretos e não como bandas contínuas observadas no sua forma macroscópica, apresentando absorções características e emissões mais estreitas, sendo promissores para aplicação em dispositivos optoeletrônicos e fotovoltaicos devido ao fato das suas propriedades luminescentes variarem com os seus tamanhos e, portanto, com o número de átomos e a disposição energética dos seus orbitais moleculares, ocasionado pelo efeito de confinamento quântico, como representado na Figura 4(BERA et al., 2010; FARZIN; ABDOOS, 2021) .

Figura 4. Esquema do efeito de confinamento quântico de um material a granel hipotético, com estados discretos de energia. O decaimento da dimensão do material ocasiona no aumento de energia entre bandas, obtendo emissões mais energéticas (blue-shift).



Fonte: autoria própria.

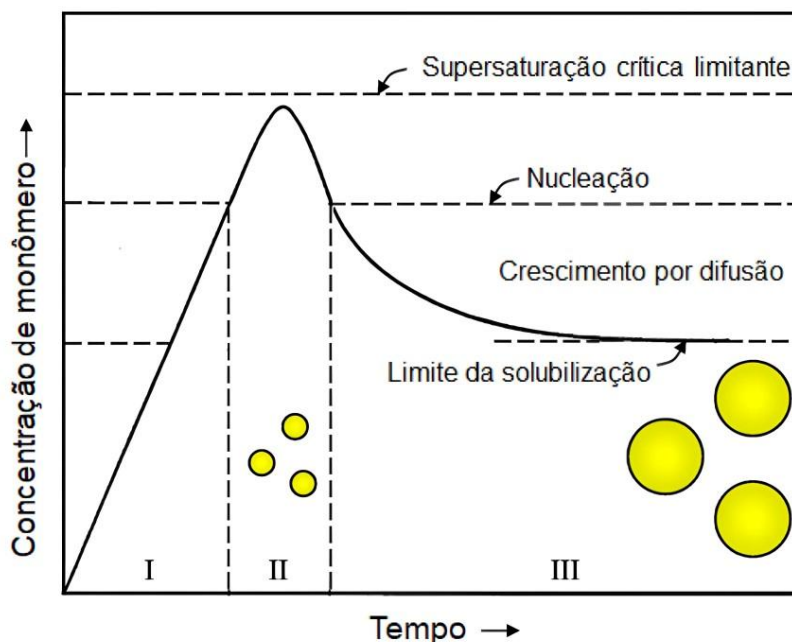
Em semicondutores, as bandas de valência (BV) e condução (BC) estão separadas por um intervalo de energia denominado band gap. Quando excitados, os elétrons da BV podem ser excitados para a BC, deixando um “buraco” na BV e formando um par elétron-buraco (éxciton). Esta separação energética entre o elétron e o buraco é expressa nos semicondutores com valores dimensionais, conhecidos como raios de Bohr (r_b). Quando as dimensões do material semicondutor começam a atingir tamanhos iguais ou menores ao r_b , há um confinamento da energia chamado de confinamento quântico, onde a mobilidade do elétron fica limitada ao espaço e as emissões se tornam descontínuas (Figura 4)(SUMANTH KUMAR; JAI KUMAR; MAHESH, 2018). Por isto, nos QDs, as emissões das partículas iguais ou menores ao r_b , são diretamente dependentes da dimensão, na qual, menores dimensões levam a um maior efeito de confinamento energético, gerando, portanto, emissões mais energéticas (blue-shift)(DONEG, 2014; NASROLLAHZADEH; SAJADI; SAJJADI, 2019).

Os métodos químicos e físicos para a síntese de QDs são diversos e podem ser agrupados em métodos dos tipos *top-down* e *bottom-up*. O método *top-down* é uma abordagem de síntese de materiais em escala nano que envolve a redução de um material macroscópico em partículas menores, até atingir o tamanho desejado das nanopartículas ou QDs. Neste método, a matéria-prima utilizada é geralmente um material maior e, por meio de processos físicos e químicos, ele é fragmentado em partículas cada vez menores até alcançar a escala nanométrica. Para a síntese de nanopartículas, o método *top-down* pode envolver técnicas como moagem de alta energia, dissolução, hidrólises, entre outras. No caso dos QDs, o método *top-down* também pode ser utilizado, mas é mais comum o uso do método *bottom-up*. O método *bottom-up* envolve a síntese das nanopartículas a partir de átomos ou moléculas menores, permitindo um controle mais preciso do tamanho e das propriedades dos QDs.^{8,26} O método *bottom-up* para a obtenção de suspensões coloidais possuem menor custo e proporcionam maiores controles na distribuição de tamanhos, sendo que os QDs mais comuns são os de calcogenetos de cádmio (CdX , $X = Se, S$ ou Te) proposto na década de 1990 por C.B. Murray et al(MURRAY; NORRIS; BAWENDI, 1993).

1.2. Síntese coloidal dos QDs

A síntese coloidal dos Quantum Dots (QDs) envolve processos complexos e é crucial compreender os fundamentos que influenciam as propriedades luminescentes dos QDs, especialmente a dimensionalidade, para controlar eficazmente a distribuição de tamanhos. O diagrama de LaMer, apresentado na Figura 5, descreve os estágios de nucleação e crescimento de nanopartículas monodispersas. No diagrama, a formação de nanopartículas ocorre em duas etapas distintas: a nucleação e o crescimento por difusão. Inicialmente, os precursores da reação são dispersos em solventes apropriados, dando origem a monômeros, que são moléculas formadas pela interação entre precursores e agentes de superfície. À medida que o tempo de reação avança, a concentração de monômeros aumenta (etapa I) sem que ocorra nucleação ou difusão, até que seja alcançada uma concentração máxima, conhecida como supersaturação crítica limitante, em que a concentração de monômeros supera a concentração em equilíbrio. É nesse ponto que ocorre a nucleação (etapa II), levando à formação de aglomerados a partir dos monômeros presentes no meio. À medida que esses núcleos se desenvolvem, a concentração de monômeros diminui, resultando na interrupção da etapa de nucleação quando a concentração de monômeros cai abaixo do valor crítico (S_c). A etapa III envolve o crescimento dimensional das nanopartículas, que começa a partir das espécies pré-existentes, ou seja, núcleos e monômeros, e prossegue por meio da contínua agregação por difusão, resultando no aumento das dimensões das partículas. O crescimento das partículas cessa quando a concentração de monômeros se iguala à concentração em equilíbrio ($S = 1$). Uma das estratégias aplicadas para interromper o crescimento dimensional nesse tipo de reação envolve o resfriamento rápido do meio reacional, interrompendo o consumo das espécies reagentes presentes. (GEONMONOND; DA SILVA; CAMARGO, 2018; HEMERY, [s. d.]

Figura 5. Diagrama de LaMer, demonstrando (1) crescimento na concentração de monômeros, (2) estágio de nucleação e (3) crescimento das partículas, em função do tempo.



Fonte: Fudong Wang, Vernal N. Richards, Shawn P. Shields, and William E. Buhro. Kinetics and Mechanisms of Aggregative Nanocrystal Growth. Chemistry of Materials 2014 26 (1), 5-21. DOI: 10.1021/cm402139r. Adaptado.

Para uma compreensão mais aprofundada das etapas de nucleação e crescimento de partículas esféricas, é útil analisar esses processos do ponto de vista termodinâmico. Na fase de nucleação, podemos descrever a energia livre total de Gibbs (ΔG_r) de uma nanopartícula esférica com raio "r" usando a Equação (1). Essa energia livre total é a soma das contribuições da energia livre de superfície e da energia livre do cristal a granel (ΔG_V), conforme indicado na Equação (2). As contribuições da energia livre de superfície e da energia livre do cristal a granel dependem de diversos parâmetros, tais como a energia livre de superfície (γ), a temperatura (T), a constante de Boltzmann (k_b), a supersaturação da solução (S) e o volume molar (v_m) (KWON; HYEON, 2011; THANH; MACLEAN; MAHIDDINE, 2014; WANG et al., 2014).

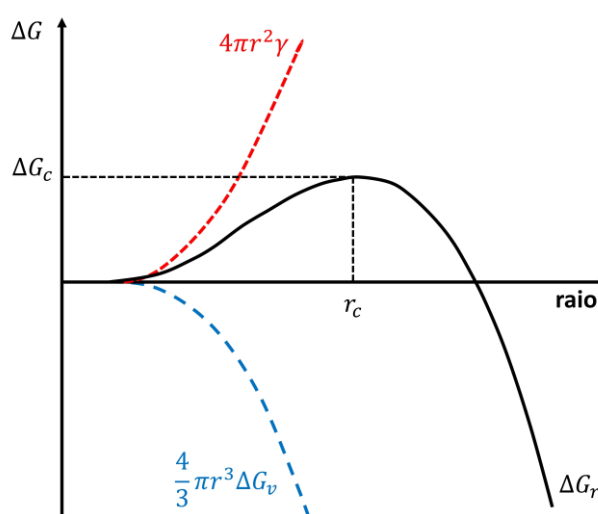
$$\Delta G_r = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V \quad (1)$$

$$\Delta G_V = \frac{-k_B T \ln(S)}{v_m} \quad (2)$$

Devido ao fato de a energia livre de superfície ser sempre positiva e a energia livre do cristal ser sempre negativa, é possível determinar um valor máximo da energia

livre, chamado de energia livre crítica (ΔG_c), juntamente com o raio correspondente (r_c). Isso pode ser alcançado ao encontrar o ponto onde a derivada da energia livre total em relação ao raio $\frac{d\Delta G_r}{dr}$ é igual a zero. Esse valor crítico de energia livre e raio é crucial para entender o tamanho ótimo das nanopartículas esféricas nas condições termodinâmicas dadas. O gráfico que relaciona os valores de energia livre e o raio da partícula é representado na Figura 6. Esses valores fornecem uma interpretação crucial, indicando que os núcleos formados na etapa de nucleação devem atingir uma energia livre mínima e um raio mínimo para que haja uma tendência de crescimento. Se esses valores forem menores do que os valores críticos, os núcleos não crescem; ao contrário, eles se dissolvem novamente no meio. Essa análise termodinâmica ajuda a compreender por que apenas as partículas que atendem a certos critérios de energia livre e raio têm a capacidade de crescer e se desenvolver durante o processo de nucleação e crescimento. (THANH; MACLEAN; MAHIDDINE, 2014).

Figura 6. Gráfico relacionando a energia livre da nanopartícula vs. o seu raio (linha sólida). Contribuições da energia livre de superfície (vermelho) e energia livre do cristal (azul). Destaque tracejado para a energia livre (ΔG_c) máxima e seu raio crítico (r_c).



Fonte: Kwon, S.G. and Hyeon, T. (2011), Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods. *Small*, 7: 2685-2702. <https://doi.org/10.1002/smll.201002022>. Adaptado.

A taxa de nucleação de nanopartículas (N) pode ser descrita em função do tempo (t) por meio de uma equação de Arrhenius, conforme mostrado na Equação (3), onde "A" representa um fator pré-exponencial. Como a etapa de nucleação é um processo dinâmico, ou seja, os núcleos estão constantemente se formando e se dissolvendo no

meio reacional, é essencial que a taxa de formação seja elevada em um curto período para permitir a acumulação de núcleos estáveis e com tamanhos uniformes. Para alcançar essa alta taxa de formação, é necessário manter um alto valor de supersaturação no meio reacional. Isso significa que a concentração de monômeros no meio deve ser significativamente maior do que a concentração em equilíbrio para garantir a formação e crescimento eficazes das nanopartículas.(KWON; HYEON, 2011).

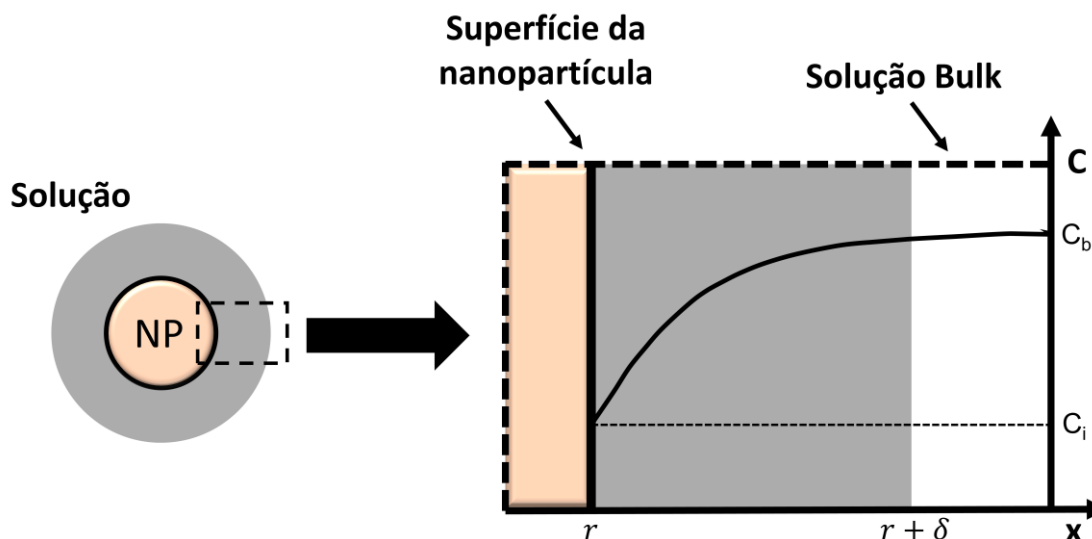
$$\frac{dN}{dt} = A \exp \left(\frac{16\pi\gamma^3 v_m^2}{3k_B T^2 (\ln S)^2} \right) \quad (3)$$

Na etapa de crescimento de nanopartículas, o aumento de tamanho ocorre por meio de uma sequência de dois mecanismos: a reação na superfície e a difusão do monômero para a superfície. A primeira lei de Fick, representada na Equação (4), é empregada para descrever o fluxo total de monômeros (J) que passa através do plano esférico. Essa equação leva em consideração o raio da partícula (r), o coeficiente de difusão (D) e a concentração a uma distância x (C)(KWON; HYEON, 2011). Ela oferece uma compreensão detalhada de como a difusão dos monômeros contribui para o crescimento das nanopartículas durante essa etapa do processo.

$$J = 4\pi x^2 D \frac{dC}{dx} \quad (4)$$

O gradiente de concentração que cerca a nanopartícula está representada na Figura 6, e demonstra como a concentração varia na camada de difusão, dependendo da distância em relação ao raio da partícula ($x = r$). Na interface, a concentração de monômeros é denotada como C_i , enquanto, ao se afastar significativamente da partícula ($x = r + \delta$), a concentração atinge o valor de "bulk" da concentração na solução, identificado como C_b (KWON; HYEON, 2011). Essa ilustração ajuda a visualizar como a concentração de monômeros se modifica ao redor da nanopartícula e como ela se equipara à concentração da solução mais distante da partícula. Esse entendimento é fundamental para compreender o processo de crescimento das nanopartículas por meio da difusão de monômeros.

Figura 7. Ilustração esquemática de difusão próxima a superfície de uma nanopartícula hipotética (esquerda) e a concentração de monômeros em função da distância x (direita).



Fonte: Kwon, S.G. and Hyeon, T. (2011), Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods. *Small*, 7: 2685-2702. <https://doi.org/10.1002/smll.201002022>. Adaptado.

O fluxo total de monômeros pode ser relacionado à taxa de crescimento das partículas, e as derivações matemáticas para isso podem ser encontradas na literatura. Como resultado, a taxa de crescimento pode ser normalizada para valores adimensionais, conforme indicado na Equação 7, o que possibilita o estudo do comportamento de crescimento das partículas em solução. Nessa equação, o termo $\left(\frac{dr^*}{d\tau}\right)$, representa a taxa de crescimento normalizada, onde valores positivos indicam que as partículas estão propensas a crescer, enquanto valores negativos sugerem que estão propensas a se redissolver. Os parâmetros α e k desempenham papéis essenciais nesse contexto. O coeficiente de transferência α e o parâmetro k são fatores que definem o processo de crescimento e podem ser controlados por reações químicas ou processos de difusão. Esses parâmetros influenciam a direção e a taxa do crescimento das partículas, permitindo um estudo mais detalhado do comportamento do sistema em solução. parâmetro que define o processo de crescimento, controlado por reação ou difusão (RAO; MÜLLER; CHEETHAM, 2007).

$$\frac{dr^*}{d\tau} = \frac{s - \exp\left(\frac{1}{r^*}\right)}{r^* + K \exp\left(\frac{\alpha}{r^*}\right)} \quad (7)$$

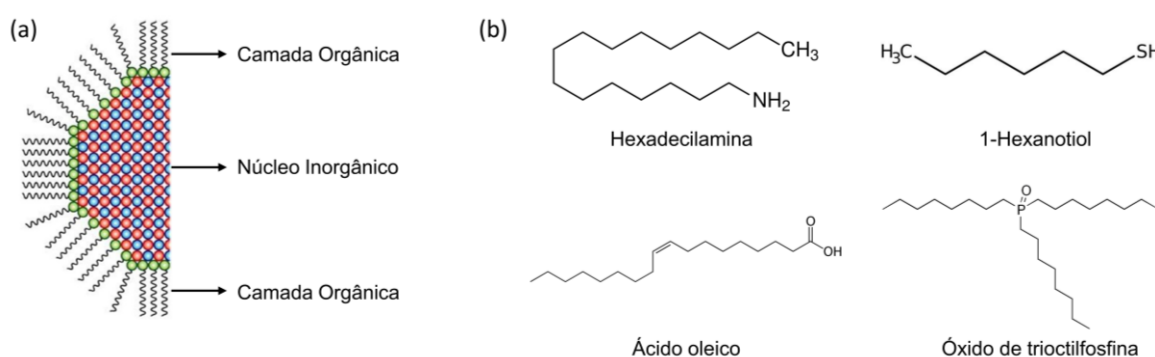
Desta forma, os parâmetros como, raio crítico, concentração de monômeros, temperatura, se tornam imprescindíveis de serem considerados para se obter o

crescimento uniforme de QD do tipo coloidais, que interfere diretamente em suas propriedades de luminescência. As estruturas resultantes após a síntese coloidal consistem em um núcleo inorgânico, que é responsável pelas propriedades ópticas das nanopartículas, e seu agente de superfície, cuja função é conferir estabilidade eletrônica à superfície da nanopartícula, evitando sua aglomeração. A Figura 8(a) apresenta um esquema simples que ilustra uma nanopartícula revestida por sua camada orgânica. A importância do agente de superfície e o tipo de ligação com a superfície do nanomaterial são cruciais para garantir propriedades adequadas. Eles desempenham um papel essencial no controle do tamanho, forma e nas características físico-químicas da nanopartícula em relação ao meio. No contexto de nanopartículas de caráter hidrofóbico, que é o foco deste trabalho, a funcionalidade do agente de superfície depende de duas regiões distintas: a região polar e a cadeia carbônica apolar. A região polar é responsável por coordenar os átomos metálicos presentes na superfície da nanopartícula. Ela desempenha um papel crucial na interação com os átomos metálicos, auxiliando na estabilização da partícula. Esta região é caracterizada pela presença de átomos doadores de elétrons, como N, O, S e P, que possuem pares de elétrons não compartilhados e são capazes de formar ligações coordenadas. Por outro lado, a cadeia carbônica apolar determina a interação da nanopartícula com o meio. A habilidade de coordenação de um agente de superfície depende da presença desses átomos doadores de elétrons, que são capazes de formar ligações coordenadas com os átomos metálicos na superfície da nanopartícula. Essa combinação de regiões polar e apolar permite que os agentes de superfície desempenhem um papel fundamental na estabilização das nanopartículas e na adaptação delas ao ambiente, conferindo propriedades desejadas.

A variedade de compostos que podem ser utilizados como agentes de superfície em nanopartículas é ampla e diversificada. Alguns exemplos notáveis incluem alquilaminas ($R-NH_2$), ácidos graxos ($R-COOH$), óxidos de aquilfosfina (R_3PO), alquiltióis triotilfosfina (TOP)(DONEG, 2014; MOURDIKLOUDIS; LIZ-MARZA, 2013), cujas estruturas orgânicas são apresentadas na Figura 8(b) (FARKHANI; VALIZADEH, 2014). Se o objetivo das aplicações dessas nanopartículas envolve a necessidade de solubilidade em solventes polares, como a água, uma abordagem comum é a troca de ligantes em solução. Nesse processo, as nanopartículas dispersas em solvente apolar são misturadas com ligantes hidrofílicos de curto

alcance em um solvente polar. Entre os ligantes hidrofílicos, destacam-se o ácido tioglicólico (TGA), a cisteína e o 1-tioglicerol (TG)(WANG et al., 2016). Essa estratégia permite modificar a superfície das nanopartículas e torná-las mais solúveis em solventes polares, expandindo suas possibilidades de aplicação, especialmente quando a solubilidade em água é um requisito fundamental. Essa flexibilidade na escolha de agentes de superfície e ligantes torna possível adaptar as nanopartículas às necessidades específicas de uma ampla gama de aplicações.

Figura 8. (a) Representação esquemática de uma nanopartícula semicondutora, consistindo em um núcleo inorgânico e sua camada orgânica. (b) Estruturas químicas de agentes de superfície orgânicos utilizados em síntese de nanopartículas coloidais.

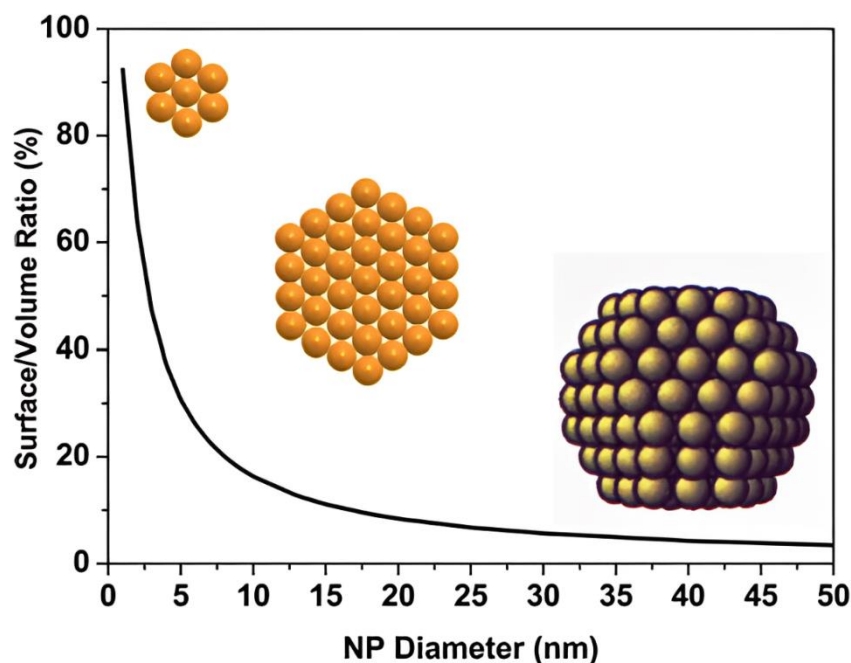


Fonte: Doneg, M. *Nanoparticles*. (Springer, 2014). Adaptado.

Devido as pequenas dimensões dos QDs, a relação entre a área superficial e o volume é significativamente alta. Isso significa que, em comparação com o mesmo material em escala macroscópica, a maior parte dos átomos que compõem os QDs está interagindo diretamente com o ambiente, como ilustrado na Figura 9. Como resultado, o que se observa principalmente são ligações incompletas desses átomos, o que resulta em uma superfície altamente reativa. Apesar da presença dos agentes de superfície, eles nem sempre conseguem fornecer ligações suficientes para saturar esses átomos na superfície. Além disso, esses agentes são frequentemente suscetíveis a processos de degradação quando expostos ao ambiente. Nessas condições, é favorecida a formação de estados localizados de menor energia, conhecidos como "*surface traps*". Como resultado, ocorrem recombinações não radiativas, o que inviabiliza ou reduz significativamente a eficiência dos QDs para aplicações em sistemas optoeletrônicos.(CHANG; WACLAWIK, 2014; HOUTEPEN et al., 2017; VEAMATAHAU et al., 2015). Para evitar esse processo, são adotadas estratégias como a funcionalização ou o encapsulamento dos QDs em outros materiais. Essas abordagens protegem os QDs, impedindo a degradação e a

diminuição da eficiência, permitindo que eles sejam utilizados de forma mais eficaz em aplicações optoeletrônicas.(GIANSANTE; INFANTE, 2017).

Figura 9- Gráfico representativo da dependência entre o tamanho e a superfície/volume de nanopartículas.



Fonte: Doneg, M. *Nanoparticles*. (Springer, 2014).

As estratégias de passivação superficial de nanocristais desempenham um papel fundamental na minimização da formação de estados localizados de menor energia, sendo essenciais para sua funcionalização. Uma das estratégias eficazes é o crescimento epitaxial com outro semicondutor que possui um band-gap (E_g) maior. Esse processo resulta na formação de estruturas conhecidas como núcleo/casca (do inglês, *core/shell*)(SAHU; KUMAR, 2022). Nas estruturas do tipo núcleo/casca, o nanocristal (núcleo) é revestido por uma camada externa (casca) de outro material semicondutor, cujo band-gap é maior do que o do núcleo. Isso tem o efeito de "passivar" a superfície do núcleo, reduzindo a reatividade da superfície e minimizando a formação de estados de energia localizados. A casca atua como uma barreira protetora que ajuda a estabilizar os nanocristais e a melhorar suas propriedades ópticas e eletrônicas, além de aumentar a relação superfície/volume(BERA et al., 2010). Essa abordagem não apenas contribui para a estabilidade das partículas, especialmente no que se refere à toxicidade de QDs com alto rendimento quântico, como o CdSe e CdTe, mas também pode melhorar a eficiência fotoluminescente dos QDs. Um dos revestimentos mais comuns encontrados na literatura é constituído de

sulfeto de zinco (ZnS), devido ao seu amplo band-gap. O ZnS desempenha um papel crucial na redução das armadilhas de superfície, além de ser considerado não tóxico. Apesar das vantagens dessas estruturas de núcleo/casca revestidas com ZnS, o processo de síntese ainda apresenta desafios significativos. Isso ocorre porque se trata de uma síntese complexa que exige um alto grau de controle experimental, o que pode tornar a sua utilização prática e comercial desafiadora. Essas complexidades na síntese de QDs revestidos por núcleo/casca com ZnS enfatizam a importância da pesquisa contínua para superar os obstáculos e otimizar essas estruturas para aplicações práticas em larga escala. (BOLES et al., 2016; SOARES, 2013).

Outra estratégia eficaz é incorporar essas nanopartículas em substratos rígidos, o que ajuda a evitar sua decomposição, mantém a superfície passivada e preserva suas propriedades ópticas. As matrizes vítreas têm sido extensivamente estudadas para essa finalidade, pois são conhecidas por formarem materiais com excelentes características de resistência mecânica, química, física e térmica. No entanto, incorporar nanopartículas em matrizes vítreas pode ser desafiador, uma vez que o controle do crescimento das nanopartículas dentro da matriz é complexo quando comparado à síntese coloidal. Uma alternativa interessante é a utilização de matrizes poliméricas para incorporar as nanopartículas. Isso ocorre porque as nanopartículas coloidais têm uma composição superficial compatível à de estruturas poliméricas hidrofóbicas. Portanto, as matrizes poliméricas oferecem uma excelente opção para a incorporação de QDs, permitindo um controle mais preciso do tamanho e da diversidade de composições. Essa abordagem tem levado ao desenvolvimento de novos materiais compósitos, nos quais as matrizes poliméricas podem incorporar QDs em forma de soluções coloidais. Os compósitos luminescentes que contêm nanopartículas podem ser obtidos por meio de processos fáceis e de baixo custo. Eles formam estruturas que preservam as propriedades luminescentes das nanopartículas incorporadas, tornando-os uma escolha atraente para uma variedade de aplicações em dispositivos ópticos e optoeletrônicos (GONG et al., 2019; WOO et al., 2011).

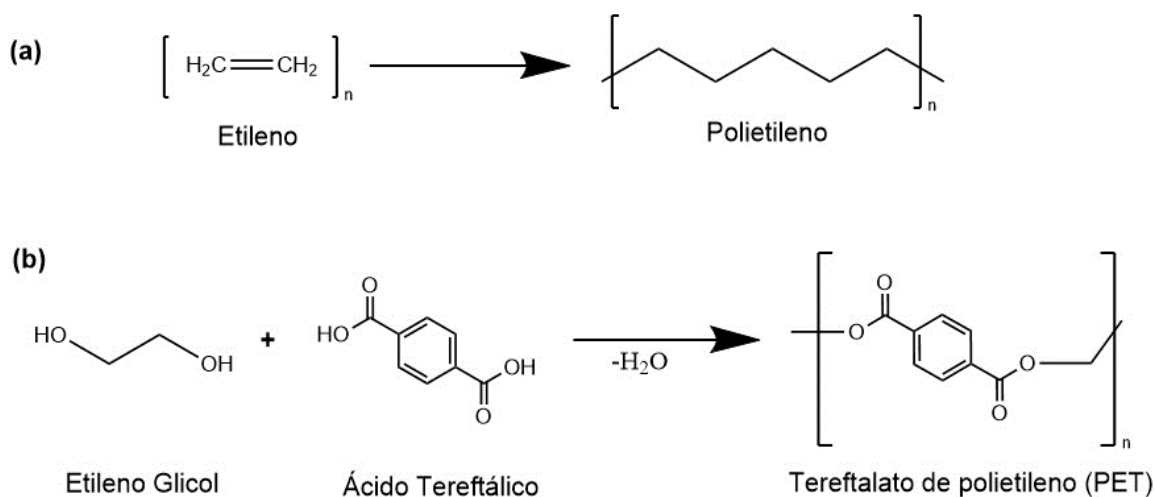
1.3. *Polímeros a base de poliuretanas (PU)*

Por definição, polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de pequenas unidades moleculares similares, os monômeros. Esses materiais são extensivamente utilizados devido ao seu baixo custo de produção, facilidade de

obtenção e, principalmente, pela sua grande versatilidade de propriedades físicas e químicas como: resistência mecânica, elasticidade, baixa densidade, isolamento elétrico etc. Os polímeros podem ser classificados como naturais ou sintéticos, sendo exemplos dos naturais a celulose, fibroína, pectina e amido; e os sintéticos, obtidos por reações de polimerização, como o Nylon, o PET, e o PVC. (CANEVAROLO JR, S, 2006)

Os polímeros sintéticos são divididos de acordo com o tipo de reação de polimerização que ocorre para a sua síntese: (i) *reação de adição*: A reação de adição é definida pela adição monomérica de compostos insaturados únicos, contendo comumente ligações duplas, que se rompem gerando uma ligação simples, estas ligações se repetem pela molécula formando uma longa estrutura; e (ii) *reação de condensação*: A formação do polímero dá-se pela reação entre moléculas bi ou poli funcionais, tendo como subproduto a liberação de uma pequena molécula, comumente água, que não participa das outras etapas da reação. A Figura 10 ilustra os dois tipos de reação de polimerização (CARBONE; REINERT, 2015).

Figura 10. Esquema de tipos de reação de polimerização sintéticas: (a) reação de adição e (b) reação de condensação.

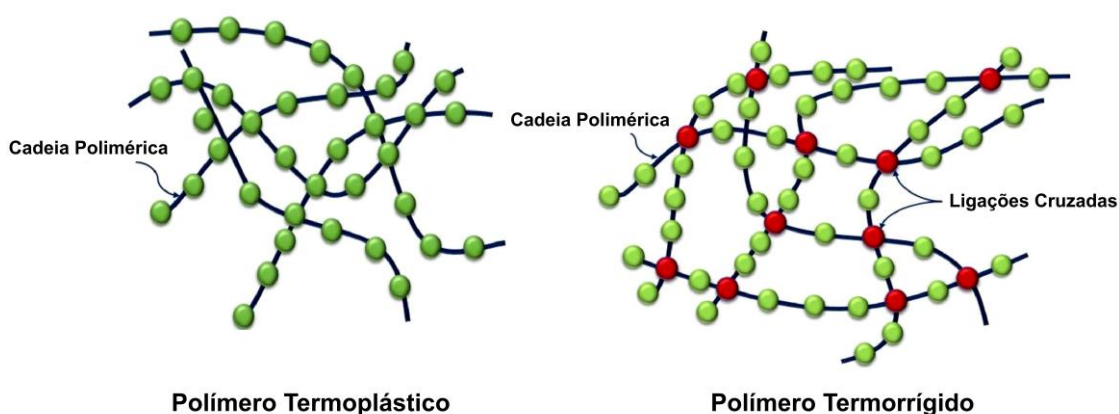


Fonte: Autoria própria.

Os polímeros podem ser classificados em duas categorias fundamentais com base em suas propriedades estruturais e comportamento térmico, como ilustrado na Figura 11: polímeros termorrígidos e polímeros termoplásticos. Polímeros termorrígidos são caracterizados por uma estrutura tridimensional, em que suas cadeias poliméricas estão interligadas por ligações covalentes cruzadas. Devido a essa forma de ligação, esses polímeros apresentam uma baixa mobilidade das

cadeias poliméricas, tornando-os altamente resistentes a altas temperaturas. Eles não se tornam maleáveis quando aquecidos e mantêm sua forma, sendo frequentemente usados em aplicações que exigem alta resistência térmica e mecânica. Já os polímeros termoplásticos consistem em estruturas de cadeias lineares ou ramificadas, nas quais as interações entre as cadeias são predominantemente mantidas por forças intermoleculares. Esses polímeros possuem uma grande mobilidade das cadeias poliméricas, tornando-os mais sensíveis ao aumento da temperatura. Os polímeros termoplásticos podem ser subdivididos com base em sua organização estrutural em duas categorias principais: polímeros amorfos e polímeros semicristalinos. Os polímeros amorfos não possuem uma ordenação espacial regular, resultando em um material com desordem estrutural e falta de simetria. Eles têm um caráter transparente, semelhante ao vidro, e são frequentemente usados em aplicações onde a transparência é importante. Por outro lado, os polímeros semicristalinos apresentam regiões com microcristalinidades (cristalitos) dispersas na fase amorfa predominante. Isso resulta em um material opaco, com uma combinação de regiões cristalinas e amorfas. Essa estrutura confere propriedades específicas a esses polímeros e é comum em muitos plásticos usados em aplicações variadas.

Figura 11. Estruturas moleculares representando polímeros termoplásticos (esquerda) e polímeros termorrígidos (direita).

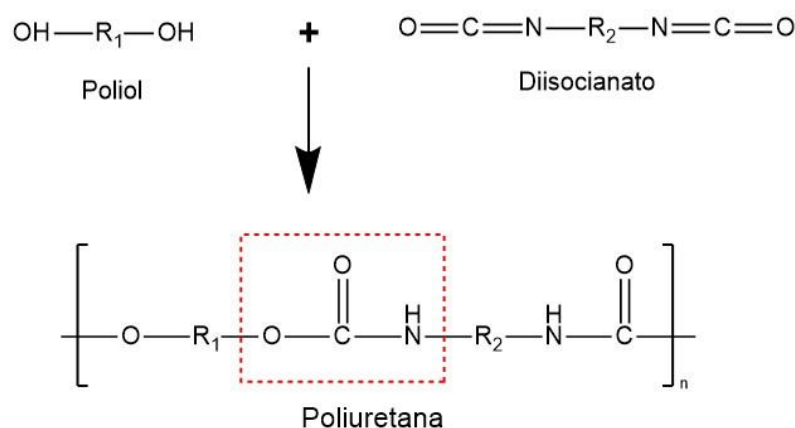


Fonte: Kazemi, M., Faisal Kabir, S., & Fini, E. H. (2021). State of the art in recycling waste thermoplastics and thermosets and their applications in construction. *Resources, Conservation and Recycling*, 174, 105776. doi:10.1016/j.resconrec.2021.1057. Adaptado.

As poliuretanas (PU) é uma classe de polímeros composta por monômeros ligados por meio de ligações do tipo *uretana*, ou seja, $-NH(CO)O-$. Essa classe de polímero foi desenvolvida na década de 1930 por Otto Bayer(BAYER;

FARBENINDUSTRIE, 1988) e colaboradores, que buscavam um material competitivo com as fibras de poliamida que dominavam o mercado da época. Devido a sua grande variedade composicional, as PU podem ser sintetizadas focando em suas aplicações específicas, podendo ser termorrígidas ou termoplásticas. Sua síntese é uma condensação, obtida pela reação de um diisocianato ou (poli)isocianato, com uma molécula hidroxilada, exemplificado na Figura 12. Espécies com hidrogênios reativos como, hidroxilas, aminas, ureias, entre outros, também podem participar da reação de síntese de PU. De uma forma geral, o mecanismo de reação da formação de uma PU se baseia em um ataque nucleofílico do oxigênio hidroxílico ao carbono do grupo isocianato, na presença de um ativador de cadeia, catalizador ou luz ultravioleta (UV). A ligação dupla do grupamento isocianato, $O=C=N-$, é rompida e o nitrogênio (que acomoda a carga negativa) é protonado pelo hidrogênio do (poli)-álcool, formando a ligação uretana, $R_1-NHCOO-R_2$ (AKINDOYO et al., 2016a, 2016b). Geralmente PU mais flexíveis podem ser produzidos a partir de polióis de longos segmentos com baixo grau de reticulação (termoplásticos), enquanto polímeros mais rígidos podem ser obtidos a partir de cadeias mais curtas com alto grau de reticulação (termofixos) (BIRCA et al., 2019; DATTA; KASPRZYK, 2018; MARTIN et al., [s. d.]).

Figura 12. Esquema genérico de uma síntese de poliuretana, a partir de um poliol e diisocianato. Destaque para a ligação uretana formada.



Fonte: Kirpluks, M., Cabulis, U., & Avots, A. (2016). Flammability of Bio-Based Rigid Polyurethane Foam as Sustainable Thermal Insulation Material. InTech. doi: 10.5772/62539. Adaptado.

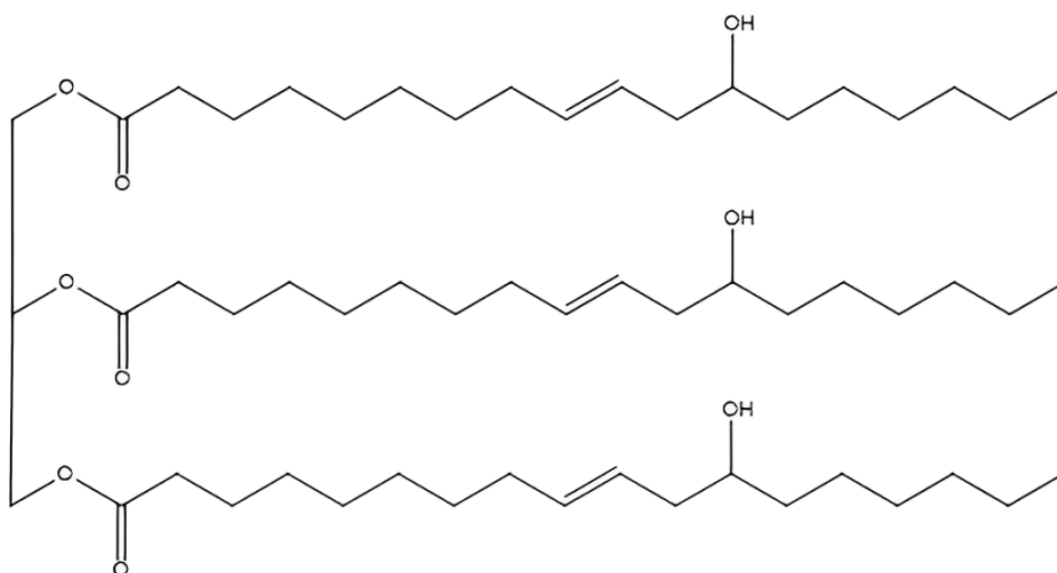
Os isocianatos são compostos com terminações cianatos $[NCO]$, e neste grupo funcional nota-se a menor densidade eletrônica sob o átomo de carbono em comparação aos seus vizinhos oxigênio e nitrogênio. Dessa forma, a ligação de adição que ocorre entre o carbono e o nitrogênio, responsável por desencadear a reação, é

devido a essa baixa densidade eletrônica. Os isocianatos aromáticos, como o 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI), mesmo ainda sendo mais comuns na utilização de sínteses de poliuretanas, não atribuem estabilidades ao material devido sua baixa estabilidade à radiação ultravioleta. Por outro lado, os isocianatos derivados alifáticos, como o 4,4'-diisocianato dicitclohexilmetano ($H_{12}MDI$) ou MDI hidrogenado (HDMI), são menos reativos que os aromáticos por possuírem em sua composição segmentos rígidos(MARTIN et al., [s. d.]), atribuindo estabilidade à radiação UV, maior resistência à hidrólise e estabilidade térmica. Do ponto de vista da produção de polímeros para aplicações ópticas, a obtenção e manutenção da transparência do polímero final é de fundamental importância. No caso da utilização de isocianatos aromáticos, com a exposição a luz Solar o material progressivamente adquire cor amarelada, bem como durante a sua síntese ocorre uma forte tendência de formação de filmes opacos. Por isso, a utilização de derivados alifáticos se torna mais interessante, por oferecerem maior transparência ao polímero, tornando-o mais durável e sem interferência nas propriedades ópticas e luminescentes(MACALINO; SALEN; REYES, 2017; YE; ZHU, 2017).

No caso dos polióis, utilizados em síntese de PU, suas características estruturais atribuem a presença de segmentos flexíveis para a formação final do polímero. Como citado anteriormente, cadeias de polióis menores, favorecem a prevalência de segmentos rígidos, como exemplo o glicerol ($C_3H_8O_3$). Contudo, cadeia de polióis extensas atribuem regiões flexíveis, promovendo fisicamente ao polímero maior elasticidade(GHASEMLOU et al., 2019). Nos últimos anos, alguns trabalhos têm utilizado óleos vegetais como fonte de polióis para a síntese de PU, visando a substituição de polióis petroquímicos. Dentre os óleos vegetais, podemos citar, óleo de girassol, óleo de milho e o óleo de mamona. Embora, a utilização de óleos vegetais seja atraente, a estrutura destes óleos não possui grupos de hidroxilas, necessárias para a síntese de PU, por isso é necessária modificação química para sua utilização(NASCIMENTO; COSTA, 2020). No caso do óleo de mamona ou óleo de rícino, sua estrutura é constituída majoritariamente pelo ácido ricinoleico que atribui ao óleo as propriedades de um álcool, e não necessita de processos de inserção de hidroxilas. A Figura 13 mostra a estrutura molecular do óleo de mamona(SU et al., 2023). Dessa forma, o óleo de mamona torna-se um potencial alternativa como fonte de polioliol para a síntese de polímeros poliuretanos. Além das características químicas

e estruturais, o óleo de mamona apresenta baixo custo, é de fácil obtenção e biodegradável, tornando-se ainda mais atrativo frente aos custos, e como alternativa para substituição e minimizar o consumo de moléculas de fonte petroquímica. (DAS; MAHANWAR, 2020; MIAO et al., 2014; MUTLU; MEIER, 2010; WANG et al., 2008)

Figura 13. Estrutura do principal composto presente no óleo de mamona, triglicéride de ácido ricinoleico.



Triglicéride de ácido ricinoleico

Fonte: Moura Neto, F. N., Fialho, A. C. V., Moura, W. L., Rosa, A. G. F., Matos, J. M. E., Reis, F. S., Mendes, M. T. A., & Sales, E. S. D. (2019). Castor polyurethane used as osteosynthesis plates: microstructural and thermal analysis. Adaptado.

A aceleração do processo de condensação das poliuretanas pode ser facilitada pelo uso de catalisadores, como o dibutildilaurato de estanho, que são empregados em quantidades ínfimas em massa. Uma das vantagens notáveis desse processo é que as poliuretanas não requerem energia para sua polimerização, tornando-as uma escolha extremamente favorável na produção de compósitos emissores de luz. A simplicidade da reação e a facilidade de obtenção das poliuretanas oferecem vantagens significativas em comparação com outros processos descritos na literatura. Muitos desses processos exigem um alto grau de controle e uma grande quantidade de energia, tornando-os relativamente custosos em comparação com dispositivos já disponíveis no mercado. As propriedades físicas e mecânicas das poliuretanas atendem bem às condições de aplicação, o que as torna candidatas viáveis como substitutos para substratos que contêm nanopartículas semicondutoras. Essa abordagem permite obter diferentes arranjos composicionais, resultando em uma

melhora na eficiência e na qualidade de emissão, o que é particularmente valioso em dispositivos emissores de luz.(ALAA; YUSOH; HASANY, 2015; HASEGAWA; NAKANISHI, 2015; LI et al., 2021, 1999; ZHOU et al., 2007).

Neste trabalho de mestrado, o foco foi a síntese de QDs de halogenetos pertencentes à classe II-IV, em particular o CdSe, como suspensões coloidais apolares. Posteriormente, esses QDs foram incorporados em filmes compósitos flexíveis à base de poliuretanas, que por sua vez foram derivadas do óleo de mamona. A síntese dos QDs de CdSe foi realizada por meio do processo de injeção a quente (*hot-injection*), permitindo um controle preciso do tamanho dos QDs para obter emissões na faixa do verde e vermelho. A emissão na região azul da poliuretana foi usada para complementar as emissões dos QDs, criando uma mistura que resulta em luz branca. Esse trabalho buscou explorar as propriedades ópticas dos QDs e sua capacidade de gerar luz branca quando combinados com a poliuretana, oferecendo potencial para aplicações em dispositivos emissores de luz.

2. Parte experimental

Para a produção de compósitos luminescentes, as etapas de síntese se basearam em obtenção de estruturas do tipo QD coloidais de diferentes dimensões, síntese de filmes poliméricos de poliuretanas à base de óleo de mamona para definir as proporções entre massa de polioliol e isocianato, que mais se adequam fisicamente para a maleabilidade e transparência do material e por fim, a incorporação de QD na matriz polimérica. Os reagentes utilizados para a síntese dos QD coloidais e filmes de poliuretana à base de óleo de mamona, estão listados na Tabela 1. Os reagentes, ácido oleico e oleilamina, passaram por um processamento prévio para retirar qualquer resquício de água presente em solução e evitar interferência no crescimento e formação dos QD, por isso foram aquecidos à 120 °C sob vácuo por um período de 60 min e estocados em recipientes vedados.

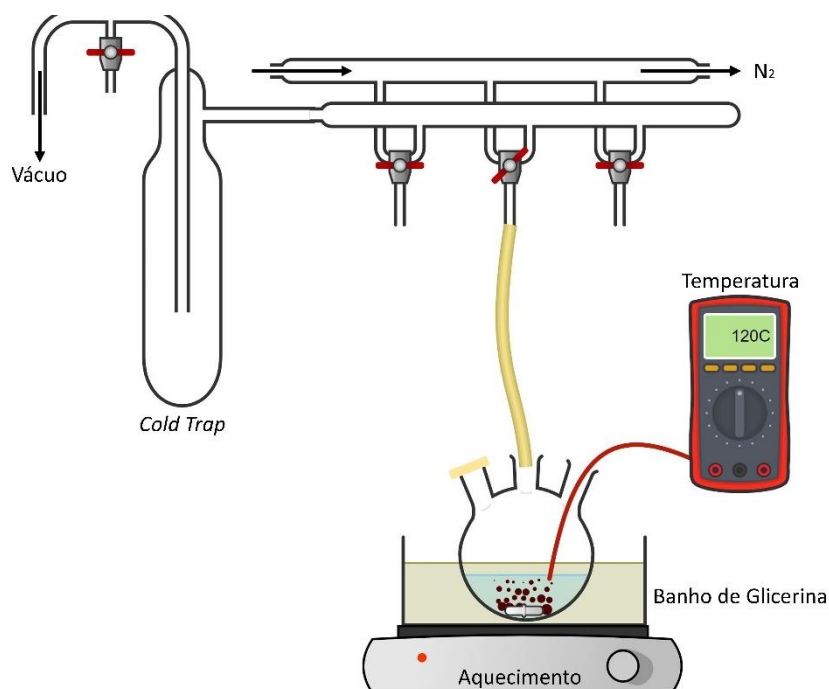
Tabela 1. Tabela com os reagentes utilizados nas sínteses de NP coloidais, com suas respectivas marcas e grau de pureza.

Reagentes	Marca	Pureza
1-Octadeceno (ODE)	Sigma-Aldrich	99,9%
4,4'-diisocianato dicitclohexilmetano (H ₁₂ MDI)	Sigma-Aldrich	99%
Acetona (Propanona)	Synth	99,5%
Ácido Oleico (AO)	Sigma-Aldrich	99,9%
Dilaurato de dibutil-estanho (DBTL)	Sigma-Aldrich	99%
Dióxido de Selênio (SeO ₂)	Sigma-Aldrich	99,9%
Etanol	Synth	99,5%
Hexano	Synth	99,5%
Isopropanol	Synth	99,5%
Oleilamina (OL)	Sigma-Aldrich	99,9%
Óleo de Mamona (OM)	-	~98%
Óxido de Cadmio (CdO)	NEON	99,5%
Tolueno	Synth	99,5%

2.1. Síntese de Quantum dots de Seleneto de Cádmió (CdSe)

A síntese dos QD de CdSe foi realizada com o apoio do laboratório do Grupo de Química Inorgânica e Analítica do IQSC-USP, responsável por disponibilizar a estrutura laboratorial de síntese. O método utilizado foi baseado no trabalho do Dr. João Batista Souza Junior (JUNIOR, 2017), onde se utiliza dióxido de selênio, ao invés de Se elementar, e ácido oleico como agente de superfície. A estrutura da síntese é apresentada na Figura 14, em que seu aquecimento foi realizado em um banho de glicerina

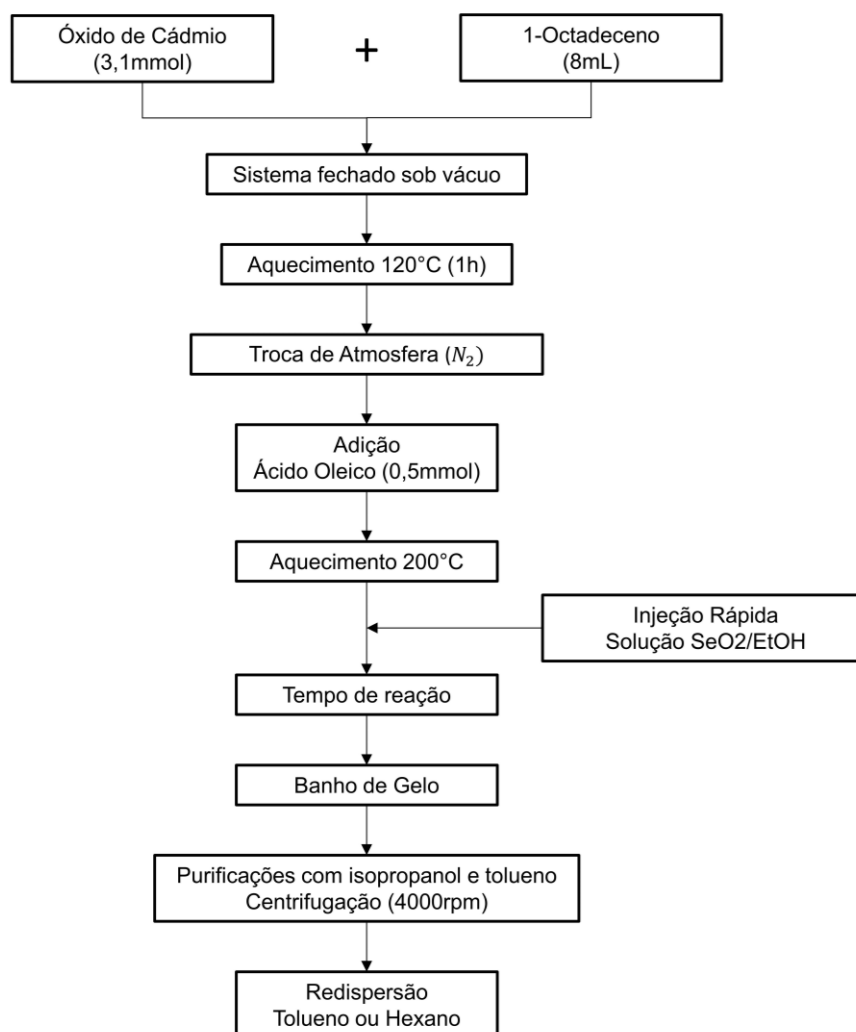
Figura 14. Esquema representativo de síntese de nanopartículas coloidais do tipo CdSe.



Fonte: autoria própria.

As etapas realizadas estão esquematizadas na Figura 15. Em um balão de três bocas, foram adicionados óxido de cádmio (3,1 mmol) e ODE (8 mL). A mistura foi colocada sob vácuo e aquecida a 120 °C por 1 h, o processo de troca de atmosfera tem como finalidade evitar qualquer interferente atmosférico. Após esse período, a atmosfera foi substituída por nitrogênio e o sistema foi aquecido até 200 °C, momento em que foi adicionado o agente de superfície ácido oleico (0,5 mmol). Previamente, uma solução etanólica de selênio (2 mol/L) foi preparada, e um volume equimolar foi injetado no sistema.

Figura 15. Fluxograma simplificado das etapas de síntese para a produção de QD do tipo coloidais de CdSe.



Depois de atingir a temperatura de reação e realizar a injeção da solução etanólica de selênio, o tempo de reação foi variado com o objetivo de obter partículas com diferentes dimensões. Os tempos de reação foram 2 min, 3 min e 5 min para as soluções denominadas QD1, QD2 e QD3, respectivamente. Para interromper o processo de crescimento das nanopartículas devido às altas temperaturas, a reação foi interrompida por meio de um banho de gelo.

Após a conclusão da reação para obter as soluções, as amostras foram centrifugadas para remover quaisquer resíduos sólidos. O processo de centrifugação foi realizado com uma rotação de 4000 rpm. Inicialmente, as amostras foram centrifugadas somente com a adição de solvente, e o material sólido resultante foi descartado para remover quaisquer resíduos provenientes da reação. Em seguida, 10 mL de isopropanol foram adicionados à solução, repetindo-se o processo de

centrifugação. Após esse processo, o sobrenadante foi descartado e o precipitado foi disperso em solvente, repetindo-se a etapa de adição de isopropanol. Por último, o precipitado final foi redisperso em 10 mL de solvente, resultando nas soluções coloidais de QD.

2.2. *Síntese de Filmes polimérico do tipo poliuretana a base de óleo de mamona*

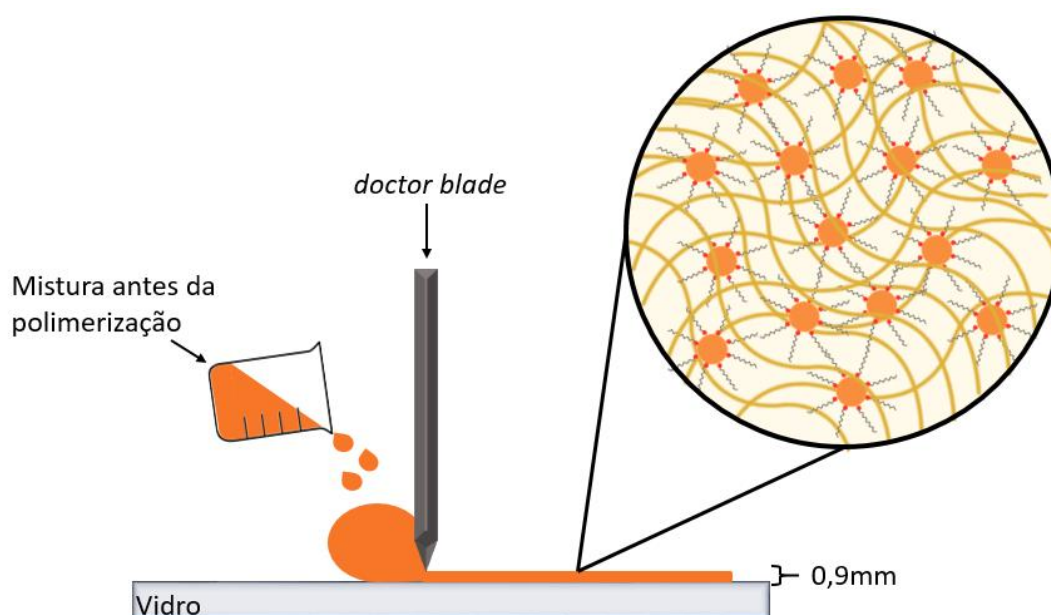
Esta etapa teve como base o estudo das proporções dos reagentes para a obtenção de uma película de PU com propriedades físicas e químicas desejadas, visando aplicações em fotônica e materiais emissores de luz. O objetivo foi obter materiais compósitos flexíveis e finos, com alta transparência na visível e eficiente fluorescência dos QDs incorporados, que deveriam estar uniformemente distribuídos na matriz. Para avaliar as propriedades mecânicas das PUs produzidas, as proporções entre o óleo de mamona (poliol) e o HMDI (diisocianato) foram variadas nas proporções 1:1, 3:2, 7:3, respectivamente. O catalisador utilizado foi o dibutil estanho dilaurato (DBTL), sendo adicionado em uma proporção de 0,4% em massa em relação à massa do poliól. Na primeira etapa, o óleo de mamona foi pesado e o catalisador foi adicionado a essa massa. Em seguida, o isocianato foi incorporado à mistura inicial. Para produzir as películas, a mistura foi despejada sobre uma placa de vidro e, com um auxílio de um extensor, foi espalhada com uma espessura média de 1 mm. Os filmes foram então deixados para secar durante 24 h à temperatura e atmosfera ambiente. Devido à baixa adesão no vidro e à alta flexibilidade, o material foi retirado com o auxílio de uma espátula.

2.3. *Filmes Poliméricos flexíveis dopados com nanopartículas semicondutoras*

Para produzir os filmes de poliuretana contendo nanopartículas semicondutoras, as soluções coloidais foram adicionadas sob leve agitação ao diisocianato H₁₂MDI. Após a completa incorporação, a mistura foi adicionada lentamente a outra combinação de poliol, óleo de mamona, e catalisador (DBTL). Após alguns segundos, a mistura foi despejada em uma placa rígida, e os filmes foram obtidos com o auxílio de um extensor (*doctor blade*). A representação do processo de estender os filmes poliméricos é representada na Figura 16. As proporções em massa de diisocianato, poliol e catalisador foram 2:3:1, respectivamente. Essas proporções foram

estabelecidas com base em testes em bancada, nos quais foram determinadas as proporções ideais para obter películas com diferentes graus de flexibilidade, rigidez e transparência. Os volumes adicionados das soluções de QDs para cada proporção estão listados na Tabela 2. Como anteriormente, após o processo de estender os filmes, as amostras foram deixadas para secar à temperatura ambiente por um período de 24 h. Após essa etapa de secagem, as amostras foram retiradas cuidadosamente com o auxílio de uma espátula.

Figura 16. Esquema da produção de filmes de poliuretana contendo nanopartículas, utilizando um doctorblade®



Fonte: autoria própria.

Tabela 2. Tabela de amostras obtidas, contendo diferentes volumes de QD adicionados à matriz polimérica, e suas diferentes proporções.

Amostra	Volume de solução de nanopartículas (µL)		
	QD 1	QD 2	QD 3
PU@QD_0	-	-	-
PU@QD_1	2000	-	-
PU@QD_2	1400	-	600
PU@QD_3	1200	-	800
PU@QD_4	600	600	600
PU@QD_5	800	-	1200
PU@QD_6	600	-	1400
PU@QD_7	-	-	2000

2.4. *Técnicas de Caracterização*

Para a caracterização dos materiais, e suas propriedades luminescentes, inicialmente, as análises foram conduzidas nas soluções coloidais dos QD, a fim de obter informações prévias ao processo de incorporação. Após essa caracterização, foi realizada a investigação dos compósitos luminescentes de PU. Foram investigadas as características estruturais e luminescentes do substrato tanto antes da incorporação quanto após a incorporação dos QDs. As etapas de caracterização e as técnicas empregadas são detalhadas nos próximos tópicos.

Soluções coloidais de nano-semicondutores de tipo quantum-dots

Para caracterizar as soluções coloidais, foi necessário investigar suas características estruturais, morfológicas e luminescentes. Nas análises estruturais, focando no tamanho e na distribuição, as amostras foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) no equipamento JEOL JEM-2100, do Instituto de Química de São Carlos. As amostras líquidas foram depositadas sem diluição sobre um grid de Cu recoberto com formar®, e o solvente foi evaporado à temperatura ambiente, resultando em imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, high-resolution transmission electron microscopy). Quanto às propriedades luminescentes, as amostras foram analisadas por análises de UV-Vis, usando espectrofotômetro SHIMAZU-3600, no intervalo de comprimento de onda entre 400 nm e 800 nm. O ajuste da referência foi feito com o solvente específico de cada solução coloidal (tolueno ou hexano). Antes das análises, as soluções coloidais foram diluídas na proporção de 1:3 (em mL) entre a solução original e o solvente. Os espectros de fotoluminescência foram obtidos com um espectrofluorímetro HORIBA, modelo FL3-22, utilizando uma lâmpada de Xe (350 W) como fonte de excitação. Os comprimentos de onda de excitação variaram de 584 nm a 614 nm, enquanto os espectros de emissão foram adquiridos com excitações a 350 nm. Filtros de 400 nm e 500 nm foram aplicados para as medidas de emissão e excitação, respectivamente.

Filmes poliméricos de poliuretana a partir do óleo de mamona dopados com QDs do tipo CdSe

Nas análises dos filmes poliméricos, foram avaliadas suas características ópticas. As análises de UV-Vis foram realizadas no espectrofotômetro PerkinElmer LAMBDA, no intervalo de comprimento de onda entre 400 nm e 800 nm. Os espectros

de fotoluminescência foram obtidos com o espectrofluorímetro HORIBA, modelo FL3-22, usando uma fonte de excitação de Xe. O espectro de excitação do filme polimérico foi adquirido a emissão em 464 nm. Os comprimentos de onda de excitação utilizados foram de 320 nm e 440 nm. Para a análise estrutural do substrato polimérico, foram realizadas análises de Micro Espectroscopia de Infravermelho (IR) em colaboração com a linha de luz IMBUIA do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As amostras, previamente preparadas em substrato de Au, e com espessura entre 150 e 200 nm, foram analisadas em uma faixa de frequência de 300 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} . As imagens de HR-TEM, foram obtidas em colaboração com o Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano). As amostras foram preparadas por ultra microtomia para obter espessuras suficientemente finas que possibilitassem a captura de imagens por transmissão, seguidas pela deposição em substratos de Cu. Por fim, foram realizadas análises por microscopia de fluorescência em parceria com o Laboratório de Amostras Microscópicas (LAM) situado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Utilizando um Microscópio Óptico Nikon Eclipse LV100ND, com uma fonte de luz de mercúrio C-HGFI para a obtenção de imagens de fluorescência de alta qualidade e brilho uniforme, com excitação na região do verde entre 510 nm e 560 nm.

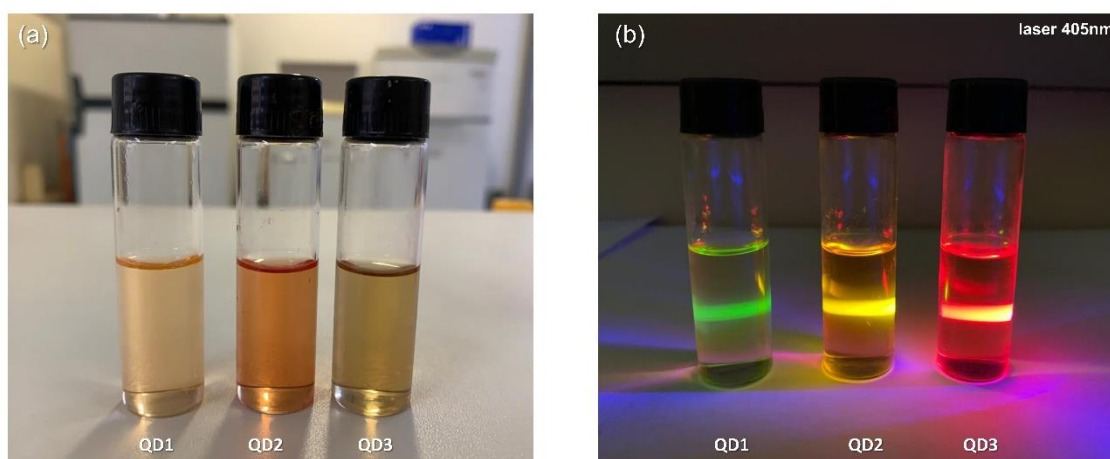
3. Resultados e Discussão

3.1. Síntese coloidal de nano-semicondutores do tipo QDs

Dentre os métodos de síntese para a obtenção de QDs, o método por *hot-injection* é, atualmente, o mais vantajoso por oferecer um dos principais fatores relacionados a qualidade de emissão do material devido a dispersão mais uniforme de tamanhos. Na síntese de QDs de CdSe, o tempo de reação após a injeção do precursor é o fator determinante para o controle das dimensões que os nanocristais serão obtidos. Tempos de reação mais longos levam a formação de nanopartículas de maiores diâmetros, tempos mais curtos levam a formação de diâmetros menores. Devido à dependência dos QDs entre suas emissões e suas dimensões, este tempo é crítico para adequar as propriedades luminescentes finais. Três soluções coloidais foram obtidas em diferentes tempos de reação: 30 s, 60 s e 120 s, para QD1 QD2 e QD3, respectivamente. Após serem lavadas e redispersas em tolueno/hexano, a

amostra QD1 apresentou uma coloração laranja clara e sob iluminação laser (405 nm) luminescente no verde. A solução QD2, de coloração laranja mais intensa, apresentou uma luminescência amarela, enquanto a solução QD3 apresentou coloração marrom e luminescência vermelha sob o mesmo laser. As imagens das soluções obtidas são apresentadas na Figura 17.

Figura 17. Imagens das soluções coloidais obtidas, QD1, QD2 e QD3, respectivamente. (a) luz ambiente (b) laser UV (405nm)



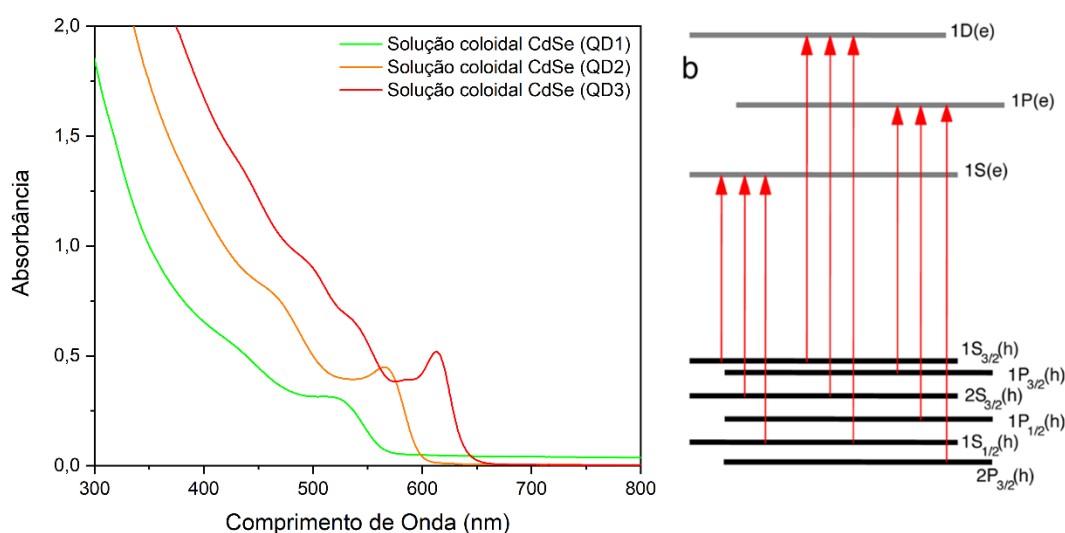
Fonte: autoria própria.

As suspensões foram analisadas por absorção UV-Vis em uma região de 800-400 nm e foram observadas as bandas centradas em 519 nm, 565 nm e 612 nm para QD1, QD2 e QD3, respectivamente (Figura 18(a)). Tais bandas são associadas à primeira transição eletrônica do tipo $1S_{(e)} \rightarrow 1S_{3/2}(h)$, demonstradas na Figura 18(b). Observa-se que o espectro da amostra QD1 apresenta uma banda mais alargada em comparação com as observadas para QD2 e QD3, resultado de uma distribuição menor de tamanhos, uma preocupação recorrente na síntese de nanomateriais. Devido aos níveis discretos de energia nas bordas das bandas de condução e de valência, resultantes das dimensões do material, outras absorções são observadas nos espectros de cada QD, relacionadas a outros estados de energia. Nas transições eletrônicas que ocorrem em materiais QDs, as letras "S" e "P" se referem aos orbitais envolvidos nesses processos. A primeira parte ("1S" ou "1P") indica o estado de energia de condução a partir do qual o elétron é excitado, enquanto a segunda parte ("1S_{3/2}" ou "1P_{3/2}") indica o nível de energia de valência para o qual o elétron se move.

Essas transições eletrônicas são determinantes para as propriedades ópticas e de emissão de luz dos QDs, e podem ser ajustadas pelo tamanho, forma e composição.

Em QD3, observa-se a absorção de três transições eletrônicas, $1S_{(e)} \rightarrow 1S_{3/2}(h)$, $1P_{(e)} \rightarrow 1P_{3/2}(h)$ e $1S_{(e)} \rightarrow 2S_{3/2}(h)$. Já em QD1 e QD2, somente as duas transições são observadas, $1S_{(e)} \rightarrow 1S_{3/2}(h)$ e $1P_{(e)} \rightarrow 1P_{3/2}(h)$. Uma vez que o foco principal do trabalho é a utilização da primeira transição, as demais outras transições são exploradas apenas para fins de caracterização do material. As transições eletrônicas mencionadas referem-se a diferentes estados eletrônicos de energia que são características intrínsecas dessas nanoestruturas semicondutoras e estão relacionados como os elétrons se comportam dentro da estrutura eletrônica dos QDs. A energia e a frequência da luz emitida durante essas transições dependem dos níveis de energia eletrônica permitidos que, por sua vez, são afetados pelo tamanho, forma e composição dos QDs. Portanto, diferentes transições eletrônicas podem fornecer informações valiosas sobre as propriedades desses materiais e sua aplicabilidade em sistemas optoeletrônicas, dispositivos emissores de luz e em tecnologias fotovoltaicas.

Figura 18. (a) Espectro de absorção UV-Vis das soluções coloidais de CdSe (b) níveis discretos de energia de um QD.



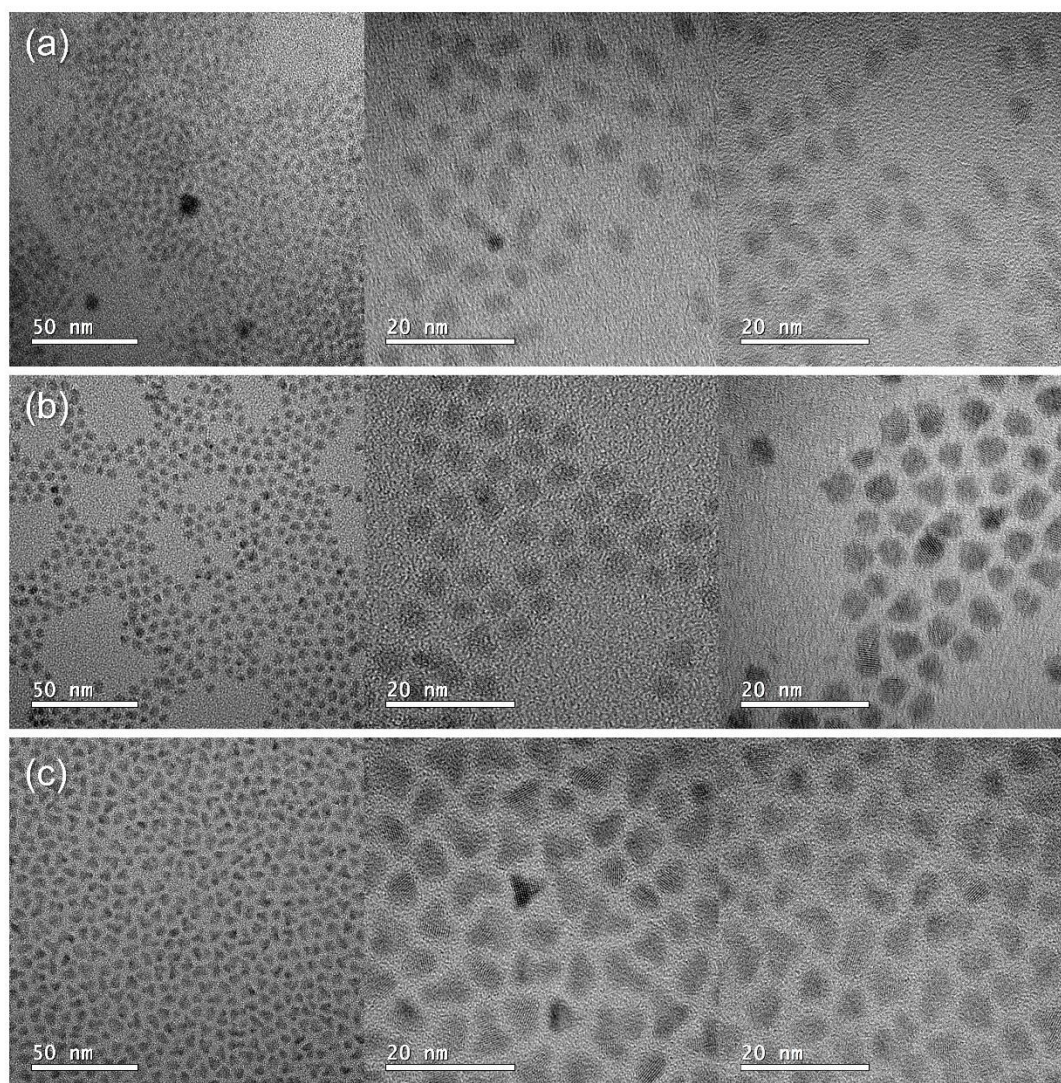
Fonte: autoria própria.

Devido à sua dependência dimensional, o diâmetro médio dos QDs pode ser calculado por meio de equações empíricas (Equação 8), que se relacionam com o valor de absorção da primeira transição do éxciton. Os valores médios obtidos para cada solução coloidal são apresentados na Tabela 3, associando o comprimento de onda de absorção com seus diâmetros.

$$D(nm) = 59,60816 - 0,54736\lambda + 1,8873 \times 10^{-3}\lambda^2 - 2,85743 \times 10^{-6}\lambda^3 + 1,62974 \times 10^{-9}\lambda^4 \quad (8)$$

Para observar as estruturas e dimensões dos QDs, as amostras foram analisadas por MET. As imagens das soluções de QD1, QD2 e QD3, estão apresentadas nas Figuras 19(a), (b) e (c), respectivamente. É visível, por meio das imagens, que o tempo de reação em cada solução é responsável por cada dimensão obtida. No caso de QD1, em que o tempo de reação foi menor, as dimensões são menores se comparadas aos tamanhos das partículas obtidas em QD3, corroborando com as características luminescentes obtidas, sendo mais energética para QD1 em comparação com QD3, devido ao seu confinamento espacial.

Figura 19. Imagens HR-TEM das soluções coloidais de QD (a) solução QD (2min de reação) (b) solução QD2 (3min de reação) (c) solução QD3 (5min de reação).

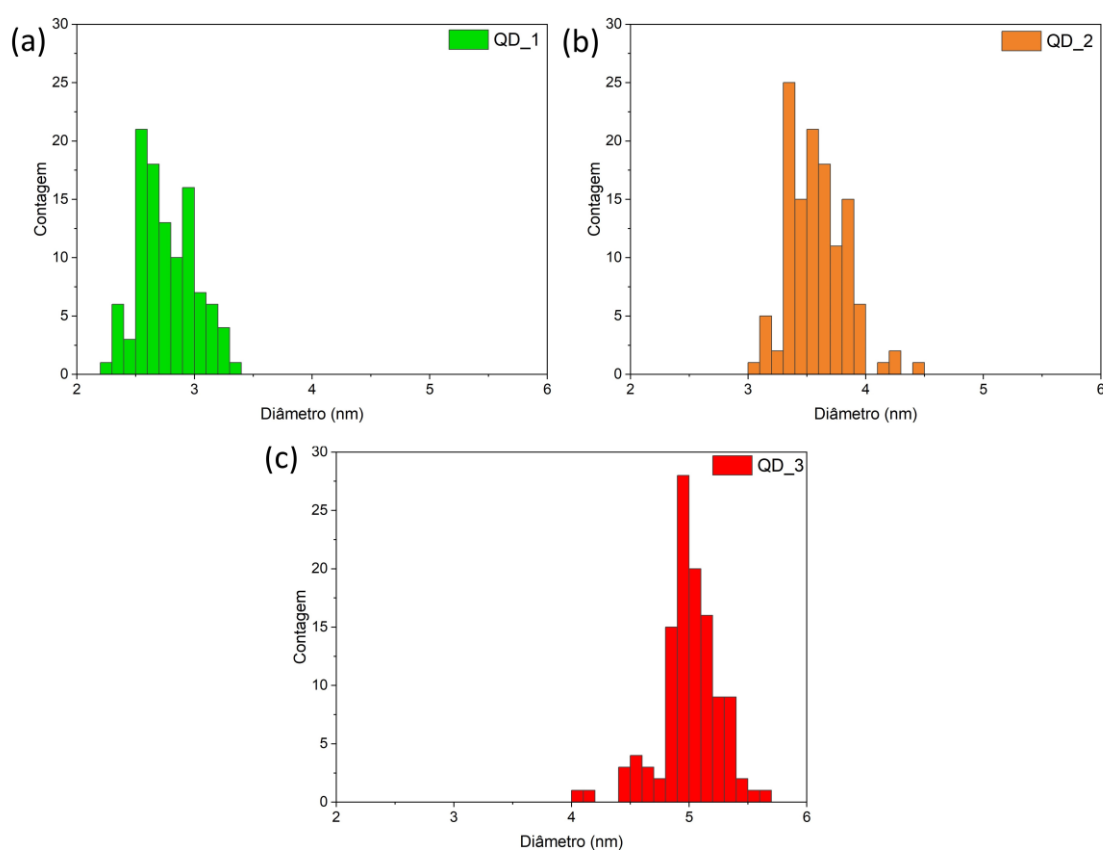


Fonte: autoria própria.

Com base nas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HR-TEM), foi conduzida uma contagem dos diâmetros das partículas para calcular a dimensão média das mesmas. Para realizar essa análise, foi utilizado o software Image J, que permitiu contar várias partículas e apresentar suas distribuições de tamanhos nos histogramas mostrados na Figura 20. Observa-se que em cada histograma, as dimensões relacionadas à QD_1, que foi obtida com um tempo de reação menor, apresentam uma maior dispersão em comparação com a QD_3, que foi sintetizada com um tempo de reação maior. Isso sugere que, à medida que o tempo de reação aumenta, as partículas tendem a ter dimensões mais uniformes, resultando

em uma menor dispersão no tamanho das nanopartículas. Essa é uma informação valiosa para compreender como o tempo de reação afeta a distribuição de tamanhos das nanopartículas sintetizadas. A partir dos histogramas, foram calculadas as médias dos diâmetros das partículas, bem como as incertezas dessas medidas por meio do desvio padrão. Os valores obtidos se aproximaram dos diâmetros calculados com base nas absorções de cada solução, demonstrando a concordância entre os cálculos derivados das propriedades ópticas e as médias das medidas obtidas nas imagens de microscopia. Essa consistência entre as diferentes abordagens de medição dos diâmetros das partículas é uma indicação positiva da precisão dos métodos empregados, contribuindo para a confiabilidade dos resultados. Os valores estão resumidos na Tabela 3.

Figura 20. Histograma em base nos diâmetros das nanopartículas utilizando o software ImageJ. (a) Histograma de QD_1 (b) Histograma QD_2 e (c) Histograma QD_3.



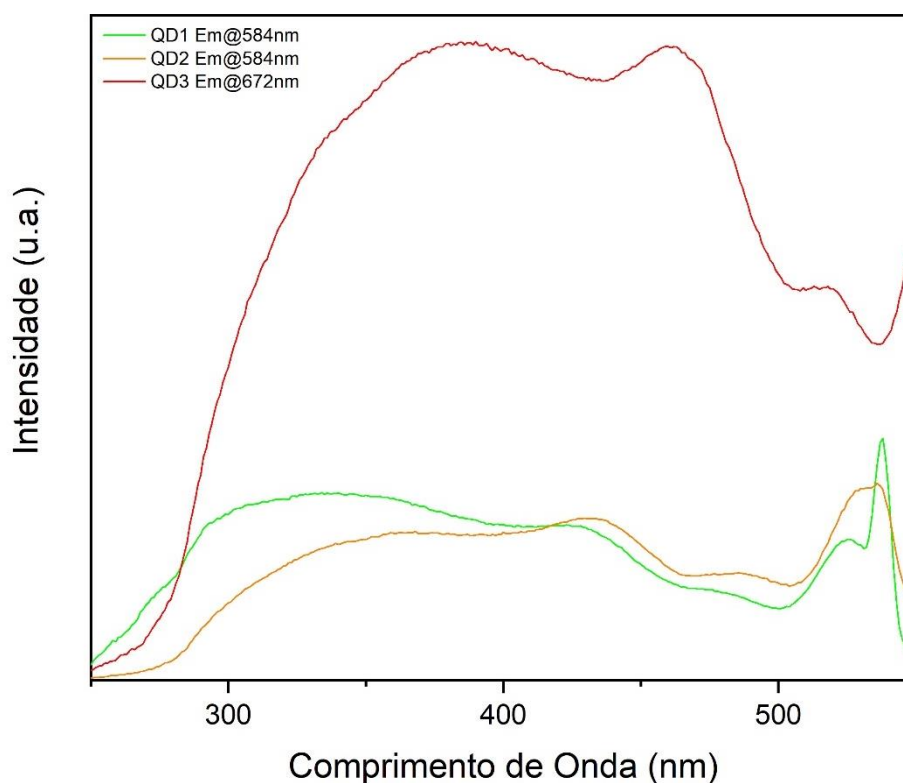
Fonte: autoria própria.

Tabela 3. Tabela relacionando a banda de absorção, o diâmetro calculado por meio de equações empíricas e o diâmetro medido (média de 20 medições diferentes).

Solução Coloidal	Banda de Absorção (nm)	Diâmetro Calculado(nm)	Diâmetro Medido(nm)
QD1	519	2,5	2,7±0,2
QD2	565	3,4	3,5±0,3
QD3	612	5,0	5,0±0,2

As análises de fluorescência de cada solução são apresentadas na Figura 21. Primeiramente, o espectro de excitação, na região de 250 a 550 nm, com emissão em 584 nm para QD1 e QD2, e emissão em 672 nm para QD3. O espectro mostra um comportamento similar com bandas de excitação deslocadas para o vermelho à medida que o diâmetro do QD aumenta. As características das bandas também se tornam mais estreitas à medida que se aproxima da região da primeira transição, atribuídas ao comportamento característicos de QDs, em que respostas de excitação mais estreitas são observadas devido ao processo de densidade de estados. O máximo de excitação difere para cada dimensão de QD, devido à variação na distância do primeiro éxciton. No entanto, dado o objetivo de obter emissões conjuntas em um único compósito, as análises de emissão foram realizadas utilizando o mesmo comprimento de onda de excitação. Como o intuito deste trabalho é empregar os QDs em um único material compósito, as amostras apresentam um espectro de resposta amplo em relação à sua excitação, abrangendo a faixa de 300 nm a 500 nm. Embora essas regiões não correspondam aos máximos de excitação individuais, elas ainda podem contribuir para a emissão quando incorporadas em um mesmo compósito. Isso evidencia a flexibilidade e potencial aplicativo desses materiais quando combinados sinergicamente.

Figura 21. Espectro de Excitação das amostras de QD com emissão em 584nm para QD1 e QD2 e emissão em 672nm para QD3.

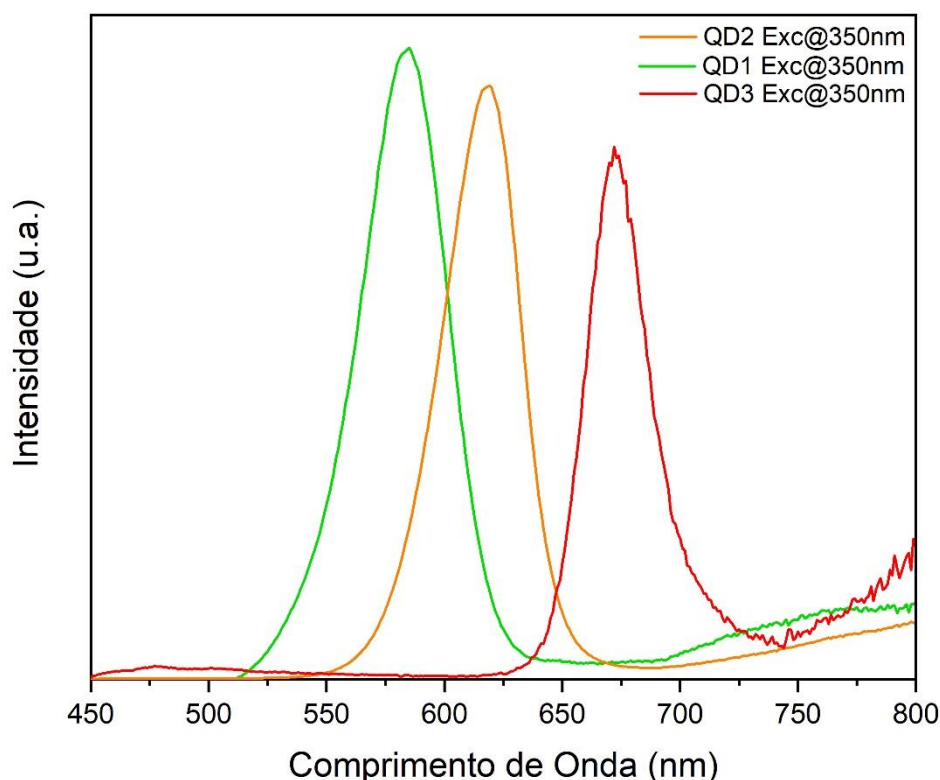


Fonte: autoria própria.

Segundo o espectro de emissão resultante da excitação em 350 nm, representado na Figura 22, verifica-se que as emissões ocorrem entre 450 e 800 nm. Especificamente, as amostras QD1, QD2 e QD3 apresentam emissões com máximos em 575 nm, 620 nm e 675 nm, respectivamente. Essa distribuição confirma as expectativas, revelando um padrão de comportamento de emissão coerente com as dimensões das partículas. Como esperado, observa-se que as partículas de menor dimensão (QD1) exibem emissões mais energéticas, enquanto as partículas de maior dimensão (QD3) apresentam emissões menos energéticas. A amostra QD2, com dimensões intermediárias, exibe uma emissão posicionada entre as duas extremidades. É importante salientar que, embora as emissões ocorram na mesma região de excitação, elas se distinguem em termos de intensidade, sendo que a amostra QD1 exibe uma resposta mais intensa na mesma região de excitação,

indicando sua potencialidade como um candidato notável para aplicações de conversão de energia e emissões eficientes.

Figura 22. Espectros de Emissão das soluções coloidais de QD com excitação em 350nm.



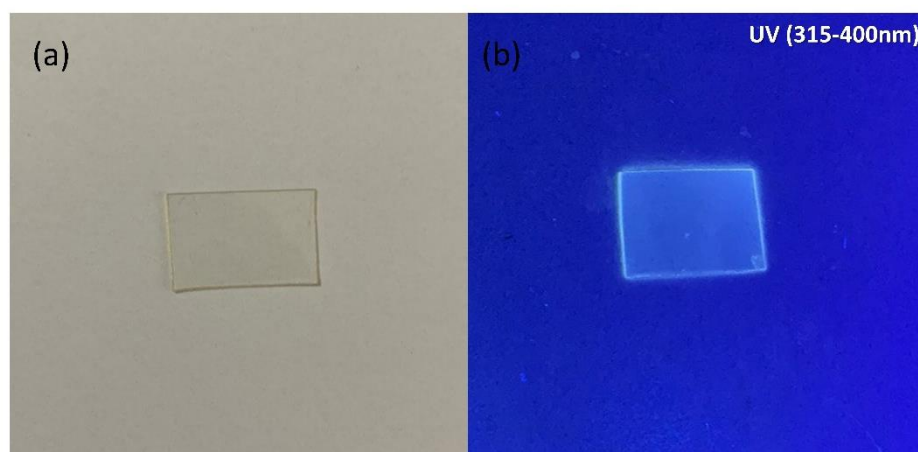
Fonte: autoria própria.

Para a utilização destes materiais luminescentes, é essencial considerar o espectro de excitação para determinar o comprimento de onda ideal que resulte em emissores eficientes para todas as dimensões dos QDs quando expostas a uma fonte de luz. De maneira geral, podemos inferir que a excitação na região UV-Vis (350 nm) representa a abordagem mais eficaz para obter emissões otimizadas em todas as amostras preparadas. Esse enfoque visa a aproveitar as diferentes emissões espectrais, combinando-as de maneira sinérgica para produzir uma variedade de cores de alta qualidade, tudo isso por meio do uso de uma única fonte de excitação no UV-Vis. Este princípio amplia as possibilidades de aplicação desses materiais, especialmente em tecnologias de iluminação, displays e marcadores luminescentes.

3.2. Compósito polimérico de poliuretana a partir do óleo de mamona

Durante o processo de síntese do filme de PU, a determinação da proporção ideal revelou que quanto maior a massa de óleo de mamona (poliol) em relação ao H₁₂MDI (isocianato), maior a flexibilidade do filme. Essa característica decorre da maior concentração de regiões com maior flexibilidade na estrutura da PU. Em outras palavras, uma maior quantidade de isocianato (proporção 1:1) resulta em uma quantidade maior de ligações uretanas na molécula, conferindo rigidez ao polímero. Em contrapartida, proporções menores de isocianato em relação ao óleo resultam em regiões menos rígidas e menos ligações NCO, o que confere maior flexibilidade ao material. Neste sentido, a proporção que resultou na melhor qualidade de filmes de PU foi a relação 3:2 em massa (poliol:isocianato). Essa proporção foi selecionada para a incorporação dos QDs, uma vez que os filmes produzidos mantiveram visualmente uma excelente qualidade óptica, sem evidências de bolhas, trincas, manchas e aglomerados. Essas películas se destacam por sua homogeneidade e pela capacidade luminescente quando expostas ao laser de 405 nm, conforme apresentado na Figura 23. A qualidade óptica e a uniformidade dos filmes são características críticas para assegurar o desempenho desejado em aplicações fotônicas e emissores de luz.

Figura 23. Imagem do filme polimérico de PU sem dopagem de nanopartículas (a) luz ambiente (b) lâmpada UV (315-400nm).

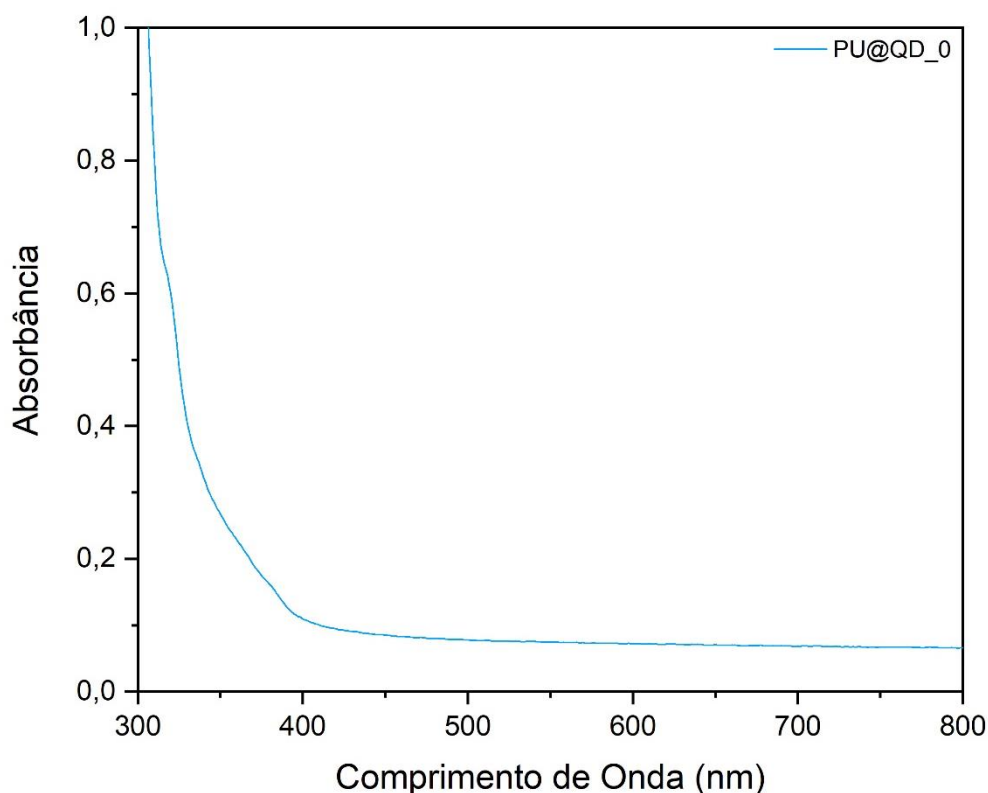


Fonte: autoria própria.

O filme de poliuretana (PU) foi analisado por meio de espectroscopia de absorção de UV-Vis com o objetivo de identificar quais regiões de absorção do material poderiam interferir nas absorções dos Quantum Dots (QDs) a serem

posteriormente adicionados ao polímero. O espectro, apresentado na Figura 24, cobre a mesma faixa de comprimento de onda das soluções, variando de 300 a 800 nm. O espectro revelou que o polímero apresenta uma absorção fraca na região entre 380 e 480 nm, enquanto exibe absorções mais intensas a partir de 400 nm. Com base nessa análise, sugere-se que o material não afetaria adversamente as propriedades luminescentes quando combinado com outros materiais que absorvem em comprimentos de onda mais longos. Isso indica que o filme de PU é uma escolha apropriada para a formulação de um compósito de materiais luminescentes, uma vez que suas absorções não interfeririam nas características luminescentes dos materiais incorporados posteriormente. Essa constatação demonstra a viabilidade do filme de PU como uma matriz adequada para a incorporação de nanomateriais luminescentes, uma vez que suas características ópticas não interfeririam nas emissões dos nanomateriais. Isso é de grande importância na produção de dispositivos emissores de luz eficazes e de alta qualidade.

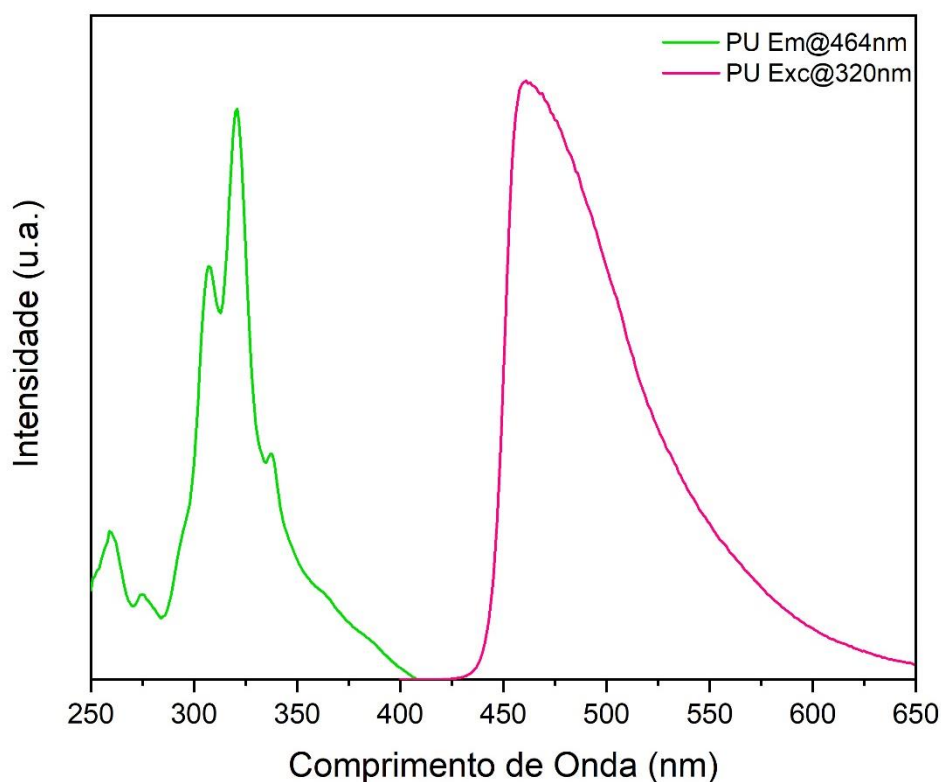
Figura 24. Espectro de Absorção UV-Vis do filme polimérico de PU sem adição de nanopartículas, em uma região de 800-300nm.



Fonte: autoria própria.

Os espectros de excitação, monitorando a emissão em 464 nm, revelaram uma banda máxima em 320 nm. Além disso, o espectro de emissão, com excitação em 320 nm, exibiu uma banda máxima de emissão em 450 nm, como mostrado na Figura 25. Esses resultados indicam que a emissão do material ocorre na faixa do espectro correspondente à cor azul. Esse comportamento é de grande relevância para a produção de um compósito luminescente do tipo RGB (Red-Green-Blue). A produção de QDs com emissões inferiores a 500 nm é desafiadora devido à estabilidade química das partículas extremamente pequenas e ao alargamento dos espectros de absorção devido à baixa densidade de estados. Portanto, a utilização deste material se apresenta como uma alternativa vantajosa, uma vez que torna desnecessária a síntese de QDs com emissões na faixa azul, simplificando significativamente a criação de sistemas de emissão RGB. Isso não apenas torna a produção mais acessível, mas também mais prática, uma vez que elimina a necessidade de sintetizar QDs específicos na faixa azul, facilitando a geração de cores em displays e sistemas ópticos com maior eficiência.

Figura 25. Espectros de fluorescência do filme de PU sem adição de nanopartículas, com emissão em 464nm e excitação em 320nm.



3.3. *Material Híbrido de poliuretana contendo QDs de CdSe*

Devido à presença de solvente nas soluções coloidais, foi necessário controlar cuidadosamente o volume adicionado em relação à massa de polioliol para garantir a evaporação adequada do solvente e evitar a aglomeração dos QDs. Isso era de extrema importância, uma vez que a aglomeração dos QDs poderia prejudicar suas propriedades luminescentes. Observou-se que, para obter uma boa homogeneização e manter a polimerização eficaz do material, o volume máximo de solução coloidal não deveria exceder 2 mL. Esse limite foi particularmente relevante no caso dos QD1, que eram mais propensos a aglomerar devido à sua maior instabilidade em comparação com os QD3. Os compósitos resultantes mantiveram as características dos filmes de poliuretana não dopados, não apresentando evidências de bolhas, trincas ou aglomerados. Eles exibiam apenas a coloração característica da mistura de soluções coloidais, indicando uma distribuição uniforme dos QDs dentro da matriz de poliuretana.

A adição das soluções coloidais foi planejada de modo a possibilitar a investigação do comportamento das emissões e absorções dos compósitos, variando as concentrações dos QDs para avaliar os efeitos do tamanho. Com base nos espectros de emissão, as amostras QD1 e QD3 foram priorizadas, uma vez que seus comportamentos se alinhavam mais com o objetivo do estudo, que é alcançar uma emissão do tipo RGB. No entanto, a amostra QD2 também foi utilizada para observar as variações resultantes de uma emissão distinta. As amostras obtidas com diferentes concentrações foram iluminadas por lâmpada UV, e os resultados estão apresentados na Figura 26. Essa figura evidencia que o compósito adquiriu as características dos QDs mesmo após o processo de polimerização. A preservação da luminescência mesmo após a incorporação no polímero é um fator crucial para aplicações práticas, como dispositivos luminescentes. Além disso, é uma estratégia importante para imobilizar e passivar a superfície dos QDs, aumentando assim sua estabilidade química. A capacidade de manter a emissão dos QDs dentro da matriz de poliuretana amplia o potencial de utilização em diversos contextos. Isso demonstra a eficácia dos compósitos para aplicações luminescentes.

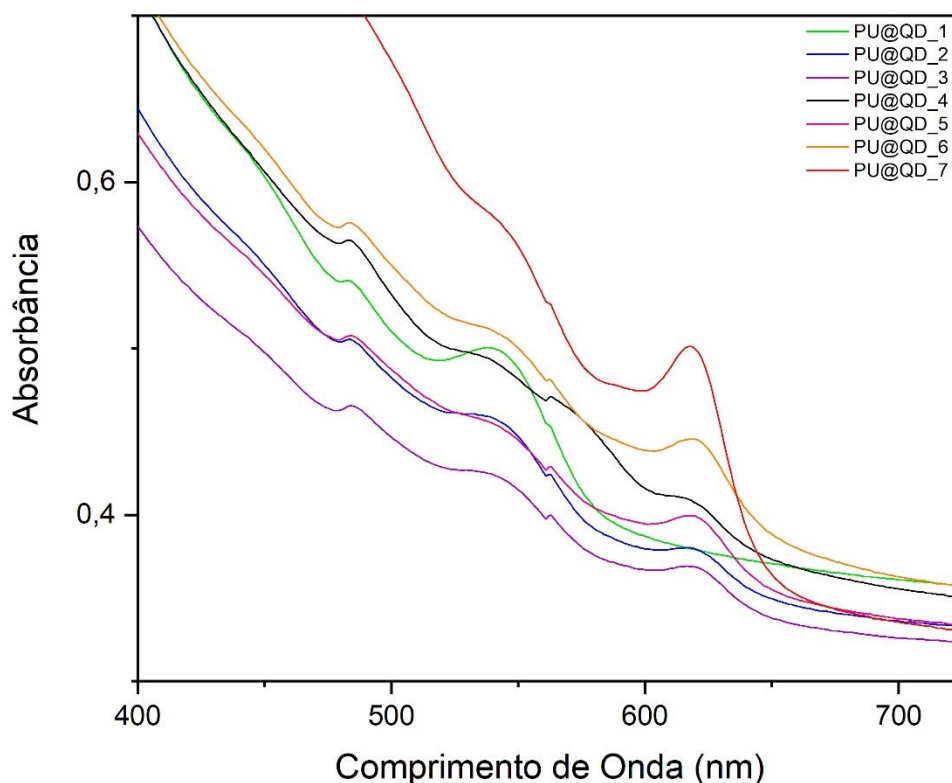
Figura 26. Imagens das amostras obtidas da incorporação de QD em filmes poliméricos de PU. (a) luz ambiente (b) lâmpada UV (315-400nm).



Fonte: autoria própria.

As amostras foram analisadas por absorção UV-Vis na faixa de 400 a 800 nm. O espectro revela uma absorbância relacionada ao polímero, complementada pelas bandas características das soluções coloidais de QD. A Figura 27 ilustra que, nos polímeros contendo apenas um tipo de QD (amostras 1 e 7), as únicas bandas de emissão são relacionadas das soluções coloidais puras. Conforme os QDs são misturados, bandas surgem nas regiões em torno de 650 nm e 530 nm. As absorções são bem mais intensas para QD3 em comparação a QD1, corroborando os resultados observados nos espectros de absorção das soluções. esse comportamento se deve à maior estabilidade e distribuição de tamanhos dos QD3. Na região de 480 nm, podemos observar absorções em todas as amostras compósitas, o que pode indicar uma possível co-sensibilização das bandas dos QDs e da poliuretana.

Figura 27. Espectros de Absorção UV-Vis, de filmes poliméricos contendo QD, em uma região de 800-400nm.

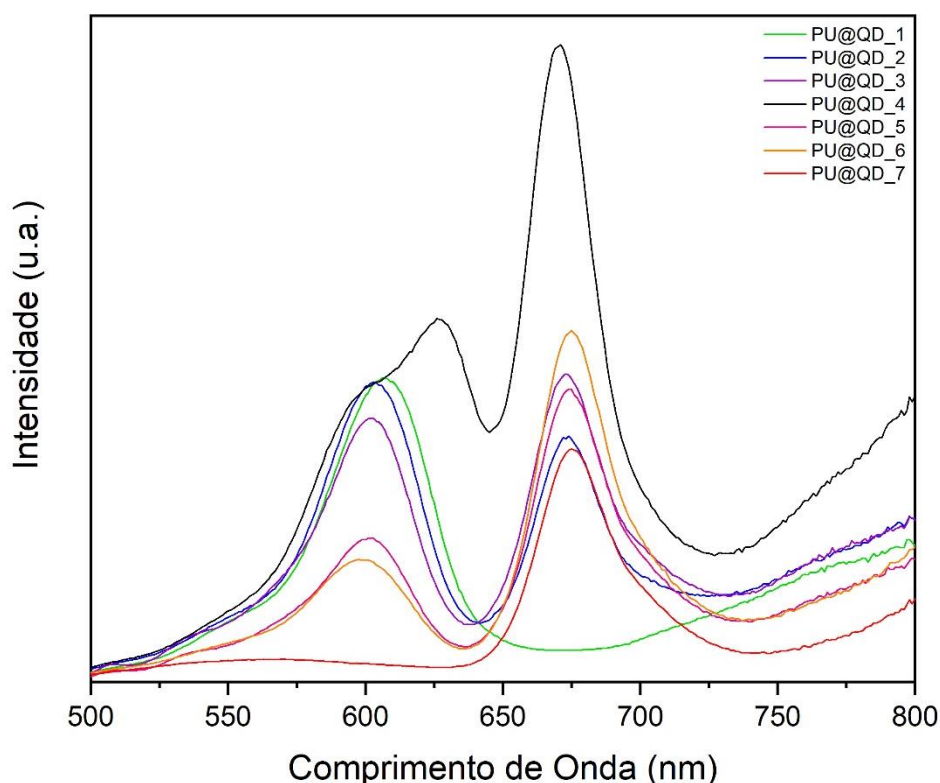


Fonte: autoria própria.

O espectro de emissão dos compósitos luminescentes, obtidos com excitação em 440 nm, é apresentado na Figura 28. Na amostra PU@QD_1, que possui somente um tipo de QD1 (de menor dimensão), observa-se uma emissão na região de 600 nm. Essa emissão é ligeiramente deslocada em relação à emissão da solução coloidal antes da incorporação (585 nm), indicando um *red-shift* durante o processo de incorporação. Esse fenômeno pode ser atribuído à alta área superficial em relação ao volume que partículas menores possuem. As interações entre o polímero e o agente de superfície (ácido oleico) dos QDs podem interferir na emissão, embora não seja um processo de excitação da poliuretana, já que essa não apresenta excitação em regiões de 440 nm. Isso sugere que a polimerização influencia nas características de emissão devido a uma interferência superficial. Tal efeito não é observado em QDs de maiores dimensões, no caso da amostra PU@QD_7, em que a emissão permanece em 675 nm após a incorporação. Nos compósitos que misturam as soluções QD1 e QD3, as duas emissões são identificadas no espectro. Em

PU@QD_2, onde o volume de QD1 é maior que o de QD3, a emissão em 600 nm é mais intensa do que a banda em 650 nm. Conforme a relação entre volumes se aproxima em PU@QD_3, a intensidade da banda em 675 nm aumenta, enquanto a de 600 nm diminui. Esse fenômeno pode ser atribuído ao aumento do volume de QD3, mas também à sensibilização das emissões de maior energia. Quando observamos a amostra PU@QD_4, que contém a mistura das três soluções coloidais (QD1, QD2 e QD3), é identificado uma banda em 625 nm, proveniente de QD2, sobreposta à banda em 600 nm. A proximidade energética entre essas bandas resulta em uma sensibilização da emissão em 675 nm, que se mostra mais significativa com mesma quantidade de volume adicionado. É importante ressaltar que, mesmo com volumes iguais adicionados, as concentrações de QD nas soluções coloidais podem não ser as mesmas, devido à cinética de formação e à necessidade de interromper as reações para obter QDs de menor dimensão.

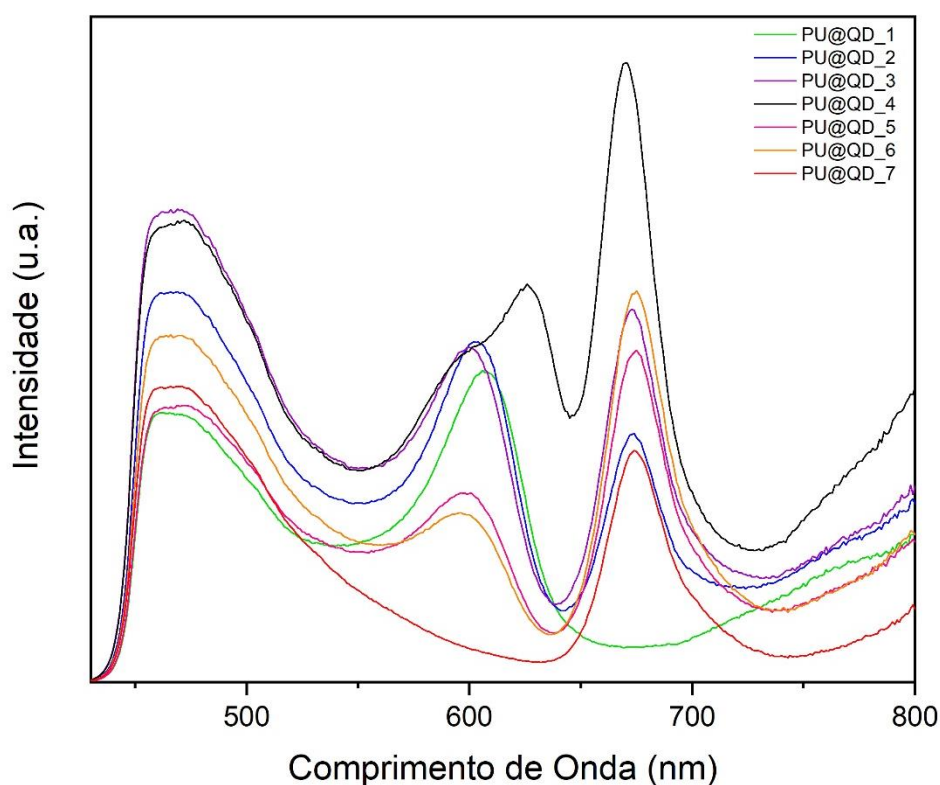
Figura 28. Espectros de emissão, com excitação em 440 nm, de filmes poliméricos contendo diferentes concentrações de QD.



Fonte: autoria própria.

O espectro de emissão com excitação em 350 nm é apresentado na Figura 29. O comprimento de onda de excitação foi determinado pelo espectro de emissão do polímero sem a presença de QDs (amostra PU@QD_0). Nos espectros, a banda de excitação em 460 nm associada à PU é intensa em todas as amostras. As bandas referentes aos QD se comportam de maneira semelhante ao espectro anterior. Na amostra PU@QD_1, não ocorre a emissão em 675 nm devido à ausência de quantum dots do tipo QD3. Com a presença e aumento da concentração de QD3 (amostras PU@QD_2/3/5/6), a banda em 675 nm se intensifica. A amostra PU@QD_4 apresenta sensibilização nessa região de 675 nm, devido à proximidade das bandas entre QD1, QD2 e QD3.

Figura 29. Espectro de Emissão, com excitação em 350 nm, de filmes poliméricos de PU, com diferentes concentrações de nanopartículas QD.



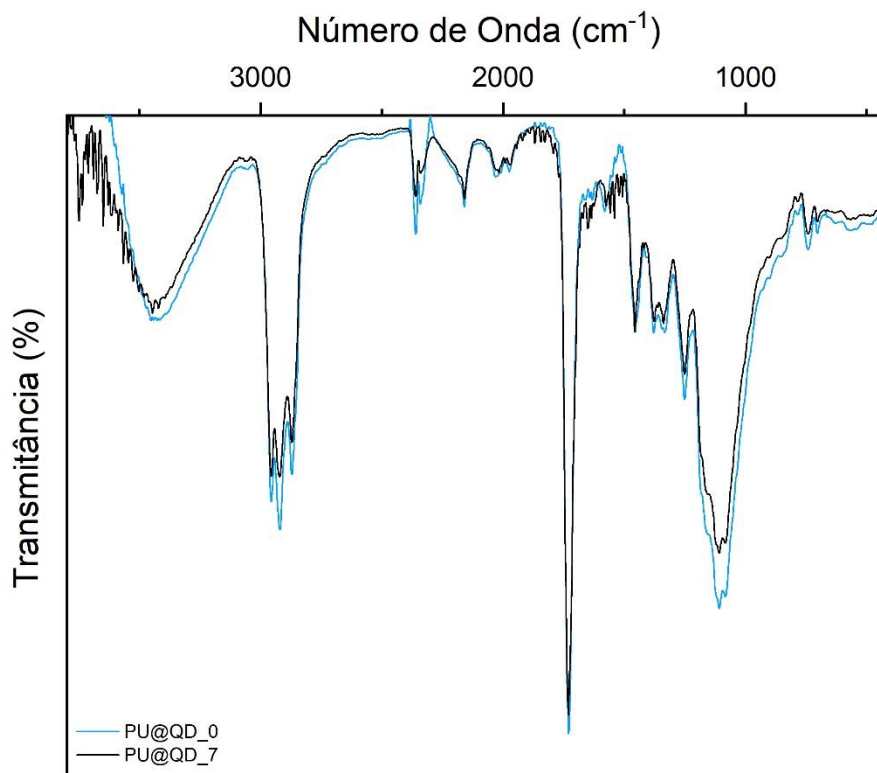
Fonte: autoria própria.

Os resultados dos espectros de emissão e absorção dos compostos luminescentes contendo diferentes quantidades de QDs oferecem informações importantes sobre a interação com o polímero. Essa compreensão é essencial para o desenvolvimento de materiais eficazes para dispositivos luminescentes e na criação

de sistemas de iluminação de cores ajustáveis. As mudanças observadas nas características espectrais podem ser exploradas para a otimização das propriedades luminescentes do compósito PU@QDs. Além disso, a sensibilização das emissões em diferentes regiões do espectro pela matriz polimérica proporciona uma abordagem interessante para a geração de cores.

Para avaliar a possível interferência na incorporação dos QDs no substrato polimérico, foi realizada a análise de Espectroscopia de Reflectância Total Atenuada (ATR), permitindo a observação das ligações características da PU e a evidência de sua polimerização após a incorporação dos QDs. O espectro é apresentado na Figura 30. Os filmes sem dopagem (PU@QD_0) e aqueles contendo os QDs (PU@QD_7) exibiram os estiramentos associados as ligações do tipo uretana em ambos os casos, sugerindo a formação adequada da rede polimérica sem interferência evidente. As bandas em 3338 cm^{-1} correspondem ao estiramento de amida (N-H) e hidroxilas (O-H). As três bandas entre 2900 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} correspondem aos estiramentos simétrico e assimétrico de grupos metileno (CH_2). Bandas na região de 1730 cm^{-1} indicam o estiramento de carbonila de éster ($\text{C}=\text{O}$), enquanto a banda em 1536 cm^{-1} é associada ao estiramento (C-N-H). Vale ressaltar que a presença da banda na região de 2300 a 2100 cm^{-1} , atribuída ao grupo isocianato ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$) residual, persiste mesmo após a incorporação dos QDs, não sendo um fator interferente para a formação do polímero.

Figura 30. Espectro de micro-FTIR obtidos de filmes poliméricos de PU, sem dopagem (PU@QD_0) e com dopagem (PU@QD_7).

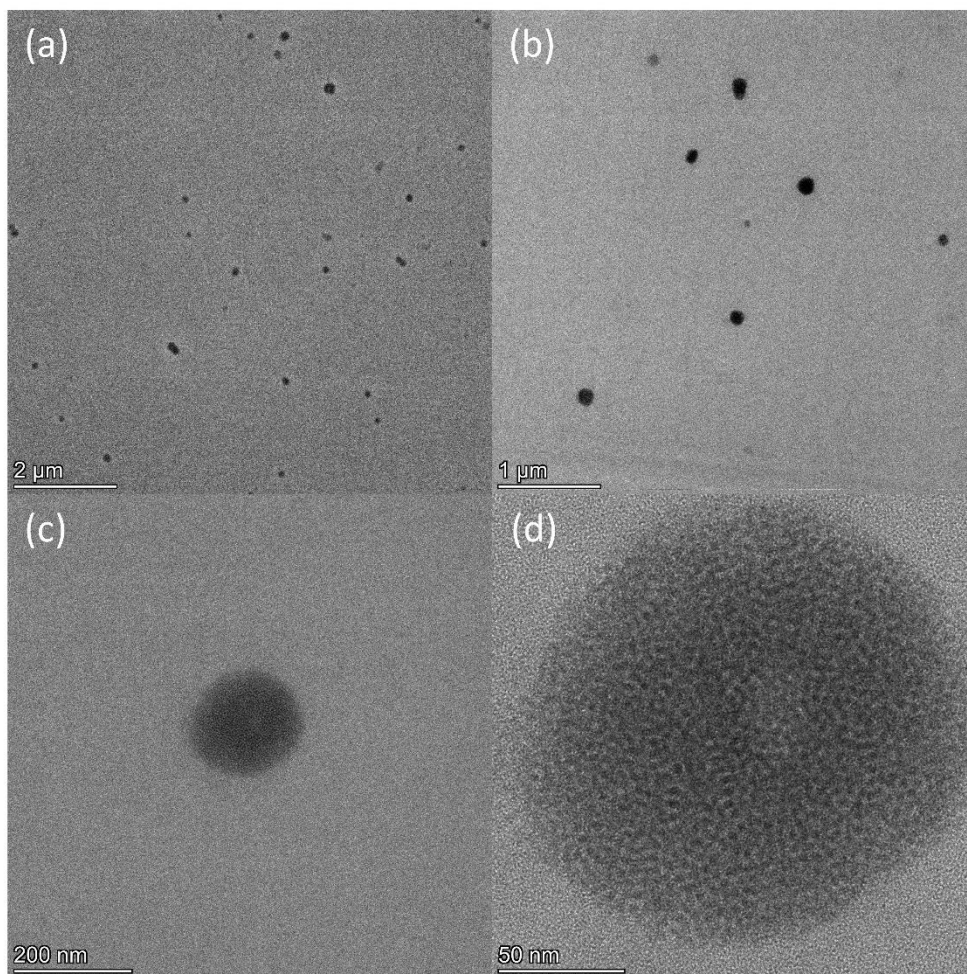


Fonte: autoria própria.

Considerando a não interferência dos QDs na polimerização da PU, procedeu-se à análise das amostras por microscopia eletrônica de transmissão para examinar a disposição dentro da matriz polimérica. As imagens foram obtidas em colaboração com o Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) e são apresentadas na Figura 31. As Figuras (a) e (b) revelam a presença de pontos aglomerados de diferentes dimensões dentro da matriz polimérica na amostra PU@QD_7. As Figuras (c) e (d) mostram a focalização de um desses aglomerados, revelando que os QDs se auto reorganizaram no interior do polímero, formando estruturas supramoleculares com milhares de QDs ao invés de estarem totalmente dispersos. Esse rearranjo pode ser atribuído a efeitos estéricos durante o processo de incorporação, especialmente quando a solução é previamente adicionada ao polioli. No entanto, não foi evidenciado qualquer degradação ou desativação dos QDs devido a aglomeração através das ligações superficiais do ácido oleico, que desempenha um papel crucial na compensação das ligações incompletas. Essa evidência reforça o comportamento dos

polímeros dopados, nos quais, quando submetidos à luz UV, apresentam um comportamento distinto do polímero não dopado, resultante das propriedades das soluções de QDs.

Figura 31- Imagens HR-TEM obtidas de filmes poliméricos de PU contendo nanopartículas, com foco em pontos de aglomeração.

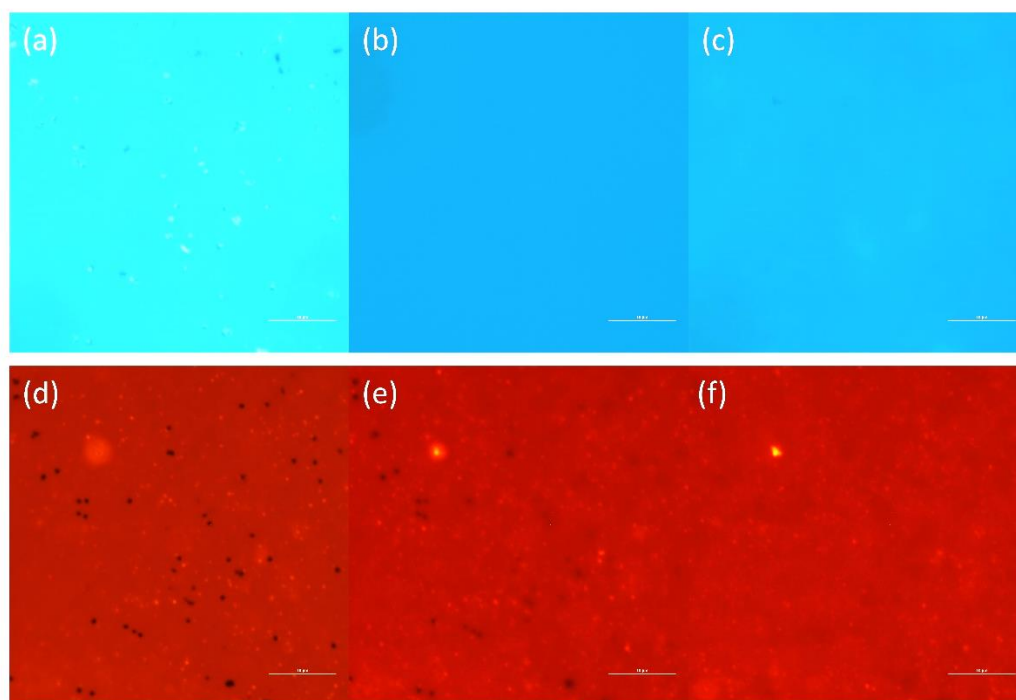


Fonte: autoria própria.

A análise por microscopia de fluorescência proporcionou uma visão em escala micrométrica das características luminescentes dos compósitos e foi realizada no Laboratório de Amostras Microscópicas (LAM) do Sirius. As imagens são apresentadas na Figura 32. Ao avaliar o polímero sem dopagem (PU@QD_0), as imagens inicialmente mostraram áreas de não homogeneidade (Figura 32(a)), sugerindo a presença de possíveis sujeiras superficiais adquiridas durante a

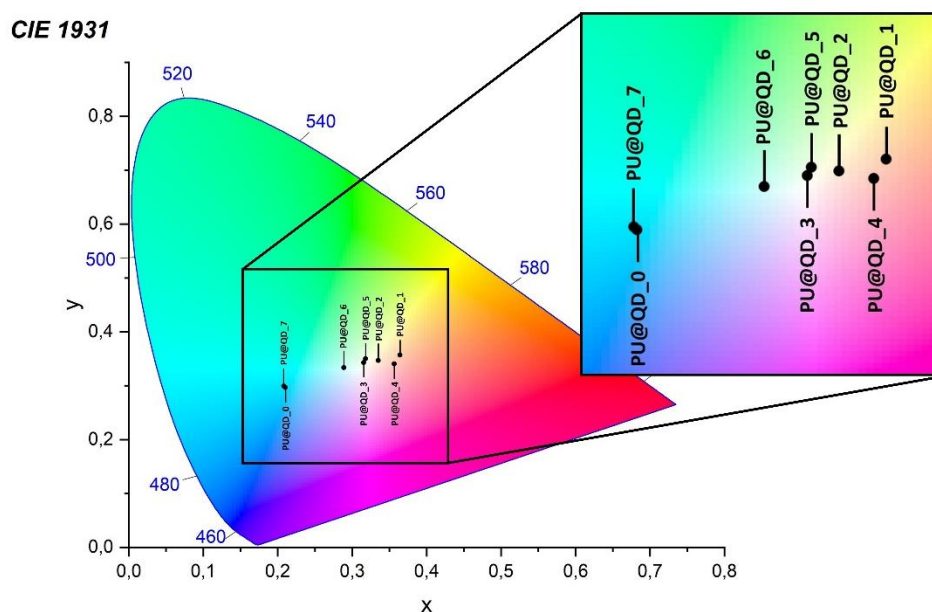
manipulação das amostras. No entanto, ao adentrar a região do filme polimérico, as não homogeneidades desapareceram (Figura 32(b) e 32(c)), revelando uma homogeneidade na distribuição da luminescência proveniente dos QDs. As amostras dopadas com QDs da amostra PU@QD_7 apresentaram luminescência quando excitadas na faixa de comprimento de onda entre 510 e 560 nm. A Figura 32(d) apresenta a região superficial do filme polimérico, com diferentes tonalidades e luminescência atribuída à presença de QDs, além de alguns pontos escuros que foram relacionados a sujeiras superficiais. As Figuras 32(e) e 32(f) revelam algumas regiões com luminescência provenientes dos QDs, sem degradação perceptível. A distribuição dos QDs no polímero foi evidenciada através de diferentes proporções de aglomeração, como mostrado pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET), sem comprometer a propriedade luminescente dos QDs. Esses resultados reforçam a integridade da luminescência dos QDs após sua incorporação no polímero, contribuindo para uma compreensão completa das propriedades do compósito. Isso é de extrema importância para aplicações práticas que exigem uma distribuição homogênea e a manutenção das propriedades luminescentes dos QDs.

Figura 32. Imagens de Microscopia de Fluorescência obtidas de filmes poliméricos de PU, (a), (b) e (c) sem adição de nanopartículas (PU@QD_0) e (d), (e) e (f) com adição de nanopartículas (PU@QD_7).



O Diagrama de Cromaticidade (CIE), apresentado na Figura 33, oferece uma visualização das cores emitidas pelas amostras. Inicialmente, a emissão da amostra PU@QD_0 é posicionada na região azul do diagrama, corroborando as análises anteriores. No entanto, um aspecto interessante surge ao observar a amostra PU@QD_7, que possui uma concentração significativa de QD3. Embora a luminescência dos QDs seja presente, sua intensidade é superada pela banda de emissão da PU, resultando em um ponto de cor predominante na região da PU e minimizando a contribuição dos QD3. Esse comportamento muda quando a outra variedade de QDs é introduzida. Mesmo com uma menor concentração de QD1 em relação à QD3, na amostra PU@QD_6, um deslocamento considerável para a região branca do diagrama é evidente. A presença de QDs com bandas de energia próximas contribui para intensificar a luminescência, até mesmo gerando uma região laranja no diagrama, como observado nas amostras PU@QD_1, PU@QD_2 e PU@QD_4. Em relação às quantidades de volumes adicionados em cada amostra de QDs, as composições PU@QD_3 e PU@QD_5 destacam-se por atingir a proporção mais eficaz para alcançar a emissão branca desejada de acordo com o diagrama CIE. Essas amostras consistem em uma diferença de volumes de 1200 e 800 μL de solução, respectivamente, e apresentam uma combinação de apenas duas dimensões de QDs. A relação entre o volume e suas características demonstradas no diagrama oferece uma base sólida para investigações mais detalhadas sobre os limites de tolerância para alcançar a emissão com a cor desejada, abrindo caminho para futuros desenvolvimentos na área. Essa análise é fundamental para compreender e otimizar a produção de emissões de cores específicas em dispositivos luminescentes.

Figura 33. Diagrama de Cromaticidade das amostras de filmes poliméricos, contendo ou não nanopartículas. Diagrama realizado a partir de espectros de emissão com excitação em 350nm.



Fonte: autoria própria.

4. Conclusão

Em conclusão, esta dissertação explorou as perspectivas do desenvolvimento de WLEDs para aplicações em fotônica, abrindo caminho para inovações por meio de novos materiais avançados luminescentes. A aplicação de nanomateriais já se demonstra como um excelente substituinte dos dispositivos encontrados no mercado. O desafio reside em encontrar métodos eficazes e economicamente viáveis para a estabilização química superficial dos QDs, tornando-os aplicáveis de forma prática.

O estudo apresentou uma abordagem inovadora, destacando a possibilidade de passivação das superfícies altamente reativas dos QDs em soluções coloidais por meio da incorporação em polímeros do tipo poliuretano. O emprego deste polímero como substrato demonstrou ser altamente vantajoso, e sua síntese a partir do óleo da mamona como uma fonte de poliálcool não derivada de petróleo. A síntese simplificada à temperatura ambiente ressalta seu potencial comercial, com propriedades físicas ajustáveis conforme a aplicação desejada, como maleabilidade e rigidez.

A incorporação de QDs do tipo CdSe não apenas possibilitou a aplicação dos QDs, mas também demonstrou a incorporação de soluções coloidais hidrofóbicas com diferentes estruturas, composições e dimensões. Foi demonstrado que a variação das dimensões dos QDs influencia diretamente na emissão do material final. A presença de aglomerados na matriz polimérica, observadas por técnicas de microscopia, mostra a interferência de efeitos estéricos na dispersão dos QDs, sem prejudicar suas propriedades luminescentes. A saturação do volume adicionado das soluções coloidais contribui para a aglomeração observada.

Em relação à obtenção da emissão RGB, o polímero exibiu uma emissão na região do azul quando excitado no ultravioleta. Este resultado, demonstra a vantagem na utilização desta matriz, uma vez que os desafios associados à obtenção de QDs de dimensões menores com emissão no azul foi alcançada por meio da formulação do compósito. A obtenção de uma emissão branca foi obtida com êxito, conforme comprovado pelo diagrama de cromaticidade, colocando o compósito como um material promissor para substituição de materiais luminescentes encontrados no mercado. Esse progresso é impulsionado por sua produção de baixo custo, método de obtenção simples e desempenho satisfatório, representado uma alternativa viável às terras raras frequentemente utilizadas como emissores de materiais luminescentes

Referências

- AKINDOYO, J. O.; BEG, M. D. H.; GHAZALI, S.; ISLAM, M. R.; JEYARATNAM, N.; YUVARAJ, A. R. Polyurethane types, synthesis and applications-a review. **RSC Advances**, Cambridge, v. 6, n. 115, p. 114453–114482, 2016.
- ALAA, M. A.; YUSOH, K.; HASANY, S. F. Synthesis and characterization of polyurethane–organoclay nanocomposites based on renewable castor oil polyols. **Polymer Bulletin**, Heidelberg, v. 72, n. 1, p. 1–17, 2015.
- BERA, D.; QIAN, L.; TSENG, T.; HOLLOWAY, P. H. Quantum dots and their multimodal applications: a review. **Materials**, Basel, v. 3, p. 2260–2345, 2010.
- BHARGAVA, R. N. Quantum-confined atoms: novel luminescent centers for future II - VI devices. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v. 215, p. 926–930, 2000.
- BÎRCA, A.; GHERASIM, O.; GRUMEZESCU, V.; GRUMEZESCU, A. M. Introduction in thermoplastic and thermosetting polymers. *In*: GRUMEZESCU, V.; GRUMEZESCU, A. M. **Materials for biomedical engineering**: thermoset and thermoplastic polymers. Amsterdam: Elsevier, 2019. p. 1–28. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128168745000013>. Acesso em: 20 jul. 2023.

BOLES, M. A.; LING, D.; HYEON, T.; TALAPIN, D. V. The surface science of nanocrystals. **Nature Materials**, London, v. 15, n. 3, p. 364, 2016.

BRUBAKER, C. D.; FRECKER, T. M.; MCBRIDE, J. R.; REID, K. R.; JENNINGS, G. K.; ROSENTHAL, S. J.; ADAMS, D. E. Incorporation of fluorescent quantum dots for 3D printing and additive manufacturing applications. **Journal of Materials Chemistry C**, Cambridge, v. 6, n. 28, p. 7584–7593, 2018.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2002.

CARBONE, J. P.; REINERT, K. H. Synthetic polymers. *In*: REFERENCE module in earth systems and environmental sciences. [S. l.]: Elsevier, 2015. *E-book*.

CHANG, J.; WACLAWIK, E. R. Colloidal semiconductor nanocrystals: Controlled synthesis and surface chemistry in organic media. **RSC Advances**, Cambridge, v. 4, p. 23505-23527, 2014.

CHO, J.; PARK, J. H.; KIM, J. K.; SCHUBERT, E. F. White light-emitting diodes: history, progress, and future. **Laser & Photonics Reviews**, Weinheim, v. 11, n. 2, 1600147, 2017.

DAS, A.; MAHANWAR, P. A brief discussion on advances in polyurethane applications. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**. Beijing, v. 3, n. 3, p. 93-136, 2020.

DATTA, J.; KASPRZYK, P. Thermoplastic polyurethanes derived from petrochemical or renewable resources: a comprehensive review. **Polymer Engineering and Science**, Hoboken, v. 58, p. E14-E35, 2018.

DAVID, A.; WHITEHEAD, L. A. LED-based white light. **Comptes Rendus Physique**, Paris, v. 19, n. 3, p. 169-181, 2018.

FANG, M. H.; BAO, Z.; HUANG, W. T.; LIU, R. S. Evolutionary generation of phosphor materials and their progress in future applications for light-emitting diodes. **Chemical Reviews**, Washington, DC, v. 122, n. 13, p. 11474-11513, 2022.

FARKHANI, S. M.; VALIZADEH, A. Review: three synthesis methods of CdX (X = Se, S or Te) quantum dots. **IET Nanobiotechnology**, Herts, v. 8, n. 2, p. 59–76, 2014.

FARZIN, M. A.; ABDOOS, H. A critical review on quantum dots: from synthesis toward applications in electrochemical biosensors for determination of disease-related biomolecules. **Talanta**, Amsterdam, v. 224, p. 121828, 2021.

FELDMANN, C.; JÜSTEL, T.; RONDA, C. R.; SCHMIDT, P. J. Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 13, n. 7, p. 511–516, 2003.

GEONMONOND, R. S.; DA SILVA, A. G. M.; CAMARGO, P. H. C. Controlled synthesis of noble metal nanomaterials: motivation, principles, and opportunities in

nanocatalysis. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v. 90, n. 1, Suppl. 1, p. 719-744, 2018.

GHASEMLOU, M.; DAVER, F.; IVANOVA, E. P.; ADHIKARI, B. Polyurethanes from seed oil-based polyols: a review of synthesis, mechanical and thermal properties. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 142, p. 111841, 2019.

GIANSANTE, C.; INFANTE, I. Surface traps in colloidal quantum dots: a combined experimental and theoretical perspective. **Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington, DC, v. 8, p. 5209–5215, 2017.

GONG, L. K.; LI, J. R.; WU, Z. F.; HU, B.; WANG, Z. P.; SHEN, N. N.; HU, Q. Q.; DENG, Z. H.; ZHANG, Z. Z.; FU, J. J.; DU, K. Z.; HUANG, X. Y. Enhancing the phosphorescence of hybrid metal halides through molecular sensitization. **Journal of Materials Chemistry C**, Cambridge, v. 7, n. 32, p. 9803–9807, 2019.

HASEGAWA, Y.; NAKANISHI, T. Luminescent lanthanide coordination polymers for photonic applications. **RSC Advances**, Cambridge, v. 5, n. 1, p. 338–353, 2015.

HEMERY, G. **Synthesis of magnetic and thermosensitive iron oxide based nanoparticles for biomedical applications**. 2017. (Doutorado em Físico-química) – Université de Bordeaux, Bordeaux, 2017.

HOUTEPEN, A. J.; HENS, Z.; OWEN, J. S.; INFANTE, I. On the origin of surface traps in colloidal II-VI semiconductor nanocrystals. **Chemistry of Materials**, Washington, DC, v. 29, n. 2, p. 752–761, 2017.

JANG, E.; JANG, H. Review: quantum dot light-emitting diodes. **Chemical Reviews**, Washington, DC, v. 123, p. 4663-4692, 2023.

KESKIN, İ. Ç.; TÜREMIŞ, M.; KATI, M. İ.; KIBAR, R.; ÇETIN, A. Effects of CdS quantum dot in polymer nanocomposites: in terms of luminescence, optic, and thermal results. **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, v. 156, p. 137–143, 2019.

KITAI, A. **Luminescent materials and applications**. Ontario: Wiley, 2013. 286 p.

KNIGHT, M.; CURLISS, D. Composite materials. *In*: **ENCYCLOPEDIA of physical science and technology**. San Diego: Academic Press, 2003.

KOOLE, R.; GROENEVELD, E.; VANMAEKELBERGH, D.; MEIJERINK, A.; DONEGÁ, C. M. Size effects on semiconductor nanoparticles. *In*: DONEGÁ, C. M. ed. **Nanoparticles**. Berlin: Springer Verlag, 2014.

KWON, S. G.; HYEON, T. Formation mechanisms of uniform nanocrystals via hot-injection and heat-up methods. **Small**, Weinheim, v. 7, n. 9, p. 2685-2702, 2011.

LI, X. C.; LIU, Y.; LIU, M. S.; JEN, A. K. Y. Synthesis, properties, and application of new luminescent polymers with both hole and electron injection abilities for light-

emitting devices. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 11, n. 6, p. 1568–1575, 1999.

LI, X.; LI, J.; WANG, J.; YUAN, J.; JIANG, F.; YU, X.; XIAO, F. Recent applications and developments of polyurethane materials in pavement engineering. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 304, p. 124639, 2021.

LIN, C. C.; LIU, R. S. Advances in phosphors for light-emitting diodes. **Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington, DC, v. 2, n. 11, p. 1268-1277, 2011.

LIN, Y. C.; KARLSSON, M.; BETTINELLI, M. Inorganic phosphor materials for lighting. **Topics in Current Chemistry**, Cham, v. 374, n. 21, p. 1-47, 2016.

MACALINO, A. D.; SALEN, V. A.; REYES, L. Q. Castor oil based polyurethanes: synthesis and characterization. **IOP Conference Series: materials science and engineering**, Bristol, v. 229, p. 012016, 2017.

MARTIN, D. J.; OSMAN, A. F.; ANDRIANI, Y.; EDWARDS, G. A. Thermoplastic polyurethane (TPU)-based polymer nanocomposites. *In*: FENGGE, G. ed. **Advances in polymer nanocomposites**. Sawston: Woodhead Publishing, 2012. p. 321-350.

MARTINS, M. A. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1434–1446, 2012.

MIAO, S.; WANG, P.; SU, Z.; ZHANG, S. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. **Acta Biomaterialia**, Amsterdam, v. 10, n. 4, p. 1692–1704, 2014.

MOURDIKOU DIS, S.; LIZ-MARZA, L. M. Oleylamine in nanoparticle synthesis. **Chemistry of Materials**, Washington, DC, v. 25, p. 1465–1472, 2013.

MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse cde (e = s, se, te) semiconductor nanocrystallites. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 115, n. 19, p. 8706–8715, 1993.

MUTLU, H.; MEIER, M. A. R. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 112, n. 1, p. 10–30, 2010.

NARDELLI, A.; DEUSCHLE, E.; DE AZEVEDO, L. D.; PESSOA, J. L. N.; GHISI, E. Assessment of light emitting diodes technology for general lighting: a critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Oxford, v.75, p. 368–379, 2017.

NASCIMENTO, B. Z.; COSTA, A. P. O. Hydroxylation of sunflower, corn and crambe oils and chemical characterization of the obtained vegetable polyols. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 3, p. 1–11, 2020.

NASROLLAHZADEH, M.; SAJADI, S. M.; SAJJADI, M.; ISSAABADI, Z. An introduction to nanotechnology. *In*: INTERFACE science and technology. London: Elsevier, 2019. v. 28. *E-book*.

PARK, J. P.; KIM, T. H.; KIM, S. W. Highly stable Cd free quantum dot/polymer composites and their WLED application. **Dyes and Pigments**, Oxford, v. 127, p. 142–147, 2016.

PINTO, E. R. P. **Estudo do sistema celulose bacteriana - poliuretana para a produção de novos compósitos**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

PINTO, E. R. P.; BARUD, H. S.; SILVA, R. R.; PALMIERI, M.; POLITO, W. L.; CALIL, V. L.; CREMONA, M.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Transparent composites prepared from bacterial cellulose and castor oil based polyurethane as substrates for flexible OLEDs. **Journal of Materials Chemistry C**, Cambridge, v. 3, n. 44, p. 11581–11588, 2015.

PULLI, T.; DÖNSBERG, T.; POIKONEN, T.; MANOOCHEI, F.; KÄRHÄ, P.; IKONEN, E. Advantages of white LED lamps and new detector technology in photometry. **Light: science and applications**, v. 4, e332, 2015.

SAHU, A.; KUMAR, D. Core-shell quantum dots: a review on classification, materials, application, and theoretical modeling. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 924, 166508, 2022.

SAUNDERS, K. J. **Organic polymer chemistry: an introduction to organic chemistry of adhesives, fibers, paints, plastics and rubbers**. 2. ed. London: Chapman Hall, 1988. p. 358-387.

SOUZA JUNIOR, J. B. **Síntese de nanoestruturas core / shell de Co / Au magnetoplasmônica e pontos quânticos de CdSe / ZnS**. 2017. 161 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

SU, Y.; MA, S.; WANG, B.; XU, X.; FENG, H.; HU, K.; ZHANG, W.; ZHOU, S.; WENG, G.; ZHU, J. High-performance castor oil-based polyurethane thermosets: Facile synthesis and properties. **Reactive and Functional Polymers**, Amsterdam, v. 183, 2023.

SUMANTH KUMAR, D.; JAI KUMAR, B.; MAHESH, H. M. Quantum nanostructures (QDs): an overview. *In*: SYNTHESIS of inorganic nanomaterials: advances and key technologies. Duxford: Elsevier, 2018. p. 59–88.

THANH, N. T. K.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. **Chemical Reviews**, Washington, DC, v. 114, n. 15, p. 7610-7630, 2014.

VEAMATAHAU, A.; JIANG, B.; SEIFERT, T.; MAKUTA, S.; LATHAM, K.; KANEHARA, M.; TERANISHI, T.; TACHIBANA, Y. Origin of surface trap states in CdS quantum dots: relationship between size dependent photoluminescence and sulfur vacancy trap states. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 17, n. 4, p. 2850–2858, 2015.

VISWANATHA, R.; SARMA, D. D. Growth of nanocrystals in solution. *In*: RAO, C.; MULLER, A.; CHEETHAM, A. ed. **Nanomaterials chemistry: recent developments and new directions**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

WANG, F.; RICHARDS, V. N.; SHIELDS, S. P.; BUHRO, W. E. Kinetics and mechanisms of aggregative nanocrystal growth. **Chemistry of Materials**, Washington, DC, v. 26, n. 1, p. 5-21, 2014.

WANG, H. J.; RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q.; HU, J.; CHEN, H. W.; CZIGÁNY, T. Biodegradable foam plastics based on castor oil. **Biomacromolecules**, Washington, DC, v. 9, n. 2, p. 615–623, 2008.

WANG, R.; SHANG, Y.; KANJANABOOS, P.; ZHOU, W.; NING, Z.; SARGENT, E. H. Colloidal quantum dot ligand engineering for high performance solar cells. **Energy & Environmental Science**, Cambridge, v. 9, p. 1130-1143, 2016.

WEI, Y.; EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H.; ZHAO, J. Recent advances in hybrid optical materials: integrating nanoparticles within a glass matrix. **Advanced Optical Materials**, Weinheim, v. 7, n. 21, p. 1–34, 2019.

WOO, J. Y.; KIM, K.; JEONG, S.; HAN, C. S. Enhanced photoluminance of layered quantum dot-phosphor nanocomposites as converting materials for light emitting diodes. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, DC, v. 115, n. 43, p. 20945–20952, 2011.

YE, S.; XIAO, F.; PAN, Y. X.; MA, Y. Y.; ZHANG, Q. Y. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: recent advances in materials, techniques and properties. **Materials Science and Engineering R: reports**, Amsterdam, v. 71, n. 1, p.1-34, 2010.

YE, Y.; ZHU, Q. The development of polyurethane. **Materials Science: materials review**, Singapore, 2017.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.

ZHOU, Y.; SUN, Q.; TAN, Z. N. A.; ZHONG, H.; YANG, C.; LI, Y. Double-layer structured WPLEDs based on three primary RGB luminescent polymers: toward high luminous efficiency, color purity, and stability. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, DC, v. 111, n. 18, p. 6862–6867, 2007.