



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL**

**IMERSON DA MOTA FERREIRA**

**ELETROSSÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS MISTOS CONTENDO  
ZINCO E CÁDMIO E SUA CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E  
ELETROQUÍMICA**

**RECIFE**

**2016**

IMERSON DA MOTA FERREIRA

**ELETROSSÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS MISTOS CONTENDO  
ZINCO E CÁDMIO E SUA CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E  
ELETROQUÍMICA**

Dissertação de Mestrado apresentada à  
Coordenação do Programa de Pós-  
graduação em Química Fundamental da  
Universidade Federal de Pernambuco,  
como parte dos requisitos à obtenção do  
grau de Mestre em Química, área de  
concentração: Físico-Química.

**Orientação:** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Giovannia Araújo de Lima Pereira  
**Orientação:** Dr. Rogério Tavares Ribeiro

**RECIFE**

**2016**

IMERSON DA MOTA FERREIRA

**ELETROSSÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS MISTOS CONTENDO  
ZINCO E CÁDMIO E SUA CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E  
ELETROQUÍMICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovado em: 25/07/2016.

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Giovannia Araújo de Lima Pereira**  
**Departamento de Química Fundamental– UFPE (Orientadora)**

---

**Prof. Dr. Euzebio Skovroinski**  
**Departamento de Química Fundamental – UFPE (Titular – Membro Interno)**

---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lêda Cristina da Silva**  
**Departamento de Ciências Biológicas– UPE (Titular – Membro Externo)**

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Elaine Cristina de Freitas CRB 1790

F383e Ferreira, Imerson da Mota  
Eletrossíntese de pontos quânticos mistos contendo zinco e cádmio e sua caracterização estrutural e eletroquímica / Imerson da Mota Ferreira. – 2016  
76 f. fig.

Orientadora: Giovannia Araújo de Lima Pereira  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, Recife, 2016  
Inclui referências

1. Química quântica 2. Eletrorredução I. Pereira, Giovannia Araújo de Lima (Orientadora) II. Título

541.28                      CDD (22. ed.)                      UFPE-FQ 2017-55

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, pois sem Ele eu não sou nada e não estaria aqui vivendo este momento. Pois a Ele dedico até mesmo o ar que eu respiro.

À minha família em especial a minha mãe Henriqueta e a minha noiva Laís por todo amor, dedicação, paciência e apoio incondicional. Vocês são os alicerces da minha vida e as razões do meu viver. Sem o apoio de vocês provavelmente eu não seria 10% do que sou hoje. Amo vocês.

À minha orientadora Giovannia, pela confiança, até mesmo sem me conhecer aceitou-me como seu aluno. Obrigado também pela atenção, pelo apoio, paciência e ensinamentos que carregarei por toda minha vida.

Ao meu orientador Rogério pela confiança, pela atenção dedicada a mim, pela paciência, pelo apoio, pela compreensão, pelas conversas incentivadoras, ensinamentos e até mesmo pelas brincadeiras que nos fez ter um elo, uma convivência mais harmônica e divertida.

À professora Beate Santos por sempre contribuir e nos ajudar no desenvolvimento deste trabalho. Os meus sinceros obrigado.

Aos amigos e companheiros de trabalho diário do gupo LVIE-UFPE: Marlon, Rodrigo, Otávio, Jéssika, Karla, Adriana, Emanuella, Cecília e Dayrine, pelo apoio, pela ajuda, vocês tem grande parte desse trabalho. Obrigado pelos momentos alegres, brincadeiras e cantorias. Vocês são demais.

Aos órgãos de fomentos: CNPq, Capes, FACEPE, pela contribuição financeira no desenvolvimento do trabalho.

Agradeço, em fim, à todos que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, para o meu desenvolvimento profissional e pessoal. A todos vocês ficam aqui meus agradecimentos e meu muitíssimo obrigado.

## RESUMO

Os pontos quânticos ou *Quantum dots* (QDs) são semicondutores nanocristalinos com propriedades ópticas e elétricas que permitem sua aplicação em marcação celular, células solares, diodos emissores de luz (LEDs do inglês *light emitting diodes*), entre outras. Essas propriedades estão relacionadas ao efeito de confinamento quântico apresentado por esses sistemas. A síntese coloidal de QDs pode ser efetuada em meio aquoso ou orgânico, sendo que em meio aquoso cita-se vantagens tais como boa reprodutibilidade sintética, menor custo e compatibilidade biológica. Nos últimos anos, a síntese em meio aquoso vem sendo basicamente abordada a partir de duas metodologias distintas em termos de redução do calcogeneto, que pode ocorrer através da utilização do borohidreto de sódio ou por redução eletroquímica. Atualmente, um importante ponto no desenvolvimento da síntese de QDs é considerar a troca de metais pesados (Cd, Pb) por Zn ou Cu, por exemplo. Essa necessidade leva à prerrogativa da diminuição da toxicidade relativa e produção de dispositivos (célula solar, LEDs, etc.) com baixo impacto ambiental. Dentro dessa nova necessidade, temos como principal objetivo a síntese de QDs de telureto de zinco passivados com telureto de cádmio ( $\text{ZnTe-Cd}(\text{SR})_2$ , onde  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3^+$ - Cys ou  $\text{C}_2\text{H}_4\text{COO}^-$ - AMP), a partir de uma adaptação da rota eletroquímica, previamente desenvolvida e que leva em consideração a diminuição de uso de reagentes químicos. Os QDs produzidos, nesse trabalho, foram caracterizados por: espectroscopia de absorção e emissão, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivo acoplado (ICP-OES), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e voltametria cíclica. Como principais considerações, foi observado que os QDs passivados com AMP apresentam a variação do primeiro máximo de absorção de 440 a 580 nm em função do tempo de aquecimento das nanopartículas. Entretanto, para o sistema usando Cys essa variação foi de 504 a 512 nm, evidenciando um crescimento menos acentuado para esse sistema. Os resultados de TEM mostram que os QDs apresentam diâmetros entre 2-3 nm. Já com os dados de voltametria cíclica, evidenciou-se que sistemas estabilizados com AMP são mais estáveis que os com Cys. Os resultados desse estudo sugerem que o sistema usando AMP como estabilizante leva à formação de um núcleo puro de ZnTe, enquanto que aqueles estabilizados com Cys leva a um núcleo misto contendo íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .

**Palavras-chaves:** *Quantum dots*. ZnTe. Eletrorredução. Voltametria cíclica.

## ABSTRACT

Quantum dots (QDs) are nanocrystalline semiconductors with interesting electrical and optical properties that allow their use for example as cell labeling, solar cells, light emitting diodes (LEDs). These properties are related to the quantum confinement effect displayed by these systems. The QDs colloidal synthesis may be done either in aqueous or organic medium, where in an aqueous medium some advantages can be cited, such as good reproducibility, lower cost and biocompatibility. In recent years, the synthesis in aqueous medium has been largely approached by using two different methodologies concerning to the reduction of chalcogenide, which may occur with sodium borohydride or by electrochemical reduction. Nowadays, an important point in the development of QDs synthesis is related to the exchange of heavy metals (Cd, Pb) for Zn or Cu, for example. This necessity leads to the prerogative of a relative toxicity reduction and production of devices (solar cells, LEDs, etc.) with low environmental impact. Thus, the main objective of this work was the synthesis of zinc telluride QDs passivated with cadmium telluride (ZnTe-Cd (SR)<sub>2</sub>, where R = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, Cys or C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COO<sup>-</sup>, AMP), from an adaptation of electrochemical route previously developed and which takes into account the reduction of chemical reagents used. The QDs produced in this work were characterized by emission and absorption spectroscopies, inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), transmission electron microscopy (TEM) and cyclic voltammetry. As main results, we observed that the QDs stabilized with AMP showed the first absorption maximum variation between 440 and 580 nm as function of the nanoparticle heating time. However, for the system using Cys as stabilizer, this variation was from 504 to 512 nm, showing a lower growth for this system. The TEM results showed that the QDs have mean diameters of 2-3 nm. The cyclic voltammetry data showed that systems stabilized with AMP are more stable than those with Cys. The results of this study suggest that using AMP as a stabilizer for colloidal system leads to the formation of a pure ZnTe core, while those stabilized with Cys leads to a mixed core containing Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions.

**Key-words:** *Quantum dots*. ZnTe. Eletrorreduction. Cyclic voltametry.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1.** Representação do movimento Browniano: a) trajetória de uma partícula em um dado meio (escala microscópica) e b) uma visão em escala molecular de partículas suspensas colidindo com moléculas do dispersante..... **15**
- Figura 1.2.** a) Efeito Tyndall em sistemas coloidais; b) relação comprimento de onda e tamanho da partícula..... **16**
- Figura 1.3.** Ilustração de mecanismos de precipitações coloidais que levam a partículas monodispersas: (a) modelo de La Mer, (b) modelo de Ocaña e (c) modelo de Sugimoto..... **18**
- Figura 1.4.** Ilustração da correlação entre o tamanho médio de pontos quânticos e a respectiva fluorescência observada..... **20**
- Figura 1.5.** *Band gap* para diferentes materiais sólidos, classificados com isolantes, semicondutores e condutores, de acordo com a disposição energética das respectivas bandas de valência e de condução..... **21**
- Figura 1.6.** a) Representação geométrica dos semicondutores macroscópico e em confinamento quântico uni-, bi- e tridimensional. b) Representação das mudanças de densidades de energia em função do confinamento quântico ..... **22**
- Figura 1.7.** Relação entre tamanho de uma partícula semicondutora e tamanho do *band gap*. As esferas coloridas representam a variação de tamanho dos QDs..... **23**
- Figura 1.8.** a) Espectro de emissão em função do tamanho de QDs com a mesma constituição; b) Espectros típicos de absorção (linha cheia) e emissão (linha pontilhada) de QDs..... **24**
- Figura 1.9.** Representação esquemática de um QD *core-shell* (CdTe/CdS) funcionalizado com moléculas orgânicas..... **26**
- Figura 1.10.** Limites de variação energética do *band gap* de semicondutores III-V e II-VI..... **26**
- Figura 1.11.** Perfil eletroquímico para obtenção do *band gap*..... **27**

<b>Figura 1.12.</b> Análise de DPV para QDs de CdTe em função dos estabilizantes: a) AMP; b) GHS; c) TGA e d) branco.....	<b>29</b>
<b>Figura 1.13.</b> Métodos <i>top-down</i> : a) moinho de bolas. Métodos <i>bottom-up</i> : b) química coloidal.....	<b>31</b>
<b>Figura 1.14.</b> Métodos eletroquímicos de síntese de QD: a) Decapagem catódica; b) Deposição de Se; c) Redução do Te.....	<b>36</b>
<b>Figura 3.1.</b> Esquema da célula eletroquímica com compartimento separado.....	<b>38</b>
<b>Figura 3.2.</b> Evolução do processo de eletroredução do Te <sup>0</sup> . Da esquerda para direita: suspensão contendo Te <sup>0</sup> , solução violeta contendo Te <sup>1-</sup> e solução contendo Te <sup>2-</sup> .....	<b>38</b>
<b>Figura 3.3.</b> Esquema da metodologia da síntese do (Zn, Cd)Te (AMP).....	<b>39</b>
<b>Figura 3.4.</b> Esquema da metodologia da síntese do (Zn, Cd)Te (Cys).....	<b>40</b>
<b>Figura 3.5.</b> Esquema da célula eletroquímica utilizada na voltametria.....	<b>42</b>
<b>Figura 4.1. (a)</b> Voltamograma cíclico das espécies que compõem soluções precursoras de Zn <sup>2+</sup> (0,01 mol L <sup>-1</sup> ) ou Cd <sup>2+</sup> (0,01 mol L <sup>-1</sup> ) combinados com Cys (0,03 mol L <sup>-1</sup> ) ou AMP (0,023 mol L <sup>-1</sup> ) em solução de NaOH 0,2 mol L <sup>-1</sup> . Velocidade de varredura de 0,05 V s <sup>-1</sup> a temperatura de 30 °C. <b>(b)</b> Ampliação da região catódica dos voltamogramas de <b>(a)</b> .....	<b>44</b>
<b>Figura 4.2. (A)</b> Voltamogramas ciclicos para sistemas gerados a partir da combinação das especies que compõem as soluções precursoras: Zn <sup>2+</sup> + AMP (0,01mol L <sup>-1</sup> + 0,023 mol L <sup>-1</sup> ), Cd <sup>2+</sup> + AMP (0,01mol L <sup>-1</sup> + 0,023 mol L <sup>-1</sup> ), Zn <sup>2+</sup> + Cys (0,01mol L <sup>-1</sup> + 0,030 mol L <sup>-1</sup> ) e Cd <sup>2+</sup> + Cys (0,01mol L <sup>-1</sup> + 0,030 mol L <sup>-1</sup> ) em solução de NaOH 0,2 mol L <sup>-1</sup> . <b>(B)</b> Ampliação da região catódica dos voltamogramas de A. Velocidade de varredura de 0,05 V s <sup>-1</sup> a temperatura de 30 °C.....	<b>47</b>
<b>Figura 4.3.</b> Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas sintetizadas estabilizadas com AMP.....	<b>52</b>
<b>Figura 4.4.</b> Espectros de absorção UV-Vis obtidos para QD: a) ZnTe-Cd(SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> ao longo de 3 horas de síntese e b) ZnTe-Cd(SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> ao longo de 2 horas de síntese.....	<b>53</b>

<b>Figura 4.5.</b> Espectros de emissão para QD ZnTe-Cd(SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> obtidos ao longo do período de aquecimento a partir de nanopartículas recém-preparadas (0 h). ( $\lambda_{exc} = 365$ nm).....	<b>55</b>
<b>Figura 4.6.</b> Espectros de emissão para o QD ZnTe-Cd(SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> obtidos ao longo do período de aquecimento a partir de nanopartículas recém-preparadas (1 h). ( $\lambda_{exc} = 365$ nm).....	<b>56</b>
<b>Figura 4.7.</b> Voltamogramas ciclicos para o QD de ZnTe-Cd(SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> , QD de CdTe-Cd(SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> e branco (NaOH 0,2 mol L <sup>-1</sup> ). Velocidade de varredura de 0,05 V s <sup>-1</sup> a temperatura de 30 °C.....	<b>58</b>
<b>Figura 4.8.</b> Voltamograma ciclico para o QD de ZnTe-Cd(SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> , QD de CdTe-Cd(SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> e branco (NaOH 0,2 mol L <sup>-1</sup> ). Velocidade de varredura de 0,05 V s <sup>-1</sup> a temperatura de 30 °C.....	<b>59</b>
<b>Figura 4.9.</b> Voltamograma ciclico para o QD de ZnTe-Zn(SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> e branco (NaOH 0,2 mol L <sup>-1</sup> ). Velocidade de varredura de 0,05 V s <sup>-1</sup> a temperatura de 30 °C.....	<b>60</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- AMP - Ácido 3-mercaptopropanóico
- BC - Banda de Condução
- BV - Banda de Valência
- Cys - Cisteamina
- DMF - N,N'dimetilformamida
- DNA - Ácido Desoxirribonucléico
- DPV – *Differential Pulse Voltametry* (Voltametria de Pulso Diferencial)
- GSH – Glutathiona
- HDA – Hexadecilamina
- ITO - Óxido de Índio e Titânio
- LEDs - *Litgh Emission Diode* (*Diodos Emissores de Luz*)
- ODA - Octadecilamina
- ODE - 1-octadeceno
- QDs - *Quantum Dots*
- TBP - Tributilfosfina
- TCA - Tetracosano
- TGA - Ácido Tioglicólico
- THAP - Perclorato de Tetraetilamônio
- TOP - Trioctilfosfina
- TOPO - Óxido de Trioctilfosfina
- UV - Ultravioleta
- $Al_2Te_3$  - Telureto de Alumínio
- $Cd(CH_3)_2$  - Dimetilcádmio
- CdO - Óxido de Cádmio
- CdS - Sulfeto de Cádmio
- CdSe - Seleneto de Cádmio
- CdTe - Telureto de Cádmio
- $e^-$  - Elétron
- $E_g$  – energia de *Band Gap*
- $h^+$  - Vacância ou Buraco
- $H_2SO_4$  - Ácido Sulfúrico
- $H_2Te$  – Ácido Telurídrico

InAs - Arseneto de Índio

InP - Fosfeto de Índio

NaBH<sub>4</sub> - Boridreto de Sódio

NaHTe – Telureto de Sódio-Hidrogênio

NaOH - Hidróxido de Sódio

PbS - Sulfeto de Chumbo

TBAPF<sub>6</sub> - Hexafluorofosfato de Tetrabutílamônio

ZnSe - Seleneto de Zinco

ZnTe - Telureto de Zinco

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
1.1	NANOTECNOLOGIA.....	14
1.2	COLOIDES.....	15
1.3	QUANTUM DOTS .....	21
1.4	PRINCIPAIS ROTAS SINTÉTICAS DE QUANTUM DOTS.....	31
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	37
2.1	OBJETIVO GERAL.....	37
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	37
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	38
3.1	REAGENTES .....	38
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	38
<b>3.2.1</b>	<b>Eletrossíntese dos quantum dots de ZnTe-Cd(SR)<sub>2</sub></b> .....	38
3.2.1.1	Eletrorredução do Te <sup>0</sup> .....	38
3.2.1.2	Síntese de ZnTe-Cd(SR) <sub>2</sub> estabilizado com AMP .....	39
3.2.1.3	Síntese de ZnTe-Cd(SR) <sub>2</sub> estabilizado com cisteamina (Cys) .....	40
<b>3.2.2</b>	<b>Caracterização dos QDs</b> .....	41
3.2.2.1	Caracterização Óptica .....	41
3.2.2.1.1	<u>Espectroscopia de Absorção UV-VIS</u> .....	41
3.2.2.1.2	<u>Espectroscopia de Emissão</u> .....	42
3.2.2.2	Caracterização Estrutural .....	42
3.2.2.2.1	<u>Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivo Acoplado (ICP-OES)</u> .....	42
3.2.2.2.2	<u>Microscopia Eletrônica de Transmissão</u> .....	42
3.2.2.3	Caracterização Eletroquímica.....	42
3.2.2.3.1	<u>Voltametria Cíclica</u> .....	42
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	43
4.1	ELETROSSÍNTESE DE QUANTUM DOTS APLICADA A FORMAÇÃO DO ZNTE.....	43
4.1.1	<b>Síntese de ZnTe-Cd(SR)<sub>2</sub></b> .....	51
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS QDS .....	52
4.2.1	<b>Caracterização Estrutural</b> .....	52
4.2.1.1	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivo Acoplado (ICP-OES).....	52
4.2.1.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	52
4.2.2	<b>Caracterização Óptica</b> .....	53

4.2.2.1	Espectroscopia de Absorção UV-VIS .....	53
4.2.2.2	Espectroscopia de Emissão .....	55
<b>4.2.3</b>	<b>Caracterização Eletroquímica .....</b>	<b>58</b>
4.2.3.1	Voltametria Cíclica.....	58
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>61</b>
<b>6</b>	<b>PERSPECTIVAS .....</b>	<b>62</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>63</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 NANOTECNOLOGIA

O desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia a partir da década de 80 abriu um horizonte de perspectivas na pesquisa aplicada em quase todas as áreas da saúde (medicina e biomédica), engenharias (de materiais, elétrica e química) e ciências fundamentais (física e química). A maioria dos trabalhos foca na diminuição da escala (de micro para nano) de materiais das mais diversas naturezas (orgânicos, inorgânicos e mistos) de modo à suas respectivas propriedades ópticas e elétricas dependerem do seu tamanho e forma (TOMA, 2004). Essa relação é devido à combinação de fatores quânticos, os quais são melhores observados em escala nanométrica. Deste modo, a dependência das propriedades de um material com suas dimensões tornou-se a chave para a excelência da nanotecnologia. Em outras palavras, o domínio da síntese e *design* de novos materiais permite um direcionamento em sua aplicação tecnológica.

A palavra “nano” é derivada do grego, que significa anão, sendo 1 nm equivalente a  $10^{-9}$  m. Para exemplificar, um fio de cabelo humano tem um diâmetro de aproximadamente  $10^{-5}$  m, enquanto que o diâmetro de átomos está na ordem de  $10^{-10}$  m e uma fita de DNA têm ordem em torno de  $10^{-9}$  m. Assim, nanotecnologia é o termo geral que se refere às técnicas, métodos de estudo, desenvolvimento de materiais e fabricação de dispositivos em escala atômica ou molecular. Algumas das aplicações da nanotecnologia podem ser vistas, por exemplo, em processo de tratamento de água, na qual, nanomembranas são utilizadas para purificação, dessalinização e desintoxicação de água (SALAMANCA-BUENTELLO et al., 2005). Além das aplicações mais usuais, por exemplo, como marcadores biológicos, armazenagem de energia, como células fotovoltaicas e diodos emissores de luz (TOMA, 2005). Diante da ampla área de aplicação de nanomateriais, a nanotecnologia é uma ciência multidisciplinar onde engenheiros, físicos, químicos e biólogos, trabalham em conjunto para o desenvolvimento e domínio

do entendimento da relação direta existente entre o tamanho em escala nanométrica e as propriedades específicas dos nanomateriais.

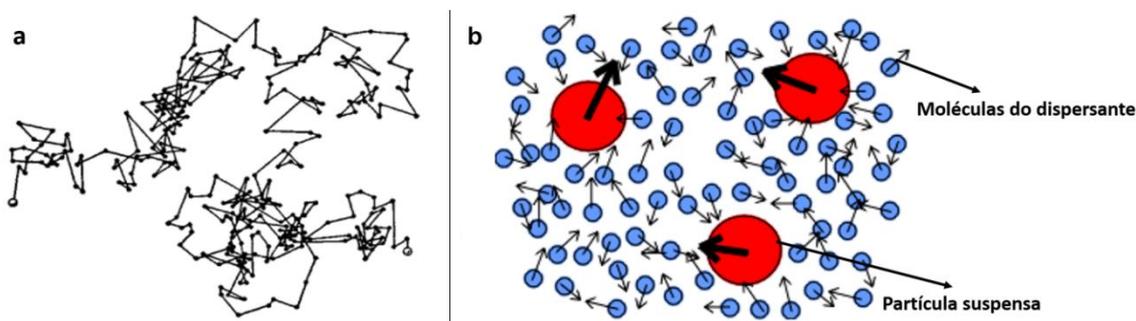
## 1.2 COLOIDES

Um coloide é uma mistura de pelo menos duas substâncias em fases diferentes. A fase dispersa, que pode ser sólida, líquida ou gasosa, deve ser finamente dividida, com pelo menos uma das dimensões entre 10  $\mu\text{m}$  e 1 nm (GOESMANN e FELDMANN, 2010). A fase contínua, também pode ser sólida, líquida ou gasosa e é denominada como meio de dispersão (dispersante). Normalmente, é definido que as dispersões coloidais são intermediárias entre as soluções verdadeiras e os sistemas heterogêneos (mistura), na qual as partículas dispersas são maiores que as das moléculas. Dessa forma, não são observadas (a olho nu) partículas dispersas com dimensões suficientes para favorecer um processo de decantação por ação da gravidade, tornando o sistema muito similar ao homogêneo macroscopicamente. Essa peculiaridade, dos sistemas coloidais, também é observada em um procedimento de filtração simples, em que não é possível realizar uma separação do disperso e o dispersante, tal como na solução entre o soluto e o solvente (SHAW, 1975).

Apesar dessas similaridades, é possível diferenciar um em relação ao outro por auxílio de um conjunto de fenômenos, os quais estão associados à movimentação das partículas dispersas no meio dispersante (movimento Browniano), interação com a luz (efeito Tyndall) e resposta à aplicação de campo elétrico (eletroforese). Deste modo, apesar dos dois sistemas apresentarem características macroscópicas semelhantes, o uso de ferramentas ópticas (microscópio ou laser) e elétricas (diferença de potencial) permite sua diferenciação de modo indireto.

O primeiro comportamento diferenciado entre um sistema homogêneo e coloidal está associado ao processo de difusão da partícula suspensa em um meio dispersante (Figura 1.1a), denominado de movimento Browniano (AKHMETOV et al., 1989). Esse fenômeno pode ser explicado devido ao movimento térmico das moléculas do dispersante promover colisões simultâneas em diferentes direções com a partícula suspensa, como descrito na ilustração da Figura 1.1b.

**Figura 1.1.** Representação do movimento Browniano: a) trajetória de uma partícula em um dado meio (escala microscópica) e b) uma visão em escala molecular de partículas suspensas colidindo com moléculas do dispersante.



**Fonte:** Desafio de Física (<http://br.geocities.com/saladefisica>) e adaptado de Geocities ([http://www.cbpf.br/~desafios/index\\_.php?p=ano\\_miraculoso/mov\\_brown](http://www.cbpf.br/~desafios/index_.php?p=ano_miraculoso/mov_brown)).

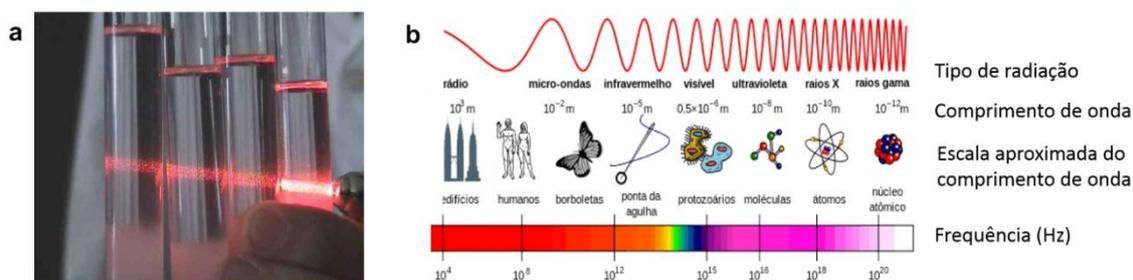
Tal fenômeno foi interesse de vários pesquisadores, entre eles estava A. Einstein, que definiu a relação entre o coeficiente de difusão ( $D$ ), raio ( $r$ ) das partículas suspensas, a viscosidade ( $\eta$ ) do dispersante puro e a energia térmica ( $RT$ ), sendo  $R$  a constante dos gases (Equação 1.2.1).

$$D = \frac{RT}{6N_a r \eta} \quad (1.2.1)$$

Apesar do modelo proposto ser aplicado em ambos os sistemas, é no sistema coloidal que fica claro a importância da dimensão da partícula sobre o fenômeno. Desse modo, podemos assumir que sistemas coloidais apresentam partículas dispersas com dimensões muito superiores a das moléculas do dispersante (SHAW, 1975), e que ambos os componentes (disperso e dispersante) do sistema coloidal apresentam movimento térmico com diferentes momentos (energia cinética). Segundo o modelo proposto (Eq. 1.2.1), em que é assumida uma interação entre as partículas suspensas ( $r$ ) e as moléculas do dispersante ( $\eta$ ), é razoável considerar que ocorram inúmeras colisões entre ambos (Figura 1.1b) e, conseqüentemente, transferência de momento. Entretanto, as várias colisões não acontecem de modo homogêneo na superfície da partícula suspensa (diferentes orientações das moléculas do dispersante, Figura 1.1b), fazendo com que o movimento térmico seja aleatório.

Outra característica dos sistemas coloidais é a observação do efeito *Tyndall* (Figura 1.2a), que consiste no espalhamento ou dispersão da luz pelas partículas constituintes dos sistemas coloidais. O efeito de espalhamento ocorre devido às partículas presentes nos coloides possuírem tamanhos próximos da ordem de grandeza dos comprimentos de onda da luz incidente (Figura 1.2b). Desse modo, o efeito *Tyndall* não é observado em soluções, já que íons ou moléculas possuem dimensões que não possibilitam a dispersão da luz (SHAW, 1975, AKHMETOV et al., 1989).

**Figura 1.2.** a) Efeito Tyndall em sistemas coloidais; b) relação comprimento de onda e tamanho da partícula.



**Fonte:** Adaptada de LAIFI ([http://www.laifi.com/laifi.php?id\\_laifi=1719&idC=35404#](http://www.laifi.com/laifi.php?id_laifi=1719&idC=35404#)) e Lima, 2015 (<http://professorbiriba.com.br/boilerplate/html/colegio/terceiroano/aula16-terceiroano.html>)

Do ponto de vista elétrico, em sistemas coloidais as partículas suspensas sofrem deslocamento espacial quando submetidas à ação de um campo elétrico externo. Isso pode ser observado na técnica denominada eletroforese. A eletroforese é uma técnica de separação de partículas e moléculas eletricamente carregadas, através de uma aplicação de diferença de potencial. Para isso, as amostras são aplicadas em um gel, que é escolhido de acordo com o tamanho da biomolécula analisada. A separação por eletroforese se baseia no tamanho da partícula e na carga que a mesma possui (GERION et al., 2001; PARAK et al., 2002; PONS et al., 2006). Essa técnica é bastante importante, por exemplo, para separação e purificação de *Quantum dots* conjugados a moléculas de DNA (PARAK, 2002) ou proteínas (PATHAK et al., 2007), além de identificação da estabilidade de QDs sozinhos ou até mesmo conjugados a anticorpos (MAHMOUD et al., 2011).

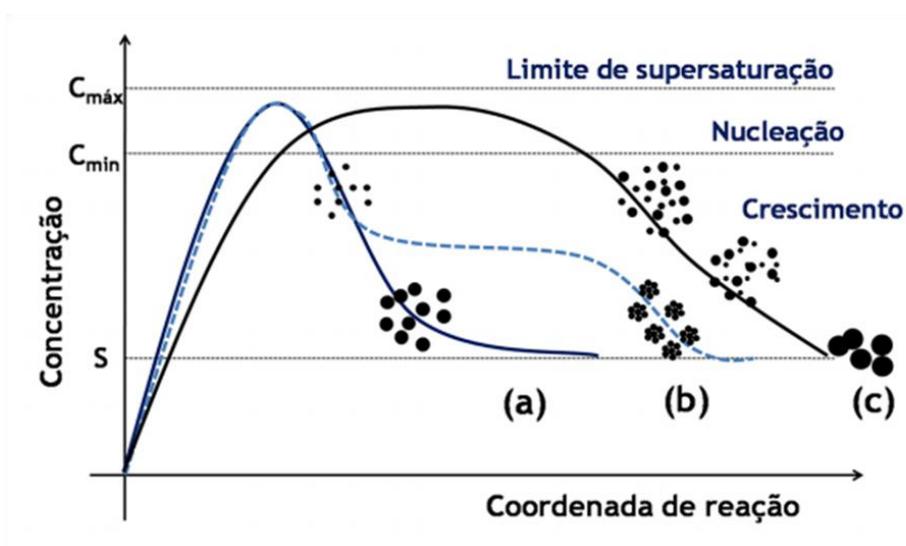
Já a diferença entre os vários sistemas coloidais existentes, baseia-se no tamanho e elevada relação área superficial/volume das partículas. Uma vez que a área da superfície dispersa é elevada, devido ao pequeno tamanho das partículas, é razoável assumir que as dispersões coloidais são termodinamicamente instáveis (forma-se agregados com facilidade) e constituem sistemas irreversíveis, pois não são reconstituídos facilmente após a separação das fases. As interações da superfície a serem consideradas incluem as eletrostáticas, de van der Waals, de repulsão e de solvatação, em que as propriedades físicas e químicas das fases puras são responsáveis pelo controle da estabilidade do sistema. Portanto, as propriedades da interface entre as duas fases, disperso e de dispersante, determinam o comportamento dos diferentes sistemas coloidais e as diferentes interações envolvidas constituem um dos pontos críticos da cinética de formação e da termodinâmica dos coloides.

Os coloides podem ser classificados, segundo as características comentadas acima, juntamente com o meio de dispersão, como: micelas, emulsões, aerossóis, espumas e suspensão. Por exemplo, no caso das micelas, em que partículas globulares são formadas por agrupamento de moléculas anfifílicas (compostos constituídos por uma parte polar e apolar). A natureza do coloide será refletida a partir da interação entre as moléculas da micela e do solvente. Exemplos desses sistemas são os sabões e detergentes (SARQUIS, 1980). Já as emulsões são sistemas dispersos formados, no caso mais simples, por dois líquidos imiscíveis, ou seja, sistemas de interface líquido/líquido. O tamanho de partícula da fase dispersa na emulsão varia dentro de limites de 100 a 10.000 nm, incluindo a região coloidal. Os aerossóis, que são sistemas formados por sólidos ou líquidos dispersos em certo volume de um gás, apresentam dimensões similares às emulsões. Os sistemas em que um gás é o disperso e o líquido é o dispersante chamamos de espumas líquidas; se o dispersante for um sólido chamamos de espumas sólidas (SHAW, 1975).

A última classe de coloides é a das suspensões, na qual o dispersante é um líquido e o disperso é um sólido, com dimensões menores que 1000 nm (AKHMETOV et al., 1989). Em geral, a teoria cinética de formação de uma

suspensão coloidal pode ser vista em duas etapas, em que a primeira é de nucleação e a outra de crescimento das partículas. A primeira tentativa de explicar o processo de formação de sistemas coloidais foi o modelo proposto por La Mer (LA MER, 1950; VISWANATHA e SARMA, 2007). Esse modelo é aplicado a sistemas particulares, mas serviu como base no desenvolvimento de outros modelos, por exemplo, modelo de Ocaña e o modelo de Sugimoto, que serão abordados mais adiante, e de diferentes metodologias de síntese de coloides. Segundo o modelo de La Mer, em um processo de precipitação ocorrem três estágios característicos: (1) o de pré-nucleação, (2) de nucleação e (3) de crescimento (Figura 1.3a).

**Figura 1.3.** Ilustração de mecanismos de precipitações coloidais que levam a partículas monodispersas: (a) modelo de La Mer, (b) modelo de Ocaña e (c) modelo de Sugimoto.



Fonte: FILHO E SERRA, 2015.

Para descrever o modelo de La Mer, podemos imaginar uma solução insaturada das espécies precursoras. Neste caso, sua concentração é inferior a de supersaturação crítica e, portanto, não leva a formação de precipitado. A pré-nucleação pode ser vista como a etapa de ativação ou de geração de agentes precipitantes, o que leva ao aumento de sua concentração e superação do ponto de equilíbrio termodinâmico de solubilidade ( $S$ ). Quando essa concentração atinge a de supersaturação mínima ( $C_{\text{min}}$ ) é iniciada a fase de nucleação e formação de germes. Os núcleos formados com tamanhos abaixo do raio crítico de equilíbrio ( $R_c$ ) são instáveis e tendem a solubilizar,

enquanto que, os com dimensões maiores que  $R_c$ , são susceptíveis a precipitação. O valor  $R_c$  é diretamente proporcional à tensão interfacial existente entre o núcleo formado e a solução e ao volume iônico do precursor, em que o raio é associado à energia livre de ativação ( $\Delta G_a$ ) envolvida na formação dos núcleos, como demonstrado através da Equação 1.2.2 (FÜREDI-MILHOFER, 1981; CUSHING et al., 2004). Nesse ponto, se a velocidade de nucleação for maior que a de formação dos agentes precipitantes ocorre o crescimento das partículas. Essa etapa de crescimento depende da velocidade de geração dos agentes precipitantes e de sua difusão em direção as partículas previamente formadas. A etapa de crescimento prossegue até a concentração dos agentes precipitantes atingirem o limite S (FILHO e SERRA, 2015).

$$\Delta G_a = \frac{4\pi\sigma_{SL}R_c^2}{3} = \frac{16\pi\sigma_{SL}^3\nu^2}{3K^2T^2\ln^2S} \quad (1.2.2)$$

Na qual  $\sigma_{SL}$  é a energia da interface sólido/líquido;  $\nu$  é volume atômico do soluto; K a constante de Boltzmann e T a temperatura.

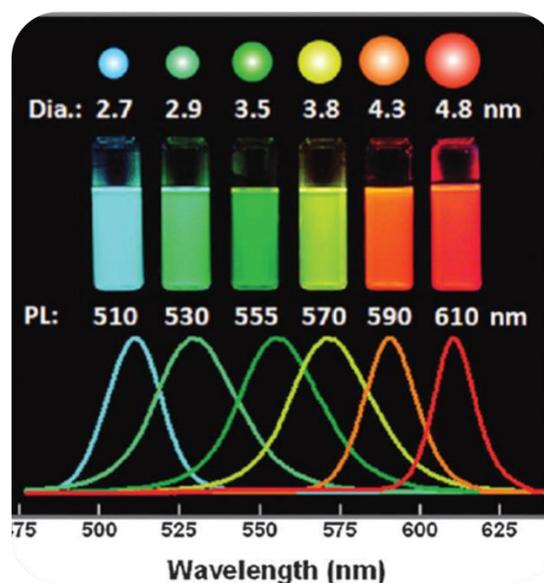
Entretanto, para a maioria dos sistemas a etapa de crescimento ocorre simultaneamente à nucleação, assim as diferentes partículas formadas passam por tempos de crescimento distintos (VISWANATHA e SARMA, 2007). Levando em consideração esse fato, diversos modelos foram desenvolvidos para explicar o crescimento dos germes (ou agentes precipitantes). Dentre esses, dois modelos que são bastante importantes são o de Ocaña (Figura 1.3b) (OCAÑA et. al., 1995) e de Sugimoto (Figura 1.3c) (SUGIMOTO, 1987). No primeiro, o processo de nucleação também é rápido, porém a formação das partículas finais (crescimento) ocorreria a partir da agregação dos germes de menores dimensões. Já em relação ao modelo de Sugimoto, a etapa de nucleação é muito lenta, formando assim germes polidispersos e o crescimento é explicado pela coalescência limitada por difusão dos germes menores, favorecendo o aumento das partículas maiores, através do processo de maturação de Ostwald (HOLMBERG, 2002; GOODWIN, 2004). O processo de maturação de Ostwald consiste em partículas menores em suspensão tenderem a se ressolubilizar e se depositar em partículas maiores. Dessa

forma, será atingindo um sistema de maior estabilidade termodinâmica, ou seja, menor área interfacial (FILHO e SERRA, 2015).

### 1.3 QUANTUM DOTS

Os pontos quânticos ou do inglês *Quantum dots* (QD, Figura 1.4) são nanocristais de semicondutores com diâmetros compreendidos entre 1 e 10 nm (ROGACH, 2008). Tais dimensões condicionam essas partículas a serem formadas por um número de 100 a 100.000 átomos, o que proporciona uma forte relação entre suas propriedades ópticas e a sua dimensão espacial. Em geral, essas propriedades observadas para as nanopartículas de QDs são bastante distintas de seus cristais homólogos, com dimensões macroscópicas (*bulk*), feito do mesmo material, segundo relatado por MICHALET et al., 2008. Essas diferenças observadas nas propriedades ópticas devem-se ao fato de que a partir de um determinado tamanho, os mesmos se encontram em regime de confinamento quântico tridimensional.

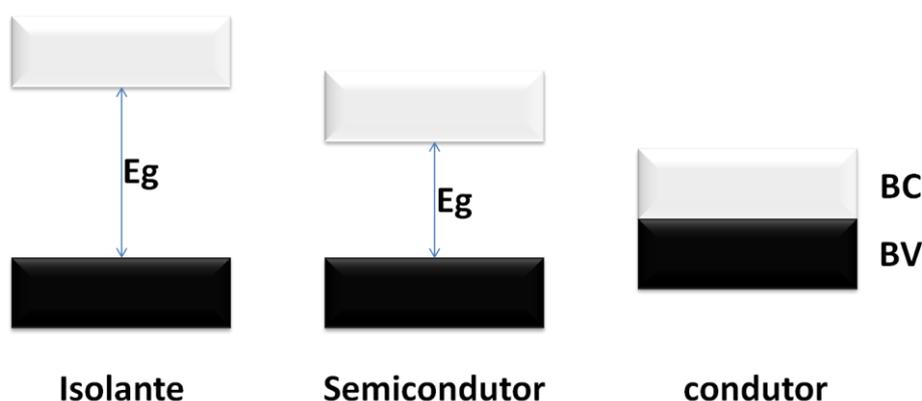
**Figura 1.4.** Ilustração da correlação entre o tamanho médio de pontos quânticos e a respectiva fluorescência observada.



Fonte: ALGAR et al., 2011

Considerando a Teoria de Bandas de Energia em Sólidos para os materiais classificados como semicondutores, existe uma banda de valência (BV), ocupada por elétrons e uma de condução (BC), região que permite acomodação de elétrons. Essas duas bandas estão separadas por uma região de energia proibida, chamada de *band gap* ( $E_g$ ), que é a energia necessária para promover o elétron da BV para a BC (BARNHAM e VVEDRISKY, 2001). Nos materiais isolantes, os valores da  $E_g$  são elevados (maiores que 7 eV) (SZE, 1985) evitando o elétron de ser excitado para a BC, enquanto que nos condutores não existe  $E_g$ , uma vez que a BV é sobreposta a BC (ou ainda possui a BV semipreenchida) (Figura 1.5) (SMITH et al., 2004). Os valores de  $E_g$  característicos de semicondutores são na grande maioria de aproximadamente 1 eV (SZE, 1985).

**Figura 1.5.** *Band gap* para diferentes materiais sólidos, classificados com isolantes, semicondutores e condutores, de acordo com a disposição energética das respectivas bandas de valência e de condução.

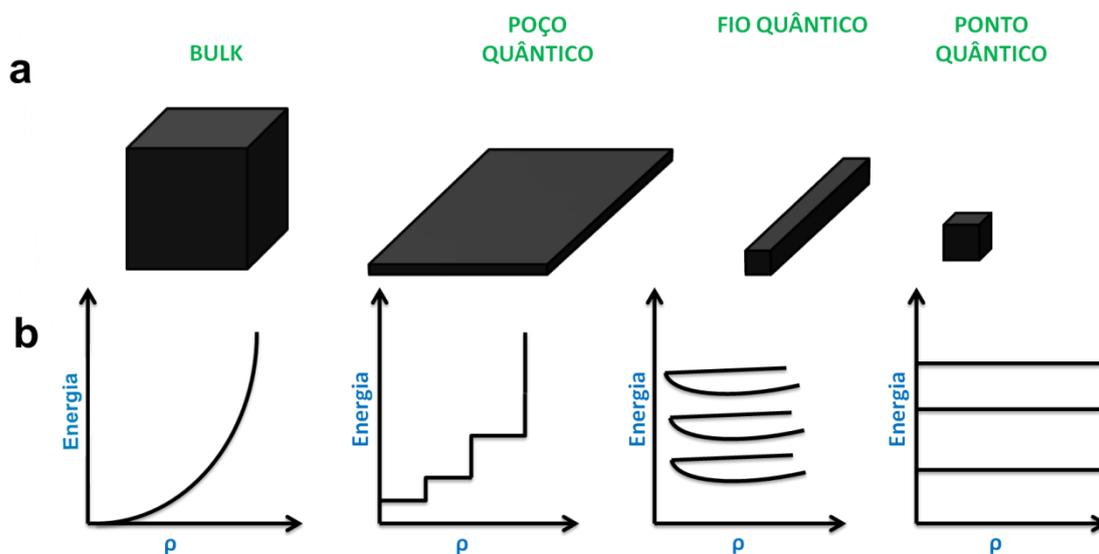


Fonte: Adaptada de SMITH et al., 2004.

Ao reduzimos o tamanho dos semicondutores a valores inferiores ao tamanho do raio de Bohr, limitamos o movimento dos elétrons nas direções espaciais. (BARNHAM & VVEDRISKY, 2001). Quando esta redução é realizada em uma direção temos os denominados poços quânticos (BIMBERG et al., 2001), porém se a limitação for efetuada em duas dimensões teremos os fios quânticos (CHAVES, 2007) e em relação a limitação nas três dimensões espaciais teremos os pontos quânticos ou *Quantum dots*. E, como

consequência do confinamento quântico, ocorre uma mudança na densidade dos estados de energia permitidos, além do aumento da diferença energética entre os mesmos. (Figura 1.6) (MEDEIROS-RIBEIRO et al., 2003) (BARNHAM e VVEDRISKY, 2001).

**Figura 1.6.** a) Representação geométrica dos semicondutores macroscópico e em confinamento quântico uni-, bi- e tridimensional; b) Representação das mudanças de densidades de energia em função do confinamento quântico.



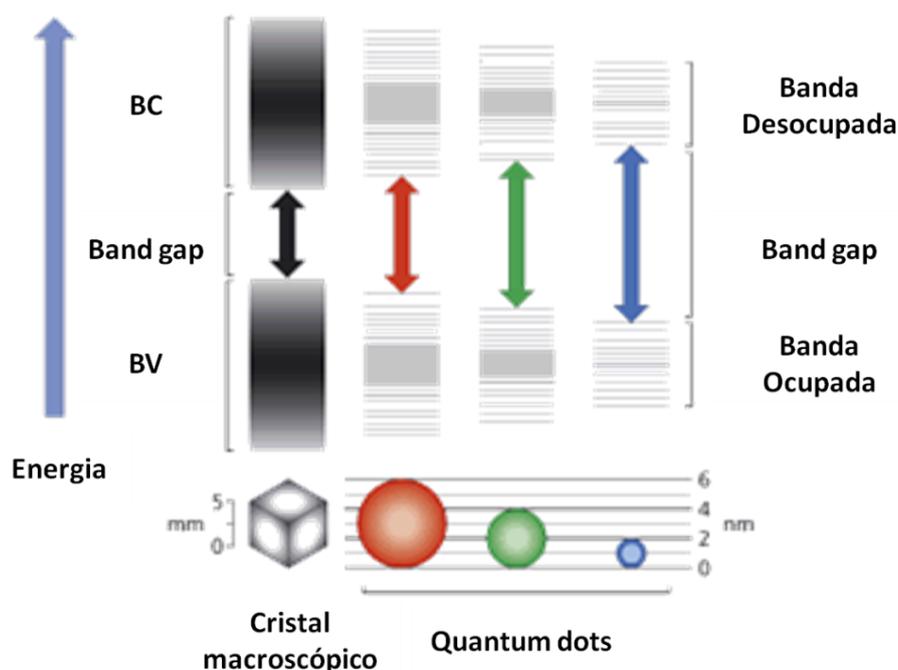
Fonte: Adaptada de SILVA, 2008.

Considerando que QDs são semicondutores nanocristalinos e que possuem propriedades ópticas variáveis com o tamanho, a fluorescência mais característica destes materiais ocorre devido a transições eletrônicas entre elétrons na BV destes materiais para a BC e seu retorno ao estado fundamental através de emissão de luz. A região de emissão vai depender da distância energética entre as bandas, que para materiais macroscópicos, está somente relacionada à natureza do material semiconductor (SANTOS et al, 2008).

O confinamento quântico pode ser explicado da seguinte forma: após a absorção de energia (fótons), o elétron ( $e^-$ ) pode ser excitado da BV para a BC, deixando uma vacância ou buraco ( $h^+$ ) na BV. Quando o elétron volta para a BV, o excesso de energia é emitido na forma de fluorescência. Durante o curto

período de absorção de luz, o  $e^-$  e o  $h^+$  interagem entre si por atração eletrostática (forças de Coulomb), denominado par  $e^- h^+$  (Brus, 1984). Esse par, por sua vez, é denominado de *éxciton* e pode ser tratado matematicamente como uma espécie hidrogenóide, a qual a distância entre  $e^-$  e o  $h^+$  é conhecida como raio do *éxciton* de Bohr. Quando as três dimensões de um semiconductor são reduzidas a poucos nanômetros e as partículas tornam-se menores que o raio do *éxciton* de Bohr, podemos dizer que essas partículas encontram-se num regime de confinamento quântico e nesta situação as mesmas são chamadas de pontos quânticos ou *quantum dots* (Figura 1.7).

**Figura 1.7.** Relação entre tamanho de uma partícula semicondutora e tamanho do *Band gap*. As esferas coloridas representam a variação de tamanho dos QDs.



Fonte: Adaptada de JONATHAN, 2003.

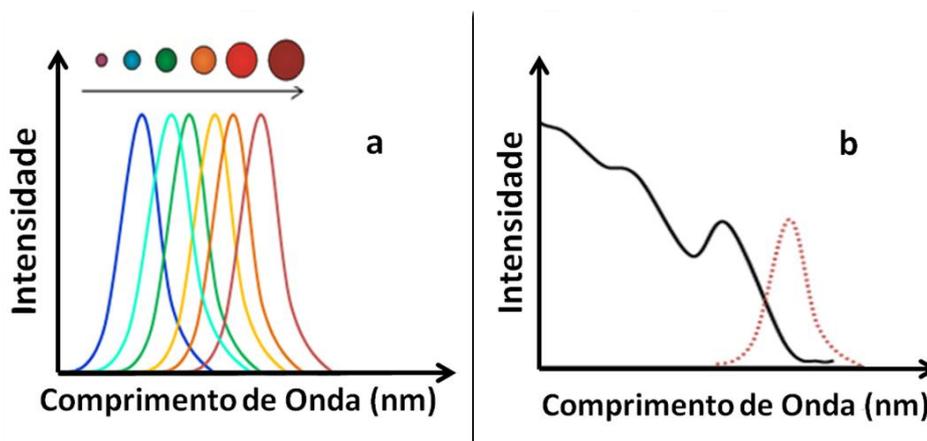
Após o processo de absorção de luz e excitação dos elétrons para a BC, os mesmos voltam para a BV emitindo luz, que é proporcional ao seu *gap* de energia. Quanto menores forem os QDs mais para o azul será o seu espectro de emissão (maior energia). Quantitativamente falando, o *gap* de energia entre as bandas, que determina a região de fluorescência, é inversamente proporcional ao quadrado do tamanho do QD (Equação 1.3.1). Assim, QDs menores têm os níveis de energia mais espaçados (SANTOS et al., 2008).

$$E_g = \frac{h^2}{8r^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.3.1)$$

As grandezas envolvidas são:  $E_g$ , como a energia do *band gap*;  $h$ , a constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34}$  J s);  $r$ , o raio da nanopartícula;  $m_e$  e  $m_h$ , massas do elétron e do buraco, respectivamente;  $e$ , a carga elementar ( $1,6 \times 10^{-19}$  C);  $\epsilon_0$ , a permissividade no vácuo ( $8,85 \times 10^{-12}$  J<sup>-1</sup> C<sup>2</sup> m<sup>-1</sup>);  $c$ , como a velocidade da luz no vácuo ( $2,998 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>) e  $\lambda$ , comprimento de onda da luz onde ocorre absorção máxima.

Outra importante característica dos QDs, é que as respectivas bandas de absorção são largas e prolongam-se até à região do UV, como pode ser observado na Figura 1.8b. O primeiro máximo (localizado nos maiores comprimentos de onda) representa um éxciton formado por transições entre estados discretos de energia. A posição e a largura do primeiro máximo de absorção estão relacionadas com a dispersão de tamanho das nanopartículas e fornecem informação acerca do tamanho médio dos QDs e da concentração das nanopartículas (SANTOS et al., 2008, FONTES et al., 2012). A largura do espectro de emissão está relacionada com a presença de defeitos nos cristais que resultam em estados eletrônicos discretos entre as BC e BV.

**Figura 1.8.** a) Espectro de emissão em função do tamanho de QDs com a mesma constituição; b) Espectros típicos de absorção (linha cheia) e emissão (linha pontilhada) de QDs.

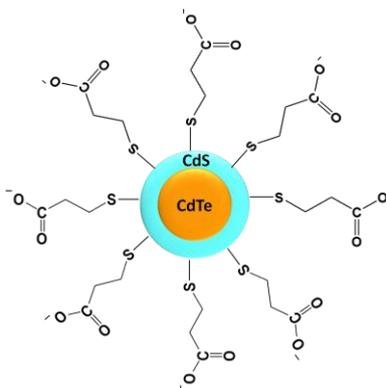


Fonte: Adaptada de FONTES et. al., 2012.

Com a redução do tamanho de partículas, ocorre um aumento significativo da relação área superficial/volume das mesmas, sendo correto

dizer que a contribuição da superfície nas propriedades observadas dos materiais nanoestruturados torna-se evidente. Os defeitos intrínsecos de superfície são resultantes da descontinuidade da rede cristalina (grande quantidade de átomos que não formaram ligações), de vacâncias e de impurezas ali presentes. No caso dos QDs, tais defeitos de superfície podem agir como centros de decaimento não radiativo ou ainda introduzindo níveis de energéticos (*traps*) entre as bandas de energia do semicondutor, resultando no decréscimo da eficiência da emissão de luz pelas nanopartículas (SANTOS et al., 2008). O processo de minimização dos defeitos de superfície dos QDs é chamado passivação e consiste na formação de uma camada de poucos átomos (chamada *shell*) de um outro semicondutor que geralmente apresenta um *gap* de energia superior ao da nanopartícula central (chamada *core*), o que confere um aumento significativo do rendimento quântico de emissão observado. Resumindo, o *core* do QD é responsável pelas propriedades ópticas fundamentais (como a absorção e emissão de luz) enquanto que a camada externa é usada para passivar a superfície do QD com o objetivo de melhorar as suas propriedades ópticas e reduzir tanto os defeitos de superfície, acima mencionados, quanto os ataques químicos. Essa camada formada de algumas monocamadas do segundo semicondutor garante uma separação física do *core*, opticamente ativo, do meio envolvente (FONTES et. al., 2012), assim como mostra a Figura 1.9. Como consequência, as propriedades ópticas da nanopartícula tornam-se menos sensíveis às alterações induzidas pelo meio como, por exemplo, a presença de espécies oxidativas ou variação do pH. O aumento do rendimento quântico de emissão após passivação do QD é explicado pelo impedimento de que os éxcitons fotodegenerados se espalhem por toda a partícula, forçando-os a recombinarem-se enquanto estão confinados espacialmente ao *core*. O aumento da eficiência de luminescência é considerado como sendo um indicador da formação da estrutura *core-shell* proposta devido à dificuldade de se investigar uma camada química tão fina (apenas umas monocamadas atômicas) (SANTOS et al., 2008).

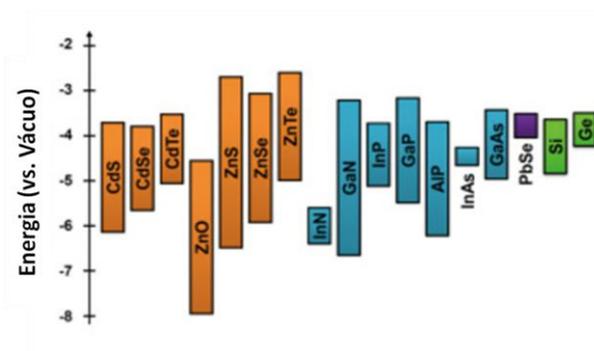
**Figura 1.9.** Representação esquemática de um QD *core-shell* (CdTe/CdS) funcionalizado com moléculas orgânicas.



Fonte: FERREIRA, 2016.

Os QDs são geralmente constituídos por átomos de elementos dos grupos II-VI (CdS, CdSe, CdTe, ZnTe, entre outros) ou III-V (como os InP e InAs) da tabela periódica. Os diferentes materiais semicondutores são caracterizados por possuírem diferentes *gaps* de energia apresentando, por isso, diferentes características ópticas (Figura 1.10). Ambos os grupos de semicondutores, II-VI e III-V, têm sido estudados extensivamente e podem ser preparados utilizando técnicas de síntese coloidal (WANG et al., 2012; LINCHENEAU et al., 2014; SENTHILKUMAR et al., 2012; BATTAGLIA & PENG, 2002), apesar da maior dificuldade de obtenção de QDs III-V, devido à sua natureza química.

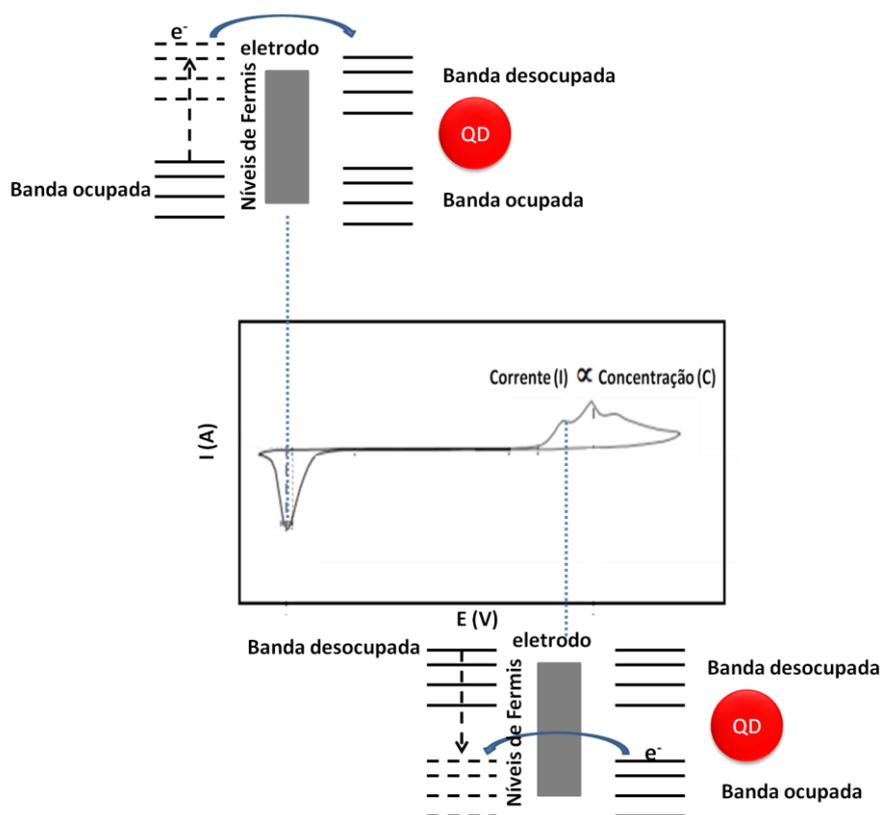
**Figura 1.10.** Limites de variação energética do *band gap* de semicondutores III-V e II-VI.



Fonte: Adaptada de LIM et al., 2012.

O estudo do comportamento eletroquímico dos QDs (CdTe, PbS, CdS, CdSe, entre outros), seja em solução ou depositado na superfície do eletrodo, foi retomado por volta de 2001 (HARAM et al., 2001). Já os primeiros trabalhos focaram em QDs imobilizados sobre superfícies (ouro, platina, ITO) de eletrodos modificados (HARAM et. al., 2001; POZNYAK et. al., 2005; AMELIA et. al., 2012; CUAHRUC et. al., 2012). Em uma visão geral, a determinação de um perfil eletroquímico para uma dada nanopartícula de QDs possibilita uma descrição em termos de sua estabilidade (composição), região de transferência de carga (estimativa de energia de *band gap*) e sua quantificação através da relação entre corrente e concentração (Figura 1.11) (KUÇUR et. al., 2003; POZNYAK et. al., 2005; QUERNER e. al., 2005).

**Figura 1.11.** Perfil eletroquímico para obtenção do *band gap*.



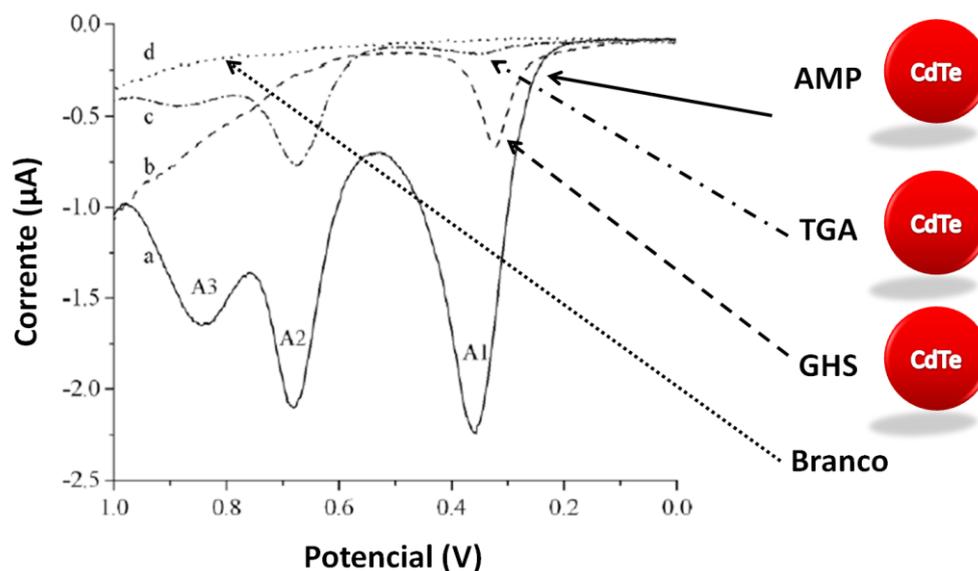
Fonte: FERREIRA, 2016.

Como exemplo, podemos citar o trabalho de Haram et al., (2001), em que estimaram a energia de *band gap* do CdS em termos do potencial de oxidação e redução e o comparou com o obtido por espectro eletrônico de absorção. Nesse trabalho, os QD de CdS foram suspensos em N,N'dimetilformamida (DMF) e como eletrólito foi usado o perclorato de tetraetilamônio (THAP). Os autores realizaram estudos eletroquímicos através do uso de voltametrias cíclicas durante as investigações e uma janela de potencial entre -3 e 1 V aplicada a duas superfícies: platina (Pt) e ouro (Au). Eles observaram valores dos *band gap* eletroquímicos (calculado através da equação 1.3.2) entre 2.63 V e 3.39 V para QDs com tamanhos entre 4.5 e 3.9 nm. Essa determinação do *band gap* eletroquímico foi utilizada, também, por Kuçur et al., (2003), na qual, os autores depositaram QDs de CdSe sobre microeletrodos de disco de ouro, usando voltametria cíclica (TBAPF<sub>6</sub>/acetonitrila) e a janela de trabalho foi de -2,5 V à 2,5 V. E tiveram como conclusões que o *band gap* calculado através das medidas eletroquímicas estavam aproximadamente de acordo como os valores obtidos através dos dados espectroscópicos.

$$\Delta G = nF(E_{oxi} - E_{red}) \quad (1.3.2)$$

Em resumo, as propriedades eletroquímicas dos QDs estão associadas a diferentes parâmetros, tais como, dimensão da nanopartícula, tipo de estabilizante e pH do meio (POZNYAK et. al., 2005; LI et. al., 2009; HUANG e ZHU, 2013). Quanto à natureza dos estabilizantes, Li e colaboradores verificaram, por voltametria diferencial de pulso (DPV), que QDs cobertos com três tipos diferentes de estabilizantes (AMP, TGA e GSH) apresentam três processos eletroquímicos distintos (Figura 1.12).

**Figura 1.12.** Análise de voltametria diferencial de pulso (DPV) para QDs de CdTe em função dos estabilizantes: a) AMP (ácido mercaptopropiônico), b) GSH (glutaciona), c) TGA (ácido tioglicólico) e d) branco.



Fonte: Adaptado Li et. al., 2009.

Entretanto, dependendo do tipo do estabilizante esses picos ou diminuiriam ou praticamente não existiram. Para estudos do pH do meio, esses mesmos pesquisadores aplicaram a técnica de DPV para QD estabilizado com AMP e em diversos pH's, assim como no caso dos estabilizantes, os três picos diminuiriam ou não eram encontrados dependendo do pH da amostra, tendo tanto o estabilizante quanto o pH influência nos estudos eletroquímicos de *quantum dots* (LI et. al., 2009). Por exemplo, no caso da influência da dimensão das nanopartículas sobre os potenciais de oxidação e redução. Foi observado, por Poznyak e colaboradores, que partículas de mesma composição química e dimensões menores apresentam potencial de oxidação com valores menores que as de maior dimensão (HUANG & ZHU, 2013). Para tal, foi realizado voltametrias cíclicas com QDs de CdTe com diversos tamanhos, essas voltametrias foram realizadas tanto os QDs em soluções tampão, quanto adsorvido nos eletrodos de trabalho (Au e ITO), nos potenciais de reversão  $-0,5\text{ V}$  e  $1,1\text{ V}$ . Os autores associaram o efeito do tamanho das nanopartículas sobre o potencial com a posição das banda de energia, devido ao efeito quântico em relação com a diminuição das nanopartículas, eles observaram então que quanto maior os *band gap* dos QDs (diâmetros menores para os nanocristais) menores serão os valores dos seus picos de oxidação

(POZNYAK et al., 2005). Desse modo, estudos eletroquímicos aplicados a sistemas baseados em pontos quânticos podem trazer informações sobre a energia das bandas de valência e de condução (AMELIA et al, 2012). Também podemos relacionar medidas eletroquímicas com espectroscopias (ópticas), controlando a natureza do processo eletroquímico (redução ou oxidação) por formação do éxciton, par elétron-buraco (KUÇUR et al, 2005). Em resumo, as caracterizações eletroquímicas de QDs tem como sua principal busca o estudo de superfície do material, ou seja, interface casca caroço. Por outro lado, as medidas espectroscópicas (ópticas) estão associadas a estudo do interior do nanomaterial (BARD et al, 2005; AMELIA et al, 2012).

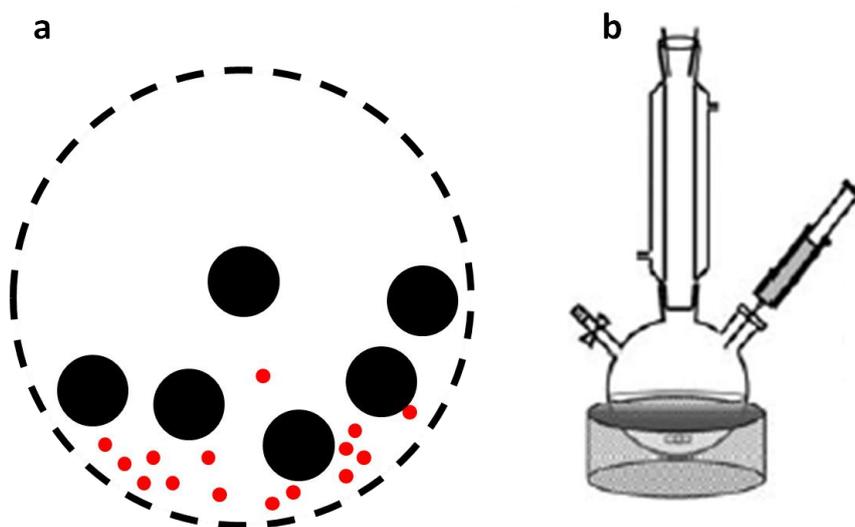
#### 1.4 PRINCIPAIS ROTAS SINTÉTICAS DE *QUANTUM DOTS*

Tanto as propriedades características dos QDs, como as suas potencialidades de aplicação têm uma forte relação com o tipo de rota sintética utilizada. Há décadas vem ocorrendo desenvolvimento nas sínteses de pontos quânticos com o intuito de obter rotas mais “limpas” e que conservem propriedades interessantes como eficiência e região de fluorescência, que por sua vez direciona o alvo de marcações biológicas ou ainda para serem utilizados em dispositivos, como os diodos emissores de luz, LEDs, que do inglês é *Litgh Emission Diode* (COLVIN et. al., 1994; SANTOS et al., 2008). Nesse contexto, é observada uma evolução nas metodologias desenvolvidas e que levam a formação de partículas com um amplo leque de aplicações.

Duas metodologias principais para a obtenção de nanomateriais são comumente aplicadas: a metodologia conhecida como *top-down* utiliza técnicas físicas, como por exemplo, moagem (Figura 1.13a) e técnicas de litografia (WEISSBUCH & VINTER, 1991). Dessa forma, materiais microscópicos cristalinos podem atingir escala nanométrica de tamanho. Porém, a obtenção de nanocristais com distribuição de tamanhos estreita e boa uniformidade da superfície é limitada, devido ao limite de precisão intrínseco à metodologia (SILVA et. al., 2010). A segunda metodologia utilizada consiste em obter nanomateriais a partir da combinação de átomos e moléculas, sendo conhecida como *bottom-up*. Técnicas de crescimento de nanoestruturas em fase gasosa (JONES & HITCHMAN, 2009) e em fase líquida incluem-se nesta metodologia.

Quando as nanoestruturas são sintetizadas a partir da reação química de precursores inorgânicos ou orgânicos, em meio aquoso ou orgânico, respectivamente, são obtidos sistemas coloidais. As suspensões coloidais possuem em suas composições agentes estabilizantes, que são usados para controlar o crescimento do núcleo inicial e evitar a coagulação com consequente desestabilização dos sistemas obtidos. Basicamente, estes processos são governados pelos mecanismos clássicos de nucleação e crescimento (SAPRA et. al., 2006), como vistos na seção 1.2.

**Figura 1.13.** Métodos *top-down*: a) moinho de bolas. Métodos *bottom-up*: b) química coloidal.



Fonte: FERREIRA, 2016.

Em especial na síntese coloidal, vários passos consecutivos podem ser descritos: (i) nucleação a partir de uma solução homogênea, (ii) crescimento dos núcleos do cristal inicialmente obtidos na etapa de nucleação, resultando em cristais maiores, cujo tamanho e distribuição de tamanhos dependem das condições reacionais (pH, concentração e disponibilidade dos precursores em solução) e (iii) tratamentos pós-preparativos, como purificação coloidal (filtração), precipitação de acordo com o tamanho e exposição à luz UV. Já os agentes estabilizantes (ou surfactantes) encontrados na superfície dos QDs e que são responsáveis por lhes conferir tanto estabilidade (evitando aglomeração e consequente precipitação) como também funcionalidade, são adicionados no meio reacional durante o processo sintético podendo ser de natureza orgânica (ácidos tioglicólicos e mercaptopropiônico, entre outros) ou inorgânica (polifosfato de sódio, por exemplo). A repulsão eletrostática ou

impedimento estérico são responsáveis pela manutenção das nanopartículas afastadas umas das outras (BRUS, 1984; SANTOS et al., 2008).

Dentro desse contexto, desde 1980 vários grupos de pesquisas vêm desenvolvendo trabalhos em QD, realizando diferentes métodos sintéticos. Em 1982, Ekimov et al, desenvolveu o primeiro método para obtenção de QDs de CdTe e CdSe. Este método é realizado através da imersão de precursores dos metais e calcogenetos (Se, Te) em um material vítreo, mas com este método não se controlava o tamanho dos materiais e se obtinha uma baixa densidade de nanopartículas. No decorrer dos métodos sintéticos para produção de nanopartículas, foram utilizadas micelas que tinham como objetivo o controle do tamanho das nanopartículas. Com esta técnica obteve-se boa propriedade de emissão, entretanto tiveram baixo rendimento quântico e baixa cristalinidade (PILENI, 1997; PILENI, 2001; GE et al, 2008). Em meados de 1993 houve uma grande evolução na síntese coloidal de QDs, onde Murray e colaboradores, desenvolveram o método conhecido como método organometálico (MURRAY et. al., 1993). Esse método é realizado através da injeção de precursores organometálicos, por exemplo, o dimetilcádmio ( $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ ), em solvente coordenante, tipo óxido de trioctilfosfina (TOPO), a síntese é realizada em altíssimas temperaturas, preliminarmente essa síntese obteve QDs de CdS, CdSe e CdTe, com diâmetro entre 2 a 12 nm. Através desse método pode-se obter uma distribuição de tamanho estreita com uma porcentagem de 5% a 10%, além de ter um rendimento quântico de fluorescência cerca de 80%. Entretanto esse método tem algumas desvantagens por utilizar precursores tóxicos, pirofórico, com um custo de produção elevado e elevada temperatura de reação, adicionando o fato das nanopartículas produzidas não serem estáveis em água (MURRAY et. al., 1993; DONEGÁ et. al., 2005).

Devido à dificuldade apresentada na síntese de organometálica e por esse método apresentarem QDs que não se mantinham dispersos em meio aquoso, foram desenvolvidas pesquisas que se enquadrassem em métodos organometálicos mais simples e mais eficientes. E voltado para essa evolução que Peng et. al., (2001) realizaram a troca do dimetilcádmio por óxido de cádmio (CdO), a substituição do solvente TOPO por pelo solvente 1-octadeceno (ODE) e o reagente octadecilamina (ODA) como agente passivante

(PRADHAN et al, 2007; XIAOHU et al, 2008). Esse método e a utilização do ODA têm duas vantagens permite melhoria na fotoluminescência devido à minimização de defeitos cristalinos na superfície, além de evitar a agregação das nanopartículas (CINGARUPU et al, 2012).

Outra evolução na síntese de QDs por *via* organometálica foi a utilização de selênio (Se) em pó. Essa metodologia foi utilizada através da dissolução do pó de Se em ODE à uma temperatura de 200 °C, posteriormente é adicionado o precursor de cádmio. Esse método tem a vantagem de não ter composto a base de fosfina e além de fornecer informações sobre os efeitos do ligante em relação à dinâmica do crescimento (MULVANEY et al, 2005). Simultaneamente outra *via* sintética semelhante foi desenvolvida mostrando que os nanocristais de CdSe produzidos pelo método apresentavam uma estreita distribuição de tamanho cerca de 5% (CAO et al, 2005).

A mudança de cádmio pelo zinco para a produção de ZnSe foi realizada utilizando a metodologia empregada por Murray e colaboradores. Nesse caso foi utilizado dietilzinco como precursor do zinco e este foi dissolvido juntamente com selênio em pó em trioctilfosfina (TOP) e hexadecilamina (HDA) foi utilizada como o solvente, obtendo amostra de ZnSe estáveis e com boas propriedades de emissão (HINES e GUYOT-SIONNEST, 1998). Peng et al, 2004, realizaram síntese para obtenção de ZnSe, através de uma solução estoque de Se, e esta solução foi preparada a partir da dissolução do Se em pó em tributilfosfina (TBP) e ODE e precursor de zinco foi o estearato de zinco, o reagente octadecilamina foi utilizado como ligante de superfície e o solvente da reação foi uma mistura de tetracosano (TCA) e ODE, esta mistura de solvente foi utilizada, pois ajuda no aumento da temperatura de reação, apresentando um resultado no rendimento quântico de eficiência de 50%.

Como foi visto acima, a síntese em meio orgânico tem matérias-primas pirofóricas, instáveis, caras, tóxicas e as reações são de difícil reprodutibilidade. Além do mais, as superfícies dos QDs são hidrofóbicas, não podendo assim serem ressuspensos em meio aquoso (FARKHANI & VALIZADEH, 2014). Pensando nessas dificuldades, houve avanço na busca de rotas sintéticas mais simples. Rogach e colaboradores em 1996, foram os pioneiros

na síntese de QDs em meio aquoso. A metodologia foi realizada através da adição do precursor de telúrio em uma solução aquosa contendo o precursor de cádmio e estabilizantes, sendo estes últimos polifosfatos, ou moléculas contendo grupos tióis ou amina.

Esse mesmo grupo de pesquisa desenvolveu um novo método em meio aquoso, utilizado para a síntese de QDs de CdTe. Eles utilizavam o gás telurídrico ( $H_2Te$ ), que era gerado a partir da reação entre  $H_2SO_4$  em  $Al_2Te_3$ . O gás produzido era borbulhado em solução de NaOH, onde se produzia o NaHTe. O NaHTe produzido era injetado em uma solução contendo o precursor metálico e ligante (estabilizante) de cadeia curta (ROGACH et al, 1996). Posteriormente eles adotaram o borbulhamento do gás  $H_2Te$  na solução contendo o cádmio e o estabilizante (GAPONIK et al, 2002). Para produção de QDs de ZnSe e QDs com precursores de mercúrio foram realizados métodos semelhantes ao acima descrito, pois foi borbulhado gás  $H_2Se$  em solução contendo precursor de zinco (SHAVEL & GAPONIK, 2004), já em relação a síntese com mercúrio, foi realizado através da reação entre  $H_2Te$  e íons de  $Hg^{2+}$  (ROGACH et al, 2007). Posteriormente, pesquisadores obtiveram nanopartículas de CdTe, a partir do precursor NaHTe, entretanto agora a produção de NaHTe foi realizada através da redução do telúrio em pó com boridreto de sódio ( $NaBH_4$ ). O NaHTe formado foi injetado em uma solução contendo o precursor de cádmio e o estabilizante baseado em ácidos mercaptocarboxílicos (ZHANG, 2003).

As rotas sintéticas em meio aquoso vêm sendo bastante utilizadas na produção de QDs. Esse fato está associado ao fato de que tais métodos possuem boa reprodutibilidade, custos baixos, menor toxicidade, biocompatibilidade e devido à possibilidade de substituição dos estabilizantes que permitam ressuspensão das nanopartículas em meio orgânico (SILVA et al., 2010). Entretanto, o meio aquoso também possui algumas desvantagens, como por exemplo, apresentar nanocristais com uma distribuição de tamanhos larga e rendimentos quânticos de emissão relativamente mais baixos (entre 38% e 67%) quando comparados aqueles que são produzidos em meio orgânico (LI et al, 2006, ZHANG et al., 2007).

A síntese aquosa de QDs que utiliza  $\text{NaBH}_4$  no processo de redução do precursor de telúrio é a metodologia comumente mais aplicada para o propósito. Entretanto, a reprodução quantitativa desse procedimento não é de fácil obtenção. Nesse procedimento ocorre a produção de íons telureto ( $\text{Te}^{2-}$ ) a partir do  $\text{Te}^0$ , mas para se chegar à redução total, o telúrio passa por um equilíbrio entre a fase de ditelureto  $\text{Te}_2^{2-}$  e  $\text{Te}^{2-}$  (Equação 1.4.1 e 1.4.2). Esse equilíbrio depende muito da eficiência das misturas dos percussores, além de uma quantidade elevada do agente redutor. Pensando nisso o grupo de pesquisa em Nanotecnologia Biomédica (NanoBio), em colaboração com o Laboratório Eletrossíntese Orgânica (LESO) desenvolveu uma rota sintética de produção de QDs que tem como base a redução do  $\text{Te}^0$  em  $\text{Te}^{2-}$  por via eletroquímica (Equações 1.4.3 á 1.4.6), sendo o método eletroquímico considerado como mais limpo, além de possibilitar um controle mais efetivo na produção de QDs (RIBEIRO et al, 2013).

Processo químico:



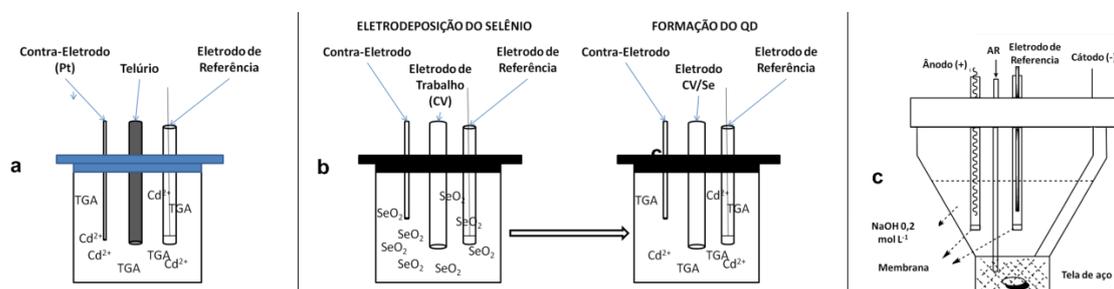
Processo eletroquímico:



A síntese de QDs por via eletroquímica tem passado por uma evolução significativa. Teve início em 1991, na qual foi descrito um processo eletroquímico para síntese orgânica utilizando telúrio e selênio elementar como cátodo de sacrifício (THOBIE-GAUTHER & DEGRAND, 1991). Em 2008, foi relatada a primeira síntese de QDs utilizando um método eletroquímico. Esse procedimento foi realizado através da redução eletroquímica de um eletrodo de  $\text{Te}^0$  para  $\text{Te}^{2-}$  em uma solução contendo íons de cádmio e o ácido tioglicólico

(TGA) (GE et al, 2008). Em 2009 foi elaborada uma síntese em que um filme de  $\text{Se}^0$  depositado num eletrodo de carbono vítreo, foi reduzido por via eletroquímica em uma solução contendo  $\text{Cd}^{2+} + \text{TGA}$ , produzindo nanopartículas de CdSe (HAM et al, 2009). A Figura 1.14 apresenta um esquema representativo das diferentes metodologias descritas para a síntese de QDs por via eletroquímica.

**Figura 1.14.** Métodos eletroquímicos de síntese de QD: a) Decapagem catódica; b) Deposição de Se; c) Redução do Te.



**Fonte:** Adaptado de Ge et. al., 2008, Ham et. al., 2009 e Ribeiro et. al., 2013

Comparando os métodos eletroquímicos de síntese de QDs, observa-se que a metodologia utilizada pelo grupo NanoBio tem um método mais reprodutivo e o modo de realização do experimento mais simples, devido a metodologia utilizada possuir a utilização de equipamentos mais simples e conter menos etapas experimentais.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

- Sintetizar *quantum dots* de telureto de zinco ( $\text{ZnTe}$ ) via eletroquímica.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolvimento de metodologia de síntese de *quantum dots* de telureto de zinco ( $\text{ZnTe}$ ) com dois estabilizantes distintos: ácido 3-mercaptopropiônico (AMP) e cisteamina (Cys);
- Caracterização estrutural e espectroscópica das nanoestruturas obtidas;

- Caracterização eletroquímica das nanoestruturas obtidas.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados na síntese e caracterização dos *quantum dots* (QDs), sem purificação prévia, foram: telúrio elementar ( $\text{Te}^0$ , 200 mesh e 99,8% - Aldrich), hidróxido de sódio (NaOH, 97% - Dinâmica), ácido clorídrico (HCl, 37% - Vetec), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , 65% - Dinâmica), cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2$ , 99% - Aldrich), cloreto de zinco ( $\text{ZnCl}_2$ , 99% - Aldrich), ácido 3-mercaptoproponóico (AMP,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$ , 99% - Aldrich), Cisteamina (Cys,  $\text{C}_2\text{H}_7\text{NS.HCl}$ , 98% - Aldrich).

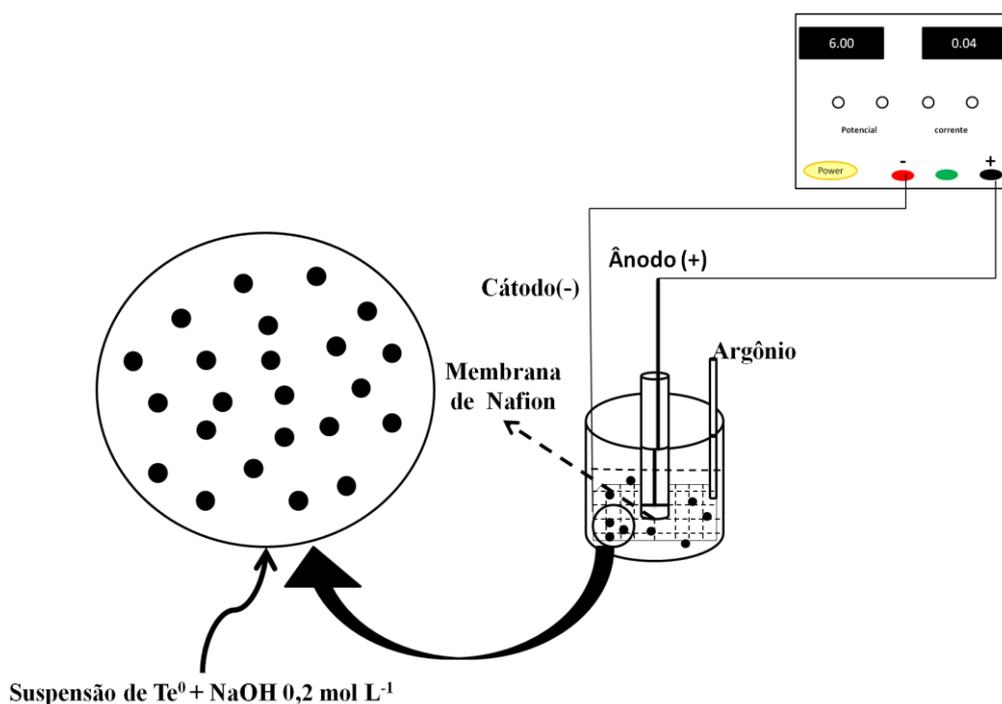
#### 3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

##### 3.2.1 Eletrossíntese dos *quantum dots* de $\text{ZnTe-Cd(SR)}_2$

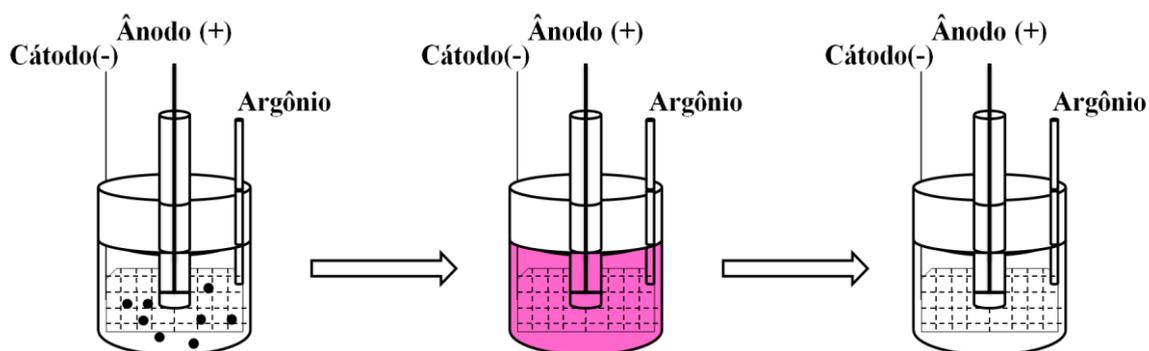
O procedimento de síntese dos QDs de  $\text{ZnTe-Cd(SR)}_2$  com diferentes estabilizantes (AMP e Cys - Figuras 3.1 e 3.2) foi uma adaptação da metodologia previamente desenvolvida por nosso grupo (RIBEIRO et al., 2013) e é descrita abaixo.

3.2.1.1 Eletrorredução do  $\text{Te}^0$ : na redução de  $\text{Te}^0$  foi utilizada uma célula eletroquímica (Figura 3.1) com dois compartimentos, em que um contém o eletrodo de trabalho (cátodo) e no outro uma rede de aço inox (anodo). Foram utilizados 30 mL de uma solução de NaOH  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , em que o compartimento catódico continha 13 mg (0,1 mmol) de telúrio elementar. O processo foi realizado sob purga de argônio, em que a mesma foi iniciada 30 minutos antes da eletrorredução. O completo consumo do  $\text{Te}^0$  foi evidenciado por mudança de coloração da solução (Figura 3.2), que inicialmente passou para violeta ( $\text{Te}_2^{2-}$ ) e em seguida ficou transparente ( $\text{Te}^{2-}$ ) (JAYASEKERA et al., 1994).

**Figura 3.1.** Esquema da célula eletroquímica com compartimento separado.



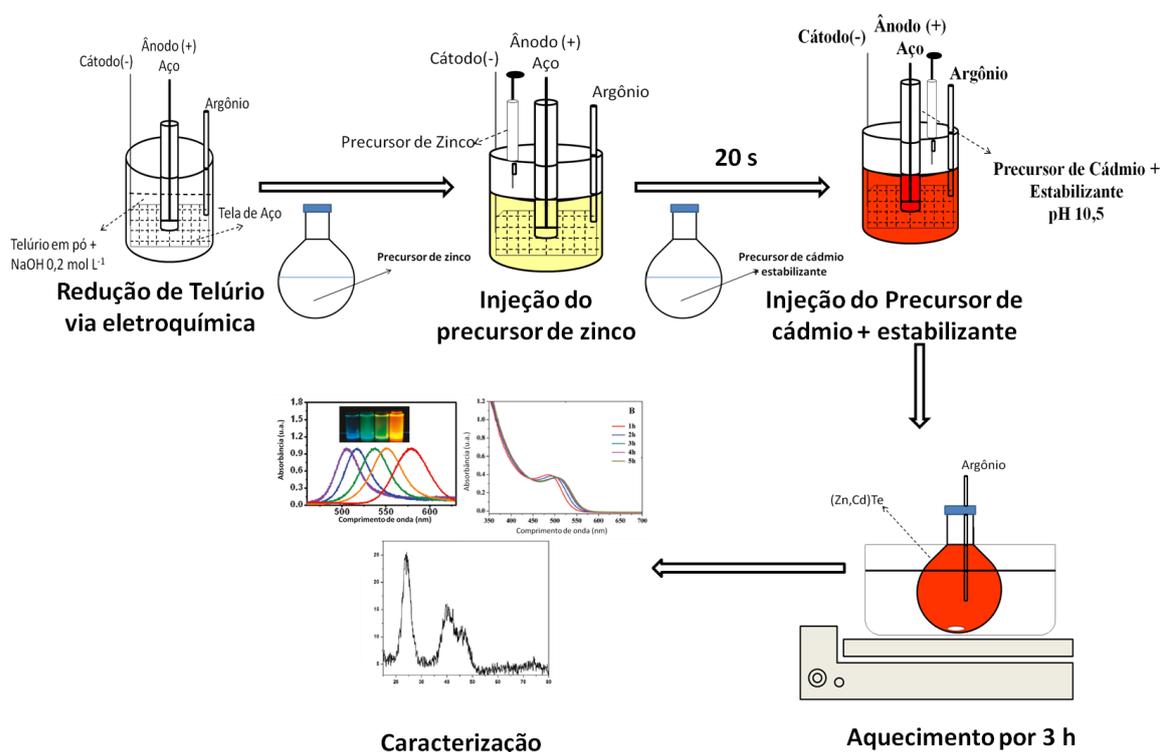
**Figura 3.2.** Evolução do processo de eletroredução do  $\text{Te}^0$ . Da esquerda para direita: suspensão contendo  $\text{Te}^0$ , solução violeta contendo  $\text{Te}_2^{2-}$  e solução contendo  $\text{Te}^{2-}$ .



3.2.1.2 Síntese de  $\text{ZnTe-Cd}(\text{SR})_2$  estabilizado com AMP: foram preparadas duas soluções aquosas distintas: (1)  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{ZnCl}_2$  (10 mL) e (2)  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CdCl}_2$  (10 mL) juntamente com  $0,023 \text{ mol L}^{-1}$  de AMP. O pH da última foi ajustado para 10,5 utilizando uma solução de  $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 3.3). A proporção molar das espécies em solução (Zn:Te:Cd:AMP) foram

respectivamente 1:1:1:2,4. Todas as soluções foram previamente purgadas com argônio (20 min) e mantidas em atmosfera inerte durante todo o procedimento sintético. No compartimento contendo a solução de  $\text{Te}^{2-}$  (anteriormente preparada), foi injetada a solução de  $\text{ZnCl}_2$  e colocada sob agitação por 20 segundos. Em seguida injetou-se a solução de  $\text{CdCl}_2/\text{AMP}$ . A suspensão obtida ficou em refluxo sob atmosfera inerte de argônio durante 3 horas, em que foi retirada alíquotas a cada hora.

**Figura 3.3.** Esquema da metodologia da síntese do  $\text{ZnTe-Cd}(\text{SR})_2$  estabilizado com AMP.

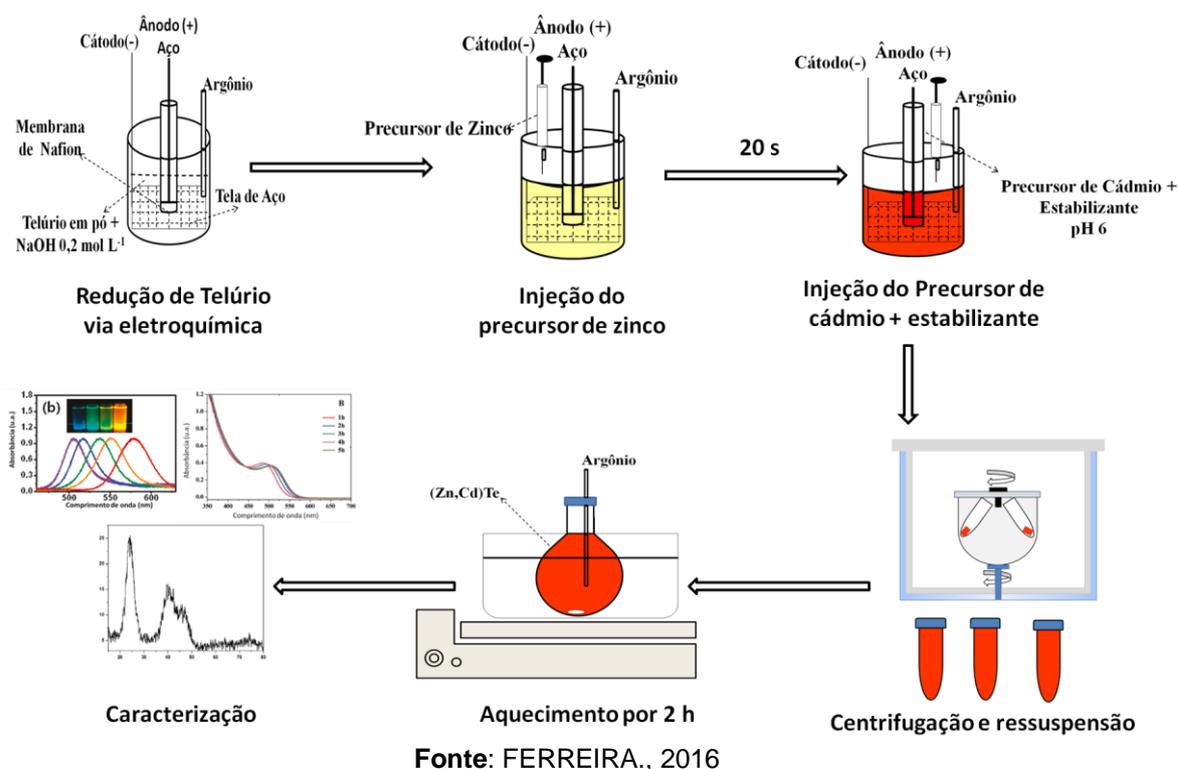


Fonte: FERREIRA., 2016

3.1.2.3 Síntese de  $\text{ZnTe-Cd}(\text{SR})_2$  estabilizado com cisteamina (Cys): para a síntese de  $\text{ZnTe-Cd}(\text{SR})_2$  com Cys foram preparadas duas soluções aquosas distintas: (1)  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{ZnCl}_2$  (10 mL) e (2)  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CdCl}_2$  (40 mL) juntamente com  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$  Cys (1,2 mmol). O pH da última solução foi ajustado para 11 utilizando uma solução de  $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$  e após 30 minutos o pH foi reduzido para 5,8-6 utilizando uma solução de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HCl}$  (Figura 3.4). A proporção molar das espécies envolvidas ( $\text{Zn}:\text{Te}:\text{Cd}:\text{Cys}$ ) foram respectivamente 0,2:0,2:0,8:2,4. Todas as soluções foram previamente purgadas com argônio (20 minutos) e mantidas em atmosfera inerte durante

todo o procedimento sintético. Adicionou-se a solução contendo  $\text{ZnCl}_2$  à solução de  $\text{Te}^{2-}$  e deixou-se agitar por 20 segundos. Em seguida, adicionou-se a solução de  $\text{CdCl}_2/\text{Cys}$ . Observou-se a formação de um precipitado vermelho. O precipitado foi centrifugado (NT 825 centrífuga refrigeradora; Nova Técnica equipamentos para laboratório) a uma velocidade de 6000 rpm durante 20 minutos. O precipitado foi ressuspensão em uma solução de  $\text{CdCl}_2/\text{Cys}$  (pH 5,8) e levado para refluxo em argônio durante 2 horas, foram retiradas alíquotas a cada hora.

**Figura 3.4.** Esquema da metodologia da síntese  $\text{ZnTe-Cd}(\text{SR})_2$  estabilizado com Cys.



## 3.2.2 Caracterização dos QDs

### 3.2.2.1 Caracterização Óptica

**3.2.2.1.1 Espectroscopia de Absorção UV-VIS:** todas as alíquotas retiradas durante a síntese foram caracterizadas por espectroscopia de absorção UV-Vis em espectrofotômetro Lambda 650 (Perkin Elmer). Foram utilizadas alíquotas

de 1,4 mL que foram diluídas em 1,6 mL de água em uma proporção de aproximadamente (1:1). Os espectros de absorção UV-Vis foram obtidos entre 800 e 300 nm.

3.2.2.1.2 Espectroscopia de Emissão: Os espectros de emissão dos QDs, foram realizados em um espectrofluorímetro LS 55 Fluorescence Spectrometer (Perkin Elmer). As fendas de excitação e emissão utilizadas foram 15 e 4 nm, respectivamente. As amostras foram excitadas em 365 nm.

### 3.2.2.2 Caracterização Estrutural

3.2.2.2.1 Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivo Acoplado (ICP-OES): As amostras utilizadas para ICP-OES passaram por tratamento prévio de lavagem para eliminação de íons residuais pós-síntese. Essa lavagem foi realizada através de uma membrana de celulose colocada em suporte acoplado em tubo Falcon e levado para centrifugação por 5 minutos. Após a lavagem, as amostras foram digeridas através da adição de uma solução de HNO<sub>3</sub> (5% v/v) e por fim levadas para a análise por ICP-OES.

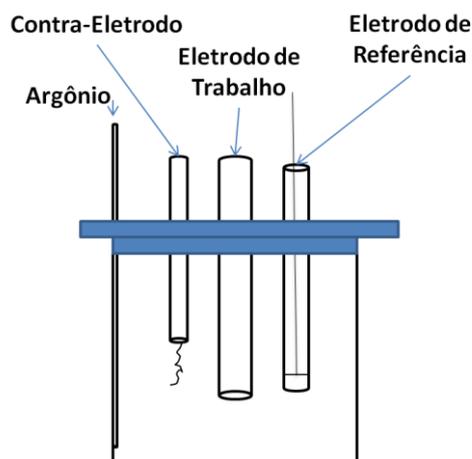
3.2.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão: As imagens das amostras foram obtidas por microscopia eletrônica de alta resolução (HR-TEM) em um microscópio JOEL JEM 2100F, operando a 200 kV, e usando o software Image-Pro Plus 6.0 para tratamento de imagens.

### 3.2.2.3 Caracterização Eletroquímica

3.2.2.3.1 Voltametria Cíclica: Para as análises voltamétricas, foi realizado tratamento prévio de lavagem das amostras, como descrito anteriormente. Para comparação dos voltamogramas obtidos de CdTe, das espécies envolvidas na síntese e das respectivas misturas dos metais e estabilizantes utilizados. Os parâmetros utilizados para todos os voltamogramas foram: potencial inicial 0 V, primeiro potencial de inversão -1,8 V e segundo potencial de inversão 0,8 V, com uma velocidade de 0,05 V.s<sup>-1</sup>. Foram realizados dois ciclos e o eletrodo de trabalho foi o eletrodo de carbono vítreo em uma célula de três eletrodos (Figura 3.5), o equipamento utilizado foi potenciostato Versa Stat 3 Ametek.

Todos os experimentos foram realizados a temperatura de 30 °C e em atmosfera inerte (purgado por 30 minutos).

**Figura 3.5.** Esquema da célula eletroquímica utilizada na voltametria cíclica.



Fonte: FERREIRA, 2016.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ELETROSSÍNTESE DE *QUANTUM DOTS* APLICADA A FORMAÇÃO DO ZNTE

A síntese eletroquímica das nanopartículas de QDs de ZnTe foi abordada, inicialmente, como uma adaptação da rota sintética previamente desenvolvida pelo grupo NanoBio e LESO (RIBEIRO et al., 2013). Dentro desse contexto, inicialmente realizamos a eletrorredução do telúrio elementar,  $\text{Te}^0$  (Equações 2.7-2.9) em um compartimento separado do processo anódico (Equação 5.1), uma vez que, o produto final desse processo em meio alcalino é o oxigênio, que por sua vez prejudica a referida eletrorredução, devido a reatividade do  $\text{Te}^{2-}$  com  $\text{O}_2$  (Equação 5.2).

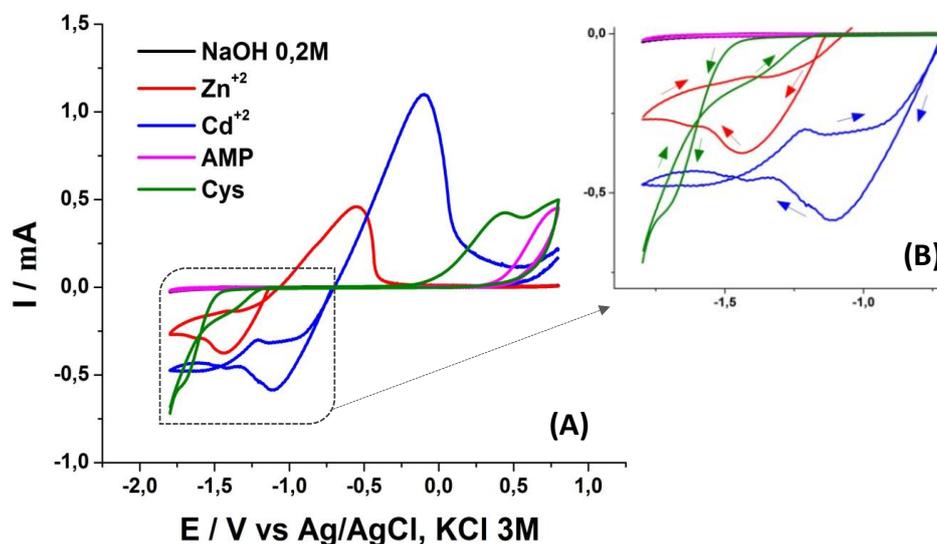


Após a redução completa do  $\text{Te}^0$  a  $\text{Te}^{2-}$  (solução incolor), a solução precursora previamente preparada e contendo o  $\text{Zn}^{2+}$  mais o estabilizante (AMP ou Cys) foi injetada rapidamente na célula eletroquímica contendo o  $\text{Te}^{2-}$ .

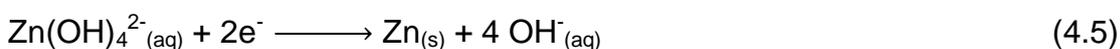
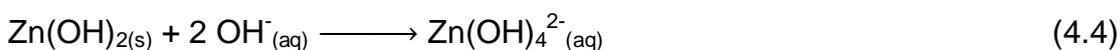
Observamos que a solução incolor assumiu uma coloração amarelada, que perdurou por cerca de 10 minutos. Após esse tempo, o sistema tende a formação de um precipitado escuro, diferentemente do sistema previamente publicado pelo grupo, no qual foi utilizado cloreto de cádmio (RIBEIRO et.al., 2013). Vale salientar que, instantes antes da injeção da solução precursora na célula eletroquímica, a fonte de tensão (corrente constante) foi desligada para evitar processos eletroquímicos indesejáveis, tais como a redução dos metais injetados. Segundo XU (XU et. al., 2010), a síntese de ZnTe em meio aquoso é um complexo processo dependente do pH do meio, juntamente com o tipo de estabilizante utilizado. Os autores, que utilizaram o ácido tioglicólico ou mercaptoacético (AMA) como estabilizante, comentam da formação de um precipitado escuro (óxido de telúrio) para valores de pH inferiores a 4,5. Eles associam o fenômeno a não formação da ligação entre o grupo tiol e o zinco (formando assim o sulfeto de zinco), a qual estabiliza o núcleo do coloidal e impede a oxidação posterior do telúrio. Para as outras faixas de pH estudadas, observaram que o sistema inicialmente forma uma solução escura. Após um dia de estocagem a temperatura ambiente, o sistema pode levar a formação das nanopartículas de ZnTe (pH 5,9-7,1 e >10,0) ou a um precipitado escuro (pH 4,5-5,9 e 7,1-10,0). Os autores acreditam que inicialmente são formadas nanopartículas de ZnTe para valores de pH > 4,5. Apenas durante a estocagem é que o sistema converge para outras possibilidades, tais como: a) precipitados de ZnTe (pH entre 4,5-5,9); b) suspensão de ZnTe (5,9-7,1); c) ZnTe-Zn(OH)<sub>2</sub> (pH entre 7,1-10) e suspensão de ZnTe (pH > 10). Os autores justificam as observações utilizando os valores da constante de coordenação entre o Zn<sup>2+</sup> e AMA e OH<sup>-</sup>. Correlacionando essas observações às nossas, acreditamos que em nosso pH de trabalho (~13) as nanopartículas de ZnTe são rapidamente formadas, entretanto, a evolução temporal e o tempo de aquecimento levam a sua precipitação. Nesse ponto, acreditamos que a troca do estabilizante AMA por AMP ou Cys leva a modificação do equilíbrio entre as espécies envolvidas. Uma vez que, em rota de síntese por via eletroquímica o valor do pH deve ser elevado (~13) para garantir a completa redução do Te<sup>0</sup> ao seu íon Te<sup>2-</sup>. Para valores de pH inferiores, ocorre a formação das espécies HTe<sup>-</sup> (BOUROUSHIAN, 2010).

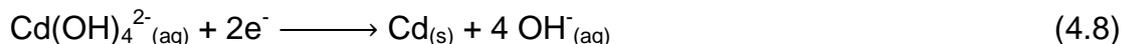
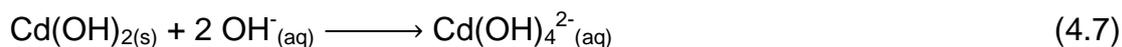
Na tentativa de conciliar as limitações experimentais, tentamos adicionar outro estabilizante coadjuvante, a tioacetamida, ao sistema com AMP ou Cys (Li et. al., 2011), com o intuito de aumentar a formação de ZnS. Nessa nova metodologia, conseguimos observar que por cerca de 30 minutos (atmosfera inerte) a suspensão coloidal formada continuou com uma coloração amarelada. Entretanto, tanto as alíquotas retiradas para caracterizações, assim como, o sistema, que foi mantido em atmosfera inerte, apresentaram a formação de um precipitado escuro. Apesar do resultado não levar à formação de espécies estáveis de ZnTe, o aumento no tempo de precipitação usando outro estabilizante reforça a suspeita de que o limitante da síntese é o tipo de estabilizante e a sua natureza de interação com o íon derivado do zinco. Apesar das limitações sobre a síntese de ZnTe utilizando AMP e Cys, nós temos interesse no uso desses estabilizantes devido a suas aplicações em sistemas de eletrodo modificado, conjugação em sistemas biológicos e desenvolvimento de LEDs (light emitting diode). Desse modo, verificamos a possibilidade de preparar um sistema ZnTe-Cd(SR)<sub>2</sub> estabilizado com AMP (R=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>) e Cys (R=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>). Para tal, realizamos inicialmente estudos eletroquímicos de voltametria cíclica dos componentes da solução precursora utilizando Zn<sup>2+</sup> como substituinte do íon Cd<sup>2+</sup> (Figura 4.1). Também usamos o procedimento para o íon Cd<sup>2+</sup> (sistema padrão, RIBEIRO et.al., 2013) com o intuito de comparar os dois sistemas.

**Figura 4.1.** (A) Voltamograma ciclico das espécies que compõem soluções precursoras a base de  $Zn^{2+}$  ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) ou  $Cd^{2+}$  ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) combinados com Cys ( $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ ) ou AMP ( $0,023 \text{ mol L}^{-1}$ ) em solução de NaOH  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . Velocidade de varredura de  $0,05 \text{ V s}^{-1}$  a temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .; (B) Ampliação da região catódica dos voltamogramas de (A).



Nos dados da Figura 4.1a, nós observamos que o processo de redução no sistema Cd ocorre em torno do potencial de pico catódico ( $E_{p,c}$ ) de  $-1,0 \text{ V}$  e  $0,5 \text{ V}$  menos negativo que o do Zn, onde seus respectivos processos de oxidação ( $E_{p,a}$ ) ocorre em torno de  $-0,25 \text{ V}$  e  $-0,5 \text{ V}$ . Também, observamos que ocorrem cruzamento nos seus voltamogramas (Figura 4.1b), o que indica um processo de deposição dos produtos de redução dos íons envolvidos (NAGALINGAM et. al., 2011; WALSH et. al., 2014). Através de uma análise de potencial padrão de redução dos íons derivados do Cd e Zn (Equações 4.3-4.8) e que valores positivos são espontâneos (KROUSKOPF & BEISER, 1991), acreditamos, que devido ao elevado pH ( $\sim 13$ ) do meio, as espécies favorecidas termodinamicamente são os íons  $M(\text{OH})_4^{2-}$  ( $M = \text{Zn}$  ou  $\text{Cd}$ , Equações 4.5 e 4.8, respectivamente). Essa consideração justifica o fato de não observarmos precipitação de hidróxido derivado dos íons envolvidos.





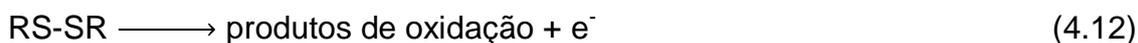
Assim, utilizando a Equação 4.9 (lei de Faraday) junto aos valores da integração da onda anódica dos voltamogramas cíclicos referentes aos sistemas dos íons derivados do Cd e Zn, estimamos as quantidades de cádmio (45 nmol) e zinco (16 nmol) depositadas sobre a superfície do eletrodo. Usaremos esses valores mais adiante como parâmetros de comparação com esses íons diante dos estabilizantes.

$$N = \frac{I\left(\frac{E}{v}\right)}{nF} \quad (4.9)$$

Na equação  $N$  é o número de mols;  $I$  é a corrente;  $E$  é o potencial;  $v$  é a velocidade de varredura;  $n$  é o número de elétrons envolvidos no processo e tendo sido fixado como sendo 2 (Equação 4.5 e 4.8) e  $F$  é a constante de Faraday (96.485,33 C mol<sup>-1</sup>).

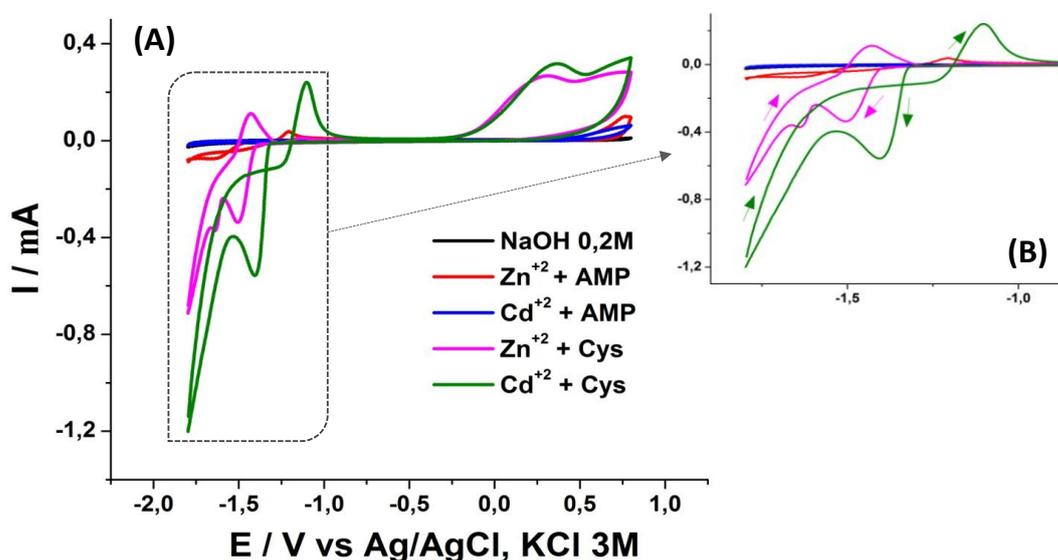
Quanto aos estabilizantes, ambos apresentaram atividades eletroquímicas com valores de  $E_{p,a} > 0,5$  V (AMP) e  $E_{p,a} > 0,25$  V (Cys). Entretanto, apenas o Cys sofre processo de redução ( $E_{p,c} \sim -1,7$  V), juntamente com processo de deposição, que atribuímos a um cruzamento observado nos voltamogramas (Figura 4.1b). Esses processos de oxidação podem ser explicados através da formação do radical derivado do íon do grupo tiol (Equação 4.10) presente no AMP e na Cys (FORLANO et. al., 1997). Uma vez que, o pH do meio é em torno de 13, ambos os estabilizantes apresentam o grupo tiol desprotonado (SERJEANT et. al., 1979; PATTY et. al., 1963). Após a redução, é provável que ocorra a formação de dímero por um mecanismo radicalar (Equação 4.11). Já a segunda onda (Cys), associamos a oxidação do ditiol (Equação 4.12). Essa onda não é observada para o AMP, provavelmente, devido ao mesmo possuir um potencial de oxidação mais elevado. Quanto a redução da Cys, acreditamos que o processo esteja associado ao grupo tiol, pois o grupo amina já se encontra em sua forma mais reduzida, entretanto, não possuímos dados

conclusivos. Porém, como a região de redução é mais negativa que as das demais espécies, acreditamos que a mesma não interfira em nossas análises.



Também realizamos estudos de voltametria cíclica para a combinação entre os íon e os estabilizantes (Figura 4.2 A).

**Figura 4.2.** (A) Voltamogramas cíclicos para sistemas gerados a partir da combinação das espécies que compõem as soluções precursoras:  $\text{Zn}^{2+} + \text{AMP}$  ( $0,01 \text{ mol L}^{-1} + 0,023 \text{ mol L}^{-1}$ ),  $\text{Cd}^{2+} + \text{AMP}$  ( $0,01 \text{ mol L}^{-1} + 0,023 \text{ mol L}^{-1}$ ),  $\text{Zn}^{2+} + \text{Cys}$  ( $0,01 \text{ mol L}^{-1} + 0,030 \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $\text{Cd}^{2+} + \text{Cys}$  ( $0,01 \text{ mol L}^{-1} + 0,030 \text{ mol L}^{-1}$ ) em solução de  $\text{NaOH } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ; (B) Ampliação da região catódica dos voltamogramas de A. Velocidade de varredura de  $0,05 \text{ V s}^{-1}$  a temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Nesses resultados, observamos uma forte interação entre o  $\text{Cd}^{2+}$  e o AMP, pois o sistema não apresenta ondas de redução e, conseqüentemente, oxidação após a adição do AMP. Acreditamos que uma possível explicação seja considerar que ocorreu uma substituição dos íons  $\text{OH}^-$  ( $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ ) pelo

$\text{RS}^-$  e que essa interação dificultou a redução do  $\text{Cd}^{2+}$ . Em outras palavras, o potencial de redução do  $\text{Cd}^{2+}$ , provavelmente, foi deslocado para regiões mais negativas (acima do limite de detecção, devido ao solvente utilizado). O fenômeno de deslocamento é claro no sistema com Cys, em que o deslocamento é observado para um  $E_{p,c}$  c. a.  $-1,41$  V e em comparação ao do  $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$  (acima comentado) representa uma energia de estabilização em torno de  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , Sendo a mesma determinada por:

$$\Delta G = -2F(E_{\text{Cd-Cys}} - E_{\text{Cd-OH}}) \quad (4.13)$$

Em que  $F$  é a constante de Faraday;  $E_{\text{Cd-Cys}}$  é potencial catódico do sistema cádmio e AMP e  $E_{\text{Cd-OH}}$  é o potencial catódico do sistema com íon  $\text{Cd}^{2+}$ .

Também, estimamos a quantidade de  $\text{Cd}^{2+}$  depositado sobre o eletrodo que foi de  $2,4 \text{ nmol}$ . Essa estimativa representa uma diminuição relativa do cádmio, em relação ao sistema do íon cádmio, que foi de  $94,5\%$ . Porém, maiores comparações foram descartadas, pois o processo de oxidação depende do potencial em que o  $\text{Cd}^{2+}$  é reduzido. Portanto, são necessários experimentos para determinarmos a estequiometria desse composto, assim como a natureza dos processos eletroquímicos. Outro fato relevante é que QDs, formados por via química (CHEN et. al., 2007), quando estabilizados com Cys são mais propensos a sofrer oxidação do que aqueles estabilizados com AMP. Desse modo, acreditamos que o  $\text{Cd}^{2+}$  interage com ambos os estabilizantes, mas possui uma maior afinidade pelo AMP.

De modo geral, as observações para o sistema contendo Cd valem para o sistema com o Zn, salvo algumas diferenças, como por exemplo, a interação com o AMP. O sistema apresenta um deslocamento para regiões mais negativas seguido da redução da corrente catódica. Esse fenômeno pode indicar uma interação com o AMP que forma um sistema intermediário entre o íon  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  e o  $\text{Zn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$ , o que justifica a diminuição na corrente catódica. Esta consideração parece razoável dada a observação de dois picos para o sistema do Zn mais Cys, em que os mesmos podem estar relacionados à forma intermediária (primeiro pico catódico) e a forma completamente

substituída. Contudo, são necessários mais experimentos para confirmarmos as hipóteses levantadas. Com a estimativa das quantidades depositadas de Zn (0,7 nmol – AMP e 1,01 nmol Cys), observamos uma diminuição em ambos os casos. Em resumo, acreditamos que o uso de AMP mais o Zn leva à formação de espécies mais estáveis do que as geradas com Cys, similar ao sistema do Cd. Entretanto, a análise dos dados voltamétricos deixa claro que os estabilizantes apresentam uma maior afinidade pelo íon  $\text{Cd}^{2+}$ .

Estas observações eletroquímicas estão de acordo com a teoria de ácidos e bases “duros” ou “moles” proposta por Pearson (PEARSON, 1963; PEARSON & SONGSTAD, 1966). Nessa proposta, as interações entre as espécies podem ser vistas através de uma escala de “dureza”, que é dada em função das propriedades dos elementos, tais como tamanho, polarizabilidade e eletroafinidade. Utilizando tal teoria, podemos conceituar um ácido “duro” como uma espécie de elevada densidade de carga, pequeno raio atômico, facilidade em sofrer oxidação, com baixa polarizabilidade, que por sua vez aumenta o caráter iônico das ligações formadas. Já o ácido “mole” apresenta características contrárias, ou seja, o caráter covalente predominante nas ligações formadas. As bases “duras”, por sua vez, apresentam as mesmas características em termos de carga e tamanho que seu equivalente ácido, mas ao invés de serem facilmente oxidáveis, elas apresentam uma elevada eletroafinidade. As bases, tais como os haletos e os oxoânions, por exemplo, são classificadas como duras uma vez que a ligação iônica será predominante na maioria dos complexos que elas formam. Em termos práticos, ácidos “duros” apresentam forte interações por bases “duras”, enquanto que os ácidos “moles” vão interagir mais fortemente com as bases equivalentes, tendo como característica o aumento significativo do caráter covalente presente nas respectivas ligações, causado pela efetiva polarizabilidade da densidade eletrônica das espécies envolvidas. Nesse contexto, temos que os íons  $\text{Cd}^{2+}$  são tidos como “moles” e os  $\text{Zn}^{2+}$  são intermediários (maior afinidade por bases “duras”), enquanto que as espécies do meio reacional são bases “moles”, para o caso dos grupos tióis, e “duras” para as demais espécies (grupo  $\text{COO}^-$ ,  $\text{NH}_2$  e  $\text{OH}$ ). Desse modo, esperamos que os íons  $\text{Zn}^{2+}$  interajam preferencialmente com as espécies “duras” e o  $\text{Cd}^{2+}$  com os grupos tióis.

Projetando o conjunto de informações ao processo de síntese eletroquímica, podemos imaginar que a tentativa de gerar o ZnTe em meio aquoso leva a uma competição entre os íons de natureza “dura” e a reação do  $\text{Zn}^{2+}$  com as espécies “moles” ( $\text{Te}^{2-}$  e  $\text{RS}^-$ ), em que essas últimas são menos favoráveis. Fundamentados nessas observações e na tendência de interações, realizamos nossas rotas sintéticas por via eletroquímica do ZnTe como caroço e um sistema de casca baseado em  $\text{Cd}(\text{SR})_2$ , onde  $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$  (AMP) e  $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$  (Cys), os detalhes são apresentados na sequência.

#### 4.1.1. Síntese de ZnTe-Cd(SR)<sub>2</sub>

Nessa nova abordagem, o íon  $\text{Zn}^{2+}$  ( $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi injetado ao compartimento com o  $\text{Te}^{2-}$  (reduzido eletroquimicamente) 20 segundos antes da solução precursora contendo íons  $\text{Cd}^{2+}$  ( $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ ) e o AMP ( $0,023 \text{ mol L}^{-1}$ ). Esse procedimento foi equivalente ao sistema com Cys ( $0,030 \text{ mol L}^{-1}$ ). No sistema com AMP, foi observada uma suspensão de cor amarelada e, após a injeção da segunda solução a coloração mudou para laranja. Nessa configuração experimental, acreditamos que a suspensão de coloração amarela é indicativo da formação do sistema ZnTe (Equação 4.14) e a de coloração laranja é o sistema com ZnTe-Cd(SR)<sub>2</sub> (Equação 4.15) estabilizado com AMP. Vale comentar, que essa consideração está fundamentada nos voltamogramas da Figura 4.2, em que aparentemente todo o  $\text{Cd}^{2+}$  está associado ao estabilizante AMP.



No sistema estabilizado com Cys, logo após adicionar a solução precursora foi observada a formação de precipitado vermelho escuro. Esta precipitação ocorre, provavelmente, devido aos nanocristais ZnTe-Cd(SR)<sub>2</sub> estabilizados com Cys possuírem o grupo amina na forma ( $-\text{NH}_2$ ), uma vez que o pKa desse grupo é em torno de 8 (DEAN, 1985) e o pH da síntese por volta de 13. Isso levou ao uso de centrifugação para separar o precipitado do sobrenadante e em seguida ressuspendê-lo em meio com pH próximo de 6. Em particular para o sistema de Cys, não acreditamos na possibilidade de um

núcleo de ZnTe puro, pois observamos nos voltamogramas que o cádmio não interage completamente com a Cys. Assim, existe a possibilidade do Cd livre interagir com íons  $\text{Te}^{2-}$  ou ainda o  $\text{Zn}^{2+}$  com Cys livre, o que levaria a um sistema misto  $(\text{Zn}_x\text{Cd}_y\text{Te}_{x+y}\text{-Zn}_z\text{Cd}_m(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+)_2(z+m))$ , x, y, z e m são proporções estequiométricas). Por fim, em ambos os casos, a suspensão foi levada a refluxo em argônio a 90 °C por três (AMP) e duas (Cys) horas.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS QDS

### 4.2.1 Caracterização Estrutural

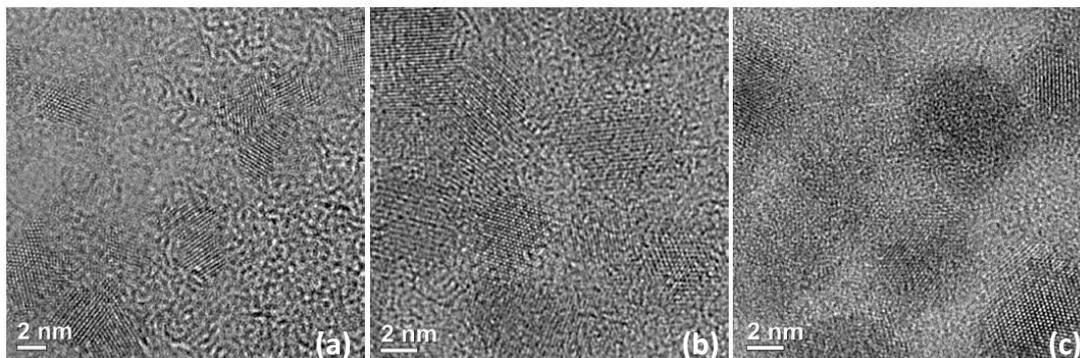
#### 4.2.1.1 Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivo Acoplado (ICP-OES)

Os dados obtidos através das análises de ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry) mostram para o QD ZnTe-Cd $(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$  a presença dos metais zinco e cádmio, entretanto a relação entre as concentrações de zinco e cádmio ( $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ) nos mostra uma relação de 4. Apresentando certa discordância com os dados mostrados, posteriormente, nas voltametrias cíclicas (seção 4.2.3.1), este fato está associado à região eletroquímica do sistema com cádmio estar fora da faixa de trabalho utilizada na voltametria. Já os dados de ICP-OES para o QD ZnTe-Cd $(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+)_2$  confirma a presença de cádmio e apenas mostra traços de zinco, o que é corroborado com os dados de voltametria cíclica para este sistema (seção 4.2.3.1)

#### 4.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens das nanopartículas obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*, HR-TEM) são apresentadas na Figura 4.3, abaixo.

**Figura 4.3.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas sintetizadas estabilizadas com AMP.



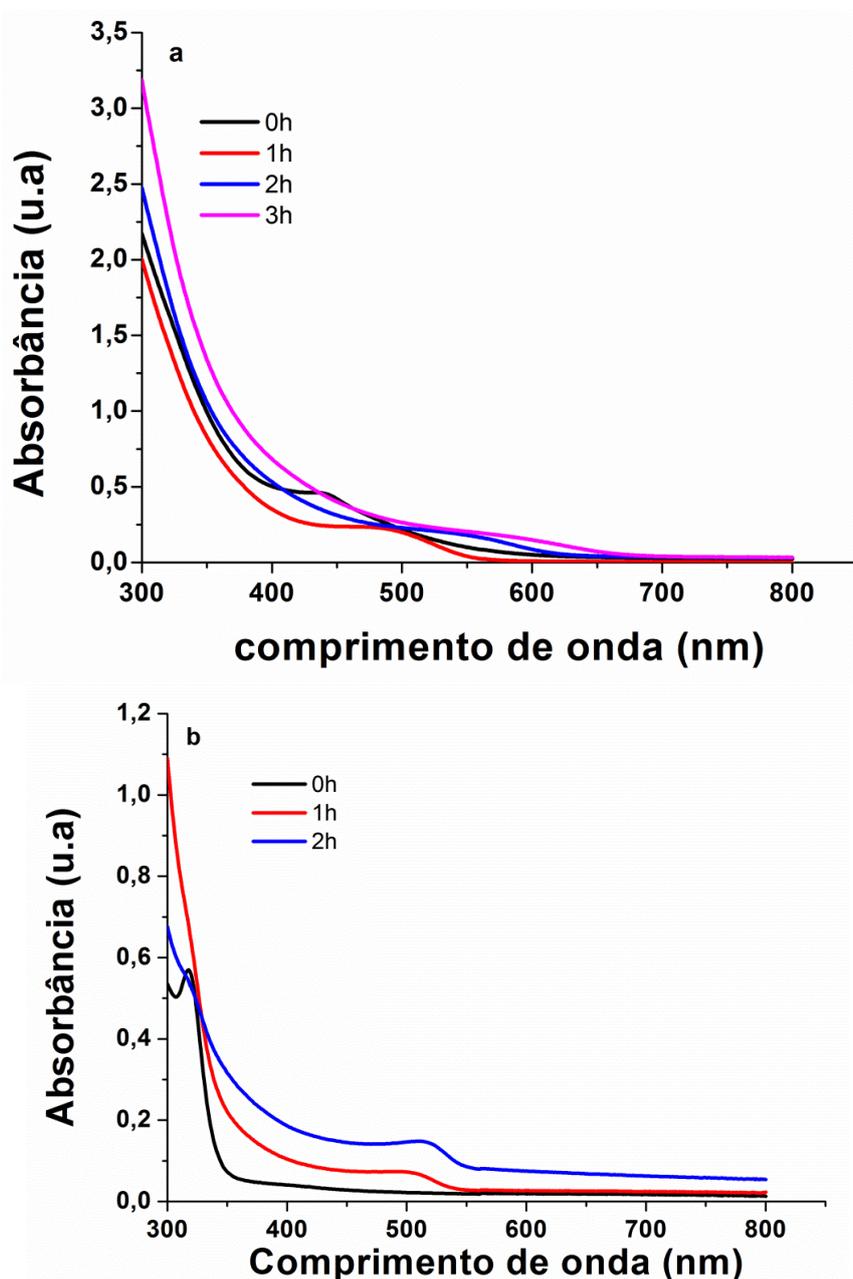
Observamos a morfologia das nanopartículas sintetizadas a partir da metodologia descrita anteriormente. Através das imagens acima, observamos um conjunto de partículas elétron-densas que apresentam dimensões 2-6 nm. É possível ainda perceber os respectivos planos, evidenciando que foram obtidos sistemas cristalinos nanoparticulados.

## 4.2.2 Caracterização Óptica

### 4.2.2.1 Espectroscopia de Absorção UV-VIS

O tratamento térmico utilizado após a síntese dos QDs é realizado para induzir o crescimento das nanopartículas. A variação de tamanho médio das nanopartículas é monitorada através da espectroscopia de absorção UV-Vis. A posição e a largura do primeiro máximo de absorção estão relacionadas com o tamanho médio das nanopartículas e fornecem informação acerca do tamanho médio dos QDs e da concentração das nanopartículas. Quanto mais larga for a banda relativa ao primeiro máximo de absorção, mais larga a distribuição de tamanhos médios obtidos (SANTOS et. al., 2008). A Figura 4.4 mostra a evolução temporal do crescimento das nanopartículas de  $\text{ZnTe-Cd}(\text{SR})_2$  estabilizadas com AMP e Cys (Figura 4.4).

**Figura 4.4.** Espectros de absorção UV-Vis obtidos para QD: **a)** ZnTe-Cd(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub> ao longo de 3 horas de síntese e **b)** ZnTe-Cd(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub> ao longo de 2 horas de síntese.



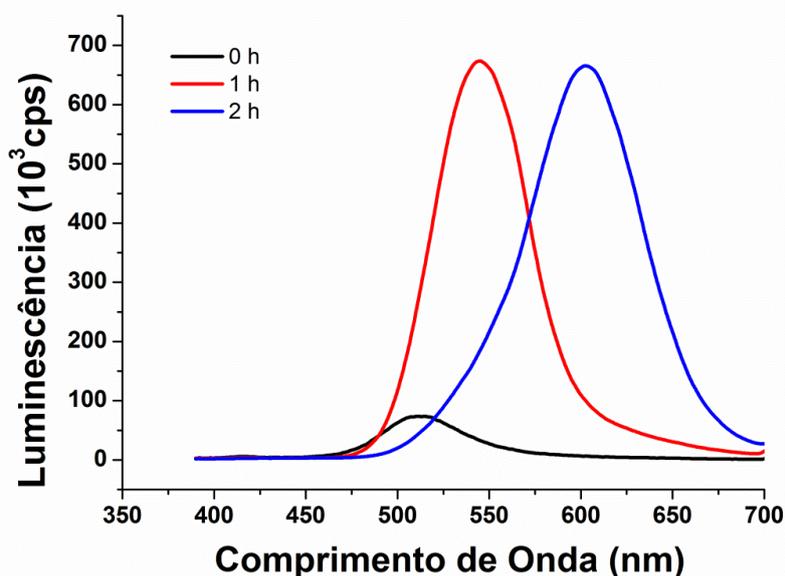
Para o estudo realizado com ZnTe-Cd(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>, imediatamente após a obtenção das nanopartículas (tempo 0 h, Figura 4.4 a), as mesmas apresentaram o primeiro máximo de absorção em aproximadamente 440 nm. Após uma hora de refluxo, observou-se um deslocamento do primeiro máximo para aproximadamente 490 nm, sendo observado um crescimento gradual das

nanopartículas nas horas subsequentes, até um máximo por volta dos 581 nm. Além do deslocamento do primeiro máximo de absorção para comprimentos de onda maiores com o aumento do tempo de refluxo, observou-se também um alargamento das referidas bandas, o que sugere um aumento da dispersão de tamanhos dos  $\text{ZnTe-Cd}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$ . Para o tempo máximo de aquecimento monitorado (3 h), observou-se também um aumento significativo na linha de base do espectro, o que pode sugerir um aumento e/ou surgimento de particulados maiores e distintos aos obtidos inicialmente, como por exemplo, hidróxido de zinco. No caso dos  $\text{ZnTe-Cd}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+)_2$ , não é nítido o surgimento do primeiro máximo de absorção imediatamente pós-síntese, assim como foi observado para o  $\text{ZnTe-Cd}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$ . A partir da primeira hora de tratamento térmico, foi possível observar o perfil característico dessas nanopartículas onde o primeiro máximo, bastante alargado, estava em torno de 504 nm, tornando-se mais evidente e levemente deslocado (~520 nm) em relação ao anterior ao final do tratamento térmico (2 h). Comparando-se os dois sistemas obtidos, observou-se que o tamanho médio para os  $\text{ZnTe-Cd}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$  inicialmente é menor do que para aqueles estabilizados com Cys. Todos os fatos acima relatados podem estar associados à influência direta dos estabilizantes no processo de crescimento das nanopartículas. Ou seja, a força de interação entre o estabilizante e os átomos superficiais das nanopartículas determina a cinética de crescimento das mesmas.

#### 4.2.2.2 Espectroscopia de Emissão

Os espectros de emissão do  $\text{ZnTe-Cd}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$  são apresentados na Figura 4.5 e mostram uma banda de emissão com o máximo em 513 nm para tempo de síntese 0 h. A intensidade de emissão relativa das nanopartículas recém-preparadas é muito baixa quando comparada com os mesmos sistemas depois do tempo de aquecimento. Isso é indicativo de uma grande quantidade de defeitos de superfície, já que a monocamada externa devidamente depositada na superfície promove aumento do rendimento quântico de emissão destes sistemas nanoparticulados. Com a evolução temporal da síntese, os átomos presentes na superfície são capazes de passivar a grande área superficial dos QDs, o que se torna evidente com o aumento da intensidade de luminescência para as amostras subsequentes.

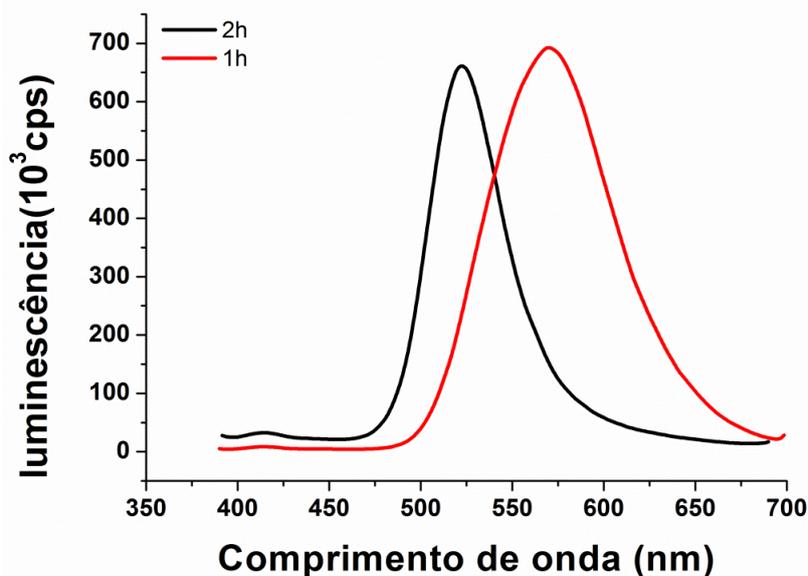
**Figura 4.5.** Espectros de Emissão Para QD ZnTe-Cd(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub> obtidos ao longo do período de aquecimento a partir de nanopartículas recém-preparadas (0 h). ( $\lambda_{exc} = 365$  nm).



A intensificação da luminescência de sistemas *core-shell* é explicada pelo impedimento de que os éxcitons fotodegenerados se espalhem por toda a partícula através dos defeitos de superfícies, forçando-os a recombinarem-se enquanto então confinados espacialmente ao *core*. Logo, o aumento de luminescência é considerado como um indicador da formação da estrutura proposta devido à dificuldade de investigação de monocamadas atômicas que compõem o suposto *shell* (SANTOS et al., 2008). Além do aumento da intensidade de luminescência observado ao longo do tempo de aquecimento do sistema, observa-se também um *red-shift* dos máximos de emissão para 544 e 603 das suspensões coloidais com 1 e 2 h de aquecimentos, respectivamente, indicando um aumento do tamanho médio das nanopartículas. É importante também salientar que há um aumento gradual da largura a meia altura (*full width at half maximum*, FWHM) dos QDs em função do tempo de síntese, sendo de 54, 59 e 73 nm, respectivamente para 0, 1 e 2 horas de aquecimento. O aumento de FWHM é indicativo do aumento da dispersão de tamanhos dos QDs, o que foi evidenciado também nos espectros de absorção, devido ao alargamento do primeiro máximo de absorção, anteriormente discutidos.

Já em relação aos  $\text{ZnTe-Cd}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+)_2$ , os espectros de emissão apresentam os máximos em 522 (FWHM = 50 nm) e 568 (FWHM = 82 nm) para 1 e 2 horas de aquecimento, respectivamente (Figura 4.6).

**Figura 4.6.** Espectros de Emissão para o QD  $\text{ZnTe-Cd}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+)_2$  obtidos ao longo do período de aquecimento a partir de nanopartículas recém-preparadas (1 h). ( $\lambda_{\text{exc}} = 365$  nm).



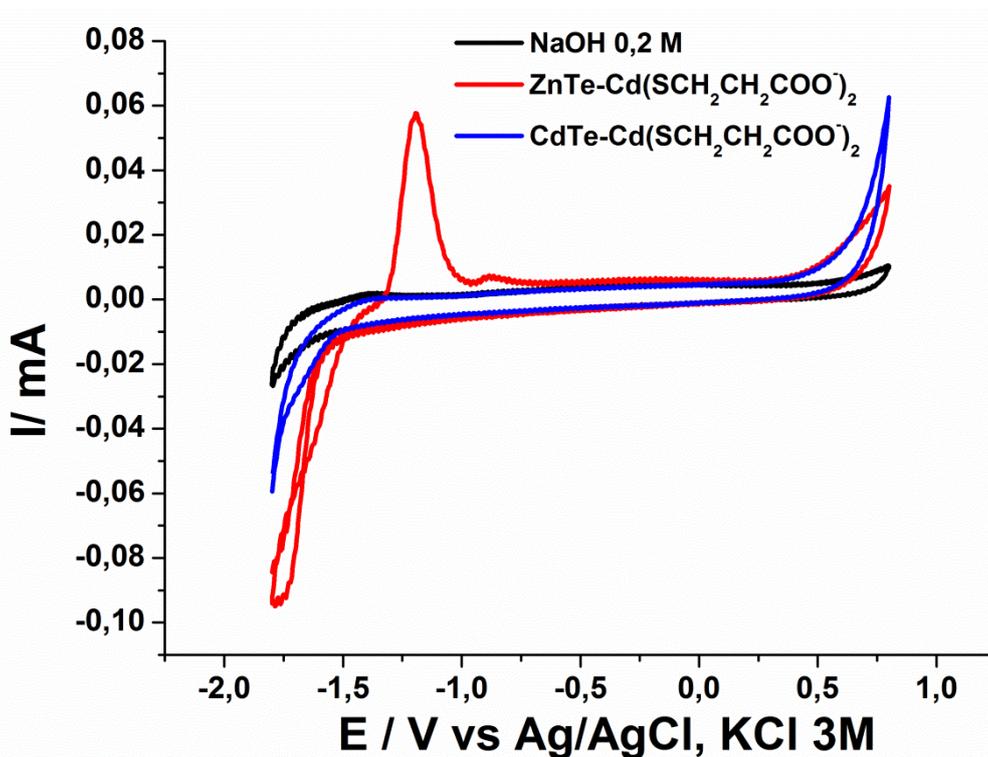
Podemos observar um *red-shift* do máximo de emissão com o aumento do tempo de aquecimento, porém não tão pronunciado como o que foi observado para as nanopartículas estabilizadas com AMP. O alargamento significativo da FWHM indica, porém, um aumento da presença de defeitos nos cristais que resultam em estados eletrônicos discretos entre as BC e BV. Estes novos estados eletrônicos deslocam a emissão para o vermelho e provocam um alargamento da banda de emissão e estão relacionados com a passivação da camada externa do QD. Os espectros de emissão tanto para o estabilizante AMP e Cys se correlacionam e confirmam informações retiradas dos espectros de absorções, como por exemplo, o aumento na dispersão dos tamanhos das partículas com o tempo de aquecimento.

## 4.2.3 Caracterização Eletroquímica

### 4.2.3.1 Voltametria Cíclica

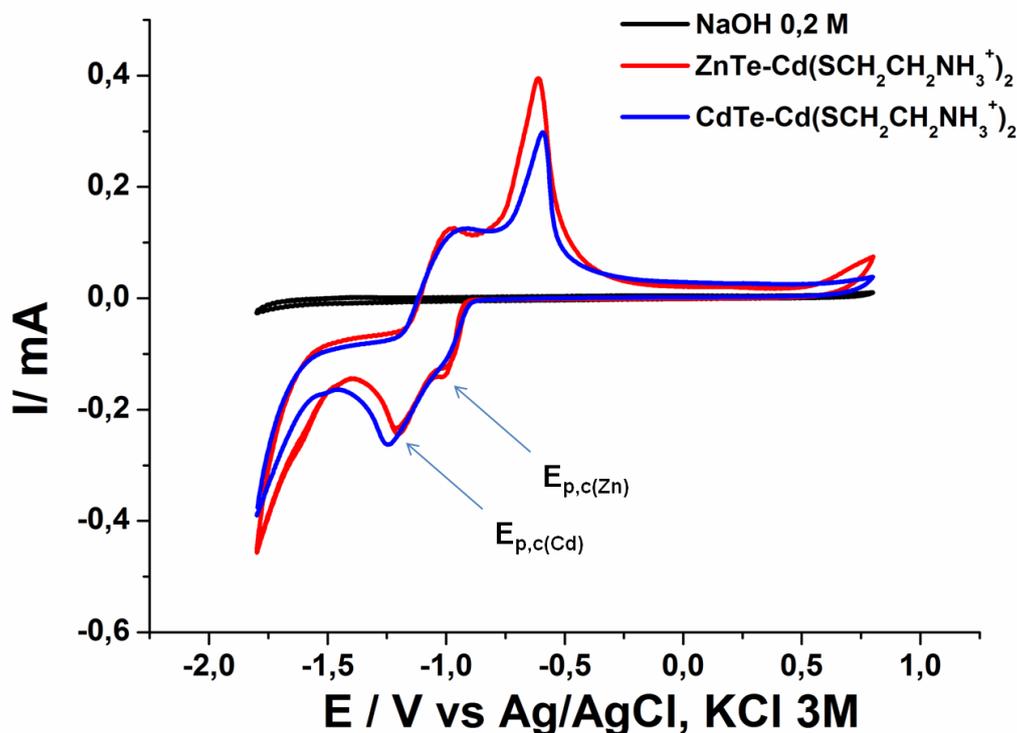
Após as caracterizações estruturais e ópticas, foram obtidas as caracterizações eletroquímicas dos QDs sintetizados. Para tal, realizamos voltametrias cíclicas para os sistemas: (a) CdTe-Cd(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>; (b) ZnTe-Cd(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>; (c); CdTe-Cd(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub> e (d) ZnTe-Cd(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub>, além do (e) ZnSe-Zn(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub> sintetizado quimicamente e utilizado como referência para os QD sintetizados eletroquimicamente. Na Figura 4.7, apresentamos os voltamogramas cíclicos para os sistemas (a) e (b), em que avaliamos a diferença na composição entre os dois QDs através das mudanças nos respectivos perfis eletroquímicos. Nesses resultados, não é observado sinal eletroquímico na região de varredura para o sistema CdTe-Cd(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>. Podemos interpretar que o referido sistema apresenta uma estabilidade maior que o íon Cd(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, uma vez que essa última espécie sofre redução por volta de -1,0 V. Quanto ao sistema com ZnTe-Cd(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>, observamos uma onda de redução por volta de -1,75 V e duas ondas de oxidação em torno de -1,2 (mais intensa) e -0,9 V (menos intensa). Correlacionando esses resultados ao do Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> livre e em associação com o AMP (Figuras 4.1 e 4.2), notamos que o atual sistema se assemelha a uma mistura entre os dois íons. Entretanto, a onda de redução ocorre a um potencial catódico mais negativo (-0,1 V) que os dos referentes ao íons (Figura 4.2). Quanto aos processos de oxidação as duas ondas ocorrem em regiões equivalentes equivalentes à oxidação do Zn<sup>0</sup> e Cd<sup>0</sup> (eletrodepositados na onda de redução). Essas informações em associação à diferença na intensidade da corrente, sugere que inicialmente os íons Zn<sup>2+</sup> dos QDs são reduzidos, desestruturando o sistema e permitindo a redução dos íons Cd<sup>2+</sup>, além de demonstrar uma maior quantidade de Zn em relação ao Cd. Dentro dessas considerações, acreditamos que os QDs formados gerados por nosso método possuem um núcleo de ZnTe revestido por Cd(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub> e Cd(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub>, respectivamente.

**Figura 4.7.** Voltamogramas ciclicos para os QDs de ZnTe-Cd(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>, QDs de CdTe-Cd(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub> e branco (NaOH 0,2 mol L<sup>-1</sup>). Velocidade de varredura de 0,05 V s<sup>-1</sup> a temperatura de 30 °C.



Já em relação ao QD ZnTe-Cd(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub> (Figura 4.8), notamos que existe pequenas diferenças entre os dois tipo de QDs investigados. Não podemos afirmar a composição do sistema em termos de proporção, entretanto, observamos que o sistema apresenta os dois íons, como indicado na Figura 4.8, através dos picos observados em -1,0 V. Essa dificuldade de caracterização por eletroquímica, pode estar associada ao fato da cisteamina ser eletroativa, fazendo com que o sistema não esteja suficientemente estabilizado, como no caso anterior. Entretanto, são necessários estudos mais detalhado para confirmação da proporção na composição, como por exemplo, estudo do efeito do pH sobre o processo eletroquímico.

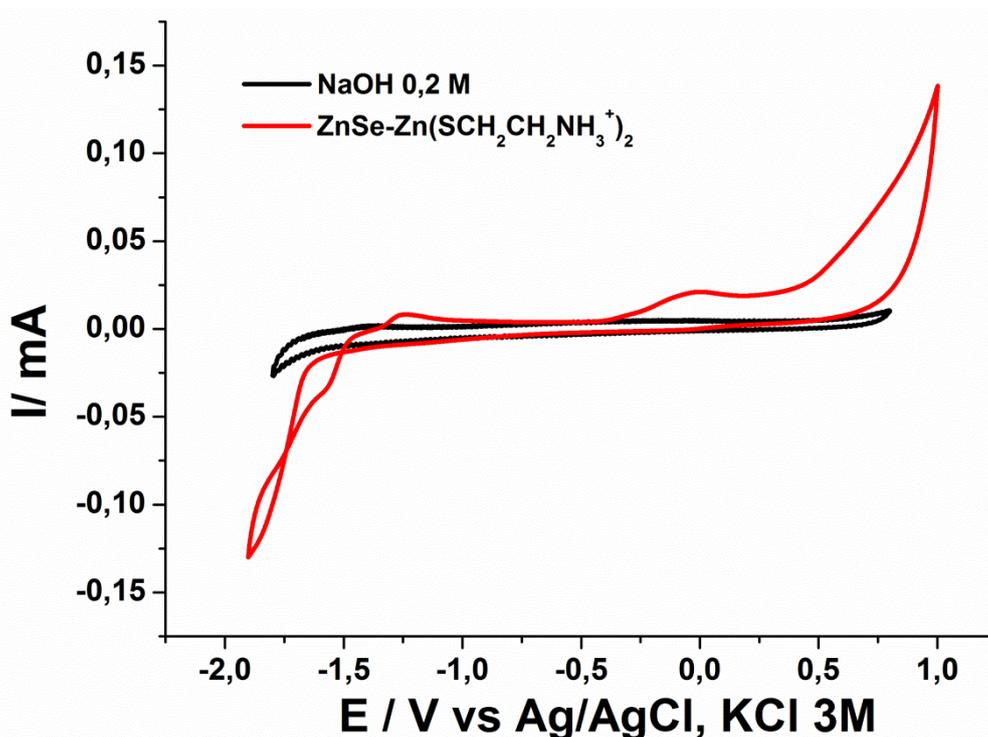
**Figura 4.8.** Voltamogramas cíclicos para os QDs de ZnTe-Cd(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub>, QD de CdTe-Cd(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub> e branco (NaOH 0,2 mol L<sup>-1</sup>). Velocidade de varredura de 0,05 V s<sup>-1</sup> a temperatura de 30 °C.



Os perfis voltamétricos aqui apresentados para os diferentes QDs sintetizados, corroboram com os indícios anteriormente observados em análises distintas de que há uma maior estabilização das nanopartículas pelo AMP do que com a Cys. Além do mais, o voltamograma para o ZnTe-Cd(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub> apresenta um comportamento que nos faz acreditar na formação de nanopartículas com o núcleo de ZnTe. Com relação aos QDs estabilizados com Cys não podemos ter a mesma convicção, como foi discutido na seção 4.1.1. Nesse caso, é possível que haja a formação de um sistema misto contendo cádmio e zinco (Zn<sub>x</sub>Cd<sub>y</sub>Te<sub>x+y</sub>-Zn<sub>z</sub>Cd<sub>m</sub>(Cys)<sub>2(z+m)</sub>). A composição de um sistema misto pode ser reforçada quando comparamos os voltamogramas do ZnTe-Cd(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub> com os das nanopartículas contendo apenas zinco (ZnTe-Zn(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub> (Figura 4.9), que foram sintetizadas quimicamente. Nesses casos, observamos que a redução do íons Zn<sup>2+</sup> ocorre em regiões próximas a do ombro observado no voltamograma referente ao sistema misto (Figura 4.8). Entretanto, o comportamento geral

observado para o sistema misto é similar ao do sistema CdTe, o que nos sugere que o sistema possui zinco em sua composição, porém em proporção inferior a dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ .

**Figura 4.9.** Voltamograma cíclico para o QD de  $\text{ZnTe-Zn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+)_2$  e branco ( $\text{NaOH}$  0,2 mol  $\text{L}^{-1}$ ). Velocidade de varredura de  $0,05 \text{ V s}^{-1}$  a temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .



## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A substituição total de íons  $\text{Cd}^{2+}$  por  $\text{Zn}^{2+}$  em *quantum dots* estabilizados com ácidos mercaptopropiônico (AMP) ou cisteamina (Cis) apresentou dificuldades sintéticas, sendo evidenciada ainda uma relação direta com a natureza do estabilizante utilizado.

Entretanto, a abordagem aplicada, bem como, os resultados discutidos nesse trabalho sugerem a obtenção de um núcleo puro de ZnTe quando o estabilizante utilizado foi o AMP coordenado ao  $\text{Cd}^{2+}$  ( $\text{Cd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{COO}^-)_2$ ). Porém, não obtivemos resultados semelhantes para sistemas estabilizados com a cisteamina. Nesse último caso, acreditamos que nossa abordagem leva à formação de um núcleo misto. Os resultados obtidos, juntamente aos

eletroquímicos, estão de acordo com os efeitos da dureza dos ácidos e bases envolvidos na síntese, uma vez que em meio aquoso, o equilíbrio estabelecido é fortemente dependente dessas forças de interação.

## 6 PERSPECTIVAS

Apesar dos dados de DRX não permitirem diferenciar os núcleos pretendemos incorporar aos estudos futuros realizados para um novo conjunto de estabilizantes de cadeias maiores e menores que as utilizadas no presente trabalho. Também, pretendemos estender a aplicação de técnicas eletroquímicas como: a) cronoamperometria e potenciometria; b) voltametria de pulso e c) espectroscopia de impedância. Afim de entender o mecanismo de redução e oxidação dos *quantum dots* e aplicar na determinação de sua estabilidade termodinâmica. Por fim, pretendemos realizar uso de técnicas eletroquímicas durante a síntese, a fim de aplicar os dados em um estudo de mecanismo de síntese de *quantum dots*.

## REFERÊNCIAS

ACHMETOV, B. V.; ČAPURIN, V. I.; NOVIČENKO, J. P. **Physical and colloid chemistry**. Mir Publ., 1989.

AGNALDO, J. S.; BASTOS, J. B. V.; CRESSONI, J. C.; VISWANATHAN, G. M. **Células solares de TiO<sub>2</sub> sensibilizado por corante**. Revista Brasileira de Ensino de Física. v. 28, n. 1, p. 77-84, 2006.

ALGAR, W. R.; SUSUMU, K.; DELEHANTY, J. B.; MEDINTZ, I. L. **Semiconductor quantum dots in bioanalysis: crossing the valley of death**. *Analytical chemistry* v. 83, n. 23, p. 8826-8837, 2011.

AKHMETOV, M. U.; PERESTYUK, N. A. **Almost-periodic solutions of nonlinear impulse systems**. Ukrainian Mathematical Journal v. 41, n. 3, p. 259-263, 1989.

AKHMETOV, M. U.; PERESTYUK, N. A. **Differentiable dependence of the solutions of impulse systems on initial data**. Ukrainian Mathematical Journal v. 41, n. 8, p. 878-882, 1989.

ALEXANDER, A. E. **Some applications of surface chemistry to problems in colloid science**. J. Chem. Soc., p. 1422-1425, 1947.

ALGAR, W. R.; SUSUMU, K.; DELEHANTY, J. B.; MEDINTZ, I. L.. **Semiconductor quantum dots in bioanalysis: crossing the valley of death**. *Analytical Chemistry* v. 83, n. 23, p. 8826-8837, 2011.

AMELIA, M.; LINCHENEAU, C.; SILVI, S.; CREDI, A. **Electrochemical properties of CdSe and CdTe quantum dots**. Chemical Society Reviews, v. 41, n. 17, p. 5728-5743, 2012.

ANDRADE, J. J. et al. **Synthesis and characterization of blue emitting ZnSe quantum dots**. Microelectronics Journal v. 40, n. 3, p. 641-643, 2009.

BAE, Y.; MYUNG, N.; BARD, A. J. **Electrochemistry and electrogenerated chemiluminescence of CdTe nanoparticles**. Nano Letters, v. 4, n. 6, p. 1153-1161, 2004.

BARNHAM, K. e VVEDNSKY, D. **Low-Dimensional semiconductor structures: Fundamentals and device applications**. Cambridge University Press, 2001.

BATTAGLIA, D.; PENG, X. **Formation of high quality InP and InAs nanocrystals in a noncoordinating solvent**. Nano Letters, v. 2, n. 9, p. 1027-1030, 2002.

BAYLISS, W. M. **The Properties of Colloidal Systems. IV.--Reversible Gelation in Living Protoplasm**. Proceedings of the Royal Society of London. Series B, Containing Papers of a Biological Character, v. 91, n. 638, p. 196-201, 1920.

BIMBERG, D.; GRUNDMANN, M.; LEDENTSOV, N. N. **Quantum dot heterostructures**. John Wiley & Sons, 1999.

BOUROUSHIAN, M. **Electrochemistry of Metal Chalcogenides**. Springer, 2010.

BRUS, L. E. **Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state**. The Journal of Chemical Physics v. 80, n. 9, p. 4403-4409, 1984.

CARLOS, C. B. B. **Propriedades eletrônicas de pontos quânticos de InAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> sobre GaAs**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, 2013.

CHENG, T.; LI, D., LI, J., REN, B., WANG, G., & CHENG, J. **Aqueous synthesis of high-fluorescence ZnTe quantum dots.** Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 26, n. 6, p. 4062-4068, 2015.

CHIBA, Y., ISLAM, A., WATANABE, Y., KOMIYA, R., KOIDE, N., HAN, L. **Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%.** Japanese Journal of Applied Physics, v.45, n. 7L , p. 638–640. 2006.

CINGARAPU, S.; YANG, Z., SORENSEN, C. M., KLABUNDE, K. J. **Synthesis of CdSe/ZnS and CdTe/ZnS quantum dots: refined digestive ripening.** Journal of Nanomaterials, v. 2012, p. 7, 2012.

COLVIN, V. L.; SCHLAMP, M. C.; ALIVISATOS, A. P. **Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer.** Nature, v. 370, n. 6488, p. 354-357, 1994.

CUSHING, BRIAN L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. **Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles.** Chemical reviews, v. 104, n. 9, p. 3893-3946, 2004.

DABBOUSI, B. O.; BAWENDI, M. G.; ONITSUKA, O., RUBNER, M. F. **Electroluminescence from CdSe quantum-dot/polymer composites.** Applied Physics Letters, v. 66, n. 11, p. 1316-1318, 1995.

DEAN, J. A. **Langer's handbook of chemistry.** Mc Graw-hill, 1985.

DONEGÁ, M. C.; LILJEROTH, P; VANMAEKELBERGH, D. **Physicochemical Evaluation of the Hot-Injection Method, a Synthesis Route for Monodisperse Nanocrystals.** Small, v. 1, n. 12, p. 1152-1162, 2005.

DRBOHLAVOVA, J.; ADAM, V.; KIZEK, R.; HUBALEK, J. **Quantum dots-characterization, preparation and usage in biological systems.** International journal of molecular sciences, v. 10, n. 2, p. 656-673, 2009.

FARKHANI, S. M.; VALIZADEH, A.; KARAMI, H.; MOHAMMADI, S.; SOHRABI, N.; BADRZADEH, F. **Cell penetrating peptides: efficient vectors for delivery of nanoparticles, nano carriers, therapeutic and diagnostic molecules.** Peptides, v. 57, p. 78-94, 2014.

FAY, J. E. **Light emitting diode lighting system.** U.S. Patent Application n. 13/426 772, p. 22, 2012.

FILHO, P. C., SERRA, O. A. **Liquid phase synthesis methodologies for the obtainment of rare earth-based inorganic nanomaterials.** Química Nova, p.679-696, 2015.

FONTES, A., LIRA, R. B., SEABRA, M. A. B. L., SILVA, T. G., CASTRO NETO, A. G.; SANTOS, B. S. **Quantum dots in biomedical research.** Biomedical Engineering – Technical Applications in Medicine. Hudak, R, Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, Chapter 12, 2012.

FORLANO, P.; OLABE, J. A.; MAGALLANES J. .F; BLESÁ M. A. **The mechanism of oxidation of 3-mercaptopropionic acid.** Canadian Journal of Chemistry, v.75, p. 9-13, 1997.

FÜREDI-MILHOFER, H. **Spontaneous precipitation from electrolytic solutions.** Pure and Applied Chemistry, v. 53, n. 11, p. 2041-2055, 1981.

FÜREDI-MILHOFER, H.; SKRTIĆ, D.; MARKOVIĆ, M., & KOMUNJER, L. J. **Crystal growth and aggregation of calcium oxalate in high ionic strength solutions.** In: **Urolithiasis.** Springer US, 1981. p. 401-409.

GAPONIK, N.; TALAPIN, D. V.; ROGACH, A. L.; HOPPE, K., SHEVCHENKO, E. V.; KORNOWSKI, A.; ALEXANDER, E.; WELLER, H. **Thiol-capping of CdTe nanocrystals: an alternative to organometallic synthetic routes.** The Journal of Physical Chemistry B, v. 106, n. 29, p. 7177-7185, 2002.

GE, C.; XU, M.; LIU, J.; LEI, J.; JU, H. **Facile synthesis and application of highly luminescent CdTe quantum dots with an electrogenerated precursor.** Chemical Communications, n. 4, p. 450-452, 2008.

GERION, D.; PINAUD, F.; WILLIAMS, S. C.; PARAK, W. J.; ZANCHET, D.; WEISS, S.; ALIVISATOS, A. P. **Synthesis and properties of biocompatible water-soluble silica-coated CdSe/ZnS semiconductor quantum dots.** The Journal of Physical Chemistry B, v. 105, n. 37, p. 8861-8871, 2001.

GOODWIN, J., **Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction**, John Wiley & Sons: Chichester, 2004.

GOESMANN, H.; FELDMANN, C., **Nanoparticulate functional materials.** Angewandte Chemie International Edition, v. 49, n. 8, p. 1362-1395, 2010.

HAGATA, C. H. M. **Determinação da molhabilidade de materiais particulados na indústria alimentícia.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade do Rio Grande do Sul. Porto alegre, 2012.

HARAM, S. K.; QUINN, B. M.; BARD, A. J. **Electrochemistry of CdS nanoparticles: a correlation between optical and electrochemical band gaps.** Journal of the American Chemical Society, v. 123, n. 36, p. 8860-8861, 2001.

HE, Y.; LU, H. T.; SAI, L. M.; SU, Y. Y.; HU, M.; FAN, C. H.; WEI, H.; WANG, L. H. **Microwave Synthesis of Water-Dispersed CdTe/CdS/ZnS Core-Shell Quantum Dots with Excellent Photostability and Biocompatibility.** Advanced Materials, v. 20, n. 18, p. 3416-3421, 2008.

HINES, M. A.; GUYOT-SIONNEST, P. **Bright UV-blue luminescent colloidal ZnSe nanocrystals.** The Journal of Physical Chemistry B, v. 102, n. 19, p. 3655-3657, 1998.

HOLCOMB, D. F. **Quantum electrical transport in samples of limited dimensions.** American Journal of Physics, v. 67, n. 4, p. 278-297, 1999.

HOLMBERG, K. **Handbook of applied surface and colloid chemistry.** New York: Wiley, v. 1, 2002.

HU, X.; KAPLAN, D.; CEBE, P. **Dynamic protein– water relationships during  $\beta$ -sheet formation.** Macromolecules, v. 41, n. 11, p. 3939-3948, 2008.

JASIENIAK, J.; BULLEN, C.; VAN EMBDEN, J.; MULVANEY, P. **Phosphine-free synthesis of CdSe nanocrystals.** The Journal of Physical Chemistry B, v. 109, n. 44, p. 20665-20668, 2005.

JERRY S. **Colloidal systems.** Journal of Chemical Education, v. 57, n. 8, p. 602, 1980.

JONATHAN, C. **A quantum paint box.** *Chemistry World*, p. 1–8, 2003. <http://www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2003/September/paintbox.asp>. Acesso em 15 de março de 2015.

JONES, A. C.; HITCHMAN, M. L. **Chemical vapour deposition: precursors, processes and applications.** Royal Society of Chemistry, 2009.

JUNIOR, M. J.; VARANDA, L. C. **O mundo dos colóides.** Química nova na escola, v. 9, p. 9-13, 1999.

KAMAT, P. V. **Meeting the clean energy demand: nanostructure architectures for solar energy conversion.** The Journal of Physical Chemistry C, v.111, n. 7, p. 2834– 2860, 2007.

KRAUSKOPF, K .; BEISER, A. **The Physical Universe,** McGraw-Hill, 1991.

KUÇUR, E.; ZIEGLER, J; NANN, T. **Synthesis and Spectroscopic Characterization of Fluorescent Blue-Emitting Ultrastable CdSe Clusters.** *Small*, v. 4, n. 7, p. 883-887, 2008.

KUDERA, S.; MAUS, L.; ZANELLA, M.; PARAK, W. J. **Core-Shell Nanocrystals.**, Elsevier BV, Chapter 1.09 ,Germay, 2011.

LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. **Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 72, n. 11, p. 4847-4854, 1950.

LAMER, VICTOR K.; DINEGAR, ROBERT H. **Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 72, n. 11, p. 4847-4854, 1950.

LI, J.; ZOU, G., HU, X.; ZHANG, X. **Electrochemistry of thiol-capped CdTe quantum dots and its sensing application.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 625, n. 1, p. 88-91, 2009.

LI, Z.; DONG, C.; TANG, L.; ZHU, X.; CHEN, H.; REN, J. **Aqueous synthesis of CdTe/CdS/ZnS quantum dots and their optical and chemical properties.** *Luminescence*, v.26, n.6, p439-448, 2011.

LI, LIANG.; QIAN, H.; FANG, N.; REN, J. **Significant enhancement of the quantum yield of CdTe nanocrystals synthesized in aqueous phase by controlling the pH and concentrations of precursor solutions.** *Journal of Luminescence*, v. 116, n. 1, p. 59-66, 2006.

LIM, J.; BAE, W. K.; KWAK, J.; LEE, S.; LEE, C.; CHAR, K. **Perspective on synthesis, device structures, and printing processes for quantum dot displays.** *Optical Materials Express*, v. 2, n. 5, p. 594-628, 2012.

LINCHENEAU, C.; AMELIA, M., OSZAJCA, M., BOCCIA, A., D'ORAZI, F., MADRIGALE, M., ZANONE, R.; MOZZARO, R.; ORTOLANI, L.; MORANDI, V.; SILVI, S.; SZACITOWSKI, K., CRED, A. **Synthesis and properties of ZnTe**

**and ZnTe/ZnS core/shell semiconductor nanocrystals.** Journal of Materials Chemistry C, v. 2, n. 16, p. 2877-2886, 2014.

MACHADO, C. T.; MIRANDA, F. S. **Energia Solar Fotovoltaica: Uma Breve Revisão.** Revista Virtual de Química, v. 7, n. 1, p. 126-143, 2014.

MARIA A. B. L. S. **Pontos quânticos como sondas fluorescentes no estudo da carcinogênese em células gliais.** Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas). Universidade Federal de Pernambuco- Recife, 2014.

MARIA, C. M. P. M. **Síntese e Caracterização de Quantum Dots de CdTe.** Dissertação (Mestrado em Química). Universidade do Porto, 2008.

MEDINTZ, I. L.; UYEDA, H. T.; GOLDMAN, E. R.; MATTOUSSI, H. **Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing.** Nature materials, v. 4, n. 6, p. 435-446, 2005.

MICHALET, X.; BENTOLILA, L.A.; WEISS, S. **Molecular imaging: physics and bioapplications of quantum dots,** In: Advances in Medical Physics, (Wolbarst A.B., Mossman K.L. and Hendee W.R., Eds) Medical Physics Publishing, Madison, Wisconsin. v. 2, p. 111-127, 2008.

MOFFAT, A. S. **New Solar Cells Seem to Have Power at the Right Price.** Science, v. 272, p. 21, 1996.

MOREIRA, L. A. **Cálculo de Propriedades Físico-Químicas de Sistemas Coloidais via Equação de Poisson-Boltzmann: Efeito da Inclusão de Potenciais não-Eletrostáticos.** Dissertação (Mestrado Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímico). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

MURRAY, C B.; KAGAN, C. R.; BAWENDI, M. G. **Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed**

**nanocrystal assemblies.** Annual Review of Materials Science, v. 30, n. 1, p. 545-610, 2000.

MURRAY, C.; NORRIS, D.; J. B.; MOUNGI, G. **Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites.** Journal of the American Chemical Society, v. 115, n. 19, p. 8706-8715, 1993.

OCAÑA, M.; RODRIGUEZ-CLEMENTE, R.; SERNA, C. J. **Uniform colloidal particles in solution: Formation mechanisms.** Adv. Mater, v. 7, n. 2, p.212-216, 1995.

OLSSON, D. C.; PIPPI, N. L.; RAISER, A. G.; OLIVEIRA, G. K.; TREICHEL, T. L. E.; SALBEGO, F. Z **Marcadores fluorescentes coloidais: conceitos e aplicações.** Ciência Rural, v. 41, n. 6, p. 1043-1050, 2011.

PARAK, W. J. et al. **Conjugation of DNA to Silanized Colloidal Semiconductor Nanocrystalline Quantum Dots.** Chemistry of Materials, v. 14, n.5, p. 2113–2119, 2002.

PATTY, F. **Industrial Hygiene and Toxicology: Volume II: Toxicology.** New York: Interscience Publishers, p.1809, 1963.

PAZINATO, M. S; BRAIBANTE, M. E. F.; MIRANDA, A. C. G. **Análise das ideias dos estudantes sobre os tópicos: estabilidade, tipos de ligações químicas e suas representações.** Encontro de Debates sobre o Ensino de Química, v. 1, n. 1, p. 119-126, 2014.

PEARSON, R. G. **Hard and Soft Acid and Bases.** Journal of the American Chemical Society, v.85, n.22, p.3533-3539, 1963.

PEARSON, R. G.; Songstad, J. **Application of the Principle of Hard and Soft Acid and Bases to Organic.** Journal of the American Chemical Society, v. 89, n.8, p.1807-1816, 1967.

PILENI, M. **Nanocrystal self-assemblies: fabrication and collective properties.** The Journal of Physical Chemistry B, v. 105, n. 17, p. 3358-3371, 2001.

PILENI, M. P. **Nanosized particles made in colloidal assemblies.** Langmuir, v. 13, n. 13, p. 3266-3276, 1997.

PONS, J.; BARRACLOUGH, T. G.; GOMEZ-ZURITA, J.; CARDOSO, A.; DURAN, D. P.; HAZELL, S.; SOPHIEN, K.; WILLIAN, D. S.; VOGLER, A. P. **Sequence-based species delimitation for the DNA taxonomy of undescribed insects.** Systematic Biology v. 55, n. 4, p. 595-609, 2006.

POZNYAK, S. K. OSIPOVICH, N. P.; SHAVEL, A.; TALAPIN, D. V.; GAO, M.; EYCHMÜLLER, A.; & GAPONIK, N. **Size-dependent electrochemical behavior of thiol-capped CdTe nanocrystals in aqueous solution.** The Journal of Physical Chemistry B, v. 109, n. 3, p. 1094-1100, 2005.

PRADHAN, N.; PENG, X. **Efficient and color-tunable Mn-doped ZnSe nanocrystal emitters: control of optical performance via greener synthetic chemistry.** Journal of the American Chemical Society, v. 129, n. 11, p. 3339-3347, 2007.

QU, L.; PENG, X. G. **Control of photoluminescence properties of CdSe nanocrystals in growth.** Journal of the American Chemical Society, v. 124, n. 9, p. 2049-2055, 2002.

RIBEIRO, R. T.; DIAS, J. M.; PEREIRA, G. A.; FREITAS, D. V.; MONTEIRO, M.; CABRAL FILHO, P. E.; RENATA, A. R.; FONTES, A.; NAVARRO, M.; SANTOS, B. S **Electrochemical synthetic route for preparation of CdTe quantum-dots stabilized by positively or negatively charged ligands.** Green Chemistry, v. 15, n. 4, p. 1061-1066, 2013.

ROGACH, A. L.; KATSIKAS, L.; KORNOWSKI, A.; SU, D.; EYCHMÜLLER, A., WELLER, H. **Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals**. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, v. 100, N. 11, P. 1772-1778, 1996.

SALAMANCA-BUENTELLO, F.; PERSAD, D. L.; MARTIN, D. K.; DAAR, A. S.; SINGER, P. A. **Nanotechnology and the developing world**. PLoS Medicine, v. 2, n. 5, 2005.

SANTOS, B. S.; FARIAS, P. M. A.; FONTES, A. **Semiconductor Quantum Dots for Biological Applications in Handbook of Self Assembled Semiconductor Nanostructures Novel Devices in Photonics and Electronics**. Ed. Mohamed Henine, Amsterdam: Elsevier. p. 773–798, 2008.

SAPRA, S; ROGACH, A. L.; FELDMANN, J. **Phosphine-free synthesis of monodisperse CdSe nanocrystals in olive oil**. Journal of Materials Chemistry, v. 16, n. 33, p. 3391-3395, 2006.

SARQUIS, J. **Colloidal Systems**. Journal of Chemical Education, v. 57, n.8, pg. 602-605, 1980.

SENTHILKUMAR, K.; KALAIVANI, T.; KANAGESAN, S.; BALASUBRAMANIAN, V. **Synthesis and characterization studies of znse quantum dots**. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 23, n. 11, p. 2048-2052, 2012.

SERJEANT, E.P., DEMPSEY B. **Ionisation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution**. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), New York: Pergamon, n.23, p.36, 1979.

SHAVEL, A.; GAPONIK, N.; EYCHMÜLLER, A. **Efficient UV-blue photoluminescing thiol-stabilized water-soluble alloyed ZnSe (S) nanocrystals**. The Journal of Physical Chemistry B, v. 108, n. 19, p. 5905-5908, 2004.

SHAW, D. J. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**. E. Blücher, 1975.

SILVA, F. O. **Síntese e Caracterização de Semicondutores Nanocristalinos Coloidais Solúveis em água de CdTe e CdTe/CdS**. Dissertação (Mestrado em Química de Materiais). Universidade Federal de São João Del-Rei, 2010.

SMITH, A. M.; GAO, X.; NIE, S. **Invited Review Quantum Dot Nanocrystals for In Vivo Molecular and Cellular Imaging**. *Photochemistry and photobiology*. v. 80, p. 377–385, 2004.

SONG, X., WANG, M., ZHANG, H., DENG, J., YANG, Z., RAN, C., & YAO, X. **Morphologically controlled electrodeposition of CdSe on mesoporous TiO<sub>2</sub> film for quantum dot-sensitized solar cells**. *Electrochimica Acta*, v. 108, p. 449-457, 2013.

SUGIMOTO, T. **Preparation of monodispersed colloidal particles**. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 28, p. 65-108, 1987.

SZE, S. M. **Semiconductor devices, phys and technology**. Wiley: Universidade de Michingan, 1985.

THOBIE-GAUTIER, C.; DEGRAND, C. **Direct electrochemical synthesis of diaryl dichalcogenides by SRN1 reactions, using sacrificial selenium and tellurium cathodes**. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 56, n. 19, p. 5703-5707, 1991.

TOMA, H. E., FERREIRA, A. M. D., MASSABNI, A. M. G., & MASSABNI, A. C. **Nomenclatura básica de química inorgânica**, 2014

UNLÜ, M.; MORGAN, M. E.; MINDEN, J. S. **Difference gel electrophoresis: a single gel method for detecting changes in protein extracts**. *Electrophoresis*, v. 18, n. 11, p. 2071-2077, 1997.

VIEIRA, I. C. **Projeto de um Conversor Flyback Cuto-Oscilante de Baixo Custo Para LED's de Potência**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

VISWANATHA, R.; SARMA, D. D. **Growth of nanocrystals in solution**. *Nanomaterials Chemistry: Recent Developments and New Directions*, p. 139-170, 2007.

VUKMIROVIC, N.; LIN, W. W. **Quantum Dots: Theory**. Lawrence Berkeley National Laboratory. California, 2010.

WANG, Y.; LIU, S., YANG, K., ZHOU, L. **One-pot synthesis of CdTe quantum dots using tellurium dioxide as a tellurium source in aqueous solution**. *Colloid and Polymer Science*, v. 291, n. 6, p. 1313-1318, 2013.

WEISBUCH, C; VINTER, B. **Quantum semiconductor structures: Fundamentals and applications**. San Diego: Academic press, 2014.

WEISSBUCH, C.; VINTER, B. **Quantum Semi-conductor Strucutres**. Academic, New York, 1991.

XU, S.; WANG, C.; XU, Q.; ZHANG, H.; LI, R.; SHAO, H.; WEI, L.; CUI, Y. K. **roles of solution pH and ligands in the synthesis of aqueous ZnTe nanoparticles**. *Chemistry of Materials*, v. 22, n. 21, p. 5838-5844, 2010.

YANG, Y. A.; WU, H.; WILLIAMS, K. R.; CAO, Y. C . **Synthesis of CdSe and CdTe nanocrystals without precursor injection**. *Angewandte Chemie*, v. 117, n. 41, p. 6870-6873, 2005.

ZHANG, H.; WANG, L. P.; XIONG, H.; HU, L.; YANG, B.; LI, W. **Hydrothermal Synthesis for High-Quality CdTe Nanocrystals**. *Advanced Materials*, v. 15, n. 20, p. 1712-1715, 2003.

ZHANG, H.; CUI, Z.; WANG, Y.; ZHANG, K.; JI, X.; LÜ, C.; YANG, B.; GAO, M  
**From Water-Soluble CdTe Nanocrystals to Fluorescent Nanocrystal-  
Polymer Transparent Composites Using Polymerizable  
Surfactants.** *Advanced Materials*, v. 15, n. 10, p. 777-780, 2003.