



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO - CAMPUS URUTAÍ
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA



ANA LÍVIA APARECIDA DE ASSUNÇÃO

**INTERAÇÃO ENTRE PONTOS QUÂNTICOS E COMPLEXOS DE
RUTÊNIO: LIMITAÇÕES E POSSIBILIDADES DA AVALIAÇÃO
MATEMÁTICA DE UM SISTEMA FLUORÓFORO-SUPRESSOR (F-Q)**



Urutaí – GO

Março/2023

ANA LÍVIA APARECIDA DE ASSUNÇÃO

Trabalho de Curso apresentado à Banca Examinadora do Curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Urutaí, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciada em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Nériton Cândido Máximo

Urutaí – GO

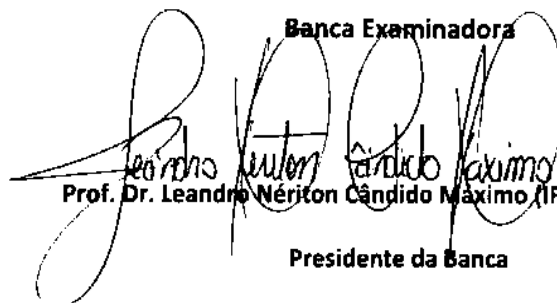
Março/2023

**INTERAÇÃO ENTRE PONTOS QUÂNTICOS E COMPLEXOS DE RUTÊNIO:
LIMITAÇÕES E POSSIBILIDADES DA AVALIAÇÃO MATEMÁTICA DE UM
SISTEMA FLUORÓFORO-SUPRESSOR (F-Q)**

Ana Livia Aparecida de Assunção

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Banca Examinadora do Curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Urutaí, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciada em Química.

Defendido e aprovado em 20/03/2023.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Leandro Nériton Cândido Máximo (IF Goiano/Urutaí)
Presidente da Banca


Prof. Me. Maxwell Severo da Costa

Examinador (IF Goiano/Urutaí)


Prof. Me. Waltenir Alves Mendes

Examinador (IF Goiano/Urutaí)

DEDICATÓRIA

A este trabalho, os mil quinhentos e vinte dias de muito estudo dentro da licenciatura em Química, onde ultrapassei desafios intelectuais e pessoais, superações e todos os limites vencidos por mim e por aqueles que fizeram parte desse processo intrínseco em minha vida. Dedico aos meus pais José e Zuleide, ao meu irmão Willian, meu esposo Igor, amigos e professores; com vocês, a caminhada na busca pela verdade foi menos árdua e amenizada pela força vinda de Deus e de vocês.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me possibilitou chegar até aqui, mantendo em mim acesa a chama da fé e da esperança durante esses quatro anos de curso. Onde, me vi, várias vezes, cética se valeria a pena todo investimento, noites de sono perdidas, lágrimas e cansaço diário. Desacreditei por inúmeros dias se daria certo ao final. E deu. Obrigado Senhor.

Aos meus pais, José (*in memoriam*) que até meus três anos de vida me ensinou a ter equilíbrio para andar, correr; deixou legados que jamais serão esquecidos por mim, pois foram moldados por uma mulher valente e forte, minha mãe Zuleide, vocês acreditaram em mim mesmo quando todos me diziam “não”. À senhora, que nunca mediu esforços para estar ao meu lado, juntou latinha por latinha para me ver crescer: de Araguari para Pires do Rio, de bolsista em escola “de rico”, desde o ITA até o IF Goiano - Campus Urutaí, nunca serei capaz de pagar pelo seu suor em me dar o que nunca teve.

Ao meu esposo, Igor, me motivando a acordar todos os dias às 04:30 h da manhã e estudar. Suportou muitas lágrimas neste caminho, desânimos, frustrações e pequenas alegrias. Obrigado por ter sido compreensivo na primeira de muitas etapas decisivas de minha vida.

Ao IF Goiano - Campus Urutaí, por ter fomentado subsídios para que o curso continue entre altos e baixos nas quais, graças à iniciativa do corpo docente do curso, pude viver esse curso. Aos meus professores que, de modo geral, auxiliaram em dúvidas, conselhos, desabafos e conquistas, em especial, ao prof. Leandro Máximo: obrigado por ter sido espelho no profissional que almejo me tornar. Você, mais do que ninguém, me viu transformar de lagarta a pequena borboleta. Obrigado por ter acreditado em mim – academicamente e pessoalmente. À turma 09, sem palavras. Uma turma única. Marcante. Unida.

No mais, gratamente chego ao último momento do curso de Licenciatura em Química, vejo que ser docente está muito além de aplicar conceitos em uma aula, é poder despertar cada pessoa a ser uma nova perspectiva dela mesma. Na indústria, vejo o quão necessário foi ter provas tão difíceis em todos os oitos semestres, somente assim, consegui superar o complexo para realizar o fácil. Sentirei com profunda alegria, muita saudade do início desta jornada.

“A Humanidade certamente necessita de homens práticos, que obtêm o máximo de seu trabalho e, sem esquecer o bem geral, resguardam seus próprios interesses. Contudo, a humanidade necessita também dos sonhadores, para quem o desenvolvimento desinteressado de um empreendimento é tão cativante que lhes torna impossível cuidar dos seus próprios interesses materiais.”

Marie Curie

RESUMO

Os pontos quânticos (PQs) têm sido extensivamente discutidos no campo da energia, diagnóstico molecular e nanoterapêutica. Em todos os processos estudados existem mecanismos de transferência de carga e/ou transferência de energia dentro deste tipo de montagem, especialmente nas associações com complexos metálicos. Entre eles, os complexos de rutênio têm recebido atenção especial devido à possível inclusão na conversão de energia solar e no desenvolvimento de dispositivos teranósticos na área médica. Geralmente a formação do par elétron-buraco ou *exciplex* é considerado um processo de pré-associação antes do mecanismo de transferência de energia. Atualmente, existe uma compreensão limitada dos processos fotofísicos subjacentes nesse tipo de sistema conjugado. Desse modo, o principal objetivo deste trabalho é fazer uma avaliação matemática, utilizando o modelo de Stern-Volmer, da interação entre pontos quânticos (CdTe PQ) e complexos de rutênio - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py-x})]^{2+}$ - verificando as limitações do modelo bem como todas as possibilidades de compreensão do sistema a partir desse ponto de vista teórico.

Palavras-chave: Pontos quânticos; Complexos de rutênio; Modelo de Stern-Volmer, Espectroscopia de Fluorescência; Nanotecnologia.

ABSTRACT

Quantum dots (QDs) have been extensively discussed in the field of energy, molecular diagnostics and nanotherapeutics. In all the processes studied there are mechanisms of charge transfer and/or energy transfer within this type of assembly, especially in associations with metal complexes. Among them, ruthenium complexes have received special attention due to their possible inclusion in solar energy conversion and the development of theranostic devices in the medical field. Generally the formation of the electron-hole pair or exciplex is considered a pre-association process prior to the energy transfer mechanism. Currently, there is limited understanding of the underlying photophysical processes in this type of conjugate system. Thus, the main objective of this work is to make a mathematical evaluation, using the Stern-Volmer model, of the interaction between quantum dots (CdTe QD) and ruthenium complexes - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py-x})]^{2+}$ - verifying the limitations of the model as well as all the possibilities of understanding the system from this theoretical point of view.

Keywords: Quantum dots; Ruthenium complexes; Stern-Volmer Model; Fluorescence Spectroscopy; Nanotechnology.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Jablonski: representação esquemática dos processos fotoquímicos possíveis após a absorção de fótons por uma molécula qualquer.	15
Figura 2. Esquema da estrutura do ponto quântico de telureto de cádmio (CdTe) estabilizado com ácido 3 mercaptopropiônico (3-AMP).	16
Figura 3. Modelo atômico da órbita estacionária apresentado por Niels Bohr.	16
Figura 4. Representação das zonas de energias de diferentes materiais: isolante, condutor, semiconductor, ponto quântico e moléculas simples.	17
Figura 5. Formação do par elétron-buraco após a absorção de fóton pelo ponto quântico.	18
Figura 6. Complexos de rutênio - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{L})]^{2+}$ - utilizados como supressores de fluorescência dos pontos quânticos CdTe-3-MPA. Experimentos de supressão de fluorescência foram realizados nas temperaturas de 25°, 31° e 38° C.	19
Figura 7. Espectro de fluorescência do ponto quântico CdTe-3-AMP na ausência e na presença do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]^{2+}$ a 25 °C.	21
Figura 8. Proposta de mecanismo interação entre o PQ e os complexos de rutênio $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py-X})]^{2+}$	22
Figura 9. Gráficos de Stern-Volmer para interação entre o PQ e os complexos de rutênio a 25 °C. A concentração do PQ foi fixada em $4,5 \times 10^{-6}$ M e a concentração dos complexos variou de 0 a $3,85 \times 10^{-6}$ M para todas análises.	23
Figura 10. A) Gráfico de Stern-Volmer para interação entre o PQ e o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-pic})]^{2+}$ a 25 °C. B) Ajuste linear utilizando a equação modificada de Stern-Volmer. $f_a = 2,38$; $K_a = (4,38 \pm 0,19) \times 10^5$; $R = 0,99951$	24
Figura 11. Determinação da constante de ligação K_b e do número de sítios de ligação (n) para a interação entre o PQ e o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]^{2+}$ a 25 °C. Equação da reta: $y = 8,22 + 1,47x$; $K_b = 1,66 \times 10^5$; $n = 1,47$; $R = 0,998$	25

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de K _{sv} para a interação entre o PQ e os complexos de rutênio em diferentes temperaturas.	24
Tabela 2. Constantes de ligação (K _b) e número de sítios de ligação (n) para a interação eletrostática entre o PQ e os complexos de rutênio em diferentes temperaturas.	26
Tabela 3. Parâmetros termodinâmicos para interação entre PQ e complexos [Ru(NH ₃) ₅ (py-X)] ²⁺	27

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

3-MPA	Ácido 3-Mercaptopropiônico
4-PIC	4-Picolina
4-ACPY	4-Acetil picolina
CdS	Sulfeto de Cádmio
CdSe	Seleneto de Cádmio
CdTe	Telureto de Cádmio
EG	Energia da banda proibida
FCFRP	Faculdade de Ciências Farmacêuticas
GaN	Nitreto de Gálio
InAs	Arsenieto de Índio
ITA	Instituto Tecnológico de Aeronáutica
PbS	Sulfeto de Chumbo
PQ	Ponto Quântico
PY	Piridina
QD	Quantum dot
USP	Universidade de São Paulo
ZnS	Sulfeto de Zinco

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 – Luminescência – aspectos gerais	14
2.2 – Pontos Quânticos	15
3. METODOLOGIA	18
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1 - Medidas de supressão de fluorescência	20
4.2 – Modelo de Stern-Volmer	22
4.3 - Determinação de constantes de ligação, número de sítios e parâmetros termodinâmicos	25
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	27
6. REFERÊNCIAS	27

1. INTRODUÇÃO

Pontos quânticos são nanopartículas semicondutoras que apresentam propriedades ópticas únicas devido ao seu tamanho reduzido, isto é, na escala nanométrica. Possuem uma estrutura cristalina que confere alta estabilidade e controle sobre suas propriedades^[1]. Esses materiais são capazes de emitir luz em núcleos brilhantes e intensos, além de apresentar alta eficiência quântica e baixa fotodegradação. Devido a essas características, os pontos quânticos têm sido utilizados em diversas aplicações, como em displays de televisores, iluminação, biossensores, células solares e até na área da saúde, como a terapia fotodinâmica por exemplo.

A formação de sistemas conjugados a partir da associação dos pontos quânticos com outras moléculas, como os complexos de rutênio, é uma das estratégias mais promissoras para a obtenção de novas propriedades ópticas dessas nanopartículas. Essa associação é possível devido à capacidade dos pontos quânticos de transferir elétrons e energia para outros compostos^[2]. Os complexos de rutênio, por sua vez, apresentam propriedades interessantes, como a possibilidade de coordenação de moléculas biologicamente ativas, com capacidade de liberação das mesmas em um meio celular desejado. Além disso, possuem alta capacidade de emissão de luz em diferentes regiões do espectro com comprimentos de onda específicos. Nesse sentido, a união desses dois materiais pode resultar em sistemas com propriedades ópticas altamente sofisticadas, úteis em diversas aplicações, como em sensores ópticos e ambientais, dispositivos eletrônicos e também em tecnologias de diagnóstico e terapia (teranóstico) ^[2].

Nesse trabalho, o objetivo é fazer uma avaliação matemática dos dados de supressão de fluorescência de pontos quânticos do tipo CdTe-3MPA (fluoróforo) por complexos de rutênio $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py-x})]^{2+}$ (supressores). Para tal, utilizou-se dados obtidos em trabalhos experimentais realizados anteriormente por esse grupo de pesquisa liderado pelo Prof. Dr. Leandro Máximo. Para compreender esse sistema foi utilizado o modelo de Stern-Volmer, que descreve a relação entre a intensidade da luminescência do fluoróforos e a concentração de outra molécula que pode reduzir ou apagar a luminescência (supressor) ^[3]. Por meio deste modelo é possível obter informações sobre a acessibilidade do núcleo ao supressor e o tempo de vida da molécula que sofreu a supressão de fluorescência, uma vez que, avalia-se a transferência de energia. Este modelo é amplamente utilizado em estudos como na detecção de oxigênio em soluções ou células vivas, na análise de proteína-ligante e toxicidade de compostos químicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Desde o surgimento da humanidade, o homem sempre buscou melhorias significativas para a sua sobrevivência e conseqüentemente para a sua qualidade de vida através da ciência^[4]. Descobertas como o fogo, a eletricidade e as vacinas trouxeram enormes contribuições para a nossa sociedade, demonstrando a importância das invenções/descobertas científicas para a sociedade em geral e o quanto de fato a ciência é indispensável.

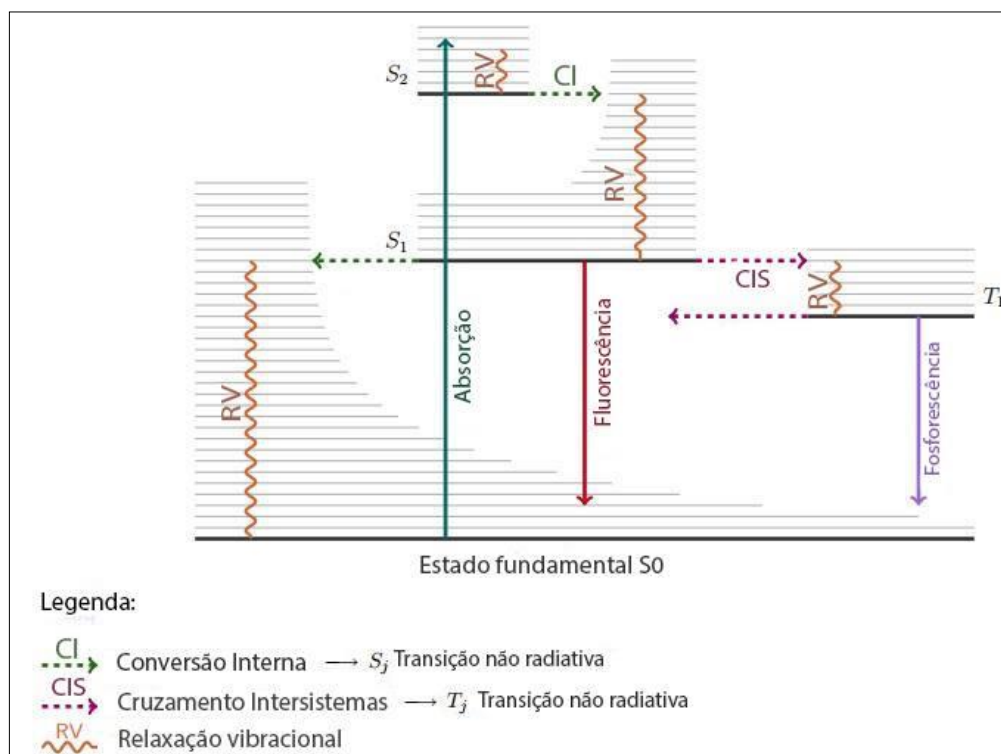
Nesse contexto, podemos destacar a Física Quântica, fundada a partir de uma verdadeira revolução científica no início do século XX, rompendo com as leis da física clássica e que tem trazido contribuições importantes para o desenvolvimento tecnológico do mundo todo, como por exemplo, o estudo dos nanomateriais, criados a partir de testes de transistores em cristais do elemento germânico^[5]. Em geral, esses materiais exibem intensa emissão de fluorescência e no caso dos pontos quânticos (*quantum dots*), exibem forte confinamento quântico, ou seja, propriedades ópticas dependentes do tamanho das partículas.

2.1 – Luminescência – aspectos gerais

A absorção de fótons de energia adequada por uma molécula qualquer promove uma transição de elétrons de níveis menos energéticos do estado fundamental para os estados excitados e de maior conteúdo energético. Em algumas substâncias, o retorno desses elétrons para o seu estado inicial de energia é acompanhado da emissão de luz visível, em um fenômeno denominado de luminescência. De acordo com o tempo decorrido entre a excitação dos elétrons e a emissão dos fótons, a luminescência pode ser classificada em fluorescência e fosforescência. Na fluorescência esse tempo de emissão varia de 10^{-7} a 10^{-9} s, enquanto na fosforescência esse tempo é significativamente maior, variando de 10^{-4} a 10^{-1} s^[6,7].

Apesar do foco desse trabalho estar concentrado no abaixamento da fluorescência de pontos quânticos pela presença de complexos de rutênio, é importante ressaltar que após a absorção de energia por uma molécula, outros eventos fotoquímicos podem acontecer, tais como conversão interna, relaxação vibracional, cruzamento intersistemas e emissão de fosforescência, todos representados abaixo no Diagrama de Jablonski (Figura 1)^[6]. Fluorescência e fosforescência são fenômenos radiativos, pois ocorrem com a emissão de fótons. Conversão interna, relaxação vibracional e cruzamento intersistemas são processos não radiativos uma vez que não envolvem a emissão de fótons de energia^[6].

Figura 1. Diagrama de Jablonski: representação esquemática dos processos fotoquímicos possíveis após a absorção de fótons por uma molécula qualquer.



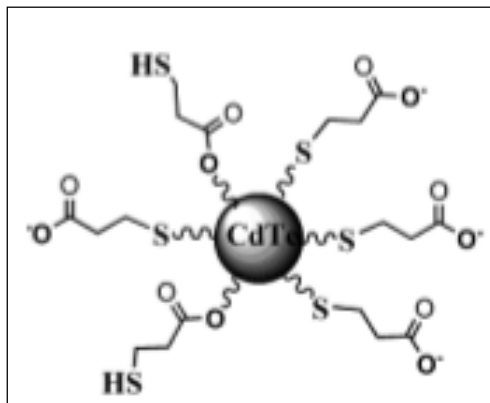
Fonte: LAKOWICZ, J.R. 2006.

2.2 – Pontos Quânticos

Os nanomateriais possuem propriedades variáveis de acordo com a superfície emergente e o tamanho da partícula do material. Dessa maneira, controlando-se o tamanho da partícula a ser obtida através do controle das variáveis da reação de síntese, tem-se materiais com uma grande variedade de tamanhos, energias e aplicações diferentes, contribuindo para uma gama ilimitada de funcionalidades, tais como catalisadores, filtros, dispositivos eletroeletrônicos e artifícios teranósticos, utilizados no diagnóstico e terapia de doenças [8-9].

Quando o nanomaterial é um semicondutor com todas as suas dimensões confinadas entre 1 e 10 nm, estes são denominados de pontos quânticos (PQ) ou *quantum dots* (QD). Eles foram descritos pela primeira vez por pesquisadores russos em 1980^[10,11] que submetendo alguns materiais a cargas de energia (luz), perceberam comportamentos distintos como: a não condução de eletricidade (como os metais) e ausência de elétrons livres sem incidência de energia [10]. Eles apresentam na sua composição, um núcleo coloidal e heterogêneo constituído por átomos inorgânicos, CdS, CdSe, CdTe, InAs, PbS, ZnSe, GaN, que pode ser revestido por uma camada de molécula surfactante, também chamada de ligante de superfície, agente estabilizante ou agente passivante, conforme mostrado na Figura 2.

Figura 2. Esquema da estrutura do ponto quântico de telureto de cádmio (CdTe) estabilizado com ácido 3-mercaptopropiônico (3-AMP).



Fonte: A autora

No interior dos pontos quânticos há pequenos espaços que são constituídos de férmions (partículas com propriedades de spin¹), logo, estão sujeitos ao princípio de exclusão Pauli², fazendo com que os níveis de energia atuem de maneira hierárquica e sistemática, ou seja, separadas e diferenciadas, semelhante ao átomo de Hidrogênio descrita no modelo atômico de Niels Bohr (elétron em órbitas estacionárias/circulares com energia constante), ilustrada pela Figura 3, aprimorado por Schrödinger.

Figura 3. Modelo atômico da órbita estacionária apresentado por Niels Bohr.



Fonte: ABDBALLA, M.C.B. 2006.

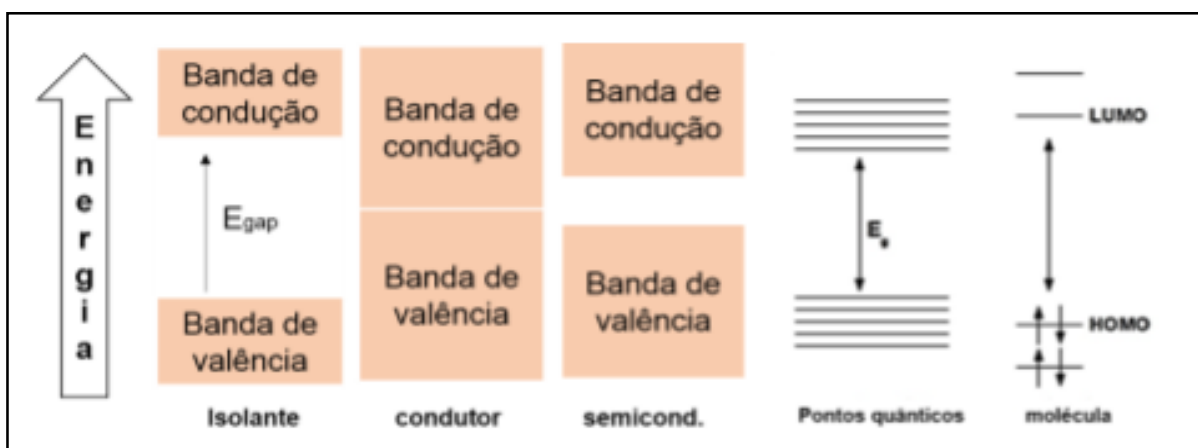
Com relação à estrutura eletrônica, diferentemente das moléculas simples, que apresentam orbitais moleculares de mais alta energia ocupada por elétrons, denominado de HOMO (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) e orbitais moleculares de mais baixa

¹ Spin é um momento angular quantizado, possuindo módulo positivo chamado de *spin up*, e negativo, *spin down*.

² Princípio de exclusão de Pauli: não pode haver, em um átomo, mais de um elétron com um conjunto de valores para os números quânticos iguais (n , ℓ , m e m_s), onde cada orbital podem existir até dois elétrons, mas com orientações diferentes.

energia não ocupado por elétrons, denominado de LUMO (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), os pontos quânticos apresentam bandas de valência e bandas de condução, conforme esquematizado na Figura 4. A diferença de energia entre essas bandas é denominada de energia da banda proibida ou simplesmente de *band gap* (E_g) e sempre terá um valor intermediário aos apresentados por isolantes e condutores [11].

Figura 4. Representação das zonas de energias de diferentes materiais: isolante, condutor, semiconductor, ponto quântico e moléculas simples.



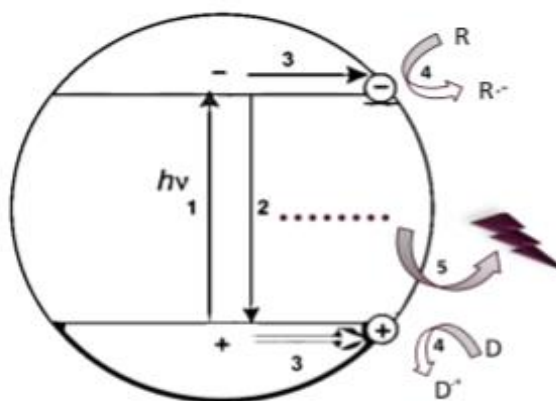
Fonte: MARTINS, M.A. 2012

Moléculas possuem orbitais moleculares ligantes e antiligantes, ao passo que pontos quânticos possuem zonas de valência e de condução separados por uma diferença de energia denominada de *band gap* (E_g). Conforme ilustrado na Figura 4, pelas respectivas energias de suas bandas de valência e de condução é observável níveis superiores aos dos materiais isolantes (como plástico e a borracha, por exemplo) e inferiores as espécies condutoras [13], isto porque a energia de *band gap* (intervalo entre as bandas de valência e condução estão nos estados proibidos/não fundamentais) ao ser ionizada por uma radiação é suficiente para atravessar estes intervalos de uma banda a outra.

Tais características ópticas peculiares, e às vezes intrigantes, exibidas pelos pontos quânticos são resultantes do forte efeito de confinamento quântico a que está submetido o par elétron-buraco, também denominado de *éxciton*, formado logo após a absorção de fótons pelo ponto quântico [13]. Após a absorção do fóton, o elétron da banda de valência ganha energia e é promovido para a banda de condução, deixando um buraco positivamente carregado na banda de valência, conforme esquematizado na Figura 5.

Em função da dimensão reduzida do nanocrystal, quando o tamanho físico do ponto quântico é reduzido abaixo do Raio de Bohr do éxciton (a_B), o elétron sente os efeitos dos limites físicos do cristal e ficará confinado, não se distanciando do buraco positivo formado, sendo em seguida atraído e aniquilado pelo buraco emitindo um fóton (Figura 5 - processo 2)^[15]. Conforme mostrado na Figura 05, além do decaimento radiativo acompanhado de luminescência, os elétrons podem ficar presos à superfície (processo 3) favorecendo o processo de transferência de elétrons interfacial reduzindo um acceptor A (processo 4) ou transferência de energia (processo 5).

Figura 5. Formação do par elétron-buraco após a absorção de fóton pelo ponto quântico.



Fonte: ROGACH, A.L. 2008.

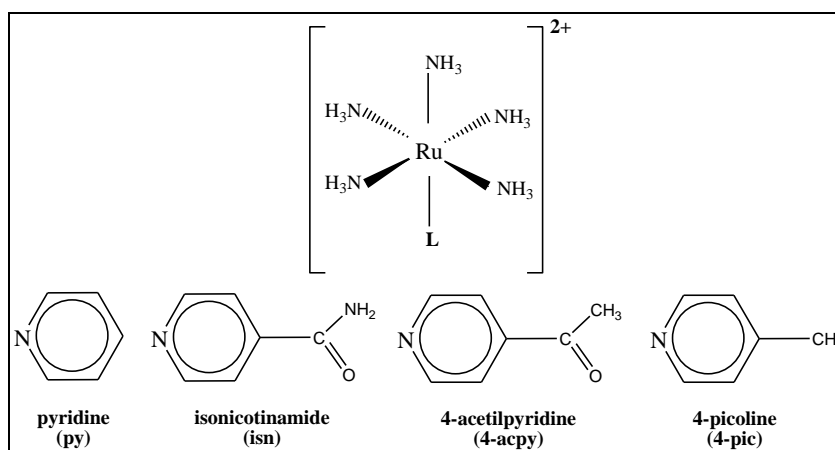
3. METODOLOGIA

A pesquisa desenvolvida nesse trabalho tem natureza quantitativa, com uma metodologia que se concentra na coleta e análise de dados numéricos, sendo possível compreender um fenômeno, no caso a interação entre o ponto quântico e os complexos de rutênio. Também pode ser qualificado como experimental, onde há a manipulação de variáveis, sendo uma das mais rigorosas dentro da pesquisa científica, pois permite que o pesquisador controle e isole as variáveis que responderam o resultado, tornando possível estabelecer relações causais com mais confiança ^[16].

Os pontos quânticos do tipo CdTe-3-MPA (Figura 2) e os complexos de rutênio do tipo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py-x})]^{2+}$ (Figura 6) foram sintetizados em trabalhos anteriores. Os dados de supressão de fluorescência, realizados em três temperaturas distintas (25°, 31° e 38° C) foram obtidos em um espectrofluorímetro Shimadzu modelo RF-5301 PC, com cubetas de quartzo

de 1,0 cm de caminho óptico e quatro faces polidas, com intervalos de varredura de 400 a 700 nm, excitação em 360 nm e com fendas de emissão e excitação iguais a 3 nm, no Laboratório de Pesquisa em Química Bioinorgânica da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo (FCFRP/USP).

Figura 6. Complexos de rutênio - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{L})]^{2+}$ - utilizados como supressores de fluorescência dos pontos quânticos CdTe-3-MPA. Experimentos de supressão de fluorescência foram realizados nas temperaturas de 25°, 31° e 38° C.



Fonte: A autora

Os dados de supressão de fluorescência foram tratados matematicamente pela equação de Stern-Volmer, Equação 1, que descreve a relação entre a intensidade de fluorescência do fluoróforo e a concentração do supressor, medindo a eficiência da transferência de energia entre os núcleos:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{SV} \cdot [Q] \quad (\text{Equação 1})$$

onde F_0 é a intensidade de fluorescência na ausência de um supressor, F é a intensidade da fluorescência na presença do supressor, $[Q]$ é a concentração do supressor (*quencher*) e o K_{SV} é a constante de Stern-Volmer. Ao modo que, a Equação 01 é utilizada para gráficos lineares, isto é, parte da função linear onde que $f_x = a \cdot x + b$ com b sendo equivalente ao ponto 0. O gráfico representa uma linearidade entre os pontos. Quando isso não ocorre, é necessário a equação modificada de Stern-Volmer (Equação 2), onde o gráfico obtido não apresenta linearidade entre os pontos (chamado de não linear):

$$\frac{F_0}{F_0 - F} = \frac{1}{f_a} + \frac{1}{f_a \cdot K_a \cdot [Q]} \quad (\text{Equação 2})$$

Por meio da Equação 2 é possível determinar o fator de acessibilidade f_a e a constante de equilíbrio K_a . Também foi utilizada a equação de Scatchard (Equação 03), que calcula o número de sítios de ligação (dado por n) e o comprimento da ligação (por meio do K_B). Com os resultados de K_B é possível associá-lo com a energia livre de Gibbs (ΔG), onde relacionando-os têm-se o \ln de K_B pelas Equações 4 e 5. Vale ressaltar que os termos R e T advém da lei físico-química dos gases ideais (termodinâmica do equilíbrio), onde R é a constante universal dos gases e T é a temperatura em Kelvin.

$$\left(\frac{F_0 - F}{F}\right) = \log K_B + n \cdot \log [Q] \quad (\text{Equação 3})$$

$$\Delta G = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln K_B \quad (\text{Equação 4})$$

$$\ln K_B = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{Equação 5})$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

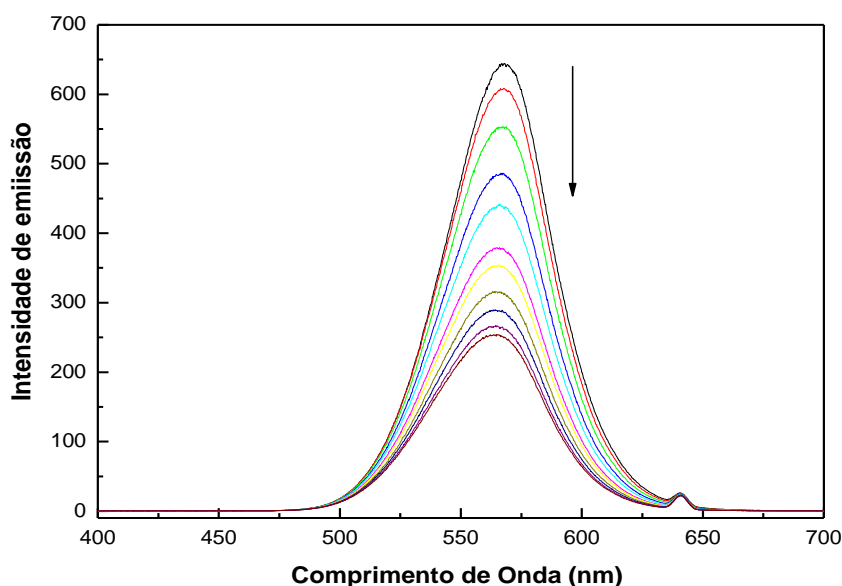
4.1 - Medidas de supressão de fluorescência

A Figura 7 retrata o efeito do aumento da concentração da solução aquosa do complexo de rutênio $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})](\text{PF}_6)_2$ no abaixamento da intensidade de emissão de fluorescência da solução do ponto quântico CdTe-3-AMP. É nítido que as adições de alíquotas sucessivas do complexo de rutênio $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]^{2+}$ promovem uma notável diminuição na intensidade de fluorescência do ponto quântico CdTe-3-AMP, evidenciando a existência de uma interação entre o ponto quântico e o complexo de rutênio^[3,4]. Não foi observada nenhuma mudança na posição do λ_{em} do ponto quântico durante os experimentos, indicando fortemente que os pontos quânticos não agregaram após a adição do agente supressor (complexo de rutênio)^[5,6].

De maneira semelhante, as interações entre o PQ e os outros complexos de rutênio apresentaram o mesmo perfil de supressão de fluorescência, não sendo verificado nenhum

deslocamento do λ_{em} . Experimentos semelhantes usando o complexo precursor $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ e os ligantes livres (py, 4-pic, 4-acpy e isn) como agentes supressores, não resultaram em nenhum abaixamento na intensidade de emissão do ponto quântico, permitindo atribuir que a supressão de fluorescência observada na Figura 7 é determinada fortemente pela natureza da interação entre o ponto quântico e os complexos, como proposto na Figura 8. Nesses sistemas, a superfície negativamente carregada dos pontos quânticos favorece a interação com os complexos de rutênio positivamente carregados, e conseqüentemente os processos de carga/energia entre eles^[10].

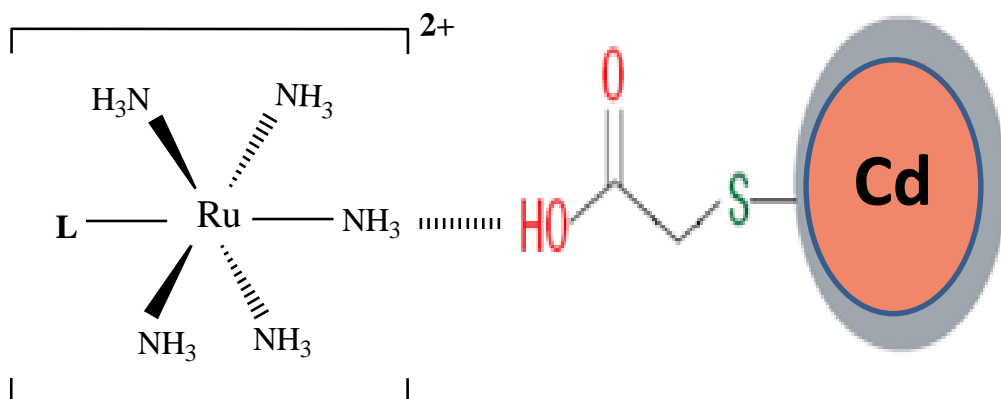
Figura 7. Espectro de fluorescência do ponto quântico CdTe-3-AMP na ausência e na presença do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]^{2+}$ a 25 °C.



Fonte: A autora

A concentração do ponto quântico foi fixada em $4,5 \times 10^{-6}$ M e as concentrações do complexo foram: (a) 0, (b) 0,4, (c) 0,8, (d) 1,19, (e) 1,58, (f) 1,96, (g) 2,34, (h) 2,72, (i) 3,1, (j) 3,48 e (k) $3,85 \times 10^{-6}$ M.

Figura 8. Proposta de mecanismo interação entre o PQ e os complexos de rutênio $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py-X})]^{2+}$.

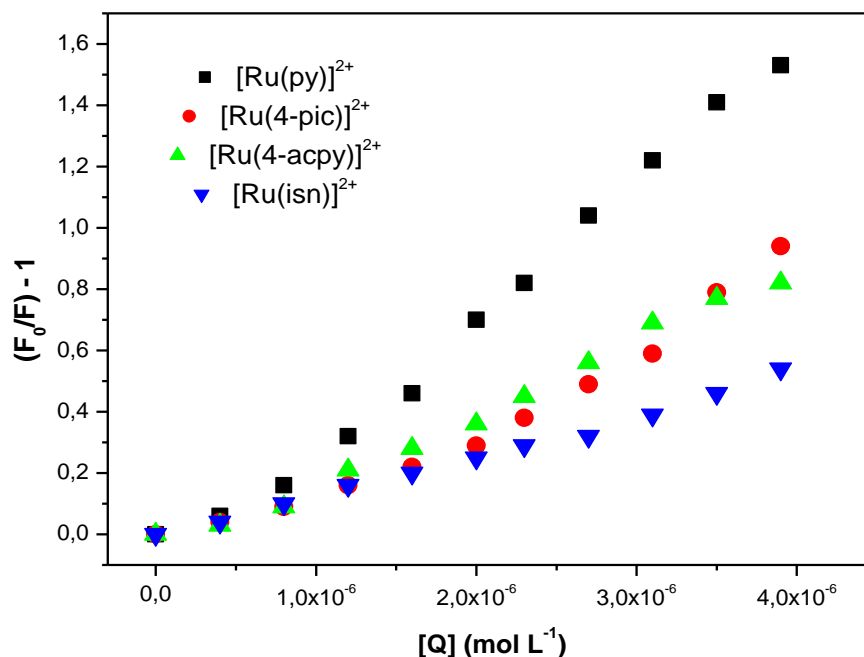


Fonte: MÁXIMO, L. N. C. 2018.

4.2 – Modelo de Stern-Volmer

Os dados de supressão da fluorescência do PQ pelos complexos pentamínicos de rutênio(II) do tipo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py-X})]^{2+}$ foram tratados matematicamente pela Equação de Stern-Volmer. Na Figura 9 é mostrado o gráfico de Stern-Volmer, que representa abaixamento da intensidade de emissão do PQ em função do aumento da concentração molar dos complexos, sendo observado um comportamento linear para compostos com os ligantes $L = \text{py}$, 4-acpy e isn, sugerindo que o processo de supressão para esses compostos ocorre predominantemente através de um único mecanismo, estático ou dinâmico ou sugerindo ainda, sobre a possibilidade de existência de uma única classe de fluoróforos, todos igualmente acessíveis aos supressores^[3,4].

Figura 9. Gráficos de Stern-Volmer para interação entre o PQ e os complexos de rutênio a 25 °C. A concentração do PQ foi fixada em $4,5 \times 10^{-6}$ M e a concentração dos complexos variou de 0 a $3,85 \times 10^{-6}$ M para todas análises.

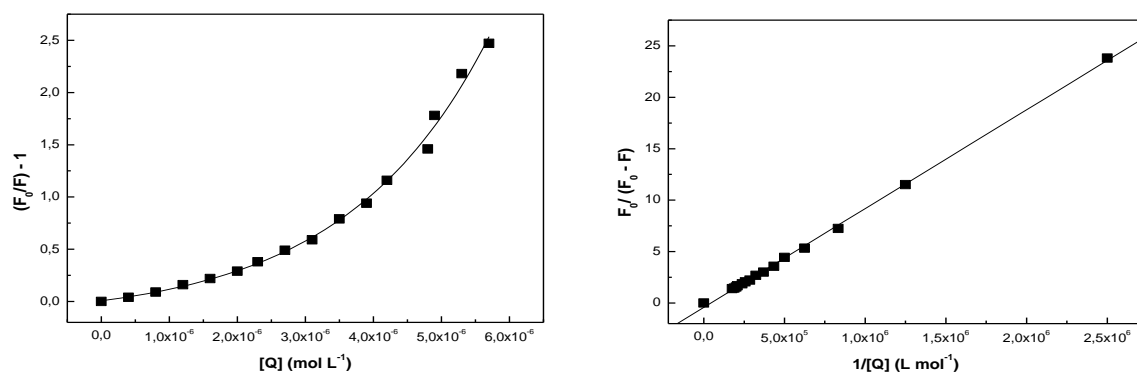


Fonte: A autora

Por outro lado, para a interação entre o PQ e o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-pic})]^{2+}$ observou-se um desvio de linearidade, com o surgimento de uma concavidade em direção ao eixo y, indicando a possibilidade de agregação dos pontos quânticos na presença desse composto e principalmente, a ocorrência simultânea dos mecanismos estático e dinâmico de supressão^[3,4]. É importante ressaltar que a simples observação de um gráfico de Stern-Volmer linear não é conclusivo a respeito do mecanismo de supressão de fluorescência, não permitindo confirmá-lo como estático ou dinâmico. A elucidação desses mecanismos pode se dar através de inúmeros caminhos, tais como: (i) análise da dependência do K_{SV} em relação à temperatura, (ii) análises de alterações nos espectros de absorção UV-Visível e principalmente, (iii) por medidas de tempo de vida de estado excitado^[3,4].

Os dados de supressão de fluorescência obtidos para a interação entre o ponto quântico e o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-pic})]^{2+}$, descritos como exponencial ou quadrático, foram posteriormente analisados utilizando a equação modificada de Stern-Volmer (Equação 2). Os valores de $F_0/(F_0-F)$ versus $1/[Q]$ foram plotados e os valores de fração acessível (f_a) e K_a foram obtidos a partir dos valores dos coeficientes linear e angular, respectivamente, como mostrado abaixo na Figura 10.

Figura 10. A) Gráfico de Stern-Volmer para interação entre o PQ e o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-pic})]^{2+}$ a 25 °C.
B) Ajuste linear utilizando a equação modificada de Stern-Volmer. $f_a = 2,38$; $K_a = (4,38 \pm 0,19) \times 10^5$; $R = 0,99951$.



Fonte: A autora

Conforme mostrado na Figura 10.B, a aplicação da equação modificada de Stern-Volmer resultou em um excelente ajuste linear, com uma fração acessível maior que 1. Valores de $f_a > 1,0$ são extensamente reportados na literatura e sugerem que a fluorescência do PQ está sendo suprimida simultaneamente por mais de uma molécula do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-pic})]^{2+}$ [14,15].

Os valores de K_{SV} para a interação entre o PQ e os complexos de rutênio a 25, 31 e 38 °C estão sumarizados na Tabela 1. A análise da dependência do K_{SV} com a temperatura é extremamente importante para estimar o mecanismo de supressão de fluorescência como dinâmico e/ou estático, uma vez que esses dois mecanismos de supressão de fluorescência podem ser diferenciados pela sua dependência com a temperatura [3,4].

Tabela 1. Valores de K_{SV} para a interação entre o PQ e os complexos de rutênio em diferentes temperaturas.

Interação	K_{SV} (M^{-1}) (25 °C)	K_{SV} (M^{-1}) (31 °C)	K_{SV} (M^{-1}) (38 °C)
PQ + $[\text{Ru}(\text{py})]^{2+}$	$(3,77 \pm 0,09) \times 10^5$	$(1,35 \pm 0,35) \times 10^5$	$(1,51 \pm 0,25) \times 10^5$
PQ + $[\text{Ru}(4\text{-pic})]^{2+}$	$(4,38 \pm 0,19) \times 10^5$	$(2,41 \pm 1,32) \times 10^5$	$(1,97 \pm 1,17) \times 10^5$
PQ + $[\text{Ru}(4\text{-acpy})]^{2+}$	$(2,07 \pm 0,05) \times 10^5$	$(1,11 \pm 1,13) \times 10^5$	$(8,8 \pm 0,30) \times 10^3$
PQ + $[\text{Ru}(\text{isn})]^{2+}$	$(6,3 \pm 0,02) \times 10^4$	$(1,0 \pm 0,42) \times 10^4$	$(6,4 \pm 0,67) \times 10^4$

Os dados apresentados na Tabela 1 revelam uma clara influência da temperatura nos valores de K_{SV} e essa dependência, é bastante útil para a proposta do mecanismo de supressão. Para a interação entre o ponto quântico e os complexos $[\text{Ru}(4\text{-pic})]^{2+}$ e $[\text{Ru}(4\text{-acpy})]^{2+}$,

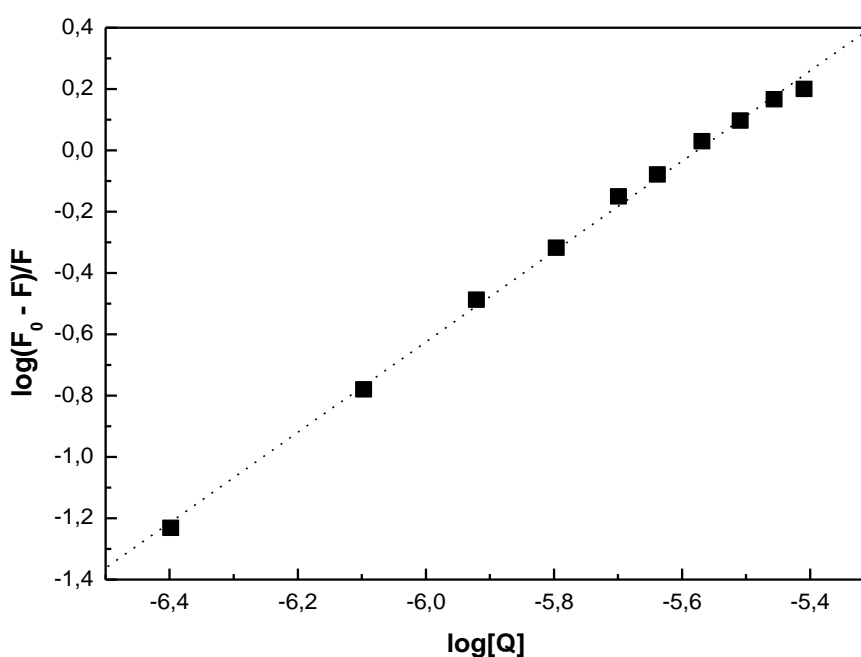
observa-se uma diminuição dos valores de K_{SV} com o aumento da temperatura, indicando a formação de espécies não fluorescentes pelo mecanismo estático de supressão, com a formação de um complexo não fluorescente entre fluoróforo e supressores^[3,4].

Em oposição, para a interação entre o PQ e os complexos $[\text{Ru}(\text{py})]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{isn})]^{2+}$ não foi observada uma tendência para os valores de K_{SV} em função da temperatura. Esse comportamento aleatório sugere que a supressão não é puramente estática ou dinâmica, podendo ser provavelmente, devido à ocorrência simultânea de ambos os mecanismos.

4.3 - Determinação de constantes de ligação, número de sítios e parâmetros termodinâmicos

A constante de ligação (K_B) para a interação entre o PQ e os complexos de rutênio, assim como o número de sítios de ligação do PQ (n) foram determinados através da equação de Scatchard (Equação 03) ^[14-15]. A partir da relação linear observada para $\log\left(\frac{F_0 - F}{F}\right)$ versus $\log[Q]$, conforme mostrado na Figura 11, determinou-se os valores de K_B e n .

Figura 11. Determinação da constante de ligação K_b e do número de sítios de ligação (n) para a interação entre o PQ e o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]^{2+}$ a 25 °C. Equação da reta: $y = 8,22 + 1,47x$; $K_b = 1,66 \times 10^5$; $n = 1,47$; $R = 0,998$.



Fonte: A autora

O ajuste linear para a interação entre o PQ e o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]^{2+}$ (Figura 11) também foi observado para a interação com os outros complexos e permitiu obter a constante de ligação (K_B) e o número de sítios de ligação (n), conforme mostrado na Tabela 2. O número de complexos de rutênio por molécula de PQ entre 1 e 2, indicando que cada PQ interage simultaneamente com mais de uma molécula do complexo. Os valores de n e K_B aumentaram com o aumento da temperatura provavelmente devido a mudanças conformacionais na estrutura do PQ, facilitando o acesso das moléculas dos complexos de rutênio aos sítios de ligação do PQ^[11].

Tabela 2. Constantes de ligação (K_b) e número de sítios de ligação (n) para a interação eletrostática entre o PQ e os complexos de rutênio em diferentes temperaturas.

Interação	K_b (M^{-1})			n		
	25 °C	31 °C	38 °C	25 °C	31 °C	38 °C
PQ + $[\text{Ru}(\text{py})]^{2+}$	$1,66 \cdot 10^5$	$1,78 \cdot 10^5$	$7,76 \cdot 10^{10}$	1,47	1,01	1,95
PQ + $[\text{Ru}(4\text{-pic})]^{2+}$	$2,88 \cdot 10^4$	$4,68 \cdot 10^6$	$4,37 \cdot 10^8$	1,39	1,76	1,63
PQ + $[\text{Ru}(4\text{-acpy})]^{2+}$	$4,68 \cdot 10^4$	$2,95 \cdot 10^7$	$1,32 \cdot 10^8$	1,42	1,42	1,46
PQ + $[\text{Ru}(\text{isn})]^{2+}$	$1,62 \cdot 10^5$	$1,32 \cdot 10^7$	$2,19 \cdot 10^7$	1,08	1,41	1,45

A partir de K_B , os valores da variação da energia livre de Gibbs (ΔG) foram determinados aplicando-se a Equação 4, onde T é a temperatura (K), R é a constante universal dos gases $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e K_B é a constante de equilíbrio na temperatura correspondente, a qual corresponde à constante de ligação. A variação da entalpia (ΔH) e a variação da entropia (ΔS) foram calculadas a partir do gráfico de $\ln K_B$ versus $\frac{1}{T}$ nas três temperaturas e seguindo a Equação 5. Todos os parâmetros termodinâmicos determinados encontram-se na Tabela 3. Os valores negativos de ΔG revelam que o processo de interação entre as espécies em solução é espontâneo. Em adição, valores positivos de ΔS e valores negativos de ΔH indicam que a interação entre os compostos e a consequente supressão de fluorescência ocorre devido a interações de natureza eletrostática^[3,6-7].

Tabela 3. Parâmetros termodinâmicos para interação entre PQ e complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py-X})]^{2+}$.

Interação	25 °C	31 °C	38 °C		
	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
PQ + $[\text{Ru}(\text{py})]^{2+}$	- 29,78	- 30,56	- 64,84	- 787,22	2723,82
PQ + $[\text{Ru}(4\text{-pic})]^{2+}$	- 25,44	- 38,82	- 51,45	- 569,45	1997,88
PQ + $[\text{Ru}(4\text{-acpy})]^{2+}$	- 26,64	- 43,47	- 48,35	- 464,99	1657,65
PQ + $[\text{Ru}(\text{isn})]^{2+}$	- 29,72	- 41,44	- 43,70	- 286,26	1066,41

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Denota-se neste trabalho os fatores que alteram os mecanismos entre os pontos quânticos e os compostos analisados que, atrelados a nanotecnologia são campos de estudo científico e tecnológico de extrema importância para desenvolvimento de novos materiais. Por isso, a criteriosidade quanto a manipulação ao ambiente promovendo as melhores condições para obter os melhores resultados.

Além disso, este trabalho contribuiu fortemente em minha formação acadêmica, pois quais além de ser de alto nível quando comparado ao início do curso; requer, do futuro licenciado em Química, muita atenção desde a escolha do trabalho até a sua escrita, seletividade, paciência, senso crítico e amadurecimento; sendo para mim, crucial, exatamente por todas as dificuldades enfrentadas (transição pandêmica, limites pessoais, identificação acadêmica) e superadas com muito esmero; além do anseio de aprimorá-lo com o tempo.

6. REFERÊNCIAS

1. SOUSA, L. T. **Investigação das Propriedades Estruturas e Eletrônicas do CdSe e CdTe utilizando métodos de primeiros Princípios**. Universidade Federal do Tocantins, Araguaína, 2014.
2. MÁXIMO, L. N. C. **Avaliação da interação entre Pontos Quânticos e Complexos de Rutênio**: aspectos fotofísicos e fotoquímicos relacionados à produção de óxido nítrico. 2018. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2018.
3. LAKOWICZ, J.R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3.ed, 2006.

4. VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. 2001.
5. GAO, C.; LIU, Z.; CHEN, J.; YAN, Z. **Luminescence**. v.28. 2013. p. 378-383.
6. MARTINS, M. A; TRINDADE, T. **Os nano materiais e a descoberta de novos mundos na bancada do Químico**. Química Nova na escola. v.35. n.7. Rio de Janeiro, 2012.
7. NGUYEN, H. H. **Nano-sized multifunctional materials**. v.1. ELsevier: New York, 2019.
8. ABDALLA, M.C.B. **Bohr: O arquiteto do átomo**. 2 ed. São Paulo: Odysseus, 2006.
9. BURKS, P. T.; FORD, P. C. **Dalton Transactions**. v.41. 2012. p. 13030-13042.
10. LAKOWICZ, J.R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3 ed. Springer New York, 2006.
11. ROGACH, A. L.; **Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Application**. cap.1. Springer Wien: New York, 2008.
12. PARRA, G.G; et al. **Interaction of CdTe-MPA quantum dots with meso-tetra methyl pyridyl porphyrin**. Charge transfer complex formation. Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry 398, 2020.
13. SPIVAK, D; NIU, M.Y. **Generalized interference of férmions and bosons**. 4 ed. Physical Review Research, 2022.