



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Denilson de Vasconcelos Freitas

Eletrossíntese, Caracterização e Aplicação de QDs do
Tipo II-VI e V-VI

Recife

2018

Denilson de Vasconcelos Freitas

Eletrossíntese, Caracterização e Aplicação de QDs do
Tipo II-VI e V-VI

*Tese submetida ao Departamento de
Química Fundamental da Universidade
Federal de Pernambuco como parte dos
requisitos necessários à obtenção do Grau de
Doutor em Química.*

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Navarro

Co-Orientador: Prof. Dr. Herman Sander Mansur

Recife

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB4-1758

F866e Freitas, Denilson de Vasconcelos.
Eletrossíntese, caracterização e aplicação de QDs do tipo II-VI e V-VI /
Denilson de Vasconcelos Freitas. – 2018.
122 f. : fig., tab.

Orientador: Marcelo Navarro
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
Química fundamental. Recife, 2018.
Inclui referências, apêndices e anexos.

1. Química inorgânica 2. Eletroquímica de nanomateriais. I. Navarro,
Marcelo. (Orientador) II. Título.

546 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2018-51

DENILSON DE VASCONCELOS FREITAS

**“ELETROSSÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE QDS
DO TIPO II-VI E V-VI”**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em: 20/07/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Marcelo Navarro (Orientador)

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Severino Alves Júnior

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Walter Mendes de Azevedo

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Severino Carlos Bezerra de Oliveira

Departamento de Química
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof. Fauston Fred da Silva

Departamento de Química
Universidade Federal da Paraíba

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela saúde e pelas oportunidades que tive na vida para estar sempre me capacitando.

Agradeço a minha família, pelo apoio e carinho. São minha base e estão sempre comigo em todos os desafios. Em especial a minha mãe, Maria, que nunca me deixa sozinho e a minha namorada, Bárbara, que a cada dia não me deixa desistir de meus sonhos.

Aos meus orientadores, Marcelo e Herman, agradeço profundamente. Tanto pela disponibilidade, como pelo aprendizado e reflexões.

Agradeço a todos os integrantes do Laboratório de Eletrossíntese da UFPE e também do Laboratório de Superfícies e Materiais da UFMG, pelo acolhimento e ajuda.

Agradeço ao Departamento de Química Fundamental, por toda a disponibilidade da estrutura para a execução do doutoramento. A todos os professores, desde os que lecionaram disciplinas aos que trabalharam em colaborações. Agradeço por todo o aprendizado.

Agradeço ao CETENE pela disponibilização de análises, em especial a Gian, pelos ótimos difratogramas e a Johan e Thiago por toda a ajuda no trabalho de caracterização eletroquímica dos eletrodos.

Agradeço a Alexandra, Sandhra e Anderson por todo o auxílio nas tantas caracterizações realizadas na UFMG.

Agradeço a Érico Teixeira Neto, do LNNano, por toda a disponibilidade para análises e discussões.

Agradeço aos meus amigos, por tantas conversas, congressos e bons momentos que passamos juntos. Conto com vocês para a vida toda.

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida, a FACEPE e a CAPES pelo financiamento do trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, com apelo à química verde, metodologias eletroquímicas *one-pot* foram desenvolvidas em meio aquoso para a produção de Pontos Quânticos (*Quantum Dots*, QDs) do tipo II-VI e V-VI. Para o desenvolvimento de uma metodologia totalmente eletroquímica, QDs de CdX (X = Te, Se, S) foram sintetizados como prova de conceito, sendo utilizado um anodo de sacrifício de cádmio e um macroeletrodo de grafite/calco gênio em pó como catodo, estabilizados pelo ácido 3-mercaptopropiônico (MPA). Como consequência, os QDs de CdX-MPA apresentaram rendimento quântico máximo de 10%, estrutura cristalina de blenda de zinco e viabilidade celular > 87% para todos sistemas estudados. Os QDs apresentaram dependência temporal na atividade endocítica em células HeLa. QDs de Bi₂S₃ estabilizados pelo MPA foram sintetizados pela primeira vez via eletroquímica através dessa metodologia e sensibilizaram nanotubos de TiO₂ para a produção de células fotoeletroquímicas, onde o tratamento térmico das nanopartículas se mostrou essencial para a modulação de suas propriedades estruturais. Após o tratamento térmico a 95°C por 15 minutos, os QDs de Bi₂S₃-MPA apresentaram estrutura ortorrômbica e tamanho médio de 4,3 nm. A sensibilização de nanotubos (NTs) de TiO₂ com QDs de Bi₂S₃-MPA foi estudada, onde foi obtido um aumento de 3,2 vezes na densidade de fotocorrente dos NTs irradiados com um simulador solar (filtro AM 1.5G, 50 mW.cm⁻²) e atividade na região do visível, proporcionada pela presença dos QDs de Bi₂S₃.

Palavras-chave: Eletrossíntese. *Quantum dots*. Atividade endocítica. Nanotubos. Bi₂S₃.

ABSTRACT

In this work, with appeal to green chemistry, one-pot electrochemical methodologies were applied for the production of Quantum Dots (QDs) of type II-VI and V-VI. For the development of a fully electrochemical methodology, CdX QDs (X = Te, Se, S) were synthesized as proof of concept, using a cadmium sacrifice anode and a graphite/chalcogen macropore powder as cathode stabilized by 3-mercaptopropionic acid (MPA). The CdX-MPA QDs presented maximum quantum yield of 10%, crystalline structure of zinc blend and cell viability > 87% for all systems studied. The QDs demonstrated temporal dependence on endocytic activity in HeLa cells. Bi₂S₃ QDs stabilized by MPA were first synthesized via electrochemistry through this methodology and sensitized TiO₂ nanotubes to the production of photoelectrochemical cells, where the thermal treatment of nanoparticles was shown to be essential for the modulation of their structural properties. After heat treatment at 95°C in 15 minutes, the QDs of Bi₂S₃-MPA presented orthorhombic structure and average size of 4.3 nm. Sensitization of TiO₂ nanotubes (NTs) with Bi₂S₃-MPA QDs was studied, which it was obtained an increase of 3.2 times in photocurrent density of NTs irradiated with a solar simulator (AM 1.5G filter, 50 mW.cm⁻²) and activity in the visible region, provided by the presence of Bi₂S₃ QDs.

Keywords: Electrosynthesis. Quantum dots. Endocytic activity. Nanotubes. Bi₂S₃.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura de bandas para condutores, semicondutores e isolantes. ...	20
Figura 2 -	Estrutura de uma quasi-partícula, chamada éxciton, ilustrando a excitação do elétron por um fóton de energia igual ou superior a E_g , indo da BV para a BC.	21
Figura 3 -	(a) Efeito do tamanho em diferentes escalas de tamanho em semicondutores: a estrutura de bandas para semicondutores na escala macroscópica. (b) Nanocristal de semicondutor com confinamento quântico fraco. (c) Diagrama de energia para um QD (semicondutor de dimensão 0-D), onde é possível visualizar os níveis discretos de energia, assim como em átomos, e suas transições ópticas.	23
Figura 4 -	Armadilhas provocadas pelos defeitos de superfície dos QDs, resultando em decaimentos não-radiativos de energia.....	25
Figura 5 -	Estabilizantes utilizados nas metodologias não-aquosas e aquosas de QDs; 1 - trioctilfosfina (TOP), 2 - óxido de trioctilfosfina (TOPO), 3 - ácido oleico, 4 - trifenilfosfina (TPP), 5 - dodecanotiol, 6 - ácido tioglicólico (TGA), 7 - ácido mercaptopropiônico (AMP), 8 - ácido mercaptoundecanóico (MUA), 9 - ácido mercaptosuccínico (MSA), 10 - glutathione (GLU), 11 - l-cisteína (l-cis), 12 - cisteamina (cys), 13 - ácido di-hidrolipóico (DHLLA) (LESNYAK; GAPONIK; EYCHMÜLLER, 2012; SPERLING; PARAK, 2010).....	26
Figura 6 -	Troca dos ligantes de QDs em meio orgânico para solubilização em meio aquoso.	27
Figura 7 -	Aparato utilizado para a produção de QDs descrito por Gaponik (GAPONIK et al., 2002). Inicialmente ocorre o processo de formação do Te pelo H_2SO_4 para posterior transferência do gás H_2Te para a solução contendo os precursores metálicos (a). Por fim, as nanopartículas formadas são aquecidas para crescimento (b).	28
Figura 8 -	Concentração dos monômeros formados durante a reação de síntese de um coloide em relação ao tempo.	30

Figura 9 -	Esquema que mostra a energia livre de Gibbs em função do raio das nanopartículas, ilustrando as V etapas para a formação dos QDs.	33
Figura 10 -	Esquema ilustrativo da redução eletroquímica do telúrio por Rogach e colaboradores.	39
Figura 11 -	Célula eletroquímica convencional utilizada na síntese de QDs.	40
Figura 12 -	Célula eletroquímica desenvolvida por Areais et al. para reações orgânicas (A), região catódica, chamada de célula de cavidade (B) e extrator utilizado para a remoção dos produtos da matriz de grafite (C).	41
Figura 13 -	Eletrorredução do Telúrio em pó e síntese de QDs de CdTe em célula de cavidade.	42
Figura 14 -	Célula eletroquímica utilizada na síntese dos QDs de CdX-MPA.	46
Figura 15 -	Espectros de absorção e de emissão ($\lambda_{exc} = 365$ nm) dos QDs de CdTe-MPA após aquecimento de 15 a 60 minutos em pH 9 (a, c) e em pH 11 (b, d).	55
Figura 16 -	Espectros de absorção e de emissão ($\lambda_{exc} = 365$ nm) dos QDs de CdSe-MPA após aquecimento de 15 a 60 minutos em pH 9 (a, c) e em pH 11 (b, d).	56
Figura 17 -	Espectros de absorção e de emissão ($\lambda_{exc} = 365$ nm) dos QDs de CdS-MPA após aquecimento de 15 a 60 minutos em pH 9 (a, c) e em pH 11 (b, d).	57
Figura 18 -	Perfis de crescimento das partículas de (A) CdTe, (B) CdSe e (C) CdS descritos a partir dos diâmetros calculados pela equação empírica de Yu (YU et al., 2003).	58
Figura 19 -	Ilustração estrutural de uma nanopartícula de CdX-MPA (fora de escala), mostrando as propriedades estruturais de diâmetro, raio hidrodinâmico, distância interplanar e a carga superficial das partículas relacionadas com suas técnicas de análise.	59
Figura 20 -	Padrões de DRX para as amostras de (A) CdTe-MPA, (B) CdSe-MPA e (C) CdS-MPA sintetizadas em pH 9 e 11 com 60 minutos de tratamento térmico.	60
Figura 21 -	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para os QDs de CdTe-MPA em (A) pH 9 e (C) pH 11. Distribuição de tamanhos das	

	partículas de CdTe-MPA em (B) pH 9 e (D) pH 11. <i>Inset</i> : imagem amplificada das partículas para cálculo da distância interplanar.....	62
Figura 22	- Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para os QDs de CdSe-MPA em (A) pH 9 e (C) pH 11. Distribuição de tamanhos das partículas de CdSe-MPA em (B) pH 9 e (D) pH 11. <i>Inset</i> : imagem amplificada das partículas para cálculo da distância interplanar.....	63
Figura 23	- Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para os QDs de CdS-MPA em (A) pH 9 e (C) pH 11. Distribuição de tamanhos das partículas de CdS-MPA em (B) pH 9 e (D) pH 11. <i>Inset</i> : imagem amplificada das partículas para cálculo da distância interplanar.....	64
Figura 24	- Espectro de EDS para os QDs de (A) CdTe-MPA, (B) CdSe-MPA e (C) CdS-MPA em pH 9.....	65
Figura 25	- XPS para os QDs na região do (A) Te e do (B) Cd para os QDs de CdTe-MPA.	68
Figura 26	- FTIR do ácido 3-mercaptopropiônico puro (a) e em pH de síntese (b).	69
Figura 27	- Espectros de IV dos QDs de (a) CdTe, (b) CdSe e (c) CdS em pH 9 e pH 11 em comparação com o espectro do MPA puro.	70
Figura 28	- (A) Resposta de viabilidade celular de células HeLa através do método de MTT (Controle positivo: Triton x-100; controle negativo: tubos eppendorf estéreis. (B) Imagens de microscopia de células HeLa incubadas por 24 h, onde são ilustradas a (a) cultura controle, com QDs de (b) CdS, (c) CdSe e (d) CdTe, onde os QDs apresentaram concentração de $2,0 \cdot 10^{-5}$ mol L ⁻¹ . Barra de escala de 100 μ m, magnificação de 100x.	72
Figura 29	- Imagens de microscopia confocal de células HeLa durante endocitose gradual dos QDs de (a) CdS, (b) CdSe e (c) CdTe em diferentes tempos de incubação.....	73
Figura 30	- (a) Sinal de fluorescência dos QDs internalizados através de vias endocíticas das células cancerígenas HeLa vs. tempo de incubação para os QDs de CdS, (b) CdSe e (c) CdTe. (d) Esquema da endocitose dos QDs de CdX-MPA.	74
Figura 31	- Produção dos NTs de TiO ₂ através da anodização eletroquímica.	78
Figura 32	- Esquema (fora de escala) ilustrativo do processo de anodização das folhas de Ti na presença e na ausência de eletrólitos fluorados.....	81

Figura 33 -	Curva de anodização da folha de Ti para a produção dos nanotubos de TiO_2 . <i>Inset</i> : ampliação da região da etapa II.	83
Figura 34 -	(a) Imagens de microscopia de varredura para os nanotubos de TiO_2 anodizados observados através do topo e (b) da lateral.....	84
Figura 35 -	(a) Difrátogramas dos nanotubos recém preparados por anodização e (b) após anelamento.	85
Figura 36 -	(A) Célula eletroquímica de cavidade na presença do precursor de bismuto e das folhas de Ti com os NTs de TiO_2 . (B) Interação do grupo carboxilato com a superfície dos NTs.	86
Figura 37 -	Espectros de UV-Vis da solução contendo Bi^{3+} e MPA em diferentes pHs. <i>Inset</i> : Espectro de UV-Vis do íon Bi^{3+} livre.....	88
Figura 38 -	Esquema representando os QDs de Bi_2S_3 -MPA como preparados e a interface sugerida entre os QDs e os NTs após os diferentes tratamentos térmicos.....	89
Figura 39 -	Padrões de difratogramas de raio-X de QDs de Bi_2S_3 com diferentes tratamentos térmicos, onde NaBiS_2 (ficha do JCPDS: 8-406), Bi_2S_3 (ficha do JCPDS: 17-0320) e NaCl (ficha do JCPDS: 05-0628) foram identificados.	90
Figura 40 -	(a) Imagem de TEM de campo claro, análise de EDS (b) e histograma de tamanhos (c) da amostra de Bi_2S_3 após síntese.	92
Figura 41 -	(a) Imagem de TEM de campo claro, (b) análise de EDS e (c) histograma de tamanhos da amostra de Bi_2S_3 tratados termicamente a 95°C por 15 minutos.....	93
Figura 42 -	(a) Imagem de TEM de campo claro, (b) análise de EDS e (c) histograma de tamanhos da amostra de Bi_2S_3 tratados termicamente via hidrotermal, a 180°C por 30 minutos.....	94
Figura 43 -	Espectro de UV-Vis para (a) e gráfico de Tauc (b) para os QDs de Bi_2S_3 com diferentes tratamentos térmicos.	95
Figura 44 -	Mapeamento elementar por EDS dos nanotubos de TiO_2 sensibilizados com os QDs de Bi_2S_3	96
Figura 45 -	Imagens de TEM (a) e de HRTEM (b) dos QDs de Bi_2S_3 . Imagem de TEM (c) e HRTEM (d) das amostras de Ti_Bi_15	97
Figura 46 -	DRS dos nanotubos de TiO_2 e dos nanotubos sensibilizados pelos QDs de Bi_2S_3 com diferentes tratamentos térmicos.	99

Figura 47 - (a) Representação da densidade de corrente vs. potencial para as amostras irradiadas utilizando o filtro AM 1.5 G (50 mW.cm ⁻²) e (b) da eficiência de fotoconversão dos fotoanodos.	100
Figura 48 - Resposta de fotocorrente do TiO ₂ e das amostras sensibilizadas, sob irradiação com o uso do filtro AM 1.5 G (50 mW.cm ⁻²).....	101
Figura 49 - Gráfico de fotocorrente sob potencial aplicado de 0 V vs. Ag/AgCl e irradiação solar simulada (AM 1.5 G, 50 mw.cm ⁻²).....	102
Figura 50 - (a) Resposta da fotocorrente para a amostra TiO ₂ , (b) Ti_Bi_0, (c) Ti_Bi_15 e (d) Ti_Bi_30 com irradiação no visível sob potencial aplicado de 0,0 V (vs. Ag/AgCl).....	103
Figura 51 - IPCE para os nanotubos de TiO ₂ sensibilizados com os QDs de Bi ₂ S ₃	104
Figura 52 - Diagrama de energia de <i>gap</i> hipotético para a amostra Ti_Bi_15.	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Energia de <i>Gap</i> (E_g), massa efetiva do elétron (m_e/m_0), massa efetiva do buraco (m_h/m_0) e o raio de Bohr do éxciton (a_B) de alguns semicondutores do tipo II-VI e do tipo V-VI (MACKOWSKI, 2002; PANIGRAHI; PATHAK, 2013; SILVA et al., 2010).	21
Tabela 2 -	Reações de redução do Se a Se^{2-} e o potencial necessário para a obtenção de cada espécie.	36
Tabela 3 -	pKa das espécies eletroquimicamente geradas na célula de cavidade.	52
Tabela 4 -	Resumo das propriedades ópticas dos QDs de CdTe-MPA.	55
Tabela 5 -	Resumo das propriedades ópticas dos QDs de CdSe-MPA.	56
Tabela 6 -	Resumo das propriedades ópticas dos QDs de CdS-MPA.	57
Tabela 7 -	Raio hidrodinâmico (DLS), potencial zeta (ζ), rendimento quântico (QY) e diâmetro médio determinado através do HRTEM (D) dos QDs de CdX-MPA.	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a_B	Raio de Bohr
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
D	Diâmetro
DMEM	<i>Dulbecco's modified eagle medium</i>
DRIFTS	Espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa
DRS	Espectroscopia de reflectância difusa
DRX	Difratograma de raio-X
DSS	Dodecilssulfato de sódio
EDS	Energia dispersiva por raio-X
E_g	Energia de gap
ETG	Etilenoglicol
eV	Elétron-volt
FWHM	Largura a meia altura
HeLa	Células imortalizadas de câncer cervical
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta-resolução
IPCE	Eficiência de corrente por fóton incidido
J	Densidade de corrente
λ_{abs}	Comprimento de onda de absorção
LED	Diodo emissor de luz
λ_{em}	Comprimento de onda de emissão
λ_{exc}	Comprimento de onda de excitação
m_e	Massa efetiva do elétron
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
m_h	Massa efetiva do buraco
MPA	Ácido 3-mercaptopropiônico
MTT	Brometo de 3-(4,5-dimetiltiazol-2il)2,5-difeniltetrazólio
η	Fotoconversão
PEC	Célula fotoeletroquímica
pH	Potencial hidrogeniônico da água

QDs	Quantum Dots
QY	Rendimento Quântico
SFB	Soro fetal bovino
TGA	Ácido tioglicólico
TiO₂	Óxido de Titânio
UV-Vis	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível
ζ	Potencial zeta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO, REFERENCIAL TEÓRICO E OBJETIVOS GERAIS.	18
1.1	INTRODUÇÃO	18
1.2	REFERENCIAL TEÓRICO	19
1.2.1	Nanopartículas de Semicondutores: <i>Quantum Dots</i> (QDs)	19
1.2.2	Propriedades dos QDs	24
1.2.3	Sínteses de QDs via Química	26
1.2.4	Cinética de Formação e Crescimento dos QDs	29
1.2.5	Sínteses Eletroquímicas de QDs	33
1.2.5.1	Eletroquímica do Telúrio	33
1.2.5.2	Eletroquímica do Selênio	35
1.2.5.3	Eletroquímica do Enxofre	37
1.2.5.4	QDs obtidos via Eletroquímica	38
1.2.6	Síntese de QDs de Bi ₂ S ₃ e Modificação de Nanotubos de TiO ₂	43
1.3	OBJETIVOS	44
2	ELETROSSÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE QDS DE CDX (X = S, SE OU TE) PARA MARCAÇÃO BIOLÓGICA.	45
2.1	JUSTIFICATIVA	45
2.2	METODOLOGIA	45
2.2.1	Materiais.....	45
2.2.2	Síntese dos QDs de CdX-MPA (X = Te, Se, S).....	45
2.2.3	Caracterização dos QDs de CdX-MPA (X = Te, Se, S).....	47
2.2.4	Cultura da linhagem de células HeLa.....	49
2.2.5	Ensaio de MTT utilizado o brometo de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)2,5-difeniltetrazólio	49
2.2.6	Testes de Citotoxicidade	50
2.2.7	Nanosensor Fluorescente Baseado em QDs para Bioimagem e Detecção de Células Tumorais.	50
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
2.3.1	Eletrossíntese <i>one-pot</i> dos QDs de CdX (X = Te, Se, S).....	51
2.3.2	Caracterização Óptica dos QDs de CdX (X = Te, Se, S)	53
2.3.3	Caracterização Estrutural dos QDs de CdX (Te, Se, S).....	59
2.3.4	Avaliação da citotoxicidade dos QDs de CdX-MPA por ensaios de MTT	71

2.3.5	Quantum Dots de CdX-MPA como Nanosensores Fluorescentes para Bioimagem e Detecção de Células tumorais.....	73
2.4	CONCLUSÃO	76
3	Bi₂S₃ – SÍNTESE ELETROQUÍMICA, CARACTERIZAÇÃO E ANCORAGEM EM NANOTUBOS DE TiO₂ PARA APLICAÇÃO EM FOTOELETROQUÍMICA	77
3.1	JUSTIFICATIVA	77
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	77
3.2.1	Materiais.....	77
3.2.2	Preparação dos nanotubos (NTs) de TiO ₂ por anodização.....	78
3.2.3	Sensibilização dos NTs de TiO ₂ com os QDs de Bi ₂ S ₃ através do método eletroquímico <i>in situ</i>	79
3.2.4	Caracterização dos NTs sensibilizados com os QDs de Bi ₂ S ₃ -MPA....	80
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
3.3.1	Morfologia e estrutura dos NTs de TiO ₂	81
3.3.2	Eletrossíntese dos QDs de Bi ₂ S ₃ -MPA	85
3.3.3	Caracterização dos QDs de Bi ₂ S ₃ -MPA	90
3.3.4	Sensibilização dos nanotubos de TiO ₂ com os QDs de Bi ₂ S ₃	95
3.3.5	Caracterizações fotoeletroquímicas	99
3.4	CONCLUSÃO	105
3.4.1	Perspectivas	106
	REFERÊNCIAS.....	107
	APÊNDICE A - ARTIGOS PUBLICADOS	119
	ANEXO A - DIAGRAMA DE POURBAIX DO TELÚRIO	120
	ANEXO B - DIAGRAMA DE POURBAIX DO SELÊNIO	121
	ANEXO C - DIAGRAMA DE POURBAIX DO ENXOFRE.....	122

1 INTRODUÇÃO, REFERENCIAL TEÓRICO E OBJETIVOS GERAIS

1.1 INTRODUÇÃO

Os semicondutores nanocristalinos coloidais, mais conhecidos como Pontos Quânticos (*Quantum Dots*, QDs), são nanoestruturas inorgânicas cristalinas, cujo tamanho varia de 1 a 10 nm, recobertas com ligantes orgânicos. Com o tamanho das nanopartículas na mesma ordem de grandeza do raio de Bohr, os QDs apresentam efeitos quânticos de tamanho. Suas propriedades ópticas e eletrônicas são únicas, variando de acordo com o tamanho da partícula devido ao confinamento quântico e também de acordo com a sua composição (MANSUR, 2010; REISS; PROTIÈRE; LI, 2009; VALIZADEH et al., 2012). Além dessas propriedades, é possível modular o *band gap* desses materiais através da alteração de sua composição (Sb_2Se_3 , PbS, CdTe, CdSe, CdS, AgInS_2 , ZnSe), podendo apresentar propriedades ópticas que se estendem desde a região do ultravioleta até o infravermelho próximo. Com isso, metodologias para obtenção de nanopartículas de semicondutores binários e ternários têm sido o interesse de vários grupos de pesquisa mais estudados entre diversos grupos de pesquisa, nas duas últimas décadas. (BIMBERG; POHL, 2011).

A síntese de nanopartículas de semicondutores se apresenta como um grande desafio para a comunidade científica em geral, principalmente a síntese em larga escala dos nanomateriais e a redução da toxicidade associada as metodologias existentes. O controle na produção de precursores, nas condições de pH e de tratamento térmico das nanopartículas influem diretamente nas propriedades ópticas e estruturais dos produtos obtidos (GAO et al., 1998). Com isso, diferentes metodologias de síntese vêm sendo desenvolvidas, como as hidrotermais, sonoquímicas, mecanoquímicas, químicas, por ablação a laser e eletroquímicas, visando a melhoria das propriedades gerais apresentadas pelas nanopartículas produzidas. Os QDs necessitam de metodologias de síntese que proporcionem menor toxicidade aos produtos obtidos, através da diminuição do uso de reagentes tóxicos durante a síntese, como agentes redutores, e também o uso de precursores que causem menos impacto ao meio ambiente, devido ao descarte. (FREITAS et al., 2014;

GENG et al., 2007; MENDONÇA; DE AZEVEDO, 2016; RIBEIRO et al., 2013; RUTH; YOUNG, 2006; SAIN; PRADHAN, 2011; SCHNEIDER; BALAN, 2008) Neste aspecto, as metodologias eletroquímicas de síntese se destacam, por contemplar pelo menos 8 dos 12 princípios da química verde.(FRONTANA-URIBE et al., 2010)

Na primeira etapa deste trabalho, uma nova metodologia totalmente eletroquímica e *one-pot* para a síntese de QDs foi desenvolvida usando uma célula de cavidade. Nesse projeto, uma barra de cádmio foi utilizada como anodo de sacrifício como prova de conceito, para demonstração da eficiência da metodologia como consequência da proposta. Os QDs do tipo II-VI de CdX-MPA (X = Te, Se, S) foram testados como nanosensores biológicos para a atividade endocítica de células HeLa apresentando marcação em função do tempo de incubação. Na segunda etapa usando a mesma metodologia, QDs do tipo V-VI foram sintetizados pela primeira vez utilizando o ácido 3-mercaptopropiônico (MPA) como estabilizante. Os QDs de Bi₂S₃-MPA sintetizados apresentaram absorção de luz no UV-Vis, sendo candidatos a sensibilizadores de nanotubos de TiO₂, para o aumento da eficiência de células fotoeletroquímicas. Os resultados fotoeletroquímicos mostraram que os QDs de Bi₂S₃ são ótimos sensibilizadores, aumentando em 3,2 vezes a eficiência dos fotoanodos de nanotubos de TiO₂ quando excitados os QDs na região do UV-Vis.

1.2 REFERENCIAL TEÓRICO

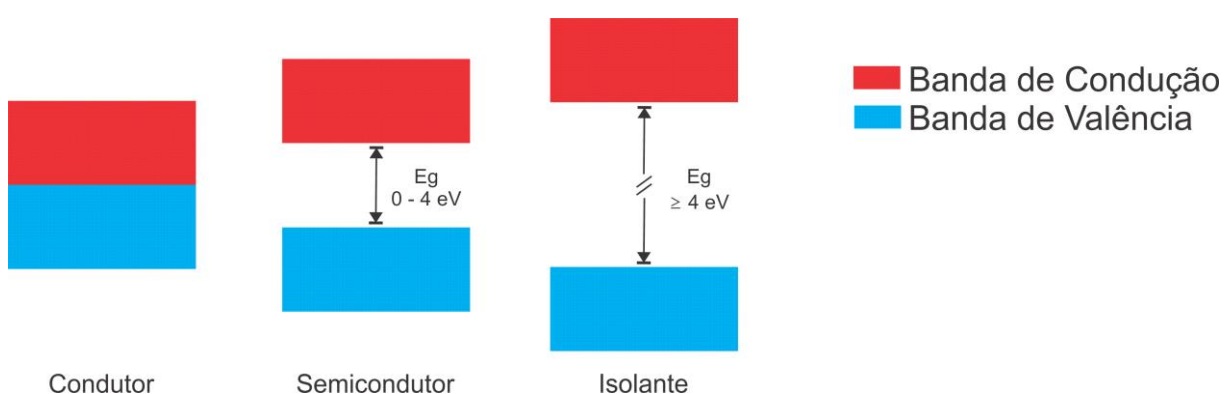
1.2.1 Nanopartículas de Semicondutores: *Quantum Dots* (QDs)

Após a formação de uma molécula, são formados orbitais moleculares que determinam a natureza química e física do sistema, devido ao compartilhamento de elétrons entre os átomos. Através do empacotamento de vários átomos em uma rede ordenada, é formada uma rede cristalina, cujos orbitais moleculares são sobrepostos, forçando-os a se rearranjarem energeticamente. O rearranjo estrutural faz com que ocorra uma nova estrutura eletrônica correspondente ao material cristalino como todo, não mais referente ao sistema individual. Essa nova estrutura assemelha-se aos orbitais moleculares precursores, chamando-se de estrutura de bandas (Fig. 1), onde a banda de menor energia é chamada de banda de valência (BV) e a de maior energia de banda de condução (BC) (IBACH; LÜTH, 2003).

Em uma rede cristalina ideal, sem presença de defeitos, as bandas são separadas por uma banda proibida que nenhum elétron presente na BV pode transitar,

chamada de energia de *gap* (E_g). Os materiais cristalinos são classificados de acordo com a E_g , através de três classificações: material condutor ou metálico, quando não há diferença de energia entre as bandas, nessa condição os elétrons se movimentam livremente pela BC; material isolante, quando existe uma diferença de E_g superior a 4 eV, impedindo a transferência dos elétrons entre a BV e a BC; material semiconductor, quando o material possui propriedades intermediárias entre metais e isolantes (IBACH; LÜTH, 2003).

Figura 1: Estrutura de bandas para condutores, semicondutores e isolantes.



Fonte: O autor.

A definição de semicondutores pode ser explicada através de dois diferentes conceitos. A principal, é que um material é considerado semicondutor quando sua resistência elétrica está no intervalo entre 10^{-2} - $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. Alternativamente, semicondutores são definidos como materiais que possuem E_g entre 0 e 4 eV, possuindo exceções a esta definição, como o diamante que é considerado um semicondutor ($E_g = 6$ eV) e o arseneto de gálio (GaAs) considerado um semi-isolante ($E_g = 1,5$ eV). O semicondutor mais conhecido é o Silício (Si), elemento muito abundante com aplicações em diversas áreas, principalmente na área de eletrônica. É possível encontrar semicondutores com diversas composições químicas e com larga variedade de estruturas cristalinas, como o poliacetileno $(\text{CH})_n$, como C_{60} ou nanotubos, na forma elementar como o Se e na forma binária como o ZnS. Na natureza, alguns dos semicondutores binários encontrados são a Blenda de Zinco (ZnS), Cuprita (Cu_2O), Galena (PbS) e Bismunitita (Bi_2S_3) (YU; CARDONA, 1999). Os semicondutores podem ser divididos em diferentes tipos de acordo com sua posição na tabela periódica, podendo ser II-VI (CdS), III-V (GaAs), IV-VI (PbS) e V-VI (Bi_2S_3)

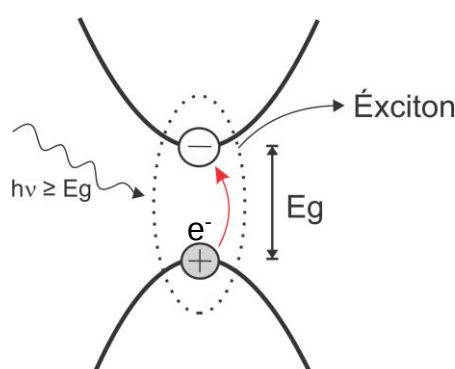
sendo os dois últimos tipos alvo de poucos estudos devido à dificuldade sintética que lhe é atribuída. Na tabela 1, é possível observar as propriedades de alguns semicondutores do tipo II-VI, alvo deste trabalho.

Tabela 1: Energia de *Gap* (E_g), massa efetiva do elétron (m_e/m_0), massa efetiva do buraco (m_h/m_0) e o raio de Bohr do éxciton (a_B) de alguns semicondutores do tipo II-VI e do tipo V-VI (MACKOWSKI, 2002; PANIGRAHI; PATHAK, 2013; SILVA et al., 2010).

Material	E_g (eV)	m_e/m_0	m_h/m_0	(a_B)
ZnSe	2,69	0,15	0,8	3,8 nm
CdS	2,49	-	0,7	2,8 nm
CdSe	1,74	0,13	0,45	4,9 nm
CdTe	1,43	0,1	0,4	10 nm
Bi ₂ S ₃	1,33	-	-	29.8 nm
Sb ₂ S ₃	1,55	-	-	-

Após absorver a energia de um fóton, os elétrons podem se deslocar para a BC deixando um buraco na BV (Fig. 2). O elétron possui como propriedades principais na BC a carga $-e$, spin $1/2$ e massa m_e^* . Juntos, o par elétron-buraco produz uma quase-partícula, onde seus elementos são mantidos juntos por forças de Coulomb, assim como no átomo de hidrogênio. Essa quasi-partícula é chamada de Éxciton (Fig. 2).

Figura 2: Estrutura de uma quasi-partícula, chamada éxciton, ilustrando a excitação do elétron por um fóton de energia igual ou superior a E_g , indo da BV para a BC.



Fonte: O autor.

O buraco possui propriedades de carga similares ao elétron, como $+e$, spin $1/2$ e massa m_h^* . O éxciton pode se recombinar através de fluorescência, reemitindo um

fóton com energia de aproximadamente E_g ou através de processos não-radiativos (como fototermia). Após a excitação o elétron permanece distante do buraco em uma distância chamada de Raio de Bohr (a_B) que varia de acordo com o material, Eq. 1:

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty\hbar^2}{m_0e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (1)$$

onde, h é a constante de Planck, m_0 é a massa do elétron, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, m_e^* e m_h^* são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente e ϵ_∞ é a frequência relativa da constante dielétrica do meio. O resultado para o raio de Bohr é muito maior que o átomo de hidrogênio, sendo as massas efetivas consideradas pequenas quando comparadas com a massa do elétron. (BAKKERS, 2001; GAPONENKO, 1998; SMYDER; KRAUSS, 2011).

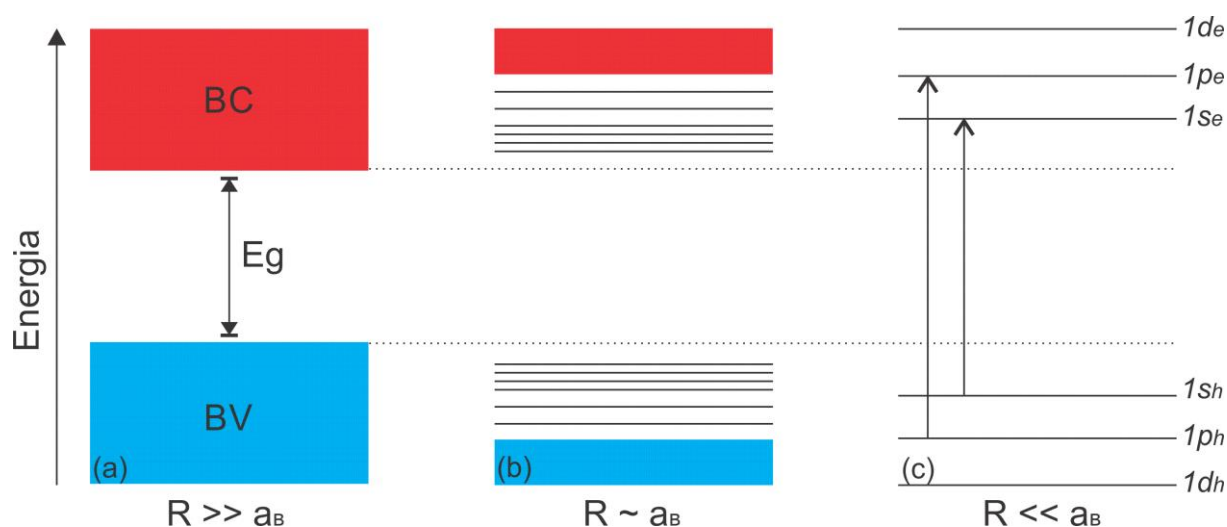
Em escala macroscópica, nos semicondutores dificilmente serão observados éxcitons à temperatura ambiente, devido à energia de ligação do elétron ao buraco ser baixa, estando os portadores de carga tipicamente livres (SMYDER; KRAUSS, 2011). Os semicondutores são definidos como “*bulk*” quando possuem as 3 dimensões na escala macroscópica. Quando algumas das dimensões são reduzidas a tamanhos inferiores a 100 nm, os semicondutores são classificados como nanomateriais. Nesta nova classificação, podem ser classificados como nanofilmes, ao apresentar duas dimensões na escala macroscópica (2-D), nanobastões ou nanofios com apenas 1 dimensão na escala macroscópica (1-D) ou pontos quânticos, definidos a partir do semicondutor que possui todas dimensões em escala nanométrica (0-D) (ASHBY; FERREIRA; SCHODEK, 2009).

Enquanto em semicondutores *bulk* as propriedades não dependem do tamanho, em nanomateriais existem dois efeitos principais que ocorrem com a variação de tamanho. O primeiro é que, em nanomateriais, o número de átomos presentes na superfície é uma larga fração do total. O segundo efeito refere-se às propriedades intrínsecas do interior dos nanocristais, que mudam devido aos efeitos quânticos ligados ao tamanho (ALIVISATOS, 1996; GAPONENKO, 1998).

Esses efeitos quânticos são mais facilmente observados em semicondutores 0-D, chamados de *quantum dots* (QDs). Os efeitos quânticos ligados ao tamanho referem-se ao fenômeno de confinamento quântico. O confinamento quântico foi um modelo descrito por Brus na década de 1980 utilizando uma caixa esférica e a aproximação da massa efetiva. Quando o tamanho do nanocristal (d) é muito maior

que o raio de Bohr (a_B) ($d \gg a_B$), o elétron e o buraco não estão ligados como no conceito de éxciton, que foi citado acima e a interação coulômbica pode ser desprezada em uma primeira aproximação (Fig. 3a).

Figura 3: (a) Efeito do tamanho em diferentes escalas de tamanho em semicondutores: a estrutura de bandas para semicondutores na escala macroscópica. (b) Nanocristal de semiconductor com confinamento quântico fraco. (c) Diagrama de energia para um QD (semiconductor de dimensão 0-D), onde é possível visualizar os níveis discretos de energia, assim como em átomos, e suas transições ópticas.



Fonte: O autor.

Quando existe um estado de confinamento quântico fraco ($d \sim a_B$), os cristais contêm um grande número de átomos e de células unitárias, dessa forma sendo formadas bandas de energia contínuas na estrutura. Apenas no topo da BV e na parte inferior da BC ocorrerá a existência de níveis discretos de energia, exatamente na região correspondente ao elétron mais deslocalizado, como é possível observar na Figura 3b. Já quando há um forte estado de confinamento quântico ($d \ll a_B$), os QDs são comumente chamados de átomos artificiais devido ao seu espectro que exhibe níveis discretos de energia, dependentes do seu tamanho. O elétron e o buraco, quando confinados em um espaço menor que o do raio de Bohr, não podem ser considerados partículas independentes (Fig. 3c) (BAKKERS, 2001).

A expressão para a energia do estado fundamental para o par elétron-buraco está descrita na Eq. 2:

$$E(1s_e1s_h) = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_0 R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - A \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_\infty R} \quad (2)$$

onde, o segundo termo da equação descreve o confinamento quântico e o terceiro termo descreve a interação coulômbica do elétron-buraco. O coeficiente E_g é a energia de *gap* do semiconductor, R é o raio do nanocristal e A é uma constante e depende da transição a ser estudada; Para a transição $1s_e1s_h$, o valor é de 1,786. O modelo descrito por Brus não considera efeitos de superfície e a conclusão obtida pelo modelo é de que há um aumento na diferença de energia entre a BV e a BC com o decréscimo do diâmetro das nanopartículas (BRUS, 1984).

1.2.2 Propriedades dos QDs

Os QDs podem combinar as melhores propriedades de cromóforos e de semicondutores. Nanopartículas de qualidade apresentam elevados valores de rendimento quântico de fluorescência assim como cromóforos, porém possuem boa fotoestabilidade, podendo suportar horas sob excitação constante. (RESCH-GENGER et al., 2008)

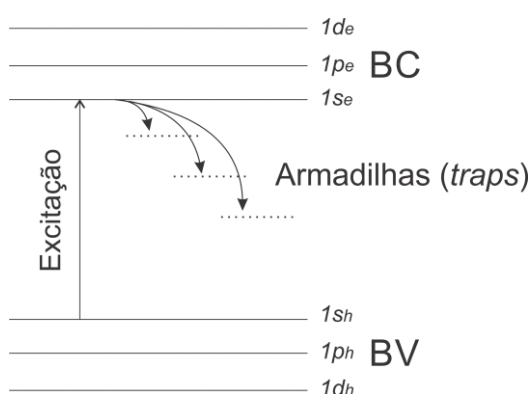
Estruturalmente, os QDs possuem uma grande área superficial carregada e diâmetro ($2r$) na faixa de 1 a 10 nm, facilmente funcionalizável através da adição de ligantes com propriedades específicas, como proteínas e anticorpos, para sensoriamento e imagem. Nas últimas décadas, QDs opticamente ativos foram sintetizados, apresentando luminescência do ultravioleta ao infravermelho próximo. Bons exemplos, como os QDs de CdTe, CdSe, CdS, ZnS e ZnSe possuem larga janela espectral no visível, enquanto os QDs de PbS, PbSe e PbTe emitem no infravermelho próximo (AUER; FRENKEL, 2004; MANSUR, 2010; SILVA et al., 2010, SMYDER; KRAUSS, 2011). A aplicação dos QDs vem sendo explorada em bioimagem e em biomedicina, para diagnóstico, dispositivos fotovoltaicos, lasers, fotosensibilizadores, diodos emissores de luz (*light emitting diodes*, LEDs) e na detecção de metais, como mercúrio e cobre, dentre tantas aplicações (ASHLEY et al., 2011; KAZES; LEWIS; EBENSTEIN, 2002; ROSENTHAL et al., 2011; SHEN et al., 2012; TAN et al., 2011; WANG et al., 2009b; WU et al., 2012; ZEWDU et al., 2011).

O estado de superfície dos QDs é determinante para suas propriedades ópticas, onde os modelos de estrutura de bandas são representações simplificadas dos sistemas atuais de QDs. Como a razão entre a área de superfície e o volume do

QD é bastante elevada, boa parte dos átomos se encontram na superfície das partículas, resultando em muitas ligações incompletas. Essas imperfeições provocam o aparecimento de armadilhas (Fig. 4) na estrutura de bandas dos QDs, situados geralmente na região onde é proibida a presença de elétrons, resultando em decaimentos não-radiativos e diminuição no rendimento quântico dos QDs. Como consequência, mais possibilidades de decaimento dos elétrons provocam diferentes comprimentos de emissão adicionais ao espectro, fazendo com que o espectro de emissão fique mais largo (MANSUR, 2010).

Na superfície dos QDs são ligadas moléculas funcionalizadas que mantêm as nanopartículas em suspensão coloidal, sendo chamadas de estabilizantes. Os estabilizantes possuem como principais funções o aumento da estabilidade das partículas em solução, o controle da cinética da síntese, a dispersividade no meio reacional e a funcionalização da superfície das nanopartículas (ROGACH et al., 1999).

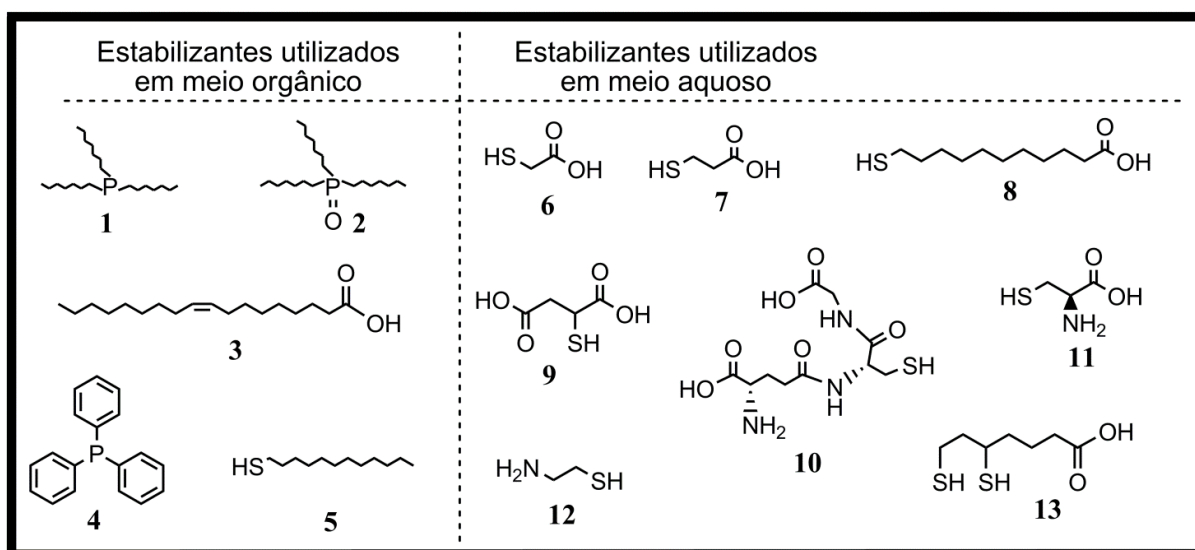
Figura 4: Armadilhas provocadas pelos defeitos de superfície dos QDs, resultando em decaimentos não-radiativos de energia.



Fonte: O autor.

De acordo com a natureza química da molécula orgânica utilizada para estabilizar os QDs em solução, é possível definir as metodologias de síntese como aquosas e não aquosas. As primeiras metodologias de síntese utilizavam estabilizantes solúveis em solventes orgânicos, como o ácido oleico e o óxido de trioctilfosfina (*trioctylphosphine oxide*, TOPO). Posteriormente, foram adotados outros tipos de estabilizantes, as mercaptanas, onde tióis funcionalizados com ácidos carboxílicos e/ou aminas são utilizados, permitindo a síntese direta de nanopartículas dispersas em meio aquoso. Na Fig. 5, é possível observar as moléculas mais comumente utilizadas como estabilizantes em meio orgânico e em meio aquoso.

Figura 5: Estabilizantes utilizados nas metodologias não-aquosas e aquosas de QDs; 1 - trioctilfosfina (TOP), 2 - óxido de trioctilfosfina (TOPO), 3 - ácido oleico, 4 - trifenilfosfina (TPP), 5 - dodecanotiol, 6 - ácido tioglicólico (TGA), 7 - ácido mercaptopropiônico (AMP), 8 - ácido mercaptoundecanóico (MUA), 9 - ácido mercaptosuccínico (MSA), 10 - glutatona (GLU), 11 - l-cisteína (l-cis), 12 - cisteamina (cys), 13 - ácido di-hidrolipóico (DHLA) (LESNYAK; GAPONIK; EYCHMÜLLER, 2012; SPERLING; PARAK, 2010).



Fonte: O autor.

1.2.3 Sínteses de QDs via Química

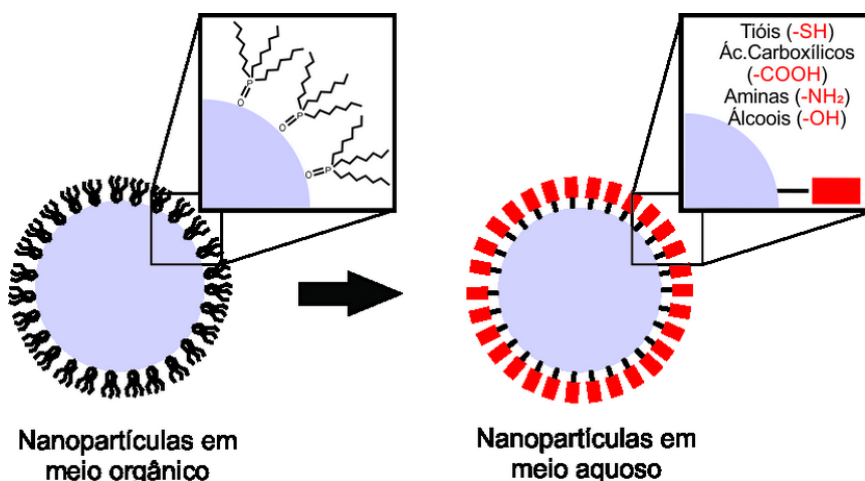
Ekimov e o Onuschenko realizaram experimentos pioneiros referentes à síntese de quantum dots do tipo II-VI na década de 1980, onde a síntese consistia na adição de precursores calcogenados e metálicos em uma matriz vítrea para a obtenção das micropartículas. Por esse método, não era possível realizar o controle do tamanho das partículas e a densidade de partículas produzidas era muito baixa (SILVA et al., 2010). Em paralelo, Henglein e seus colaboradores, em 1982, realizaram a síntese e caracterização de colóides de CdS e de ZnS/CdS em meio aquoso usando radiação laser (ALFASSI; BAHNEMANN; HENGLEIN, 1982).

Durante vários anos houve uma evolução significativa dos métodos de síntese de QDs, visando controlar o tamanho das mesmas e melhorar o rendimento quântico através da aplicação de matrizes sol-gel, de micelas para o controle do tamanho, ou de metodologias do tipo *co-sputtering*, para a otimização do processo de síntese de

QDs (GE *et al.*, 2006; PILENI, 1997; ZELAYA-ANGEL; PICOS-VEGA, 1999). Porém, o maior avanço ocorreu na década de 1990, quando Murray e colaboradores desenvolveram um método onde precursores organometálicos, como o $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ foram rapidamente injetados em um solvente coordenante à temperatura elevada, provocando uma nucleação homogênea. Nessa metodologia de síntese, a primeira etapa é gerida pela nucleação das partículas, até que ocorre o crescimento das partículas em baixas temperaturas (HEIGHTS *et al.*, 2000).

A metodologia não-aquosa desenvolvida por Murray *et al.* em 1993, produz nanopartículas com rendimentos quânticos que chegam a 80%, porém as nanopartículas não são solúveis em água, seus precursores são tóxicos e bastante pirofóricos. A dispersão das nanopartículas em meio aquoso exige modificações estruturais (Fig. 6), provocando um decréscimo na luminescência do material (PENG; PENG, 2001; SILVA *et al.*, 2010). Estudos foram realizados para melhorar a síntese e aumentar o rendimento quântico, após a modificação estrutural da superfície para a solubilização dos QDs em água, entretanto, o procedimento não era usual para aplicações biológicas (QU; PENG; PENG, 2001; YU; PENG, 2002).

Figura 6: Troca dos ligantes de QDs em meio orgânico para solubilização em meio aquoso.



Fonte: O autor.

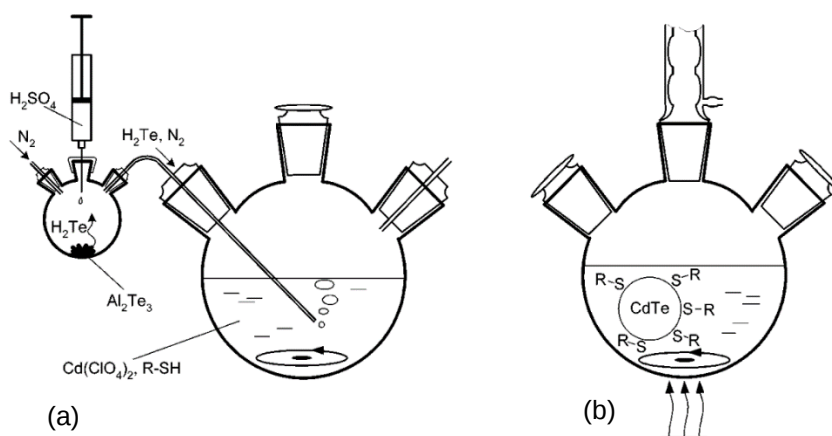
A síntese através de compostos organometálicos fornece QDs com alto rendimento quântico e baixa dispersão de tamanho, porém as novas metodologias de síntese vêm buscando a diminuição da toxicidade dos reagentes para aumentar a gama de aplicações (MA; SU, 2011). Uma rota alternativa à de Murray foi descrita em 1993 por Rajh e colaboradores, sendo relatada como a primeira síntese de QDs em

meio aquoso, usando o 3-mercaptopropano-1,2-diol e o hexametáfosfato como estabilizantes (RAJH; MICIC; NOZIK, 1993).

Em 1996, Rogach e colaboradores utilizaram em sua síntese, moléculas de baixo peso molecular que continham grupos tíois como estabilizantes, o 1-tioglicerol e o 2-mercaptoetanol, sendo esse tipo de estabilizante o mais usado desde então na preparação de QDs em meio aquoso (ROGACH; KATSIKAS, 1996). A síntese consistiu na adição do precursor calcogenado (NaHTe) ao precursor metálico (sal de cádmio) na presença de moléculas estabilizantes, onde o NaHTe foi produzido a partir da adição do gás H_2Te em uma solução anóxica de NaOH . Após a síntese das nanopartículas, foi aplicado um tratamento térmico a 95°C para acelerar o processo de nucleação dos QDs.

Uma nova metodologia foi desenvolvida seis anos depois por Gaponik e colaboradores (Fig. 7), onde o H_2Te foi produzido usando o sal Al_2Te_3 em meio ácido, sendo esse o precursor de telúrio diretamente injetado na reação. O gás produzido é injetado ao compartimento que contém o precursor de cádmio na presença do tiol estabilizante utilizado na síntese com o auxílio de gás nitrogênio (GAPONIK *et al.*, 2002).

Figura 7: Aparato utilizado para a produção de QDs descrito por Gaponik (GAPONIK *et al.*, 2002). Inicialmente ocorre o processo de formação do Te pelo H_2SO_4 para posterior transferência do gás H_2Te para a solução contendo os precursores metálicos (a). Por fim, as nanopartículas formadas são aquecidas para crescimento (b).



Fonte: Adaptado de GAPONIK *et al.*, 2002.

Zhang *et al.* desenvolveram também uma metodologia de síntese de CdTe, sendo esta baseada na redução do telúrio elementar por um agente redutor, o NaBH₄, obtendo o NaHTe como o precursor de telúrio utilizado nas sínteses. Os agentes redutores permanecem em solução mesmo após a síntese, impossibilitando sua direta aplicação biológica, sendo necessários processos de purificação para o uso após a síntese. A metodologia desenvolvida por Rogach é caracterizada pela sua alta reprodutibilidade, sendo melhor que a desenvolvida por Zhang por não haver a presença de agentes redutores nos produtos pós-síntese (ZHANG *et al.*, 2003b).

1.2.4 Cinética de Formação e Crescimento dos QDs

A síntese de nanocristais inorgânicos teve grande evolução nas últimas décadas. Para explorar ao máximo das propriedades ópticas e estruturais desses materiais, é necessário compreender o processo de nucleação e crescimento das nanopartículas. A teoria, bastante complexa para o crescimento de nanocristais será exibida de uma forma geral, direcionada para a síntese de QDs. O processo de síntese dos QDs é similar a um processo chamado de coprecipitação, exibindo algumas importantes características: os produtos de precipitação são espécies geralmente solúveis, formadas em condições de supersaturação; no início da nucleação, que é um importante passo do processo de precipitação, pequenas partículas serão formadas; processos secundários, como o amadurecimento de Ostwald e agregação podem afetar diretamente o tamanho, morfologia e propriedades dos produtos; as condições de supersaturação necessárias para induzir a precipitação geralmente são resultados de reações químicas (CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004).

As reações de supersaturação podem ser representadas de forma simples, como na formação de um sólido A_xB_y (Eq. 3). Para a formação do sólido A_xB_y, a constante do produto de solubilidade é expressa na Eq. 4:



$$K_{ps} = (a_A^{y+})^x \cdot (a_B^{x-})^y \quad (4)$$

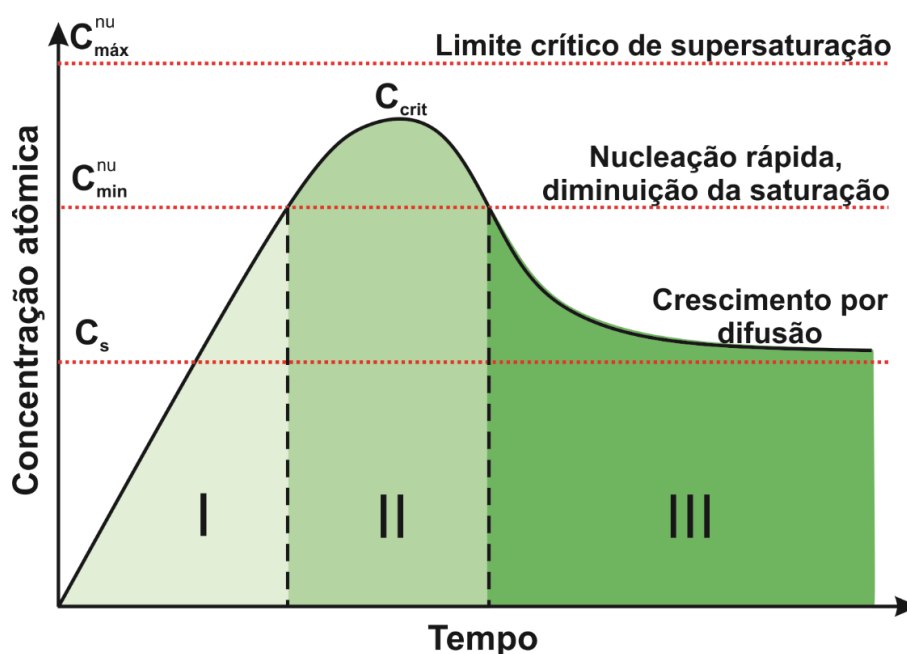
onde, a_A e a_B representam as atividades do cátion A e do ânion B, respectivamente (CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004). O produto de solubilidade (K_{ps}) para muitos hidróxidos, carbonatos, oxalatos e calcogenetos em solução aquosa tendem a ser muito baixos, sendo encontrados os valores em diversos livros-texto.

Para o processo de nucleação, é necessária a análise do processo de supersaturação, definido como S (Eq. 5).

$$S = \frac{a_A a_B}{K_{ps}} = \frac{C}{C_{eq}} \quad (5)$$

Na equação que define a supersaturação (Eq. 5), a_A e a_B são as atividades dos solutos A e B. A razão entre C e C_{eq} , que são as concentrações do soluto saturado e em equilíbrio, respectivamente, também definem a supersaturação do meio. O soluto para a reação de precipitação são os monômeros de semicondutores formados durante a reação, referente às unidades individuais geradas, como o sólido A_xB_y .

Figura 8: Concentração dos monômeros formados durante a reação de síntese de um coloide em relação ao tempo.



Fonte: O autor.

Segundo a teoria desenvolvida por LaMer e Dinegar (1950), desenvolvida através do estudo de hidrosóis (soluções coloidais aquosas), o processo de nucleação ocorre em três etapas (Fig. 8). Inicialmente são formados os monômeros na etapa I, que tem um crescimento linear de sua concentração (C_s) até chegar numa concentração mínima de nucleação (C_{min}^{nu}). Nessa concentração, existem os dois processos ocorrendo simultaneamente, tanto de nucleação como de formação dos monômeros individuais. Nesse processo, pequenas partículas começam a se formar,

até que chega numa etapa de concentração crítica de monômeros (C_{crit}), onde a saturação passa a diminuir. Na última etapa, a concentração de monômeros é muito menor que a concentração crítica, chegando a um valor de S próximo de 1 (LAMER; DINEGAR, 1950; SUN, 2013).

Ainda sobre a concentração dos solutos envolvidos no processo de nucleação, a expressão $(C - C_{eq})$ é definida como sendo a força de condução do processo de precipitação (ΔC). O processo de nucleação ocorre em uma solução supersaturada onde existe um raio crítico de equilíbrio (r^*), definido como descrito na Eq. 6. O termo α é definido na Eq. 7 (CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004).

$$r^* = \frac{\alpha}{\Delta C} \quad (6)$$

$$\alpha = \left(\frac{2\sigma_{SL}}{kT \ln S} \right) \nu C_{\infty} \quad (7)$$

onde, σ_{SL} é a tensão de superfície para a interface líquido-sólido, ν é o volume atômico do monômero, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e S é a supersaturação do sistema (Eq. 5). Durante o processo de nucleação das partículas, caso $r > r^*$ as partículas continuam a crescer, enquanto se $r < r^*$ os monômeros tendem a se dissolver. A energia de ativação do cluster é definida como (FUREDI-MFLHOFER, 1981):

$$\Delta G^* = \frac{4 \pi \sigma_{SL} (r^*)^2}{3} = \left(\frac{16 \pi (\sigma_{SL})^3 \nu^2}{3 k^2 T^2 \ln^2 S} \right) \quad (8)$$

Portanto, a velocidade de nucleação (R_N) é definida como:

$$R_N = \left(\frac{dN}{dT} \right) \frac{1}{V} = A \exp \left[\frac{-(\Delta G^*)}{kT} \right] = A \exp \left(\frac{16 \pi (\sigma_{SL})^3 \nu^2}{3 k^3 T^3 \ln^2 S} \right) \quad (9)$$

onde, N é o número de núcleos formados por unidade de tempo por unidade de volume (V) e A é um fator pré-exponencial tipicamente no intervalo de 10^{25} a 10^{56} s^{-1}

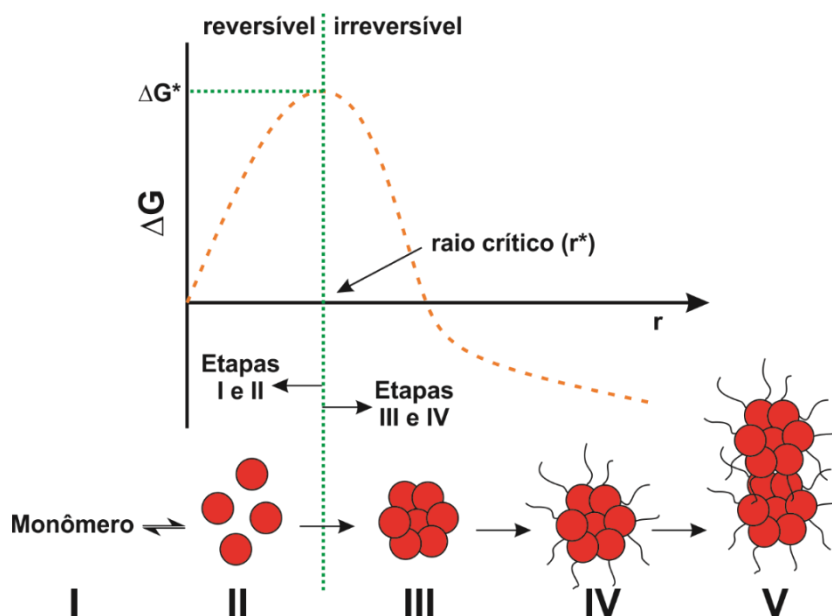
m^{-3} . A eq. 9 revela que a velocidade de nucleação é descrita como uma função exponencial de S . Isso significa que a velocidade de nucleação é praticamente insignificante até que a supersaturação é alcançada (CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004).

Com isso se inicia a etapa de *Ostwald Ripening*, ou amadurecimento de Ostwald. Nessa etapa de crescimento, segundo a equação de Gibbs-Thompson, as nanopartículas menores são basicamente consumidas pelas partículas maiores, devido à maior solubilidade das partículas menores. A primeira teoria matemática que descreve esse processo foi descrita por Lifshitz e Slyozov, sendo desenvolvida independentemente por Wagner, que após compilação dos dados passou a se chamar de teoria de Lifshitz, Slyozov e Wagner (LSW).

Se não houver a presença de estabilizantes, polímeros ou qualquer estrutura orgânica que controle o crescimento, é inevitável que ocorra a aglomeração das partículas em solução. Quando adicionadas moléculas estabilizantes em solução, o crescimento é melhor controlado, através de repulsão estérica. O processo é melhor ilustrado na figura 9. Para nanocristais em solução na presença de estabilizantes, o processo pode ser dividido em 5 etapas como representado na figura 9.

Na primeira etapa, os precursores iônicos reagem para a formação dos monômeros, que logo reagem para a formação de *clusters*. Nessas duas primeiras etapas, o mecanismo de crescimento para os *clusters* ainda não está bem estabelecido, portanto, as etapas I e II são reversíveis. Quando os clusters chegam ao raio crítico (r^*), o processo passa para a etapa III que é irreversível termodinamicamente, onde o tamanho dos nanocristais passa a ser controlado pelos estabilizantes (etapa IV). O formato dos nanocristais é governado termodinamicamente por fatores energéticos, sendo favorecido aquele de menor energia. Por fim, as nanopartículas formadas na etapa IV interagem para produzir nanopartículas maiores na etapa V, através de interações partícula-partícula e partícula-solvente. Nessa etapa, se não houver uma boa estabilização das nanopartículas podem ocorrer aglomerações (LEITE; RIBEIRO, 2012).

Figura 9: Esquema que mostra a energia livre de Gibbs em função do raio das nanopartículas, ilustrando as V etapas para a formação dos QDs.



Fonte: Adaptado de LEITE; RIBEIRO, 2012.

1.2.5 Sínteses Eletroquímicas de QDs

Para discutir sobre a síntese eletroquímica de QDs, é necessário conhecer a evolução dos estudos eletroquímicos de cada um dos calcogênios utilizados para a síntese, como será descrito nos próximos tópicos.

1.2.5.1 Eletroquímica do Telúrio

O telúrio é um elemento químico localizado na família 6A da tabela periódica. É um elemento raro, encontrado geralmente combinado com outros elementos, como por exemplo, na forma de cavalerita (AuTe_2), silvanita (AgAuTe_4) e telurita (TeO_2). É comercializado em sua maior parte como um pó cinza, puramente constituído de telúrio, derivado da redução eletrolítica, a partir de soluções de telureto de sódio (Na_2Te). É bastante investigado por suas propriedades químicas, sendo a principal delas o fato de o telúrio ser um elemento anfótero, ou seja, pode ficar em solução como ânions ou cátions. No que diz respeito aos seus cátions (Te^{4+} e HTeO^+), o telúrio é considerado um metal, ocupando uma posição entre o cobre e o mercúrio. Como ânion (HTe^- , Te^{2-} , Te_2^{2-} , HTeO_3^- , TeO_3^{2-} , HTeO_4^- , TeO_4^{2-}) o telúrio está posicionado

após o selênio na série eletroquímica de ânions com relação aos potenciais de redução ((+) F, Cl, Br, I, S, Se, Te (-)) (BOUROUSHIAN, 2010).

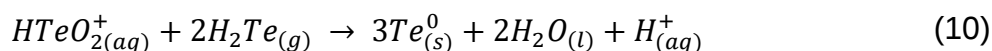
As propriedades eletroquímicas do telúrio em meio aquoso foram descritas por Zhdanov e Latimer na década de 1970, sendo boa parte das determinações puramente teóricas, definidas por meio de cálculos termodinâmicos. Pourbaix, em 1963, inovou ao introduzir um modo mais sistemático de observar o equilíbrio eletroquímico das espécies em meio aquoso, correlacionando simultaneamente as características químicas com as características eletroquímicas de cada elemento num diagrama de potencial vs. pH. Esse diagrama potencial/pH é comumente chamado de diagrama de Pourbaix, sendo indispensável o seu conhecimento prévio para poder avaliar e controlar os parâmetros a serem utilizados em sistemas eletroquímicos em meio aquoso. O diagrama de Pourbaix para o telúrio está ilustrado no anexo I (BOUROUSHIAN, 2010).

O diagrama de Pourbaix de cada elemento contém as características das espécies desejadas, como a faixa de pH e o potencial em que é possível realizar a obtenção dessas espécies desejadas, definindo assim uma região de trabalho sem que ocorra a reação de competição com a água (redução ou oxidação). Para a reação de redução do telúrio elementar para o íon Te^{2-} , por exemplo, é necessário um meio alcalino, com pH entre 11 e 16 e potencial a partir de -1,1 V que está na região em que ocorre simultaneamente a redução da água (eletrodo de Pt). Sobre suas espécies, em meio alcalino, a maioria delas não apresenta cor, com exceção do íon ditelureto (Te_2^{2-}), que apresenta cor vinho. (RIBEIRO et al., 2013) A eletroquímica do telúrio foi bastante investigada durante muitos anos no meio acadêmico e também no setor industrial, neste caso devido ao telúrio formar diversos e importantes semicondutores, como o CdTe, PbTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$, e $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ utilizados no setor industrial (FENG; GU, 2013).

Em 1978, Barbier *et al.* estudaram a redução eletroquímica do telúrio utilizando o método de cronoamperometria em solução aquosa, tanto em meio ácido como em meio alcalino, visando as melhores condições de obtenção de óxidos de telúrio na superfície do eletrodo (BARBIER; BECDELIEVRE; BECDELIEVRE, 1978). Em 1986, Sarala e Reddy estudaram a redução eletroquímica do telúrio (IV) através do método de aplicação direta de corrente e de polarografia de pulso diferencial. Como principais conclusões, obteve-se que em meio ácido e em meio alcalino fraco é necessário realizar duas reduções consecutivas, de $\text{Te}^{4+} \rightarrow \text{Te}^0 \rightarrow \text{Te}^{2-}$, enquanto em meio

altamente básico a redução acontece diretamente, de $\text{Te}^{4+} \rightarrow \text{Te}^{2-}$. Também foi avaliado o telúrio presente em semicondutores de CdTe e ZnTe, apresentando os mesmos resultados que os obtidos para o Te^{4+} em solução (SARALA; REDDY, 1986).

Em 2009, Dergacheva e colaboradores realizaram a deposição de CdTe em eletrodo de carbono vítreo e meio de etileno-glicol, usando os sais de TeCl_4 e o CdCl_2 em solução para realizar a deposição. Além da deposição, foi realizado difratograma de raio X (DRX) para caracterização estrutural das partículas formadas no filme, sendo determinada a faixa de tamanhos das partículas sintetizadas, que foi entre 2,5 – 5,0 nm (DERGACHEVA; PEN'KOVA; KIM, 2010). Mais recentemente, em 2013, Gu *et al.* realizaram um estudo eletroquímico a partir de $\text{TeO}_2\text{-SiO}_2$ e TiO_2 em diferentes eletrólitos, e observaram que a eletrodeposição do telúrio em um eletrodo de carbono vítreo ocorre em uma reação de duas etapas: ($\text{Te}^{4+} \rightarrow \text{Te}^0 \rightarrow \text{Te}^{2-}$), em que o Te^{2-} produzido reage com o Te^{4+} presente formando o Te^0 , como descrito na Eq. 10 (FENG; GU, 2013).



1.2.5.2 Eletroquímica do Selênio

Selênio (Se), considerado um metaloide, é um elemento relativamente nobre (BOUROUSHIAN, 2010). Desde sua descoberta, em 1818 por Jöns Jacob Berzelius, o Se tem sido um elemento relativamente discreto, devido à semelhança de suas propriedades químicas com as do enxofre (S). Durante muito tempo, a única propriedade importante conhecida do Se e seus derivados foi sua elevada toxicidade. Em 1975, foi descoberto que o Se é um elemento essencial e insubstituível para os homens e animais. Também foi observada uma correlação geográfica, ou seja, em regiões em que havia mais selênio no solo, a taxa de mortalidade por câncer era menor (HOCMAN, 1988). Os estudos sobre as propriedades eletroquímicas do Se tiveram início na década de 1950, com a aplicação industrial deste material em larga escala. O Se é aplicado na indústria no decoloramento de vidros, como constituinte de corantes, aditivo em ligas metálicas, fotorreceptor em copiadoras xerográficas, em células fotovoltaicas e na obtenção de QDs. O Se existe nos estados de oxidação de -2, 0, +2, +4 e +6, sendo os estados -2 (seleneto), 0 (selênio elementar), +4 (selenito) e +6 (selenato) os mais encontrados (ALEKPEROV, 1974)(SAJI; LEE, 2013).

A espécie de interesse a ser obtida eletroquimicamente é o Se^{2-} . Pourbaix também representou o diagrama de potencial vs. pH para o Se (Anexo II). De acordo com o diagrama de Pourbaix o Se^{2-} em meio aquoso é obtido apenas sob fortes condições de redução, sendo necessárias condições experimentais específicas de pH (14 a 16) e de potencial (-0,7 a -1,8 V), sendo necessária uma concentração muito alta de OH^- em solução (BOUROUSHIAN, 2010). Tanto o H_2Se como o Se^{2-} são estáveis termodinamicamente e podem ser obtidos partindo do Se metálico em diferentes condições experimentais, como é possível observar na tabela 2 (SAJI; LEE, 2013).

Tabela 2: Reações de redução do Se a Se^{2-} e o potencial necessário para a obtenção de cada espécie.

Reação	Potencial de Redução (V)
$\text{Se}_{(s)}^0 + 2\text{H}_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{Se}_{(g)}$	-0,369 V
$\text{Se}_{(s)}^0 + 2e^- \rightarrow \text{Se}_{(aq)}^{2-}$	-0,920 V

Fonte: (SAJI; LEE, 2013)

Os primeiros estudos sobre a eletroquímica do Se foram realizados a partir de Polarogramas, sendo o foco de boa parte dos estudos a redução do Se^{4+} em meio ácido (SAJI; LEE, 2013). Em 1935, Schwaer e Suchy descrevem os estudos polarográficos da eletrorredução de selenitos e telluritos para posteriormente, com o auxílio da polarografia, determinar o Se e o Te entre metais pesados como chumbo e bismuto. Foram observados nos polarogramas do Se^{4+} e do Te^{4+} três sinais intensos, sendo atribuídos pelos autores aos estados de oxidação +2, 0 e -2, porém os estudos realizados não eram suficientes para confirmar as hipóteses (SCHWAER; SUCHY, 1935).

Posteriormente, em 1949, Lingane e Niedrach realizaram um estudo mais aprofundado sobre a polarografia do selênio e do telúrio, alcançando uma grande faixa de pH, onde os estudos realizados foram considerados bastante conclusivos, sendo confirmados através de análises coulométricas. Através desse estudo, foi observado que os estados +6 do Se e do Te não sofreram redução nas condições utilizadas,

sendo a principal conclusão que em soluções tampão com pH igual ou maior a 8, a redução leva a espécie Se^{2-} , enquanto que com soluções tampão com pH entre 3 e 7 a redução produz Se elementar (LINGANE; NIEDRACH, 1949).

Foram realizados outros estudos com pequenas variações experimentais ao decorrer dos anos, complementando cada vez mais os dados existentes sobre a cinética, os mecanismos e os complexos formados sobre a eletrorredução do selênio (ALEKPEROV, 1974; CAMPANELLA; FERRI, 1984; CHRISTIAN; BUFFLE; HAERDI, 1980; SAHU; LAVALE, 2002). Mais recentemente, foram obtidas eletroquimicamente estruturas nanométricas a base de Se. É relatado que estruturas nanométricas a base de Se podem ser utilizadas para a fabricação de dispositivos optoeletrônicos em nanoescala com melhores propriedades optoeletrônicas (GATES; MAYERS, 2002). Em 2014, Guo descreveu a aplicação mais recente do Se em eletroquímica, que é baseada no armazenamento de energia utilizando Se elementar. A bateria de Li-Se mostrou grande performance eletroquímica com eletrólitos baseados em carbonatos. Além disso o estudo indica que realizando uma combinação entre S e Se, é possível formar um ótimo material para a utilização como catodo. A desvantagem do Se para a aplicação no armazenamento de energia fica no custo devido ao alto valor do Se. Entretanto o valor da energia gerada utilizando o Se pode ser reduzida a valores acessíveis (YANG; YIN; GUO, 2015).

1.2.5.3 Eletroquímica do Enxofre

O enxofre, 16° elemento da tabela periódica e 16° elemento mais abundante na natureza, é considerado o “rei do sol” pelo autor Gerald Kutney, pela sua coloração amarela vibrante e pela coroa formada através de sua estrutura anelar composta por oito átomos (KUTNEY, 2013). O enxofre é conhecido e utilizado há milhares de anos, e sua principal fonte industrial até 1880 foram os solos vulcânicos da Sicília, na Itália. Desde 1891, depois do depósito da patente de extração de enxofre de Herman Frasch, foi possível obter grandes volumes de enxofre na América do Norte (MEYER, 1976). O enxofre é considerado menos nobre do que os calcogênios mais pesados, sendo utilizado em muitos produtos industriais, sendo o mais importante deles o ácido sulfúrico (H_2SO_4). É o elemento que possui a maior quantidade de formas alotrópicas em temperatura ambiente, sendo a forma ortorrômbica a mais estável delas (LEVILLAIN; DEMORTIER, 2007).

O enxofre elementar é pouco solúvel em água. Em meio aquoso alcalino, não-oxigenado, é possível encontrar diferentes polisulfetos, desde S^{2-} a S_5^{2-} , sendo o S_5^{2-} a última forma reduzida em água (LEVILLAIN; DEMORTIER, 2007). Para a eletrorredução do enxofre em meio aquoso, poucos trabalhos são reportados devido à baixa solubilidade em água, sendo necessário o estudo dos diagramas de pourbaix (Anexo III) para determinar as espécies a serem formadas em solução. As espécies reduzidas de enxofre são estáveis em solução aquosa, principalmente em meio ácido e na ausência de oxigênio. Já em meio alcalino forte e sobre aquecimento, as espécies iônicas de enxofre tendem a desproporcionar, formando polisulfetos e produtos de oxidação (BOUROUSHIAN, 2010).

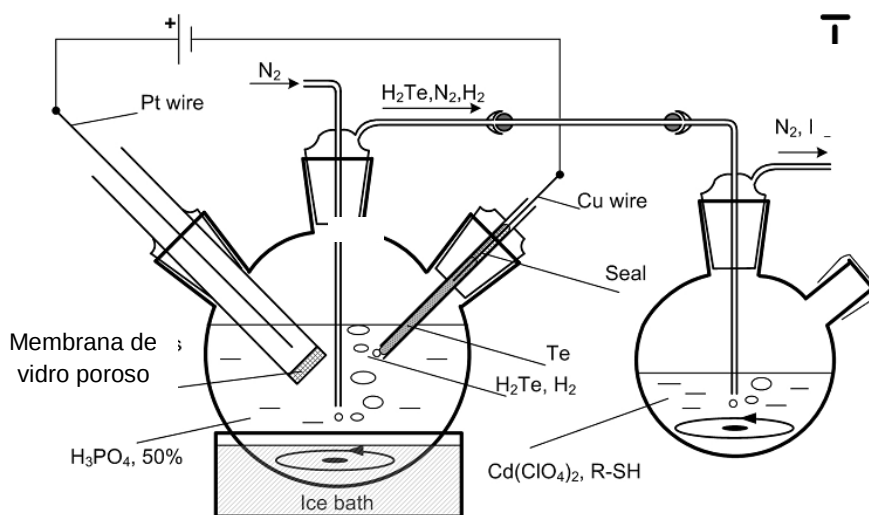
Em 1987, Buckley *et al.* através da deposição de enxofre em eletrodos de ouro, conseguiu determinar os potenciais de redução e estudar o mecanismo de formação da espécie S^{2-} . É relatado que os íons S^{2-} podem ser formados através da redução do enxofre elementar ou de polisulfetos, e que em ambos os casos o processo envolve dois elétrons (BUCKLEY; HAMILTON; WOODS, 1987). Isso corrobora com os dados apresentados no diagrama de Pourbaix, que aponta potencial de -0,48 V para a formação da espécie S^{2-} . Entretanto, devido a influência do pH no processo de eletrorredução, é possível formar também outras espécies em solução prioritariamente. Na faixa de pH de 0 a 7, é produzida a espécie H_2S em solução. Na faixa de 7 a 13,8 é formada a espécie HS^- , sendo difícil a observação da espécie S^{2-} isolada em solução (BOUROUSHIAN, 2010).

1.2.5.4 QDs obtidos via Eletroquímica

Com o conhecimento da eletroquímica dos compostos calcogenados, algumas metodologias eletroquímicas foram desenvolvidas para a síntese de QDs. Bastide *et al.* desenvolveram uma metodologia de eletrorredução para o telúrio produzindo o gás H_2Te . Essa metodologia foi aplicada a síntese de QDs pelo grupo de Rogach em metodologia similar a publicada por ele em 1996, sendo expandida posteriormente para a produção de H_2S , H_2Se ou H_2Te , sendo o calcogênio em questão reduzido em meio ácido e o gás transferido para o sistema com o auxílio do nitrogênio como gás de arraste, como ilustrado na figura 10 (BASTIDE; HÜGEL, 2005; ROGACH; FRANZL; KLAR, 2007).

A metodologia descrita por Bastide foi aplicada a síntese de nanopartículas de CdSe e CdTe e HgTe, com as nanopartículas apresentando boa estabilidade em solução. Os métodos eletroquímicos dispensam agentes redutores, favorecendo uma reação mais limpa e biocompatível (GE et al., 2008; KOVALENKO et al., 2004, 2006; LI; ZHAO; TIAN, 2013). Uma outra forma utilizada para obter QDs via eletroquímica é na forma de filmes finos. Em 2000, Penner descreveu a formação de CuI, CdS e ZnO, onde os QDs foram formados e suportados em uma superfície de grafite. Apesar de formados em forma de filmes, os QDs sintetizados por Penner possuem as mesmas características que os sintetizados na forma coloidal, sendo possível sua aplicação em diversos tipos de materiais (PENNER, 2000).

Figura 10: Esquema ilustrativo da redução eletroquímica do telúrio por Rogach e colaboradores.



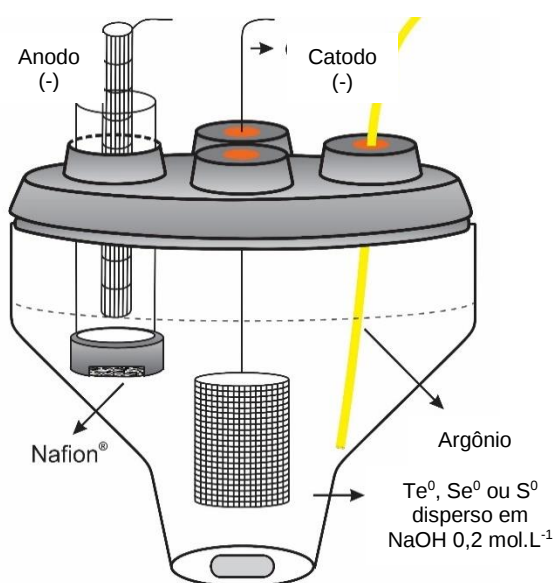
Fonte: Adaptado de ROGACH et al., 2007.

Ham et al. utilizaram um eletrodo de Se modificado em uma solução de eletrólito contendo ácido tioglicólico (*thioglycolic acid*, TGA), como estabilizante, e íons Cd^{2+} para sintetizar nanopartículas de CdSe em solução (HAM et al., 2009). Quando comparados com os QDs sintetizados via química, os QDs sintetizados pela metodologia eletroquímica apresentam uma melhor formação das partículas devido ao maior controle na eletrorredução dos calcogenados, que são totalmente reduzidos antes da reação de síntese dos QDs (RIBEIRO et al., 2013). O laboratório de eletrossíntese da UFPE tem contribuído bastante para evolução de metodologias

eletroquímicas de síntese nos últimos anos (FREITAS et al., 2014, 2017; PASSOS et al., 2016; RIBEIRO et al., 2013).

Através do uso de uma célula eletroquímica clássica (de dois compartimentos, com dois ou três eletrodos, fig. 11), com o objetivo de diminuir a toxicidade gerada pelos precursores gasosos H_2E ($E = S, Se$ e Te) e eliminar o uso de agentes redutores químicos em solução, foram sintetizados QDs de CdTe em duas etapas. (RIBEIRO et al., 2013)

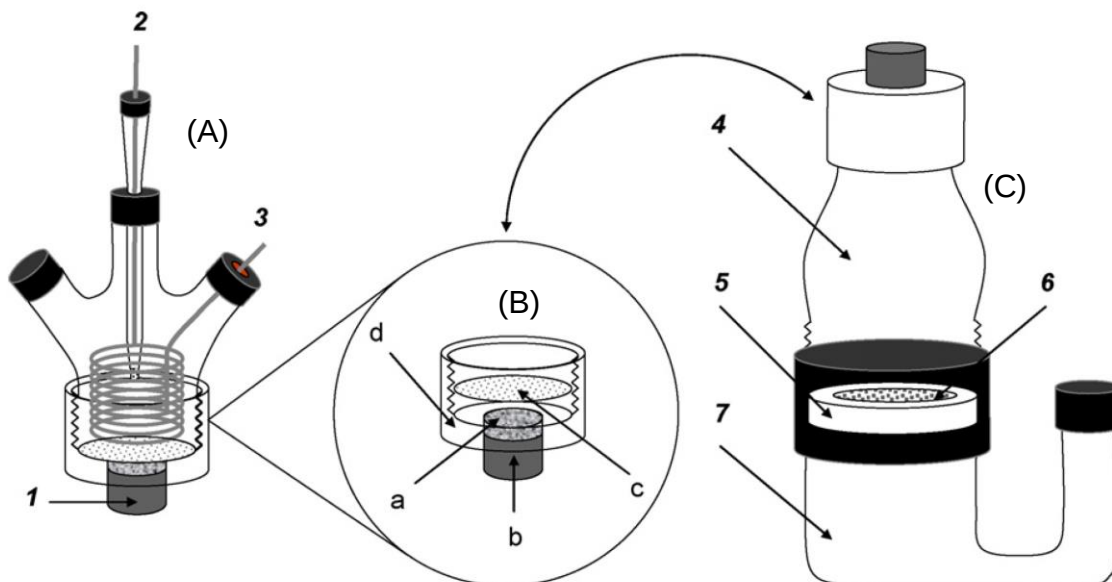
Figura 11: Célula eletroquímica convencional utilizada na síntese de QDs.



Fonte: Adaptado de RIBEIRO et al., 2013.

Na primeira etapa ocorre a geração eletroquímica dos precursores calcogenetos e na segunda etapa ocorre a adição de precursores metálicos na presença de agentes estabilizantes contendo grupos tióis. Essa metodologia produz nanopartículas com baixa dispersividade, boa intensidade de luminescência e com aplicações promissoras, tanto na detecção de metais, como em marcação celular (FREITAS et al., 2014; RIBEIRO et al., 2013). O precursor calcogeneto (Te^{2-} ou Se^{2-}) é formado com elevado rendimento, a partir da redução do calcogênio em pó (Te^0 ou Se^0) na superfície do eletrodo de trabalho (2 cm^2). No entanto, a eletrólise ocorre em potencial (-1.3 V) próximo ao potencial de redução da água, ocasionando assim uma baixa eficiência eletroquímica para o processo.

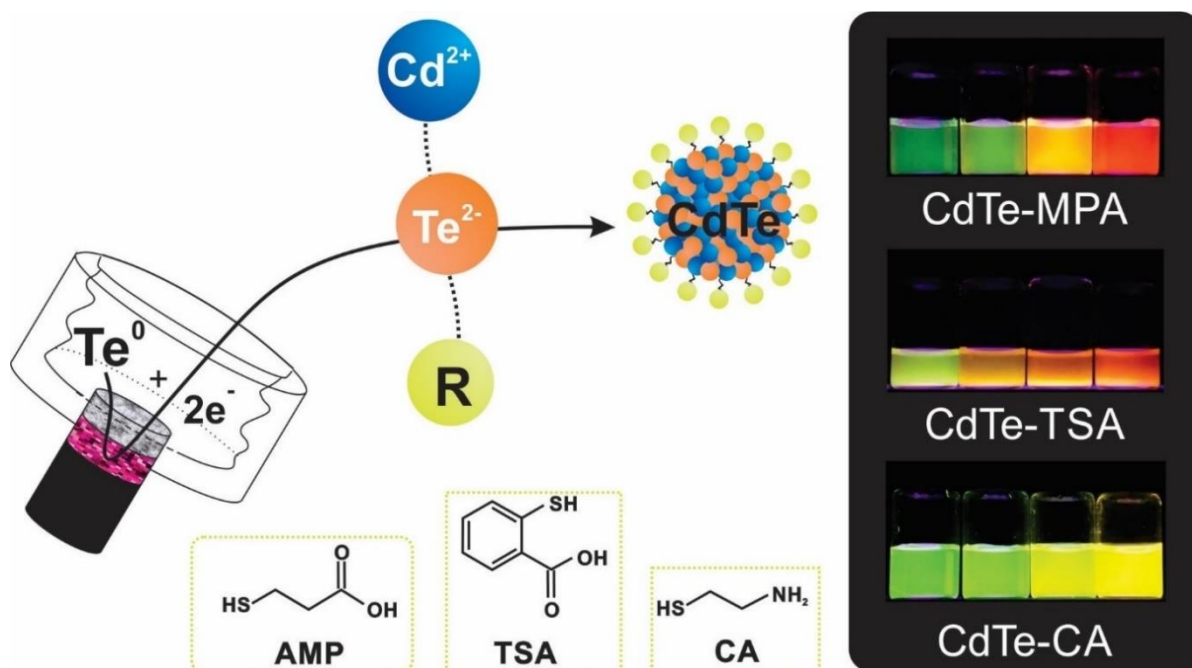
Figura 12: Célula eletroquímica desenvolvida por Areias et al. para reações orgânicas (A), região catódica, chamada de célula de cavidade (B) e extrator utilizado para a remoção dos produtos da matriz de grafite (C).



Fonte: Adaptado de AREIAS et al., 2008.

Areias *et al.* desenvolveram uma nova célula eletroquímica, chamada de célula de cavidade (Fig. 1.12), que possui alta razão entre área do catodo/volume da solução ($\sim 1.3 \times 10^5 \text{ cm}^2.\text{mL}^{-1}$). A célula eletroquímica de cavidade (Fig. 12A) é baseada na separação entre os compartimentos anódico e catódico, onde as espécies a serem reduzidas (ou oxidadas) são misturadas ao grafite em pó (compartimento catódico, Fig. 12B) com uma quantidade mínima ou nula de solvente e prensado na cavidade da célula, gerando então um macroeletrodo de grafite em pó que é separado do outro compartimento da célula (contendo eletrólito aquoso e eletrodo sólido) através de um papel de filtro ou placa de vidro sinterizado. Após a eletrossíntese orgânica, os produtos são extraídos do macroeletrodo de grafite (Fig. 12C) para caracterização.

Figura 13: Eletrorredução do Telúrio em pó e síntese de QDs de CdTe em célula de cavidade.



Fonte: Adaptado de PASSOS et al., 2016.

Dessa forma, a célula de cavidade pode ser utilizada na síntese de QDs, onde o calcogênio (Te^0 , Se^0 , S^0) é adicionado ao macroeletrodo de grafite em pó, produzindo nanopartículas de semicondutores via *one-pot* com gasto mínimo de gás inerte, utilizado apenas para expulsar o oxigênio presente na solução e para garantir a difusão dos íons calcogenetos produzidos e expulsos da cavidade (Fig. 13). Na célula de cavidade é utilizada uma quantidade baixa de eletrólito e o grafite em pó utilizado como eletrodo de trabalho pode ser reutilizado, classificando a metodologia como verde.

Tanto a metodologia que utiliza a célula clássica como a de célula de cavidade, classifica-se como parcialmente eletroquímicas, pois a etapa eletroquímica de síntese ocorre apenas na eletrorredução do precursor calcogênio. Os resultados da metodologia com a célula de cavidade para obtenção de QDs de CdTe estabilizados pelo ácido 3-mercaptopropiônico (MPA) e com a cisteamina (CA) foram ainda melhores que a metodologia com célula clássica, onde foram obtidas nanopartículas com baixa dispersividade, luminescência modulável, estabilidade das partículas em solução e baixo tempo reacional, levando a apenas 10 minutos de reação para obter as nanopartículas em suspensão, para posterior tratamento térmico. (PASSOS et al., 2016)

Por fim, também podemos citar a síntese de QDs via eletroquímica através da decomposição do bulk, classificado como um método *top-down*, Gopalakrishnan *et al.* relatam a síntese de MoS₂, onde o controle do tamanho médio das partículas ocorre através do potencial aplicado e dos eletrólitos utilizados na síntese, obtendo partículas de 2,5 a 6 nm (GOPALAKRISHNAN *et al.*, 2015). Vallapil *et al.* descreveram a síntese do WS₂ via eletroquímica, também realizando a esfoliação de pastilhas de WS₂ para produção de pequenas nanopartículas, com diâmetro médio de 3 nm, ideais para aplicação em dispositivos optoeletrônicos (VALAPPIL *et al.*, 2017).

1.2.6 Síntese de QDs de Bi₂S₃ e Modificação de Nanotubos de TiO₂

QDs baseados em bismuto (nanopartículas de semicondutores coloidais do grupo V-VI) são materiais promissores devido à sua baixa toxicidade e propriedades eletrônicas, como baixo *band gap* de 1,3 eV e alto coeficiente de absorção (KONSTANTATOS *et al.*, 2008). Esses QDs são importantes ferramentas para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos devido à região de absorção no visível e no infravermelho próximo (FANG *et al.*, 2013; KIM *et al.*, 2011a; LI *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2014).

Atualmente, o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos e fotoeletroquímicos altamente eficientes, com baixos custos e moderada toxicidade, é extremamente importante para o uso desses dispositivos em larga escala (HUERTA-FLORES *et al.*, 2015; KOZYTSKIY *et al.*, 2015). O TiO₂ é o material mais estudado para esses dispositivos desde 1972, quando Fujishima e Honda demonstraram as propriedades fotoeletroquímicas do TiO₂ (FUJISHIMA; HONDA, 1972). O TiO₂ é descrito como um promissor candidato para aplicações em dispositivos fotovoltaicos devido ao baixo custo, boa estabilidade química e a baixa fotocorrosão (FARIA *et al.*, 2014). Quanto à atividade fotocatalítica, a morfologia do material tem uma grande influência na eficiência do sistema, sendo o TiO₂ cada vez mais estudado em sua forma nanoestruturada (nanotubos e nanopartículas), consequência de sua elevada área superficial (KONSTANTATOS *et al.*, 2008). Entretanto, o *band gap* do TiO₂ limita a atividade fotoeletroquímica deste material à região do ultravioleta, requerendo uma sensibilização ou dopagem do TiO₂ para aumentar a sua atividade na região do visível (GONZÁLEZ-MOYA *et al.*, 2016).

A sensibilização com QDs é uma via bastante estudada para aumentar a eficiência de dispositivos optoeletrônicos, devido à versatilidade do *band gap* das

nanopartículas, que varia com tamanho das mesmas (KONGKANAND et al., 2008). Para aplicações em células fotoeletroquímicas, os QDs mais utilizados são os baseados em calcogenetos de cádmio (GONZÁLEZ-MOYA et al., 2016; LIU et al., 2010) e chumbo (ACHARYA et al., 2010; GUIJARRO et al., 2012), graças à eficiente transferência de elétrons na região de excitação da luz visível (KONGKANAND et al., 2008).

O Bi_2S_3 aparece como opção para a sensibilização de nanomateriais de TiO_2 , devido à sua baixa toxicidade e estreito *band gap*, garantindo absorção no visível e no infravermelho próximo. Para a sensibilização do TiO_2 com o semicondutor de Bi_2S_3 , diferentes técnicas são utilizadas e descritas na literatura, sendo uma das mais usadas a técnica de adição de sucessivas camadas iônicas por adsorção e reação (SILAR) (LI et al., 2017)·(ZUMETA-DUBÉ et al., 2014)·(LI et al., 2012). Li et al. adicionaram nanopartículas de Bi_2S_3 em nanotubos de TiO_2 aumentando a fotocorrente quando comparado com os nanotubos de TiO_2 recém-preparados (LI et al., 2017). Utilizando a mesma técnica, Zumeta-Dubé e colaboradores descrevem a sensibilização dos nanotubos de TiO_2 com os QDs de Bi_2S_3 , na presença de sódio, diminuindo a estabilidade do sistema e comprometendo as propriedades fotovoltaicas (ZUMETA-DUBÉ et al., 2014).

1.3 OBJETIVOS

Este trabalho está dividido em duas partes. A parte I tem como objetivo o uso da célula eletroquímica de cavidade para a síntese de QDs do tipo II-VI, onde os QDs II-VI serão sintetizados com a utilização de um eletrodo de cádmio como anodo de sacrifício, possibilitando o desenvolvimento de uma metodologia inédita e totalmente eletroquímica de QDs de CdX ($X = \text{Te}, \text{Se}, \text{S}$) em solução coloidal aquosa, estabilizados pelo ácido 3-mercaptopropiônico, a avaliação da toxicidade das partículas sintetizadas e a aplicação dos nanocristais no sensoriamento do processo endocítico de células HeLa.

A parte II tem como objetivo a síntese via eletroquímica, pela primeira vez, de QDs do tipo V-VI, Bi_2S_3 , estabilizados pelo ácido 3-mercaptopropiônico, e a avaliação de sua atividade optoeletrônica como sensibilizador de nanotubos de TiO_2 para produção de fotoanodos *in situ* via eletroquímica.

2 Eletrossíntese e Caracterização de QDs de CdX (X = S, Se ou Te) para Marcação Biológica

2.1 JUSTIFICATIVA

Nesse trabalho, são avaliados os parâmetros reacionais de pH e tempo de aquecimento para uma nova metodologia eletroquímica de síntese de QDs de CdX (X = Te, Se e S) baseado em uma célula eletroquímica de cavidade e utilizando um eletrodo de cádmio como eletrodo de sacrifício, utilizando o ácido 3-mercaptopropiônico (MPA) como estabilizante. A metodologia não utiliza agentes redutores químicos ou pós-tratamentos após a síntese. Os QDs não apresentaram toxicidade e tiveram atividade fluorescente dependente do tempo de incubação com as células tumorais HeLa.

2.2 METODOLOGIA

2.2.1 Materiais

Todos os materiais utilizados na eletrossíntese dos QDs foram utilizados sem purificações prévias. Os reagentes utilizados foram: telúrio elementar em pó (Te^0 , 99.8%, 200 mesh, Aldrich), Selênio elementar em pó (Se^0 , 99.5%, 100 mesh, Aldrich), Enxofre elementar em pó (S^0 , 100 mesh, Aldrich), grafite em pó (partícula < 20 μm , Aldrich), ácido 3-mercaptopropiônico (MPA) ($\geq 99\%$, Aldrich), bisulfato de quinina (Aldrich), rodamina 6G (Aldrich), ácido perclórico (HClO_4 , 70%, Aldrich) e hidróxido de sódio (NaOH , 97%, Quimex). A água utilizada nas sínteses foi ultrapura, com resistência de 18,0 $\text{M}\Omega$.

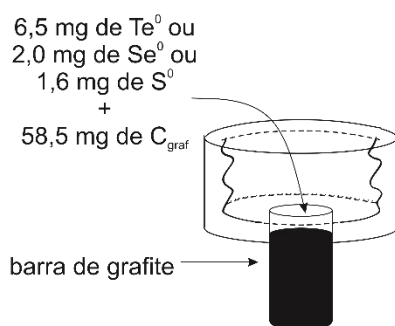
2.2.2 Síntese dos QDs de CdX-MPA (X = Te, Se, S)

Eletrólises à corrente constante (-30 mA) foram realizadas utilizando o potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 30 e uma célula eletroquímica de cavidade (Figura 2.1). O catodo, presente na cavidade, consiste no carbono grafite misturado ao calcogênio escolhido para a realização da eletrorredução. Para a síntese do CdTe, 6,50 mg ($50,9 \times 10^{-6}$ mol) de telúrio em pó são misturados a 58,5 mg de

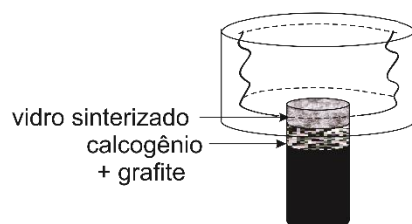
carbono grafite e prensados sob pressão de $3,2 \text{ kg cm}^{-2}$ durante 10 min na cavidade com auxílio de uma bateria e uma barra de grafite de diâmetro pouco menor ao da cavidade (Fig. 14A). Para CdSe e CdS, são utilizados 2,0 mg de selênio em pó ou 1,6 mg de enxofre, completados a 65 mg da matriz com carbono grafite.

Figura 14: Célula eletroquímica utilizada na síntese dos QDs de CdX-MPA.

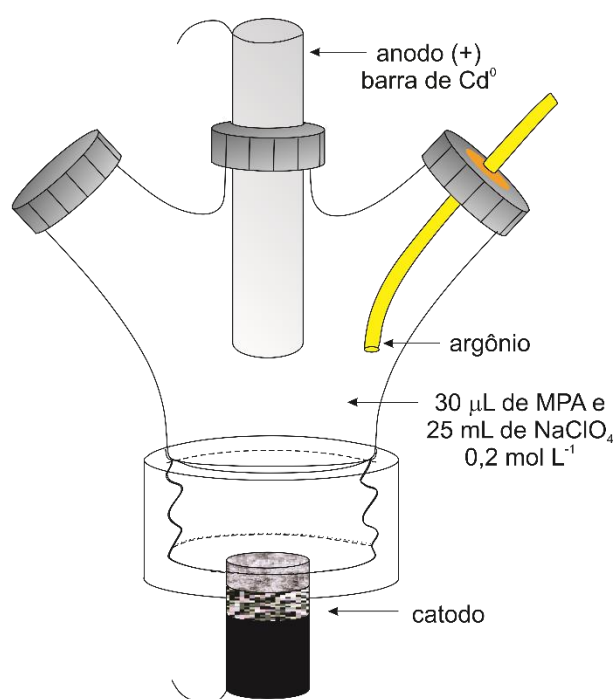
A) Montagem da célula de cavidade



B) Vedação da célula de cavidade



C) Montagem da célula eletroquímica



Fonte: Adaptado de FREITAS et al., 2017.

Após prensagem, um disco de vidro sintetizado de diâmetro similar a cavidade ($d \cong 1 \text{ cm}$) é adicionado para evitar que a mistura grafite/calcogênio migre para a solução presente no compartimento anódico, além de permitir a migração dos íons calcogenetos formados durante a eletrorredução (Te^{2-} , Se^{2-} ou S^{2-} , Fig. 14B). O contra-eletrodo utilizado foi uma barra de cádmio, adicionada ao compartimento anódico da célula, que contém 25 mL de uma solução de NaClO_4 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e 30 μL de MPA, em pH 7 (Fig. 14C). O sistema foi mantido em atmosfera de argônio para evitar a oxidação dos calcogenetos gerados em solução durante a eletrorredução e para manter a agitação da solução.

Os QDs de CdX-MPA ($X = \text{Te}, \text{Se}, \text{S}$) foram preparados com o MPA como estabilizante na proporção de X:Cd:MPA (1:3:6) e o pH após a síntese foi ajustado

para 9 e 11 através da adição de uma solução de NaOH 1,0 mol.L⁻¹. A eletrólise a corrente constante ($i = -30$ mA) foi realizada durante 984 s. As suspensões coloidais de CdX-MPA foram geradas no compartimento anódico e transferidas para um balão de fundo redondo, para tratamento térmico a 95°C. Alíquotas de 6 mL foram recolhidas durante aquecimento a cada 15 minutos, onde o tempo total de aquecimento foi de 60 minutos. O aquecimento foi realizado para promover o crescimento e caracterização das partículas. (ROGACH; FRANZL; KLAR, 2007)

2.2.3 Caracterização dos QDs de CdX-MPA (X = Te, Se, S)

Espectros de absorção e emissão foram realizados utilizando alíquotas de 2 mL de cada solução coloidal dos QDs de CdX-MPA (X = Te, Se, S), em pH 9 e em pH 11 para a caracterização das nanopartículas. O rendimento quântico (QY) de luminescência para os QDs foi mensurado através do método de comparação com um padrão, através de medidas de um único ponto (*single point*), utilizando padrões de emissão na mesma região das amostras (Eq. 11).

$$QY_{\text{Amostra}} = QY_{\text{Padrão}} \cdot \frac{F_A}{F_P} \cdot \frac{f_P}{f_A} \cdot \frac{n_A^2}{n_P^2} \quad (11)$$

Onde, F é a área de emissão, respectivamente, f é o fator de absorção e n é o índice de refração do solvente. Os índices P e A referem-se ao padrão e amostra, respectivamente. O fator de absorção é calculado através da equação $f = 1 - 10^{-A(\lambda_{\text{ex}})}$, onde A é a absorbância e λ_{ex} é o comprimento de onda de excitação do padrão. Para o CdTe, o QY foi calculado através do uso da rodamina 6G em etanol como padrão (QY = 95%, $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm) e para o CdSe e o CdS, os rendimentos quânticos foram medidos utilizando o bissulfato de quinina em uma solução de H₂SO₄ de concentração 0,5 mol.L⁻¹ como padrão (QY = 54,6%, $\lambda_{\text{exc}} = 366$ nm), sendo analisadas as alíquotas de 60 minutos. (BROUWER, 2011)

As caracterizações ópticas (absorção, emissão e rendimento quântico) foram realizadas em triplicatas e os valores médios estão ilustrados nas Tabelas 4, 5 e 6. O espectro de absorção no UV-Vis foi registrado no espectrofotômetro Cary 50/Varian (lâmpada de xenônio), utilizando 2 mL de QDs em uma cubeta de duas faces lisas. Os espectros de emissão foram registrados no fluorímetro RF-5301PC (lâmpada de xenônio), utilizando 2 mL de QDs em uma cubeta de 4 faces lisas, utilizando condições

de fenda de 0,3 mm de excitação e 0,3 mm de emissão. O tamanho médio das partículas de CdTe, CdSe e CdS foi estimado pelos espectros de UV-Vis através das equações empíricas descritas por Yu e colaboradores, descritas nas equações 12, 13 e 14, respectivamente (YU et al., 2003).

$$D = (9,8127 \cdot 10^{-7}) (\lambda_{\text{abs}})^3 - (1,7147 \cdot 10^{-3}) (\lambda_{\text{abs}})^2 + (1,0064) (\lambda_{\text{abs}}) - (194,84) \quad (12)$$

$$D = (1,6122 \cdot 10^{-9}) (\lambda_{\text{abs}})^4 - (2,6575 \cdot 10^{-6}) (\lambda_{\text{abs}})^3 + (1,6242 \cdot 10^{-3}) (\lambda_{\text{abs}})^2 - (0,4277) (\lambda_{\text{abs}}) + (41,57) \quad (13)$$

$$D = (-6,6521 \cdot 10^{-8}) (\lambda_{\text{abs}})^3 + (1,9557 \cdot 10^{-4}) (\lambda_{\text{abs}})^2 - (9,2352 \cdot 10^{-2}) (\lambda_{\text{abs}}) + (13,29) \quad (14)$$

Caracterizações nanoestruturais dos QDs foram realizadas por diversas técnicas. As imagens em escala nanométrica dos QDs com 60 minutos de aquecimento foram obtidas através do microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (*high resolution transmission electron microscopy*, HRTEM) Tecnai G2-20-FEI com uma voltagem de aceleração de 200 kV. A espectroscopia de energia dispersiva por raio-X (*energy dispersion microscopy*, EDS) foi realizada para as amostras durante a análise de HRTEM. A preparação das amostras para as análises de HRTEM consistiu no gotejamento de uma gota da solução coloidal sobre um grid poroso de cobre revestido com um filme de carbono (*holey carbon*). O tamanho médio das nanopartículas e a distribuição de tamanhos foi obtida através da análise das imagens de HRTEM e contagem de 200 partículas aleatórias de cada sistema para cada sistema estudado, utilizando o programa de processamento de imagens ImageJ (version 1.50b, domínio público, National Institutes of Health). Para a análise das partículas por difração de raio-X (DRX), uma solução de 25 mL dos QDs recém-sintetizados e aquecidos por 30 minutos foi precipitada através da adição de isopropanol em excesso e depositadas em uma lâmina de vidro, para secagem sob vácuo. Então, as amostras preparadas foram analisadas no difratômetro de raio-X Bruker D8 Advance com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), na faixa de 10° a 70° (2θ).

Os QDs de CdX-MPA (X = Te, Se, S), em pH 9 e 11, foram analisados pela técnica de espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa (*diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*, DRIFTS), utilizando o equipamento Thermo Fischer Nicolet 6700 na faixa de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, com 64 scans e resolução de 2 cm^{-1} .

¹. As amostras foram preparadas adicionando uma pequena porção das soluções de QDs sobre o pó de KBr e secando na estufa a temperatura controlada de $40 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 24 h. Soluções de MPA em pH 9,0 e 11,0 foram usadas como referência. Medidas de potencial Zeta (ζ) foram realizadas com as suspensões coloidais utilizando o equipamento Zetaplus (Brookhaven Instruments). O mesmo equipamento foi utilizado, aplicando o método de espalhamento dinâmico da luz (*dynamic light scattering*, DLS), para medir o tamanho da contribuição do colóide em adição à camada orgânica do material. O equipamento usa a técnica de eletroforese de laser doppler (35-mW, $\lambda = 660 \text{ nm}$). Todos os testes de ζ e DLS foram realizados em triplicata e seus resultados são a média dessas medidas. Espectros fotoeletrônicos de raio-X (XPS) foram realizados no espectrômetro Amicus (Shimadzu, Japan) utilizando como fonte de excitação o Mg-K α . Todas as posições dos picos foram corrigidas baseadas na energia de ligação do C 1s (284.6 eV).

2.2.4 Cultura da linhagem de células HeLa

As células de carcinoma humano imortalizado (HeLa) foram fornecidas pelo Prof. Dr. Z.I.P. Lobato do Departamento de Medicina Veterinária Preventiva da UFMG e realizadas no mesmo departamento pela Pesquisadora Dra. Sandhra Carvalho. As células HeLa são bastante aceitas como um modelo de linhagem de células cancerígenas para estudos preliminares de biocompatibilidade de materiais e dispositivos. As células HeLa foram cultivadas em DMEM (*Dulbecco's modified eagle medium*, solução constituída de aminoácidos e vitaminas) com 10% de soro fetal bovino (SFB), sulfato de streptomicina (10 mg.mL^{-1}), benzilpenicilina-G (10 mg.mL^{-1}), e anfotericina-B ($0,025 \text{ mg.mL}^{-1}$), todos fornecidos pela Gibco BRL (NY, USA), utilizando atmosfera úmida contendo 5% CO₂ a 37°C . As células utilizadas nos experimentos são provenientes da passagem (subcultura) de número 89.

2.2.5 Ensaio de MTT utilizado o brometo de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)2,5-difeniltetrazólio

As células HeLa foram plaqueadas (3×10^5 células/poço) em uma placa de 96 poços, onde as populações celulares foram incubadas em meio livre de soro por 24 h. Após esse período, o meio foi trocado por um novo, contendo SFB a 10%. Amostras de QDs de CdX-MPA (X=S, Se, Te) foram adicionadas a poços individuais em

concentração de 1%. Os controles utilizados com células e DMEM com SFB a 10%, o controle positivo foi o Triton x-100 (1% v/v em tampão fosfato, PBS, Gibco BRL, NY, USA) e o controle negativo foram tubos Eppendorf estéreis de polipropileno. Após 24 e 72 h, o meio foi substituído por 60 µL do meio de cultura com soro e cada poço foi fotografado com um microscópio óptico invertido (Leica DMIL LED, Alemanha). Posteriormente, 50 µL da solução de MTT (5 mg.mL⁻¹) (Sigma-Aldrich, MO, USA) foram adicionados a cada poço e incubado 4 h em um forno a 37°C e 5% de CO₂. Após a incubação, 40 µL de uma solução de dodecilssulfato de sódio (DSS) em 4% de HCl foi adicionada em cada tubo e incubado por 16 h em um forno a 37 °C e 5% CO₂. Por fim, 100 µL foram transferidos de cada poço para uma placa de 96 poços para medição da absorbância utilizando um leitor de absorção para microplacas (i-Mark, Bio-Rad®) com um filtro em 595 nm. Os valores foram expressos em porcentagem de acordo com a equação 15.

$$\text{Viabilidade celular (\%)} = \frac{\text{Abs (amostras e células)} \times 100\%}{\text{Abs (controle)}} \quad (15)$$

2.2.6 Testes de Citotoxicidade

Todos os experimentos biológicos foram realizados de acordo com os padrões de ISO 10993-5:1999 (Avaliação biológica de dispositivos médicos; Parte 5: testes para citotoxicidade *in vitro*, como detalhado no procedimento). Todos os experimentos foram realizados utilizando a metodologia de contato direto.

2.2.7 Nanosensor Fluorescente Baseado em QDs para Bioimagem e Detecção de Células Tumorais.

Células HeLa foram plaqueadas sob lamelas em placas com 6 poços cada (5 × 10⁴ células/poço) em um meio livre de soro por 24 h. As células foram incubadas durante 4 dias em 5% CO₂ a 37°C. Os QDs de CdX-MPA (X = S, Se, Te) contendo 50% do da solução do meio de cultura foram adicionadas as células HeLa. Para o controle, células HeLa foram incubadas apenas com meio de DMEM contendo 10% SFB (v/v). Depois, as células HeLa foram incubadas em diferentes períodos de tempo (15, 30, 60 e 120 min) em 5% de CO₂ a 37°C. Na sequência, as células foram lavas com PBS e fixadas com paraformaldeído (4%, v/v em PBS) durante 30 min. Por fim, as células foram lavadas 3 vezes com PBS e lamelas foram montadas com

Hydromount (solução aquosa não-fluorescente) (Fisher Scientific Ltd., Leicestershire, UK). As imagens de microscopia confocal foram obtidas com um Zeiss LSM Meta 510 (Carl Zeiss, Alemanha) usando uma objetiva de imersão em água com magnificação de 63× (1,4 NA). Um laser de argônio foi utilizado para excitar as nanopartículas em 488 nm e a emissão foi coletada entre 505 e 530 nm. As imagens de microscopia confocal foram coletadas de acordo com o tempo da absorção celular pela endocytose, sendo esse um estudo preliminar do potencial dos QDs de CdX-MPA como nanosondas fluorescentes para detecção e sensoriamento de células tumorais.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Eletrossíntese *one-pot* dos QDs de CdX (X = Te, Se, S)

A eletrorredução do telúrio elementar na célula de cavidade já foi descrita pelo grupo, onde o Te^{2-} é formado no catodo de grafite em pó é expelido da cavidade, devido à repulsão eletrostática entre os íons e da densidade de carga negativa do eletrodo. Assim, os íons Te^{2-} que migram para o compartimento anódico da célula de cavidade e reagem com o complexo $\text{Cd}^{2+}/\text{MPA}$ presente na solução (PASSOS et al., 2016). Neste trabalho descrevemos um novo método de síntese *one-pot* de QDs via eletroquímica, onde os íons Cd^{2+} são injetados no sistema através da oxidação eletroquímica de um anodo de sacrifício de Cd^0 em barra, ao mesmo tempo em que o calcogênio é eletrorreduzido na célula de cavidade (Fig. 14C). Como estabilizante, para comprovar a síntese dos QDs na metodologia desenvolvida, o ácido 3-mercaptopropionico (MPA) é utilizado devido à estabilidade das nanopartículas geradas em solução, assim como os parâmetros ópticos satisfatórios para o desenvolvimento de uma nova metodologia, como descrito em metodologias anteriores (ALDEEK et al., 2008; MAHAPATRA et al., 2014; RODRIGUES et al., 2014).

Na reação, os íons Cd^{2+} e X^{2-} (X = Te, Se ou S) são simultaneamente introduzidos no compartimento anódico contendo o MPA em solução aquosa. O pH tem influência direta no potencial de redução do calcogênio e nas espécies formadas em solução.

Como a eletrólise ocorre em pH 7, de acordo com os diagramas de Pourbaix para o Te, Se e o S (Anexos I, II e III), é possível obter a espécie X^{2-} (X = Te, Se ou

S) somente no interior do macroeletrodo de grafite em pó (Eq. 16), após migrar para o compartimento anódico, a espécie X^{2-} é protonada formando os íons HX^- (Eq. 17) (BOUROUSHIAN, 2010; PASSOS et al., 2016). O pKa dos ácidos de calcogenetos estão listados na tabela 3, demonstrando que o NaHX deve ser o precursor para a síntese dos QDs (FOSTER; SUMAR, 1997; RAJH; MICIC; NOZIK, 1993).

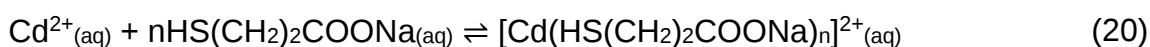
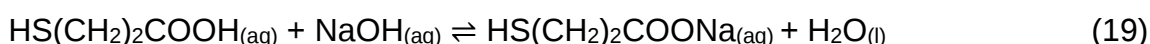


Tabela 3: pKa das espécies eletroquimicamente geradas na célula de cavidade.

	H ₂ Te	H ₂ Se	H ₂ S
pKa ₁	2,64	3,73	6,93
PKa ₂	10,79	11,01	12,92

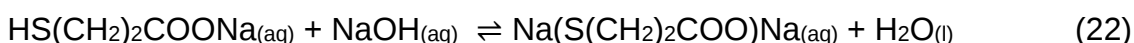
Fonte: (FOSTER; SUMAR, 1997; RAJH; MICIC; NOZIK, 1993)

Simultaneamente, a oxidação do anodo de sacrifício ocorre dentro do compartimento anódico da célula eletroquímica, promovendo a formação dos íons Cd^{2+} em solução (Eq. 18). Os íons Cd^{2+} são produzidos a uma taxa constante de 0,15 $\mu\text{mol.s}^{-1}$, e continuam a ser produzidos após o consumo total do calcogênio (X^0) presente na cavidade, gerando um excesso de dois equivalentes em mol de Cd^{2+} em solução. Durante este período, a água presente no vidro sinterizado (que faz interface entre a solução do compartimento anódico e o grafite em pó) sofre redução, sendo possível observar a liberação de bolhas de hidrogênio da cavidade. Em pH 7, o MPA ($HS(CH_2)_2COOH$, pKa (COOH) = 4,32 e pKa (SH) = 10,20) pode ser representado como $HS(CH_2)_2COONa$ em solução (Eq. 19) (ZHANG et al., 2003a). Os íons Cd^{2+} adicionados em solução podem ser estabilizados através da formação do complexo com o tiol $[Cd(HS(CH_2)_2COONa)_n]^{2+}$, como descrito na Eq. 20.



Os íons HX^- gerados no compartimento anódico reagem com o complexo $[Cd(HS(CH_2)_2COONa)_n]^{2+}$, produzindo os precursores das nanopartículas,

representados como $\text{CdX}-(\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{COONa})$ (Eq. 21). Após a finalização da eletrólise em pH 7, a solução coloidal dos QDs foi transferida a um béquer e o pH foi ajustado para 9 ou 11, seguidos de um aquecimento a 95°C , para promover o estudo sobre a influência da desprotonação do grupo SH no processo de crescimento/aglomeração dos QDs e nas propriedades ópticas e estruturais das nanopartículas (Eq. 22) (KOÇ; TEPEHAN; TEPEHAN, 2015; ROGACH; FRANZL; KLAR, 2007).



2.3.2 Caracterização Óptica dos QDs de CdX (X = Te, Se, S)

Espectros de absorção e emissão dos QDs de CdTe, CdSe e CdS foram registrados a cada 15 minutos, durante os 60 minutos totais de aquecimento, em pH 9 ou pH 11, e estão listados nas figuras 15, 16 e 17. Os perfis de crescimento para as nanopartículas de CdX (X=Te, Se, S) foram avaliados através da equação empírica de Yu *et al.* (eqs. 12, 13 e 14), e estão ilustradas na figura 18 (YU *et al.*, 2003).

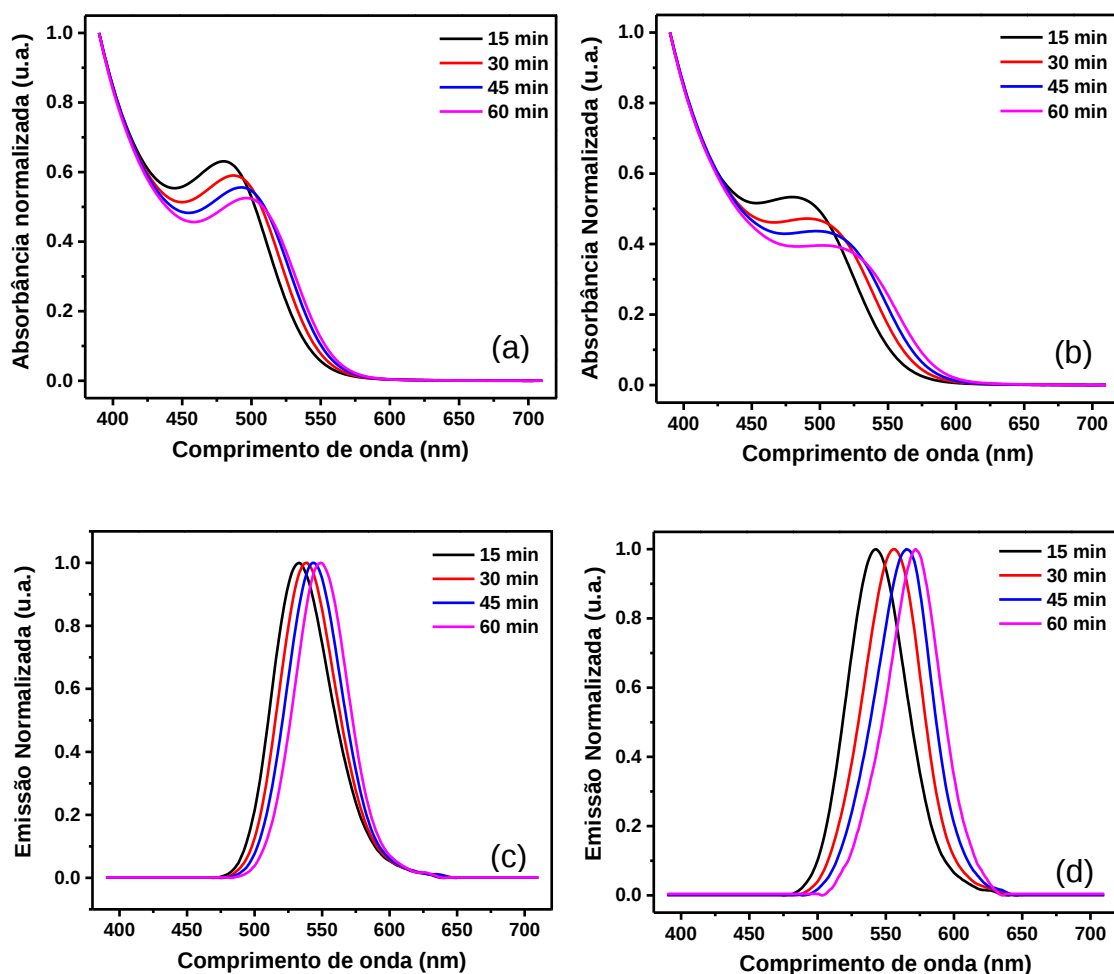
Em pH 9, o espectro de absorção dos QDs de CdTe-MPA para a amostra de 60 minutos de aquecimento apresenta a primeira banda de absorção em $\lambda_{\text{abs}} = 498$ nm e sua respectiva emissão em $\lambda_{\text{em}} = 551$ nm, com largura à meia altura (FWHM) de 43,9 nm (Fig. 15a). Quando comparado com a mesma nanopartícula em pH 11 (Fig. 15b), é possível observar deslocamentos para o vermelho no comprimento de absorção ($\lambda_{\text{abs}} = 510$ nm) e de emissão ($\lambda_{\text{em}} = 567$ nm), com FWHM de 47,4 nm. Um resumo das propriedades ópticas das nanopartículas em diferentes tempos de aquecimento está descrito na tabela 2.2. Com os resultados obtidos, foi possível afirmar que há uma maior monodispersividade para as nanopartículas de CdTe após tratamento térmico e em pH 9.

O espectro de absorção das nanopartículas de CdSe-MPA e CdS-MPA em pH 11 (Figs. 16b e 17b) apresentam dois picos de absorção em cada espectro ($\lambda_{\text{abs}} = 409$ nm e 467 nm para o CdSe e $\lambda_{\text{abs}} = 314$ nm e 340 nm para o CdS) correspondente a duas populações formadas nestas condições de pH. O mesmo comportamento não é observado para o CdSe-MPA ($\lambda_{\text{abs}} = 409$ nm) e para o CdS-MPA ($\lambda_{\text{abs}} = 345$ nm) em pH 9 (Figs. 16a e 17a). A FWHM para os picos de emissão em pH 9 (93,6 nm para o CdSe e 111,7 nm para o CdS) são praticamente as mesmas observadas em pH 11

(93,0 nm para o CdSe e 103,3 nm para o CdS), indicando uma tendência a maior monodispersividade em pH 9, como observado pelos QDs de CdTe-MPA.

O pH utilizado para o crescimento das partículas demonstrou efeito no controle de tamanhos, como observado nos perfis de crescimento das partículas de CdX (Figs. 18a, 18b e 18c) e indiretamente na estabilidade das nanopartículas. Uma provável explicação, é que isso ocorre devido a desprotonação do grupo tiol da molécula estabilizante, influenciando o equilíbrio envolvido nas equações 21 e 22. Gao e colaboradores (GAO et al., 1998) mostraram que os íons Cd^{2+} na presença de estabilizantes que contenham o grupo tiol produzem complexos em meio aquoso, e que a formação dos complexos depende diretamente do pH da solução. Com isso, em pH mais básico, existe uma maior tendência da formação do complexo Cd^{2+} /MPA, facilitando o crescimento dos nanocristais conforme o pH da solução fica mais básico.

Figura 15: Espectros de absorção e de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) dos QDs de CdTe-MPA após aquecimento de 15 a 60 minutos em pH 9 (a, c) e em pH 11 (b, d).

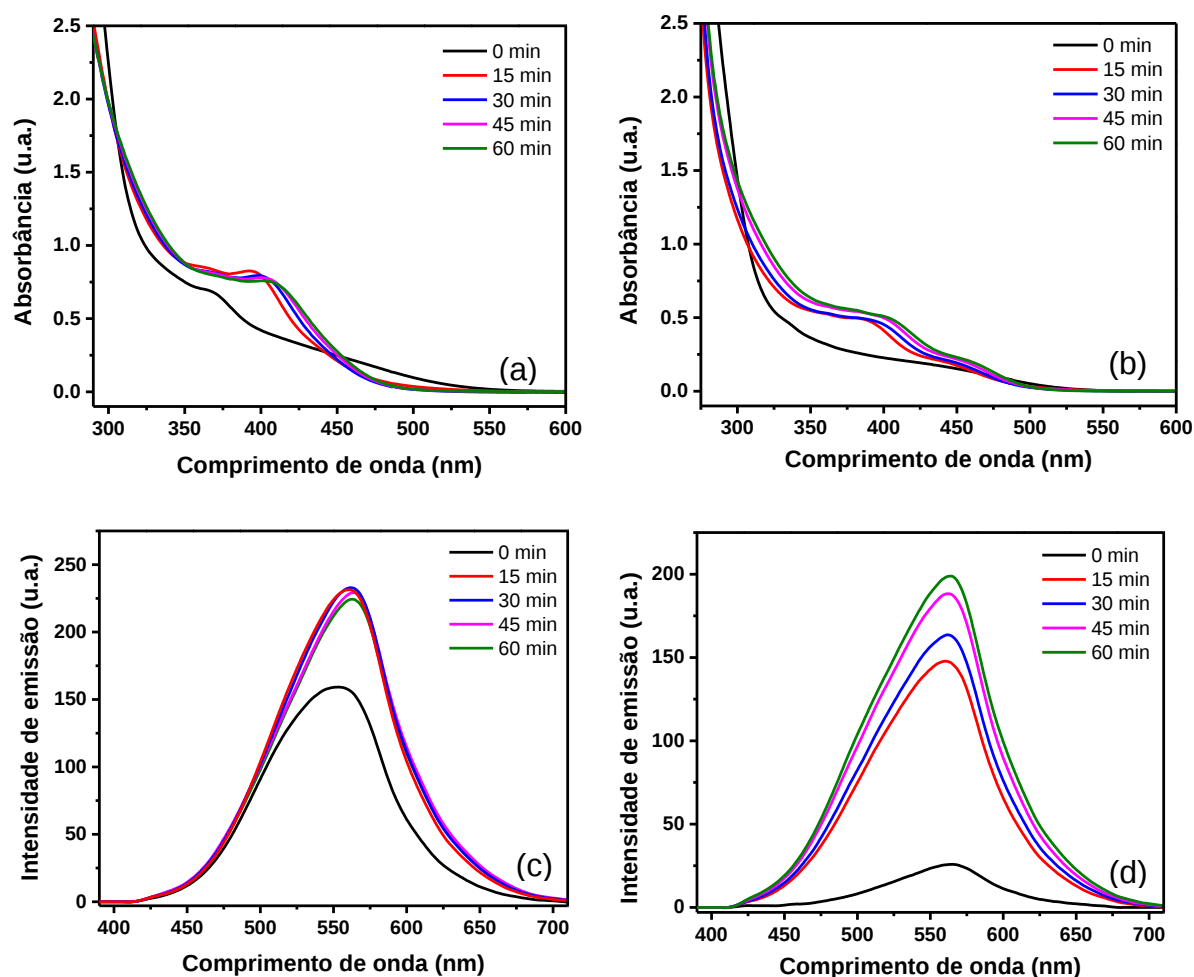


Fonte: O autor.

Tabela 4: Resumo das propriedades ópticas dos QDs de CdTe-MPA.

CdTe-MPA em pH = 9, QY (%) = $9,6 \pm 1,2$ (60 minutos de aquecimento)				
Aquecimento (min)	Absorção (nm)	Diâmetro (nm)	Emissão (nm)	FWHM (nm)
15	$483,0 \pm 3,5$	$1,80 \pm 0,12$	$533,0 \pm 3,6$	$49,6 \pm 1,3$
30	$491,0 \pm 4,6$	$2,07 \pm 0,15$	$540,0 \pm 2,6$	$47,4 \pm 1,3$
45	$496,0 \pm 4,4$	$2,23 \pm 0,13$	$545,0 \pm 2,5$	$46,4 \pm 1,1$
60	$498,0 \pm 3,5$	$2,28 \pm 0,10$	$551,0 \pm 3,5$	$43,9 \pm 1,9$
CdTe-MPA em pH = 11, QY (%) = $3,9 \pm 0,2$ (60 minutos de aquecimento)				
Aquecimento (min)	Absorção (nm)	Diâmetro (nm)	Emissão (nm)	FWHM (nm)
15	$481,0 \pm 6,0$	$1,72 \pm 0,23$	$539,0 \pm 3,5$	$50,7 \pm 0,29$
30	$495,0 \pm 6,1$	$2,20 \pm 0,18$	$551,0 \pm 4,7$	$49,9 \pm 0,50$
45	$504,0 \pm 5,8$	$2,45 \pm 0,14$	$559,0 \pm 4,9$	$49,0 \pm 0,73$
60	$510,0 \pm 6,4$	$2,58 \pm 0,14$	$567,0 \pm 4,4$	$47,4 \pm 0,90$

Figura 16: Espectros de absorção e de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) dos QDs de CdSe-MPA após aquecimento de 15 a 60 minutos em pH 9 (a, c) e em pH 11 (b, d).

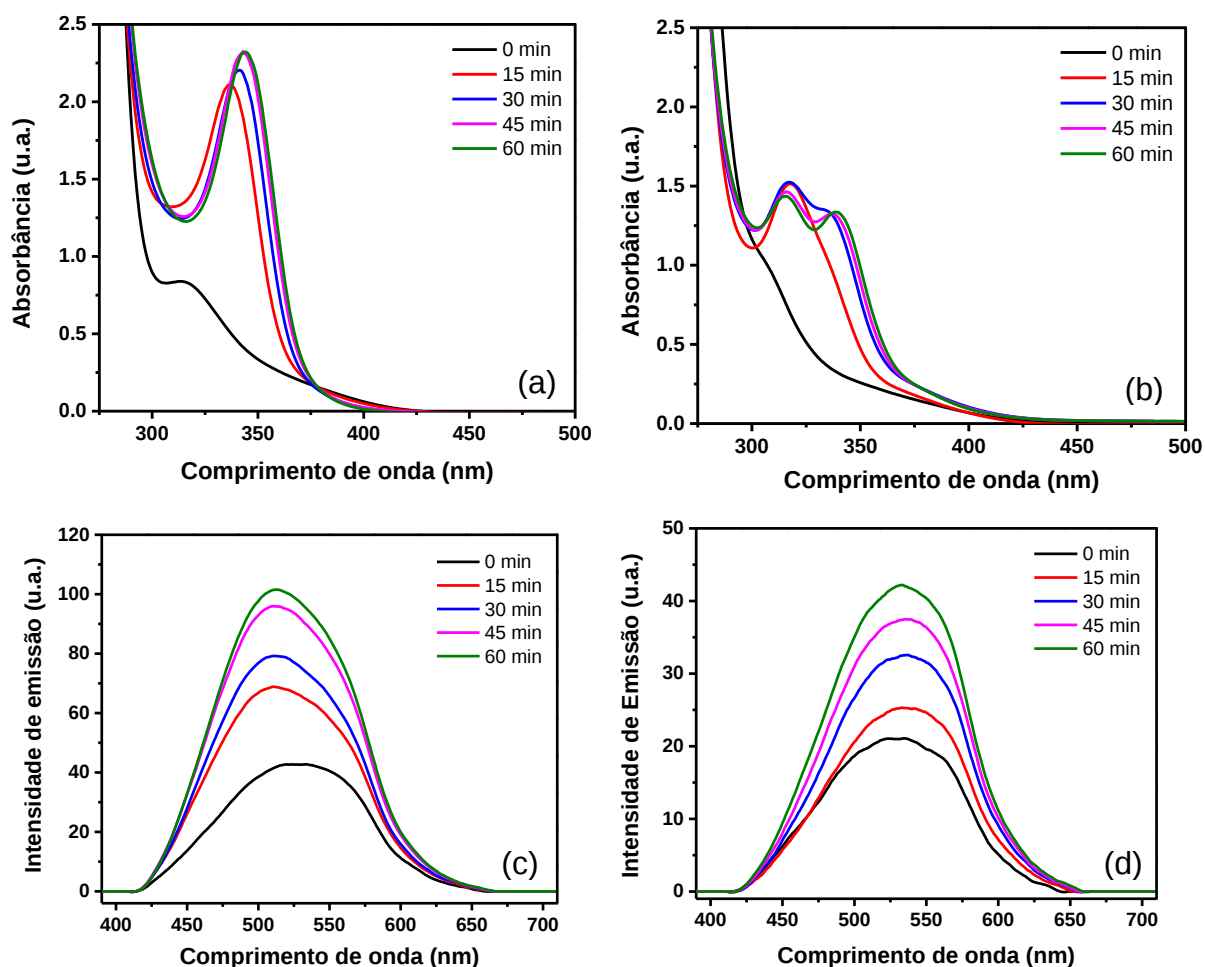


Fonte: O autor.

Tabela 5: Resumo das propriedades ópticas dos QDs de CdSe-MPA.

CdSe-MPA em pH = 9, QY (%) = $1,9 \pm 0,1$ (60 minutos de aquecimento)				
Aquecimento (min)	Absorção (nm)	Diâmetro (nm)	Emissão (nm)	FWHM (nm)
15	$397,0 \pm 6,6$	$1,51 \pm 0,05$	$559,4 \pm 1,1$	$93,2 \pm 5,0$
30	$403,3 \pm 6,5$	$1,55 \pm 0,05$	$561,3 \pm 0,6$	$93,0 \pm 6,2$
45	$406,7 \pm 6,0$	$1,58 \pm 0,05$	$562,3 \pm 0,6$	$93,5 \pm 7,0$
60	$408,6 \pm 6,0$	$1,62 \pm 0,07$	$563,5 \pm 0,6$	$93,6 \pm 6,8$
CdSe-MPA em pH = 11, QY (%) = $1,0 \pm 0,2$ (60 minutos de aquecimento)				
Aquecimento (min)	Absorção (nm)	Diâmetro (nm)	Emissão (nm)	FWHM (nm)
15	$387,0 \pm 2,0; 450,7 \pm 4,2$	$1,44 \pm 0,02; 1,95 \pm 0,03$	$563,4 \pm 2,6$	$92,3 \pm 3,2$
30	$394,3 \pm 6,4; 460,3 \pm 2,5$	$1,50 \pm 0,06; 2,02 \pm 0,01$	$564,1 \pm 1,7$	$92,7 \pm 4,0$
45	$398,6 \pm 9,7; 463,0 \pm 6,1$	$1,54 \pm 0,09; 2,04 \pm 0,04$	$564,5 \pm 2,3$	$93,1 \pm 5,4$
60	$409 \pm 5,3; 466,7 \pm 3,2$	$1,63 \pm 0,04; 2,07 \pm 0,02$	$565,9 \pm 1,9$	$93,0 \pm 8,2$

Figura 17: Espectros de absorção e de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) dos QDs de CdS-MPA após aquecimento de 15 a 60 minutos em pH 9 (a, c) e em pH 11 (b, d).

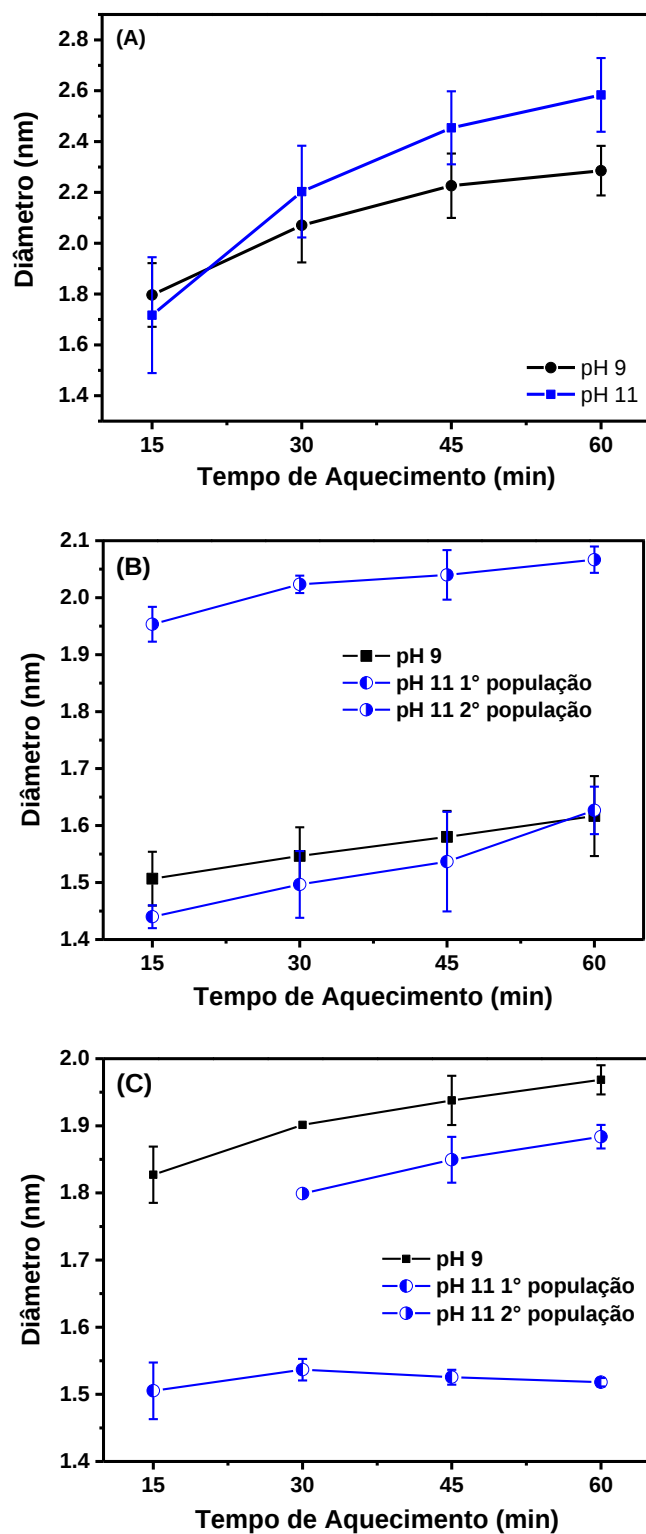


Fonte: O autor.

Tabela 6: Resumo das propriedades ópticas dos QDs de CdS-MPA.

CdS-MPA em pH = 9, QY (%) = $2,6 \pm 0,7$ (60 minutos de aquecimento)				
Aquecimento (min)	Absorção (nm)	Diâmetro (nm)	Emissão (nm)	FWHM (nm)
15	$336,5 \pm 2,8$	$1,83 \pm 0,04$	$522,2 \pm 8,9$	$117,5 \pm 2,3$
30	$337,1 \pm 6,5$	$1,87 \pm 0,04$	$517,0 \pm 7,4$	$116,0 \pm 2,1$
45	$343,6 \pm 2,0$	$1,94 \pm 0,04$	$520,0 \pm 15,8$	$112,5 \pm 3,8$
60	$345,0 \pm 1,6$	$1,97 \pm 0,02$	$521,8 \pm 8,7$	$111,7 \pm 2,9$
CdS-MPA em pH = 11, QY (%) = $1,5 \pm 0,1$ (60 minutos de aquecimento)				
Aquecimento (min)	Absorção (nm)	Diâmetro (nm)	Emissão (nm)	FWHM (nm)
15	$313,9 \pm 4,3$	$1,50 \pm 0,04$	$539,3 \pm 6,1$	$108,7 \pm 4,2$
30	$315,8 \pm 0,5$; $337,9 \pm 0,8$	$1,53 \pm 0,01$; $1,85 \pm 0,02$	$538,9 \pm 4,6$	$106,0 \pm 4,2$
45	$315,1 \pm 0,7$; $338,3 \pm 1,3$	$1,53 \pm 0,01$; $1,85 \pm 0,02$	$540,5 \pm 5,4$	$103,7 \pm 5,4$
60	$314,3 \pm 0,7$; $340,5 \pm 1,2$	$1,51 \pm 0,01$; $1,89 \pm 0,02$	$541,8 \pm 5,8$	$103,3 \pm 5,5$

Figura 18: Perfis de crescimento das partículas de (A) CdTe, (B) CdSe e (C) CdS descritos a partir dos diâmetros calculados pela equação empírica de Yu (YU et al., 2003).



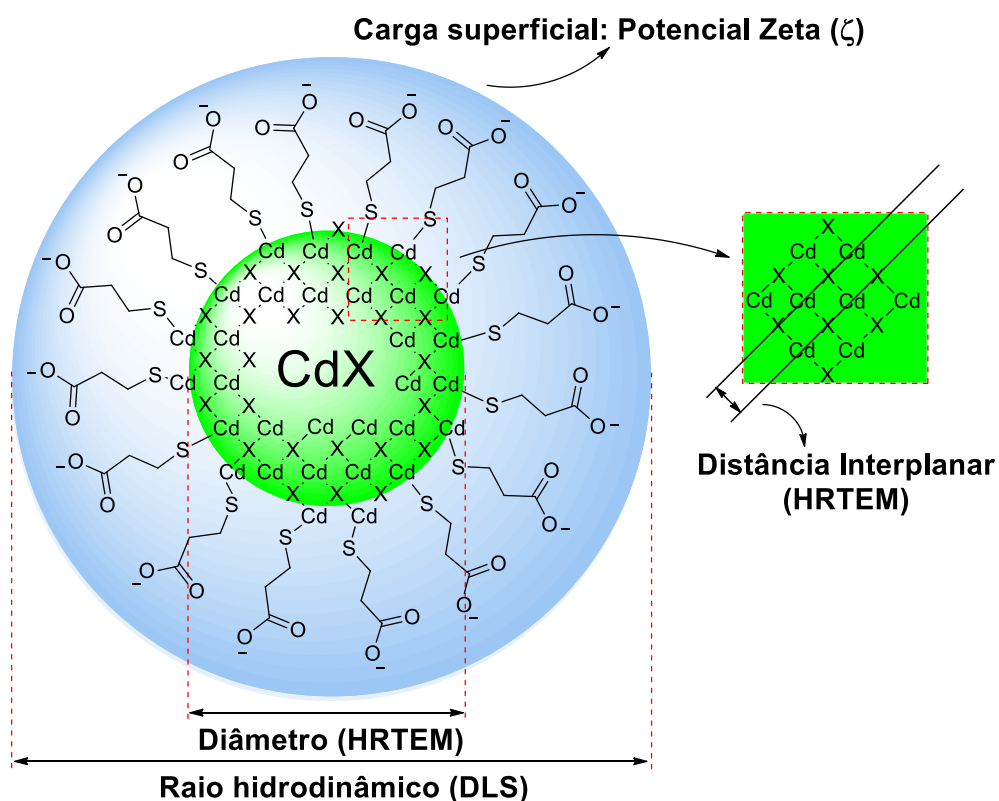
Fonte: O autor.

2.3.3 Caracterização Estrutural dos QDs de CdX (Te, Se, S)

As nanopartículas de CdX-MPA possuem características estruturais importantes, que necessitam de diferentes técnicas complementares para sua total caracterização, como ilustrado na figura 19.

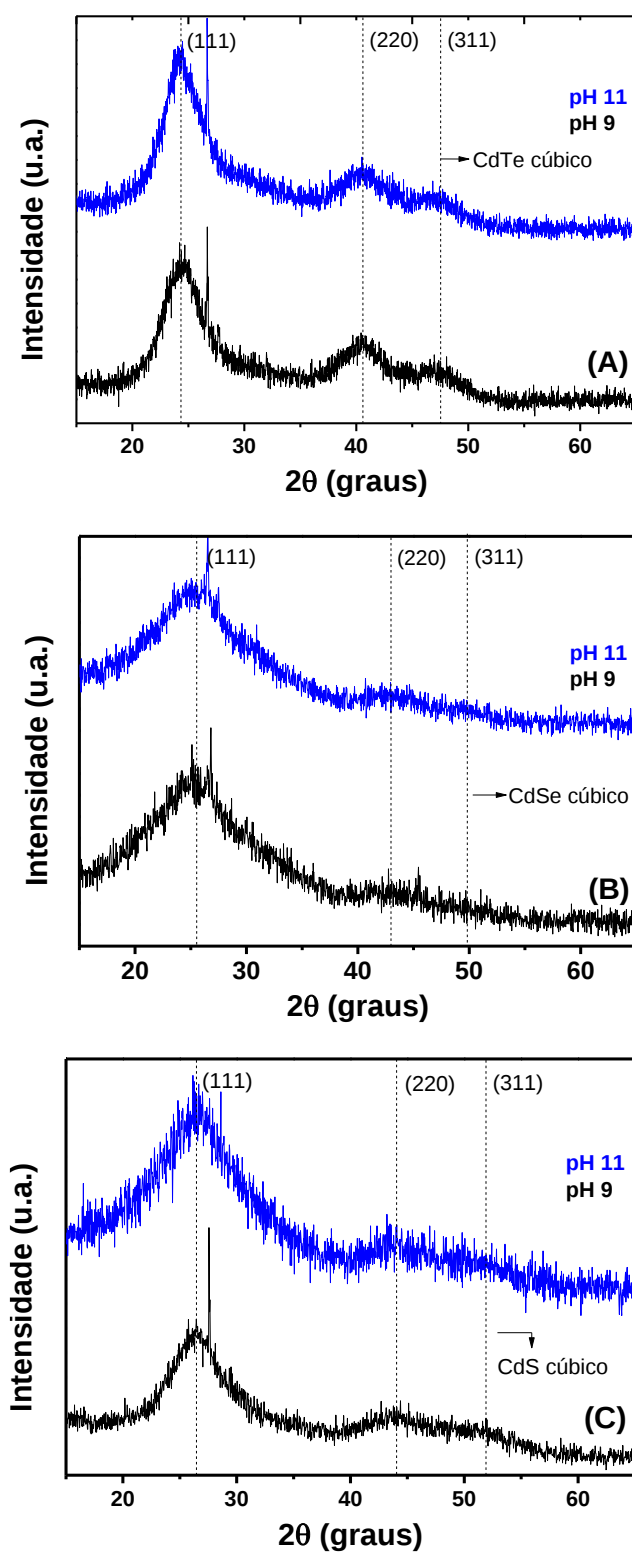
Para a determinação da estrutura cristalina dos QDs, foram realizados difratogramas de raio-X (DRX) para os QDs de CdX-MPA (X = Te, Se e S) sintetizados em pH 9 e 11, após 60 minutos de tratamento térmico a 95°C (Figura 20). Foram observados para as amostras em pH 9 e 11 a mesma estrutura cristalina, sendo demonstrado que a alteração de pH não provoca significantes mudanças na estrutura dos nanocristais (LI et al., 2006a). Os picos identificados no difratograma para os QDs de CdX-MPA correspondem aos planos (111), (220) e (311) correspondentes a estrutura cúbica de blenda de zinco, como relatado na literatura (LI et al., 2006b; MAHAPATRA et al., 2014; WANG et al., 2012c).

Figura 19: Ilustração estrutural de uma nanopartícula de CdX-MPA (fora de escala), mostrando as propriedades estruturais de diâmetro, raio hidrodinâmico, distância interplanar e a carga superficial das partículas relacionadas com suas técnicas de análise.



Fonte: O autor.

Figura 20: Padrões de DRX para as amostras de (A) CdTe-MPA, (B) CdSe-MPA e (C) CdS-MPA sintetizadas em pH 9 e 11 com 60 minutos de tratamento térmico.

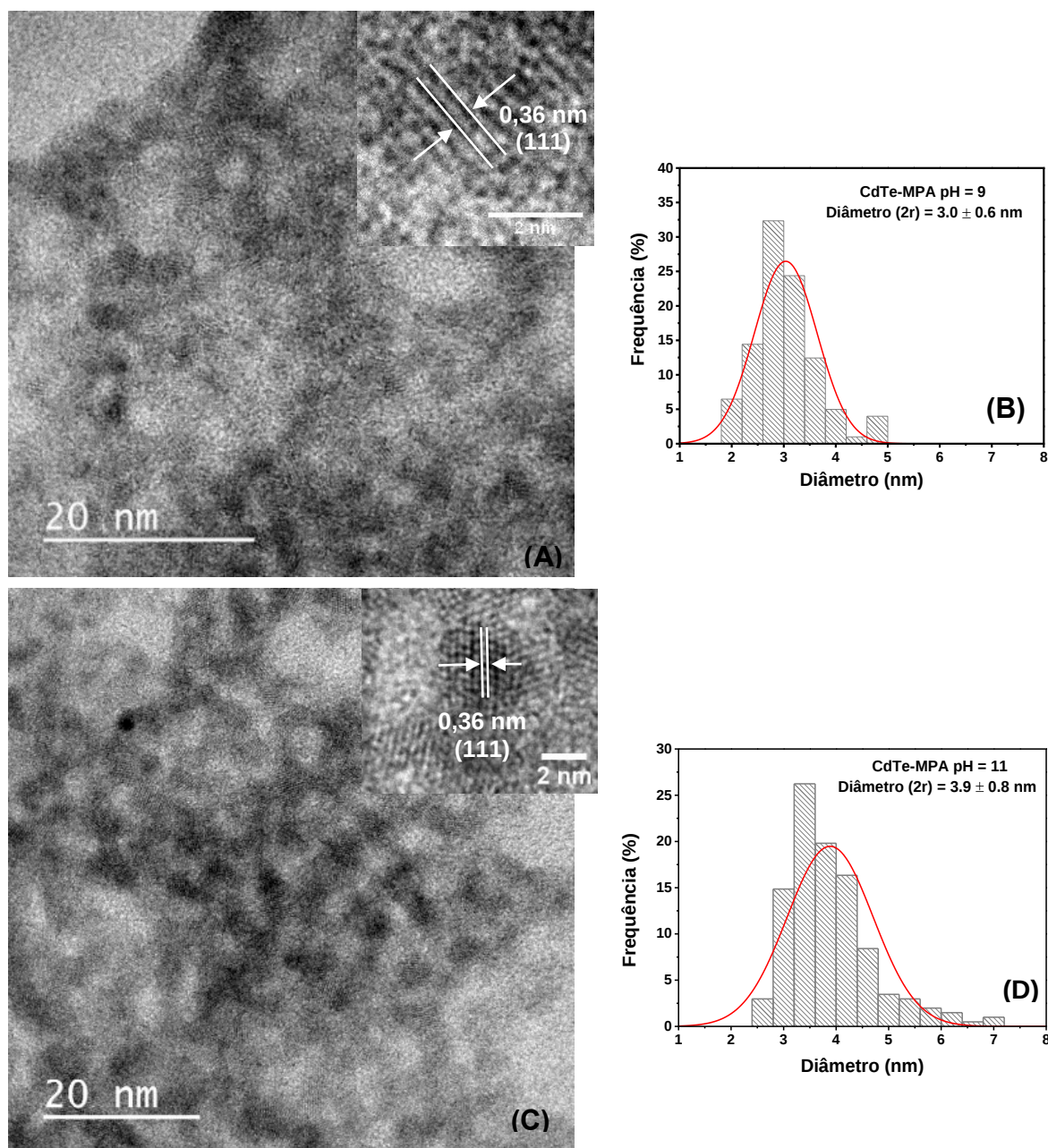


Fonte: O autor.

Imagens de HRTEM foram obtidas para os QDs de CdTe, CdSe e CdS estabilizadas pelo MPA em pH 9 (Figs. 21a, 22a e 23a) e pH 11 (Fig. 21c, 22c e 23c). As imagens de microscopia apresentaram nanopartículas com estrutura cristalina e dispersas sobre a superfície do grid, na presença de alguns aglomerados. A análise de EDS dos QDs de CdX-MPA mostrou a composição elementar dos sistemas, sendo observados picos de Cd e Te atribuídos ao CdTe (Fig. 24a), Cd e Se para o CdSe (Fig. 24b) e Cd e S para o CdS (Fig. 24c). Os picos de enxofre e oxigênio observados em todos os EDS registrados são associados ao estabilizante, o cobre devido a grade onde as nanopartículas são depositadas e o sinal de carbono é associado ao filme de *holey carbon* presente sobre a grade de cobre, assim como o sinal de carbono pode ser associado ao carbono presente no estabilizante. O sinal de silício presente em todos os sistemas é referente ao (ANANTHAKUMAR; RAMKUMAR; MOORTHY BABU, 2014; MANSUR; MANSUR; GONZÁLEZ, 2011; ZHAI et al., 2011).

O diâmetro médio de 200 partículas para cada sistema de QDs de CdX-MPA (X = Te, Se, S) foi obtido, estando presente na tabela 7. Os histogramas de distribuição de tamanhos está ilustrado nas Figs. 21, 22 e 23 (b e d), sendo apresentadas distribuições normais de partículas com tamanhos menores em pH 9 e maiores em pH 11, como observado nos espectros de absorção das nanopartículas de CdX-MPA, confirmando o efeito do pH na estabilização das nanopartículas e também que o estabilizante tem grande interação com a superfície das partículas em pH 9, dificultando o crescimento das mesmas (GAO et al., 1998). As distâncias interplanares das nanopartículas de CdX-MPA foram obtidas como 0,36 nm para CdTe e o CdSe e de 0,35 nm para o CdS, sendo associadas ao plano (111) da estrutura cúbica dos nanocristais (*inset* das Figs. 21, 22 e 23), estando consistente com os valores descritos na literatura para esses sistemas (DAI et al., 2012; MAHAPATRA et al., 2014; MIYAKE et al., 2004).

Figura 21: Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para os QDs de CdTe-MPA em (A) pH 9 e (C) pH 11. Distribuição de tamanhos das partículas de CdTe-MPA em (B) pH 9 e (D) pH 11. *Inset*: imagem ampliada das partículas para cálculo da distância interplanar.



Fonte: O autor.

Figura 22: Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para os QDs de CdSe-MPA em (A) pH 9 e (C) pH 11. Distribuição de tamanhos das partículas de CdSe-MPA em (B) pH 9 e (D) pH 11. Inset: imagem ampliada das partículas para cálculo da distância interplanar.

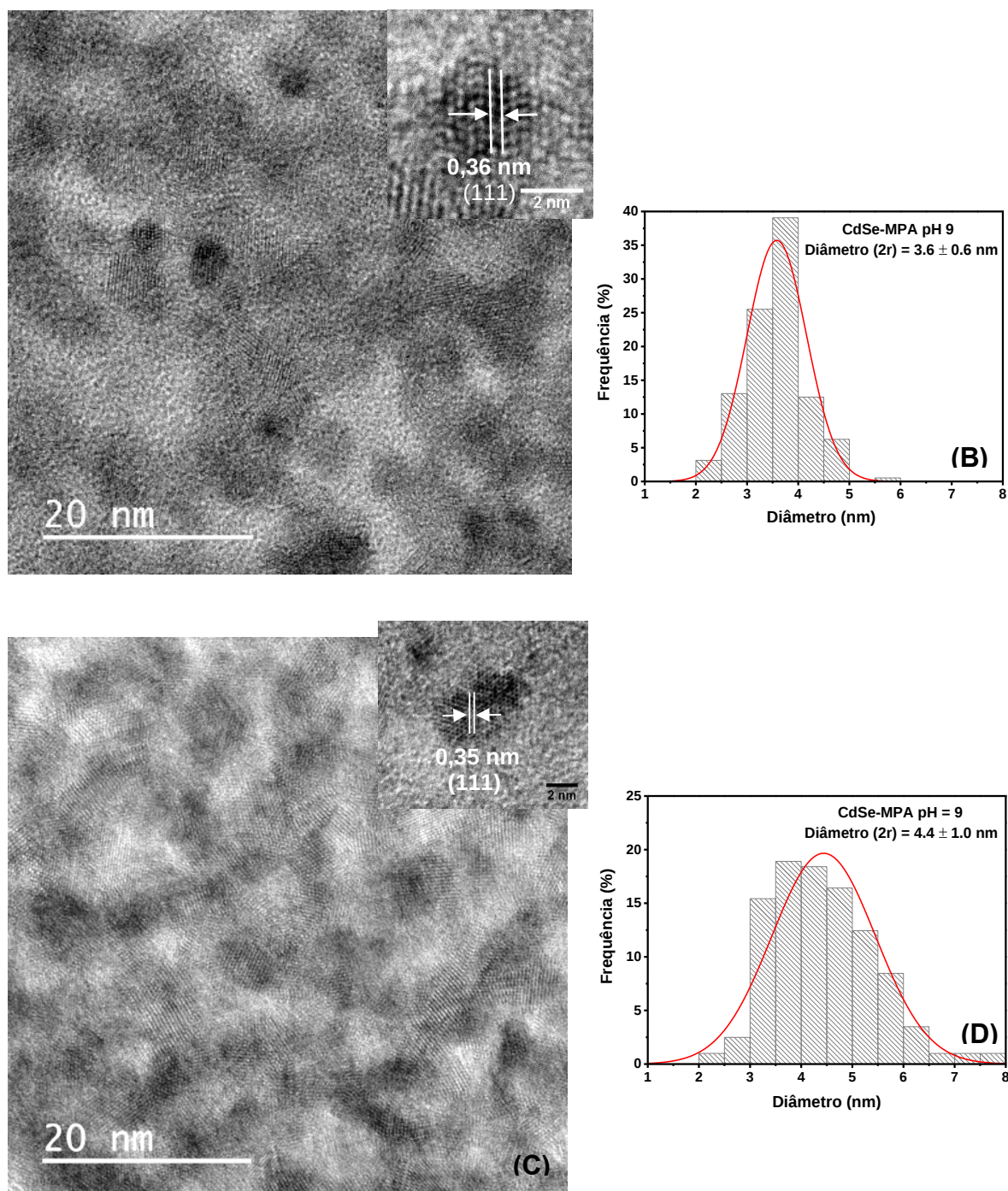
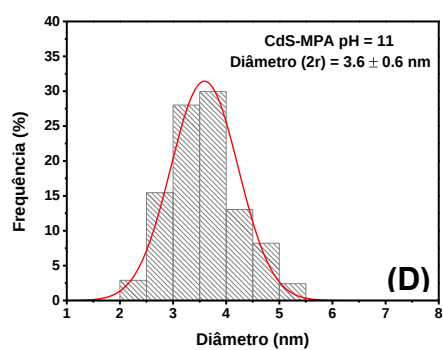
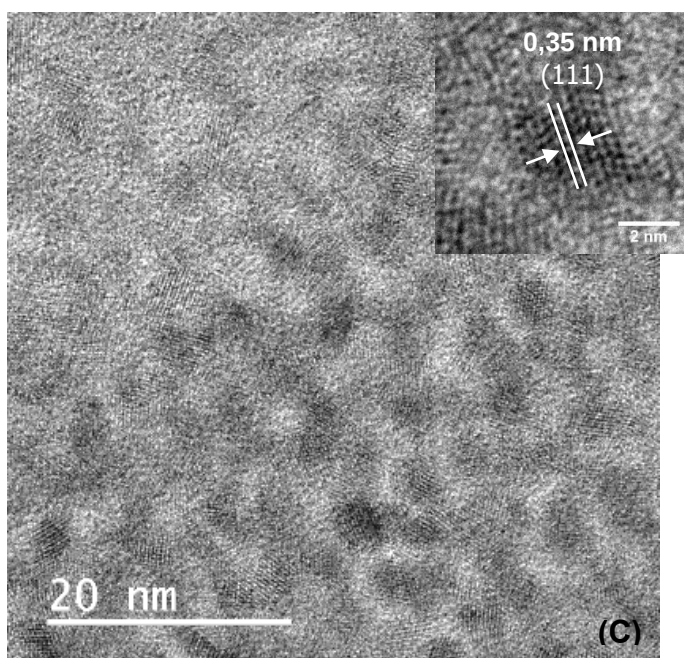
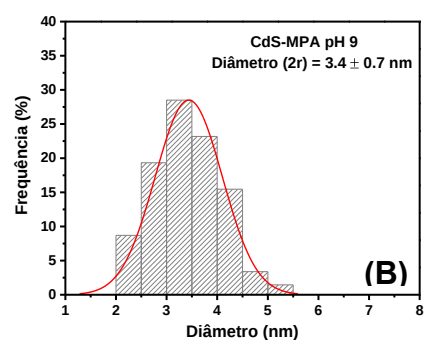
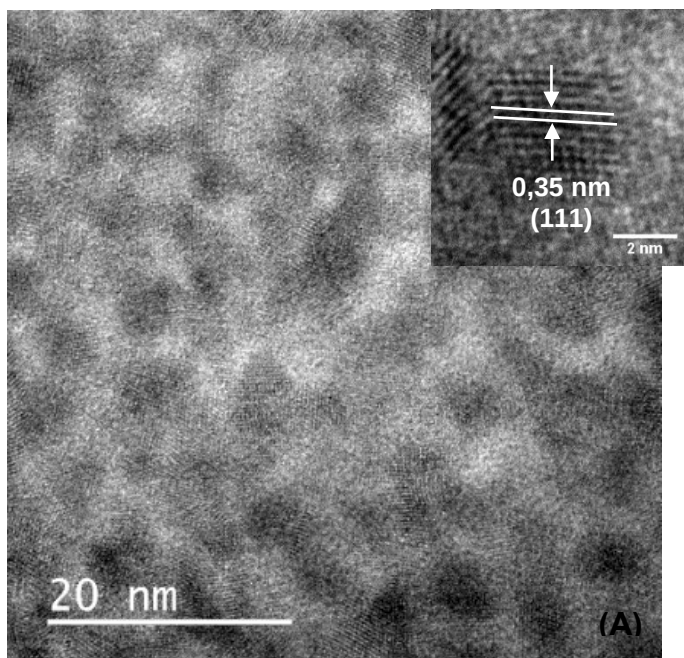
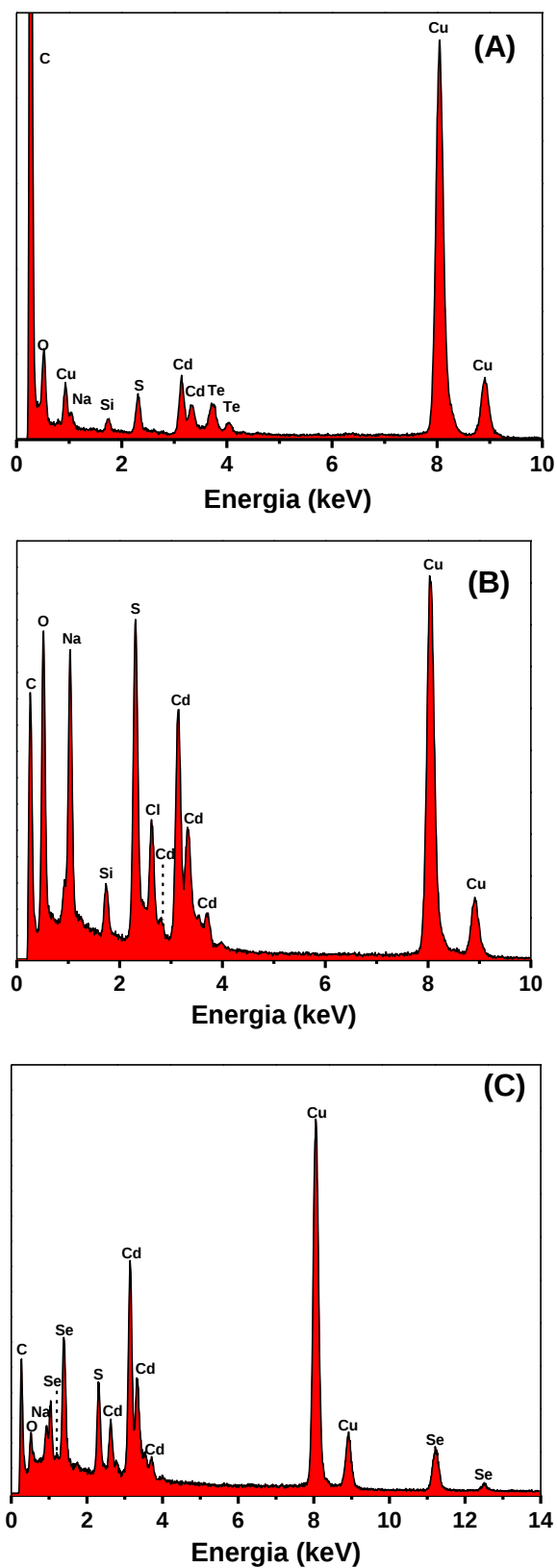


Figura 23: Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para os QDs de CdS-MPA em (A) pH 9 e (C) pH 11. Distribuição de tamanhos das partículas de CdS-MPA em (B) pH 9 e (D) pH 11. *Inset*: imagem ampliada das partículas para cálculo da distância interplanar.



Fonte: O autor.

Figura 24: Espectro de EDS para os QDs de (A) CdTe-MPA, (B) CdSe-MPA e (C) CdS-MPA em pH 9.



Fonte: O autor.

Tabela 7: Raio hidrodinâmico (DLS), potencial zeta (ζ), rendimento quântico (QY) e diâmetro médio determinado através do HRTEM (D) dos QDs de CdX-MPA.

CdX-MPA/pH	DLS (nm)	ζ (mV)	QY (%)	D (HRTEM) (nm)
CdTe/9	10,2 $\pm$ 0,4	-18,7 $\pm$ 2,9	9,6 $\pm$ 1,2	3,0 $\pm$ 0,6
CdTe/11	12,1 $\pm$ 0,3	-25,1 $\pm$ 3,0	3,9 $\pm$ 0,2	3,9 $\pm$ 0,8
CdSe/9	22,8 $\pm$ 0,6	-36,2 $\pm$ 2,3	1,9 $\pm$ 0,1	3,6 $\pm$ 0,6
CdSe/11	28,0 $\pm$ 0,4	-34,0 $\pm$ 3,2	1,0 $\pm$ 0,2	4,4 $\pm$ 1,0
CdS/9	30,9 $\pm$ 5,3	-30,6 $\pm$ 3,1	2,6 $\pm$ 0,7	3,4 $\pm$ 0,7
CdS/11	44,4 $\pm$ 6,8	-35,5 $\pm$ 2,5	1,5 $\pm$ 0,1	3,6 $\pm$ 0,6

O raio hidrodinâmico (DLS) e o potencial zeta (ζ) das nanopartículas de CdX-MPA foram determinados e estão descritos na tabela 7. O DLS é a técnica utilizada para a medida de raio hidrodinâmico das partículas, onde se soma a parte inorgânica da partícula (CdX), a contribuição do estabilizante (MPA) e as camadas de solvatação da água (MANSUR et al., 2015). Os QDs de CdTe-MPA apresentaram pequenos valores de DLS, (10,2 nm a pH 9 e 12,1 nm a pH 11), aumentando para o CdSe-MPA (22,8 nm a pH 9 e 28,0 nm a pH 11) e também para o CdS (30,9 nm a pH 9 e 44,4 nm a pH 11). O comportamento é devido as camadas de solvatação da água na superfície de cada partícula. Alterando o pH, foi possível observar menores tamanhos de partículas no DLS em pH 9, o que corrobora com o observado na análise de absorção, indicando forte interação entre as partículas de CdX e o MPA em condições mais brandas de pH. (PONS et al., 2006).

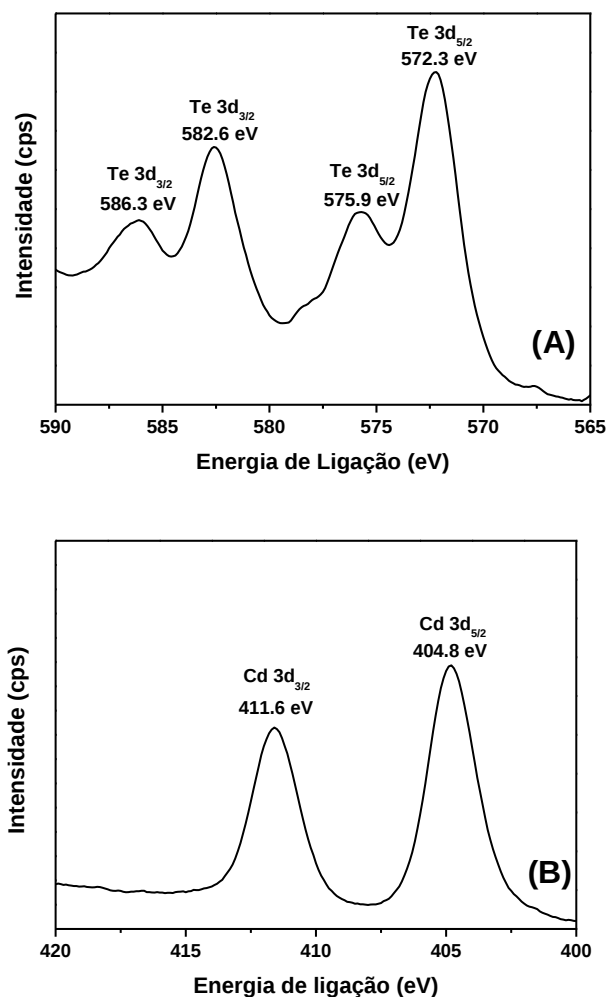
A carga negativa da superfície das partículas de CdX foi confirmada através da determinação do ζ . O grupo tiol possui $pK_a = 10,20$ (DANEHY; PARAMESWARAN, 1968), com isso os QDs de pH 11 tentem a possuir maiores valores de ζ em módulo (i.e., $|\pm\zeta|$), como resultado da desprotonação do grupo tiol e acúmulo de carga negativa na superfície das partículas. A tendência foi observada para os QDs de CdTe e de CdS, porém para CdSe não foi observado valor mais elevado em pH 11. Indiretamente, o ζ pode ser associado a estabilidade das partículas em solução onde, nesse caso, o CdSe é mais estável em meio aquoso quando é sintetizado em pH 9. Isso corrobora com o espectro de absorção, onde é possível observar mais de uma população de partículas formadas, podendo ocorrer aglomeração das partículas em pH 11. O CdS possui ζ pouco maior para a condição de pH 11, porém é possível

afirmar que a melhor condição de síntese também é em pH 9, onde é demonstrada uma maior monodispersividade das partículas quando em comparação com a síntese em pH 11.

O rendimento quântico de luminescência (QY) para os QDs de CdX foi calculado para os QDs após 60 minutos de aquecimento a 95°C (Tabela 7). Os QDs preparados em pH 9 apresentaram maiores valores de QY em relação aos QDs em pH 11. Isso ocorre devido a uma correlação inversa entre o QY e os defeitos de superfície, onde altos valores de rendimento quântico indicam QDs com poucos defeitos de superfície (GAO et al., 1998). Na síntese em pH 9, as nanopartículas possuem maior com o MPA, diminuindo as ligações incompletas da superfície e resultando em aumento dos valores de QY.

Experimentos de espectrometria fotoeletrônica de raio-X (*x-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) foram realizados para os QDs de CdTe-MPA e os resultados estão apresentados na figura 25. Picos característicos do CdTe foram observados para o telúrio em 582,6 eV (Te 3d_{3/2}) e 572,3 eV (Te 3d_{5/2}) e para o cádmio em 411,6 eV (Cd 3d_{3/2}) e 404,8 eV (Cd 3d_{5/2}). As energias estão de acordo com a literatura e confirmam a formação das partículas (LIU et al., 2006). Foram observados também picos em 586,3 eV (Te 3d_{3/2}) e 575,9 eV (Te 3d_{5/2}), referentes a ligação Te-O, sendo atribuídos a presença de óxidos de telúrio durante a análise, como o CdTeO₃ (LIU et al., 2006; SHEN et al., 2013). Através da deconvolução do espectro de XPS para o cádmio e para o telúrio é possível calcular a área de cada espectro, sendo possível relacionar a área do espectro a razão entre a proporção de Cd/Te encontrada nas nanopartículas, onde foi encontrado um valor de 2,8:1, próximo do valor utilizado na síntese, que foi de 3:1.

Figura 25: XPS para os QDs na região do (A) Te e do (B) Cd para os QDs de CdTe-MPA.

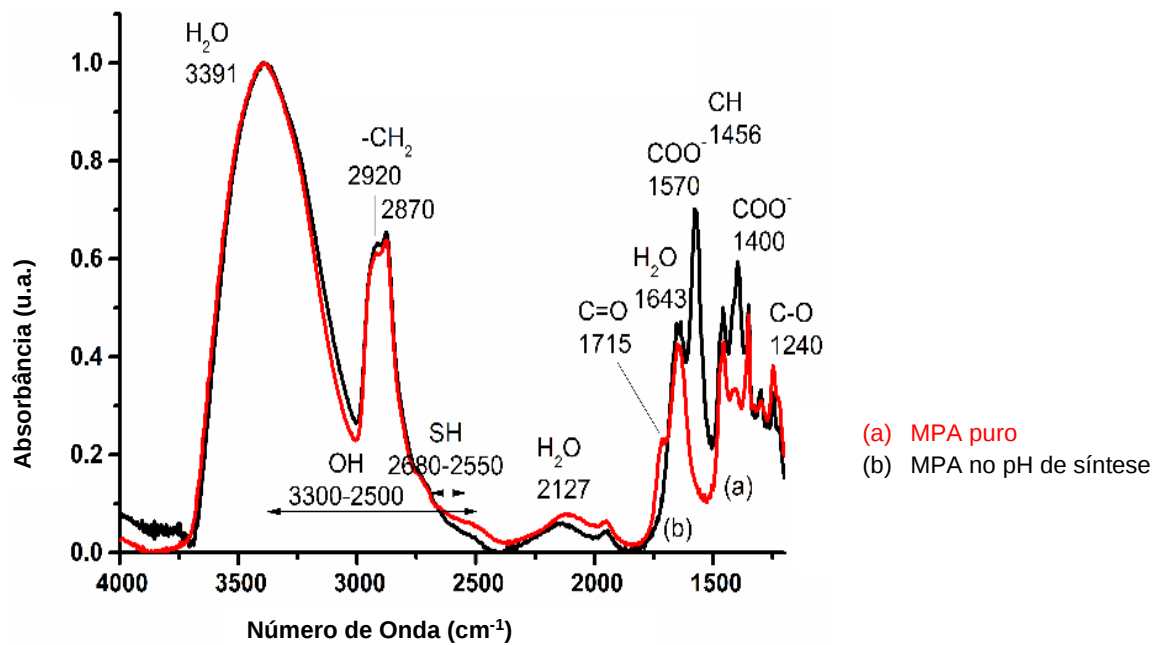


Fonte: O Autor.

Análises de infravermelho (FTIR) dos QDs e do MPA foram realizadas a fim de confirmar a presença do estabilizante na superfície dos QDs e analisar a interação entre o estabilizante e as nanopartículas. O IV do MPA puro (Fig. 26) e em pH de síntese apresentam bandas de vibração associadas a grupos hidroxila e grupos metila próximas ao estiramento do grupo sulfidril (-SH , $2680 - 2550 \text{ cm}^{-1}$), estiramento do grupo C=O em 1715 cm^{-1} e vibrações de ligações C-O (1400 cm^{-1}) (LEUTHOLD; SALE, 1973; ZHAO et al., 2015). A água residual é observada em 3391 cm^{-1} , 2127 cm^{-1} e 1643 cm^{-1} (MAX; CHAPADOS, 2009). No pH da síntese, o espectro de infravermelho do MPA está de acordo com a literatura, onde é possível observar a desprotonação total do ácido carboxílico, o desaparecimento da banda do C=O e o aparecimento de duas novas bandas em 1570 cm^{-1} e em 1400 cm^{-1} , correspondentes

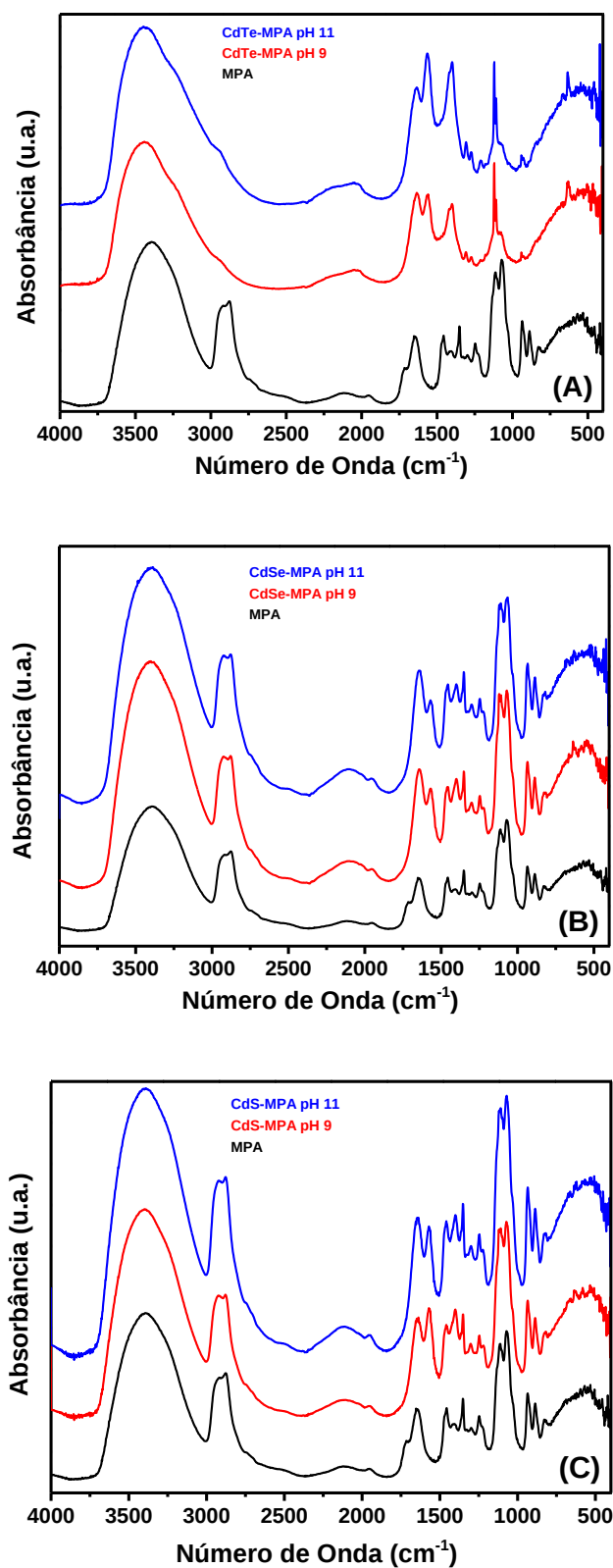
ao estiramento assimétrico e simétrico dos grupos carboxilatos ($-\text{COO}^-$) (WANG et al., 2009a).

Figura 26: FTIR do ácido 3-mercapropiônico puro (a) e em pH de síntese (b).



Fonte: O autor.

Figura 27: Espectros de IV dos QDs de (a) CdTe, (b) CdSe e (c) CdS em pH 9 e pH 11 em comparação com o espectro do MPA puro.



Fonte: O autor.

A figura 27 mostra o espectro de FTIR dos QDs de CdX-MPA comparado com o MPA puro. A mudança nas intensidades ou deslocamentos do número de onda pode ser atribuído as interações entre os grupos funcionais do MPA e os QDs de CdX. O não aparecimento do estiramento dos grupos tióis ($\sim 2550 \text{ cm}^{-1}$) sugere a formação de ligações covalentes entre o grupo tiol da molécula estabilizante e o Cd^{2+} presente na superfície dos QDs, como reportado na literatura (WANG et al., 2009; ZHAO et al., 2015).

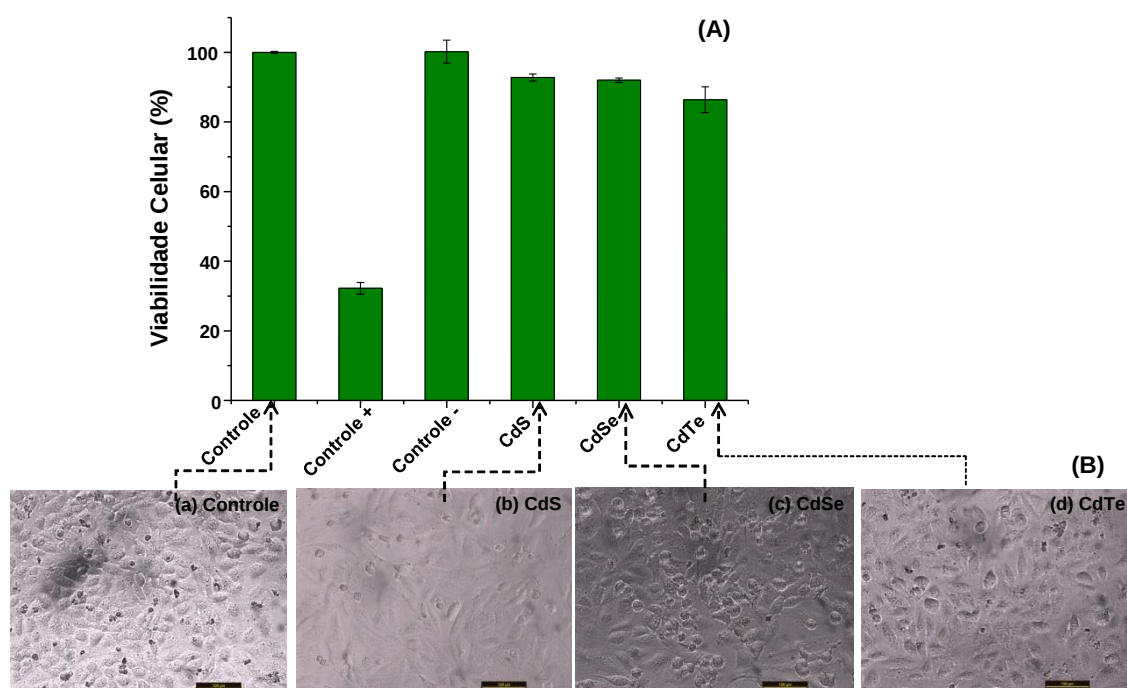
2.3.4 Avaliação da citotoxicidade dos QDs de CdX-MPA por ensaios de MTT

A toxicidade de QDs que contém Cd é o alvo de diversas discussões na última década, sendo um tema ainda bastante controverso (LAI et al., 2015; OH et al., 2016). O estudo mais compreensivo no tema foi publicado na *Nature Nanotechnology* pelo grupo de pesquisa liderado pelo Medintz (OH et al., 2016), onde os autores conduzem uma grande meta-análise de toxicidade celular. Ainda assim, cerca de 50% dos artigos publicados utilizam ensaios de MTT para avaliar o potencial de toxicidade *in vitro* e a viabilidade celular de QDs.

O método de MTT baseado em enzimas necessita de um reagente colorimétrico redutor e da presença da desidrogenase nas células viáveis para determinar a viabilidade destas células a partir da função mitocondrial utilizando um reagente colorimétrico. O método apresenta facilidade de utilização, alta reprodutibilidade de resultados e é utilizado tanto para determinação de viabilidade celular como em testes de citotoxicidade. A linhagem celular utilizada para o estudo nesse trabalho é também a mais utilizada no mundo, constituída de células HeLa, derivadas do câncer na região cervical (KNISS; SUMMERFIELD, 2014). A citotoxicidade dos QDs de CdX-MPA através do efeito na viabilidade metabólica celular durante o teste de MTT e também pela observação das células HeLa 24 horas após a incubação. Os resultados da atividade metabólica mitocondrial para as células HeLa na presença de QDs de CdTe, CdSe e CdS estão representados na figura 28, onde é possível observar claramente que as amostras não apresentam toxicidade, com a viabilidade celular por volta de 87% para o CdTe, que apresentou menor valor, sendo estatisticamente próxima a amostra controle. Esses valores acima de 87% são elevados com relação a literatura, que apresenta valores menores de viabilidade

celular para QDs de mesma composição.(CHO et al., 2007; KIM; EL-SAID; CHOI, 2012; ZHAI et al., 2011)

Figura 28: (A) Resposta de viabilidade celular de células HeLa através do método de MTT (Controle positivo: Triton x-100; controle negativo: tubos eppendorf estéreis. (B) Imagens de microscopia de células HeLa incubadas por 24 h, onde são ilustradas a (a) cultura controle, com QDs de (b) CdS, (c) CdSe e (d) CdTe, onde os QDs apresentaram concentração de $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Barra de escala de 100 μm , magnificação de 100x.



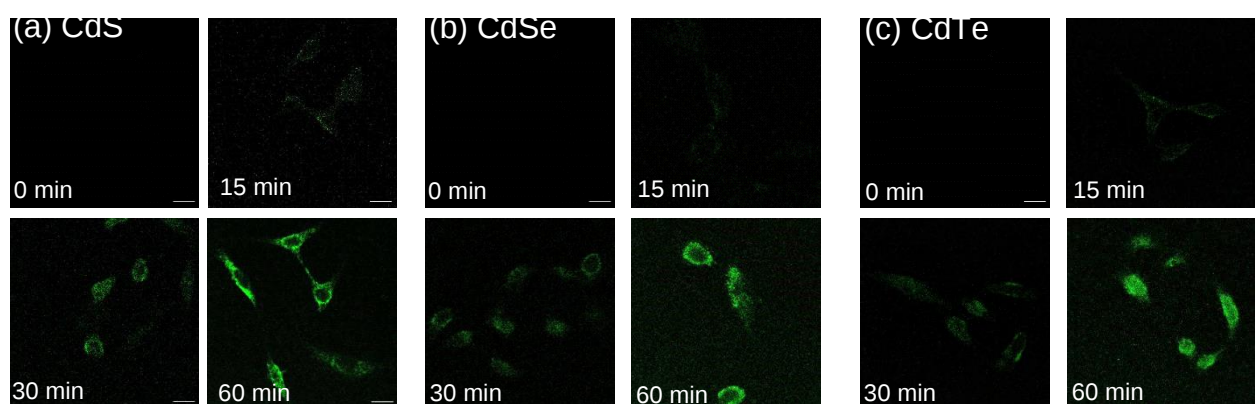
Fonte: O autor.

Então, os resultados apresentados pelo ensaio de MTT demonstra que os QDs de CdTe, CdSe e CdS estabilizados pelo MPA não são tóxicos para células HeLa de acordo com o padrão ISO 10993-5:1999 (Avaliação biológica de dispositivos médicos; Parte 5: testes para citotoxicidade *in vitro*, i.e., viabilidade celular >50%). A citocompatibilidade do QD produzido foi confirmado através de imagens de microscopia onde são observadas características morfológicas de células tipicamente viáveis. [American Type Culture Collection, ATCC CCL-2] com confluência de ~100% para os QDs de CdX-MPA (Fig. 28B).

2.3.5 Quantum Dots de CdX-MPA como Nanosensores Fluorescentes para Bioimagem e Detecção de Células tumorais.

Nesse estudo, é apresentada uma prova de conceito utilizando os QDs de CdX-MPA como nanosondas fluorescentes para monitorar a absorção das nanopartículas pelas células HeLa utilizando de imagens de microscopia confocal correlacionando com o tempo de incubação para futuras aplicações como nanosensores em oncologia.

Figura 29: Imagens de microscopia confocal de células HeLa durante endocitose gradual dos QDs de (a) CdS, (b) CdSe e (c) CdTe em diferentes tempos de incubação.



Fonte: O autor.

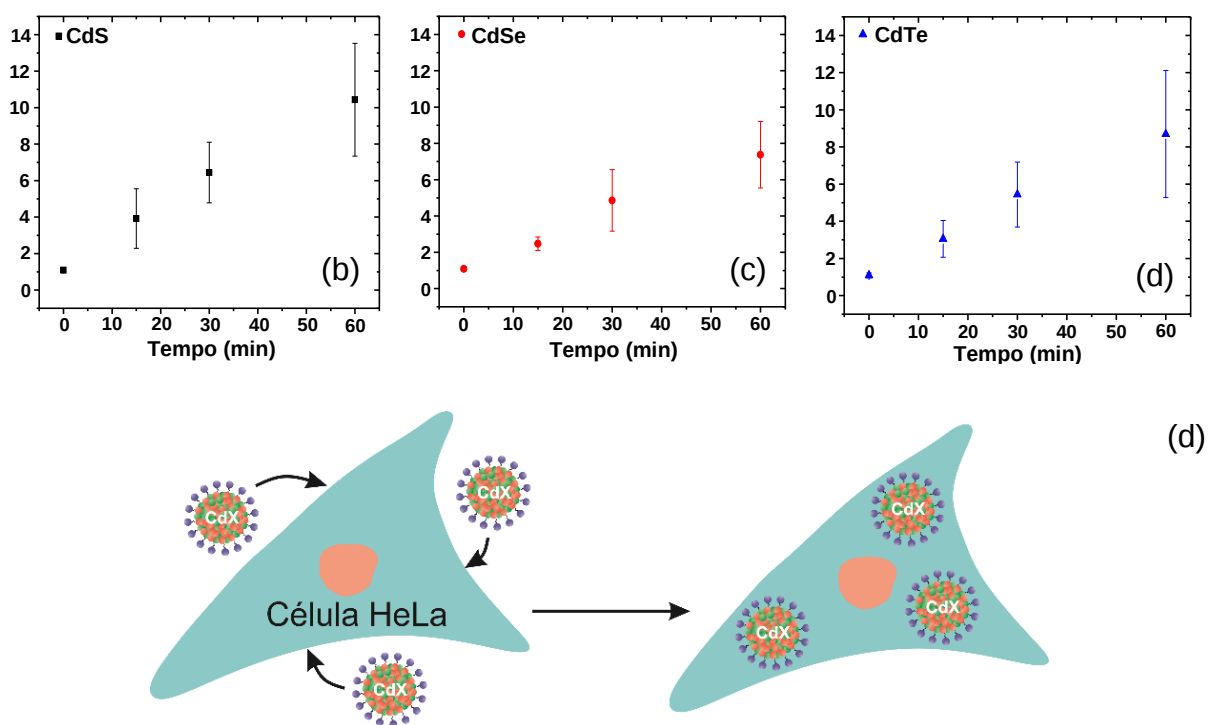
Os bioensaios foram desenvolvidos para monitorar as células HeLa em diferentes tempos de incubação para monitoramento da atividade endocítica, que é o principal processo biológico responsável pela internalização de nanopartículas pelas células. As imagens de fluorescência no microscópio confocal estão representadas nas figuras 29a, 29b e 29c, para as nanopartículas de CdS-MPA, CdSe-MPA e CdTe-MPA, respectivamente, incubadas em diferentes tempos (0, 15, 30 e 60 min). Foi detectado, como ilustrada nas imagens, um aumento na fluorescência de acordo com o aumento do tempo de incubação das partículas com as nanopartículas de CdX-MPA, demonstrando que esses sistemas nanoparticulados não somente penetram eficazmente através das membranas celulares, como demonstram que a endocitose ocorre de maneira contínua e que as nanopartículas permanecem dispersas dentro da membrana citoplasmática.

Para aprofundar a investigação das interações dos QDs de CdX-MPA e as células HeLa, a intensidade de luminescência dos sistemas foi correlacionada com o tempo de incubação e os gráficos estão representados nas figuras 30a, 30b e 30c

para os QDs de CdS-MPA, CdSe-MPA e CdTe-MPA, respectivamente. Uma tendência similar é apresentada para todos sistemas, onde claramente é possível observar um contínuo aumento da intensidade de fluorescência com o tempo de incubação, sendo possível ser correlacionado quantitativamente, se apresentando como um promissor biosensor a células tumorais.

Esses resultados suportam a hipótese de que os QDs de CdX-MPA foram absorvidos por vias endocíticas e transportadas para o sistema endossomal. Com isso, é possível afirmar que o material possui características de sistemas biocompatíveis e que possuem características promissoras para serem aplicados como um biosensor nanoparticulado para rastreamento, diagnóstico e terapia. É conhecido que os QDs podem ser internalizado nas células através de diferentes caminhos, como transfecção, distribuição mediada por peptídeos e endocitose (WANG et al., 2012, YAMEEN et al., 2014).

Figura 30: (a) Sinal de fluorescência dos QDs internalizados através de vias endocíticas das células cancerígenas HeLa vs. tempo de incubação para os QDs de CdS, (b) CdSe e (c) CdTe. (d) Esquema da endocitose dos QDs de CdX-MPA.



Fonte: O autor.

Entretanto, um estudo mais aprofundado do processo celular de captação dos QDs e de sua distribuição na célula é bastante limitado (MANSUR et al., 2016; MARSH; MCMAHON, 1999). Portanto, é esperado que os QDs de CdX-MPA possam ser utilizados como nanossensores, direcionando receptores externos e intracelulares de células tumorais e como nanossondas fluorescentes combinados com biomarcadores específicos para rastrear vias de endocitose, devido a propriedade de internalização dependente do tempo consistente através da membrana plasmática das células e também pela distribuição intracelular dentro do citosol.

2.4 CONCLUSÃO

A eletrossíntese de QDs de CdX (X = Te, Se, S), através do controle na adição dos precursores ao compartimento anódico da célula de cavidade foi bem-sucedida. O método é baseado em um procedimento de oxirredução dos precursores calcogênicos e metálicos em meio aquoso, utilizando pH = 7, onde os reagentes são liberados simultaneamente em mesma velocidade. A influência do pH foi observada durante o tratamento térmico utilizado para o crescimento das nanopartículas. Em condições de pH mais elevado, os QDs apresentam maior taxa de crescimento e menores valores de rendimento quântico, enquanto durante a utilização de pH mais baixo, o crescimento das partículas é menor e os valores de rendimento quântico são maiores, chegando à 10%. A composição química dos QDs de CdTe em solução foi identificada por XPS, sendo observada uma proporção de 1:2,8 (Te:Cd), consistente com a proporção entre os precursores utilizada durante a síntese (1:3). Testes de MTT baseados na atividade metabólica mitocondrial de células HeLa não mostraram toxicidade após 24 h de incubação com os QDs de CdX-MPA. Os QDs de CdX também apresentaram efetividade como nanosensores fluorescentes para a detecção e bioimagem de células tumorais HeLa e monitoramento da atividade endocítica com o tempo de incubação.

3 Bi₂S₃ – SÍNTESE ELETROQUÍMICA, CARACTERIZAÇÃO E ANCORAGEM EM NANOTUBOS DE TiO₂ PARA APLICAÇÃO EM FOTOELETROQUÍMICA

3.1 JUSTIFICATIVA

Com o objetivo de utilizar o espectro solar para gerar fotocorrente, através de um método simples e verde, nesse trabalho nanotubos de TiO₂ serão sensibilizados *in situ* com QDs de Bi₂S₃ sintetizados pela primeira vez por via eletroquímica. Um macroeletrodo de pó de grafite/enxofre será utilizado como catodo em uma célula eletroquímica de cavidade. O ácido 3-mercaptopropiônico (MPA) será utilizado como um ligante bifuncional, estabilizando as nanopartículas e promovendo a adsorção dos nanocristais na superfície dos nanotubos. Após a síntese, os QDs devem passar por tratamento térmico a 95°C ou via hidrotermal (180°C), para estudo do efeito da temperatura nas amostras sensibilizadas. Por fim, serão realizadas diversas caracterizações ópticas e estruturais, para determinação das propriedades dos fotoanodos obtidos.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

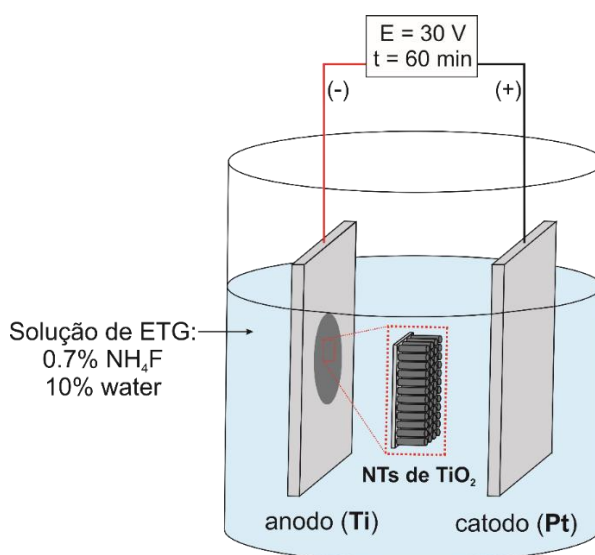
3.2.1 Materiais

Todos os materiais utilizados na eletrossíntese dos QDs foram utilizados sem purificações prévias. Os reagentes utilizados foram: enxofre elementar em pó (S⁰, 100 mesh, Aldrich), grafite em pó (partícula < 20 µm, Aldrich), Cloreto de Bismuto (III) (≥ 98%, Sigma-Aldrich), ácido 3-mercaptopropiônico (MPA) (≥ 99%, Aldrich), ácido clorídrico (HCl 37%, Aldrich), hidróxido de sódio (NaOH 97%, Quimex), etilenoglicol 99% (ETG) (Sigma-Aldrich), NH₄F (Sigma-Aldrich), acetona P.A. (Synth), Folhas de Titânio (98.6%, Synth), Na₂S.9H₂O (Alfa-Aesar) e Na₂SO₃ (Proquimios). A água utilizada foi ultra-pura, com resistência de 18 MΩ.

3.2.2 Preparação dos nanotubos (NTs) de TiO_2 por anodização

Para a produção dos NTs de TiO_2 , o método de anodização foi utilizado, onde um potencial de 30 V é aplicado sob uma folha de Ti (0.48 cm^2 , área circular e 1 mm de espessura) utilizando uma fonte de potencial DC, durante uma hora em um banho ultrassônico (135 W, UltraCleaner 1600A, Unique®). A solução eletrolítica é constituída de 0,7% em massa de NH_4F , 10% em massa de água e 89,3% de etilenoglicol (ETG) (CHEN; MAO, 2007; GRIMES; MOR, 2009). Antes da anodização, as folhas de Ti contendo os nanotubos de TiO_2 são limpas por sonicação em acetona e etanol por 10 min, limpos com água ultra-pura e secos com fluxo de nitrogênio. A anodização é realizada utilizando uma célula eletroquímica como representada na figura 31, utilizando uma folha de Ti como anodo e uma folha de platina como catodo. A curva de anodização (i vs. t) foi obtida com o multímetro controlado por computador Minipa ET-2076A. Após a anodização as amostras são limpas com água ultra-pura e secas em fluxo de N_2 . Para cristalizar os nanotubos de TiO_2 as amostras são aneladas em um forno a 400°C , durante 3 h sob condições atmosféricas.

Figura 31: Produção dos NTs de TiO_2 através da anodização eletroquímica.



Fonte: O autor.

3.2.3 Sensibilização dos NTs de TiO_2 com os QDs de Bi_2S_3 através do método eletroquímico *in situ*

A célula eletroquímica de cavidade, desenvolvida pelo grupo do LES/UFPE, foi utilizada para a síntese dos QDs de Bi_2S_3 -MPA (PASSOS et al., 2016). O comportamento catódico é preparado através da adição de 58,5 mg (4,88 mmol) de grafite em pó misturados a 1,60 mg ($5,09 \times 10^{-2}$ mmol) de enxofre em pó na cavidade, para prensagem sob pressão de $3,2 \text{ kg.cm}^{-2}$ durante 10 min. Um vidro sinterizado (sonicado em solução aquosa de NaOH $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$), com diâmetro igual ao da cavidade da célula (1,0 cm), foi adicionado para não permitir a saída da mistura grafite/enxofre na solução do compartimento anódico, além de permitir a migração dos íons sulfeto (S^{2-}) gerados durante a eletrorredução. O precursor de bismuto foi preparado a partir da diluição de $3,34 \times 10^{-5} \text{ mol}$ de BiCl_3 em 2,0 mL de solução HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, com subsequente adição de $1,22 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ($103,2 \text{ }\mu\text{L}$) de MPA (uma solução amarelo-pálida é formada). O volume total do precursor de bismuto-MPA é completado para 50 mL com uma solução de NaCl $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e o pH é ajustado para 7,0. A solução resultante foi adicionada no compartimento intermediário com as chapas de Ti contendo os nanotubos de TiO_2 . A eletrorredução é conduzida sob corrente constante de -30 mA durante 500 s sob atmosfera de argônio para garantir a difusão e para evitar a oxidação dos íons sulfeto gerados. A síntese dos QDs de Bi_2S_3 -MPA foi realizada utilizando uma razão molar de $\text{S}^{2-}:\text{Bi}^{3+}:\text{MPA}$ (2:3:72). A eletrólise ocorreu com tempo adicional de (36%) para garantir a eletrorredução total do enxofre.

Após a eletrólise, as folhas de Ti contendo os NTs de TiO_2 sensibilizados com os QDs de Bi_2S_3 -MPA foram lavadas com água ultra-pura e secas com fluxo de N_2 para caracterizações. Para avaliação da influência do tratamento térmico das nanopartículas sob a eficiência na sensibilização e nas características fotoeletroquímicas das amostras de TiO_2 sensibilizadas com os QDs de Bi_2S_3 -MPA, as amostras sensibilizadas foram transferidas para um balão com 10 mL de QD e aquecidas por 15 min a 90°C . Finalmente, outras amostras sensibilizadas foram adicionadas a um recipiente de teflon interno a uma autoclave de aço inox (25 mL) contendo 10 mL de QD para tratamento térmico hidrotermal a 180°C durante 30 min. Os tratamentos hidrotermais foram realizados para melhorar a interface entre os QDs de Bi_2S_3 -MPA e os NTs de TiO_2 . Os NTs de TiO_2 sensibilizados com os QDs de Bi_2S_3 -

MPA são referidos como Ti_Bi_tempo para facilitar a discussão, onde a expressão “tempo” é relacionada ao tempo de aquecimento do respectivo tratamento térmico.

3.2.4 Caracterização dos NTs sensibilizados com os QDs de Bi₂S₃-MPA

As eletrólises a corrente constante para síntese dos QDs de Bi₂S₃-MPA foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 30. Os padrões de difração de raio-X foram obtidos em um difratômetro de raio-X Bruker D8 Advance com radiação CuK α (1,5418 Å) com intervalo de 2 θ de 10° a 70°, com passos de 0,02°. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada utilizando o equipamento FEI Quanta 200F acoplado com um espectrômetro de dispersão por raio-X (EDS) para mapeamento de superfícies. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas através do FEI TECNAI G2 que trabalha a 200 kV. Para a análise por MET, as amostras foram preparadas através da dispersão dos nanotubos sensibilizados em isopropanol para posterior adição aos grids de cobre recobertos com holey carbon (400 mesh). Já os QDs de Bi₂S₃ foram gotejados no grid de mesmo tipo e mantidos a temperatura ambiente para secagem por 3 dias.

Os espectros de UV-Vis da solução coloidal de Bi₂S₃-MPA QDs foram registrados em um espectrofotômetro Cary 50/Varian (lâmpada de xenônio) no intervalo de 200 - 800 nm com 1 nm de resolução. Os espectros de reflectância difusa para os NTs de TiO₂ foram obtidos no espectrofotômetro CARY 5000 UV-Vis (Agilent) equipado com uma esfera de integração, utilizando o sulfato de bário (BaSO₄) como referência. A faixa espectral dos experimentos foi de 200 a 800 nm com 1 nm de resolução.

Experimentos de fotocorrente foram realizados em uma célula fotoeletroquímica de quartzo (*photoelectrochemical cell*, PEC) com uma configuração de três eletrodos. As amostras de NTs de TiO₂ sensibilizadas com QDs de Bi₂S₃-MPA foram utilizadas como fotoanodos. Foi utilizado um eletrodo de Ag/AgCl como referência e uma folha de Pt como contra-eletrodo. O eletrólito para os experimentos de fotocorrente foi uma mistura de Na₂S.9H₂O (0,1 mol.L⁻¹) e Na₂SO₃ (0,1 mol.L⁻¹) em pH 12,5. A mistura S²⁻/SO₃²⁻ é utilizada para melhorar a eficiência do sistema da PEC, evitando a fotocorrosão dos QDs de Bi₂S₃ (LYUBINA; KOZLOVA, 2012; MANSUR et al., 1995, 1999; MANSUR et al., 1995). Uma lâmpada de xenônio de 300 W (Newport) com um filtro AM 1.5 G (50 mW.cm⁻²) ou que restrinja apenas na região do visível (> 400 nm (30 mW.cm⁻²)) foi utilizado como fonte de irradiação. Para os experimentos de

eficiência de corrente por fóton incidido (IPCE) foi utilizado um LED driver acoplado a um potenciostato Metrohn Autolab com 7 LEDs na região de 470-655 nm com 10 mW.cm^{-2} de potência incidida.

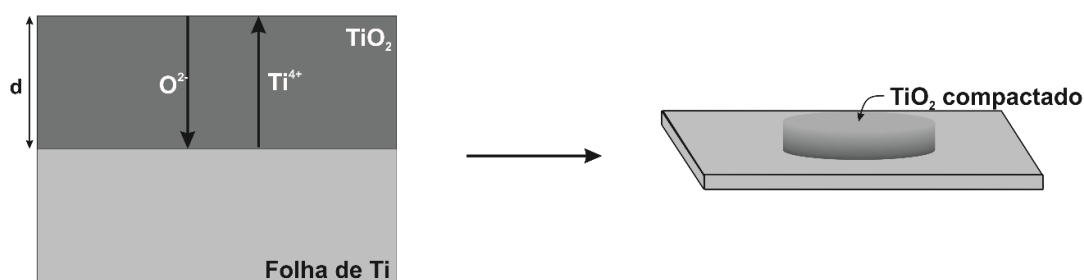
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Morfologia e estrutura dos NTs de TiO_2

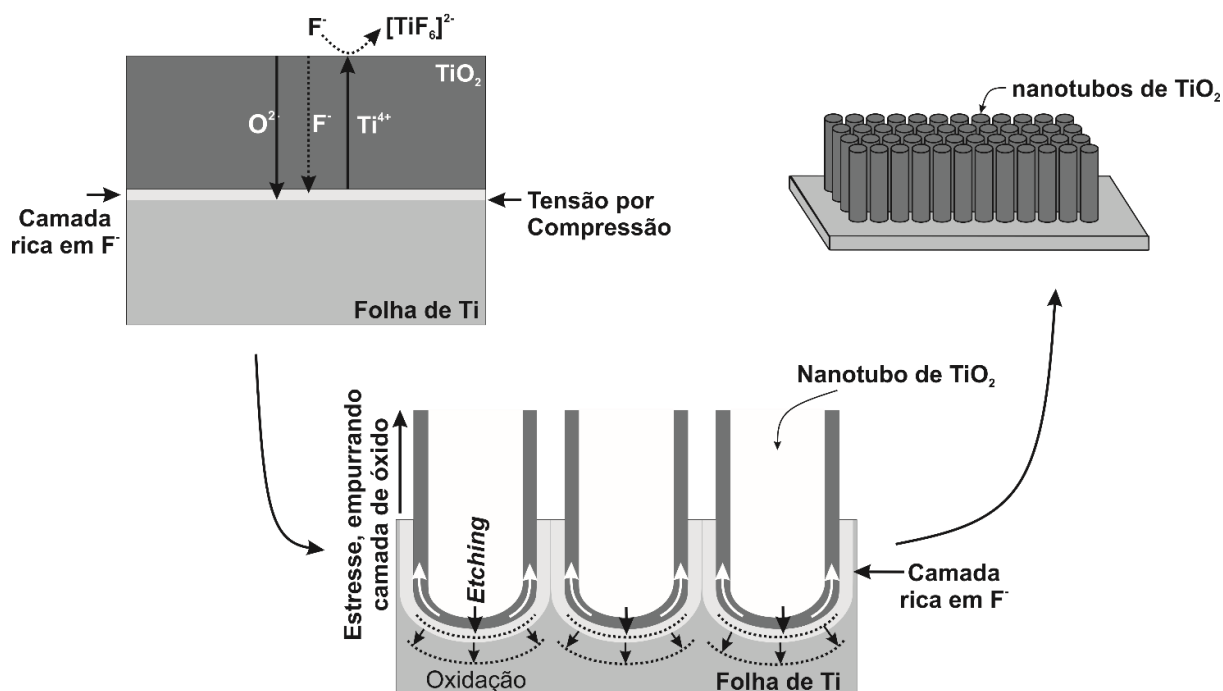
O processo de anodização do filme de TiO_2 depende fortemente do eletrólito envolvido na reação, como representado na figura 3.2.

Figura 32: Esquema (fora de escala) ilustrativo do processo de anodização das folhas de Ti na presença e na ausência de eletrólitos fluorados.

1) Anodização na ausência de F^- :

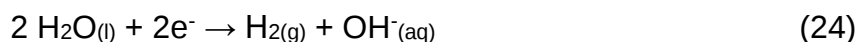
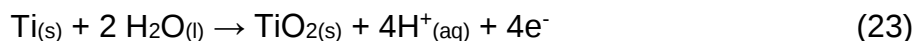


2) Anodização na presença de F^- :

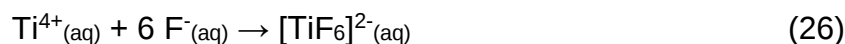
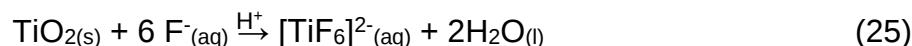


Fonte: O autor.

O processo de crescimento de camadas sólidas de óxidos de metais via anodização, ocorre como descrito a partir da Eq. 23, onde a folha de Ti sofre oxidação em reação com a água (MACAK et al., 2007). No contra-eletrodo de platina, ocorre o processo de redução da água, como descrito na equação 24. Durante o processo de anodização, existe uma competição entre o crescimento da camada sólida de TiO₂ e sua dissolução, dependendo do eletrólito utilizado no processo eletroquímico. Caso não sejam utilizados eletrólitos que contenham F⁻ em sua composição, é formada uma camada de TiO₂ compactada (Fig. 32), sem a dissolução do óxido. Já na presença de eletrólitos fluorados, ocorre o processo intitulado de *etching*, provocando a dissolução da camada de óxido gerando estruturas de *self-assembly* (em tradução livre, auto-montagem), forma de nanotubos (REGONINI et al., 2013; ZHOU et al., 2014).



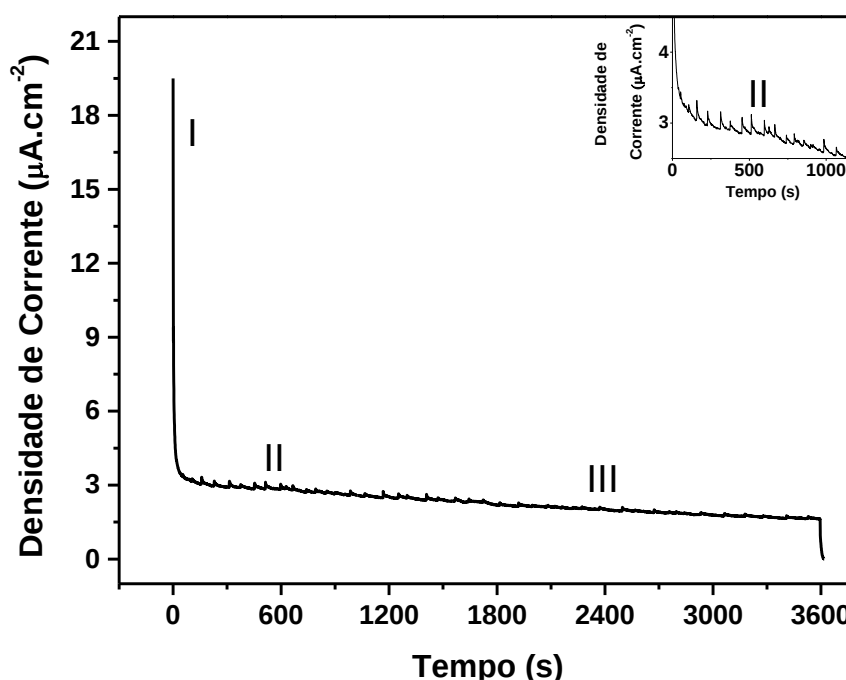
Conforme ocorre a anodização, simultaneamente podem ocorrer a complexação íons F⁻ tanto na superfície da camada de óxido pelas espécies de Ti⁴⁺ que migram devido à alta diferença de potencial (Eq. 25) como também através da dissolução da camada de óxidos formada durante o processo de anodização (Eq. 26), sendo obtido em ambos os casos o complexo [TiF₆]²⁻. O complexo [TiF₆]²⁻ solvata a superfície do TiO₂, prevenindo a formação de uma camada de Ti(OH)_xO_y, o que poderia atrapalhar a anodização (MACAK et al., 2007). A efeitos de comparação, a energia livre de formação (ΔG) do complexo [TiF₆]²⁻ é -2118,4 kJ.mol⁻¹, enquanto para o TiO₂ o valor é de 821,3 kJ.mol⁻¹, demonstrando a maior estabilidade do complexo quando em comparação com o TiO₂ livre.



Em razão da difusão dos íons F⁻ e Ti⁴⁺ através dos planos cristalinos do TiO₂ recém-formado, a curva de corrente vs. tempo para a anodização da folha de Ti sofre uma alteração quando comparada com a curva na ausência dos eletrólitos fluorados.

A curva de anodização (Fig. 33) possui um perfil exponencial e apresenta 3 estágios. No estágio I, ocorre uma diminuição brusca da corrente, decorrente da formação de uma camada de óxido de TiO_2 na superfície da folha de Ti. Na etapa II, ocorre um aumento na corrente do sistema, devido ao início da formação dos poros na camada TiO_2 , além da difusão dos íons por entre a estrutura cristalina do TiO_2 . Por fim, na etapa III, após a estabilização do processo de formação do óxido e do complexo $[\text{TiF}_6]^{2-}$ ocorre uma estabilização de corrente, sendo essa a última etapa de anodização (REGONINI et al., 2013).

Figura 33: Curva de anodização da folha de Ti para a produção dos nanotubos de TiO_2 . *Inset*: ampliação da região da etapa II.

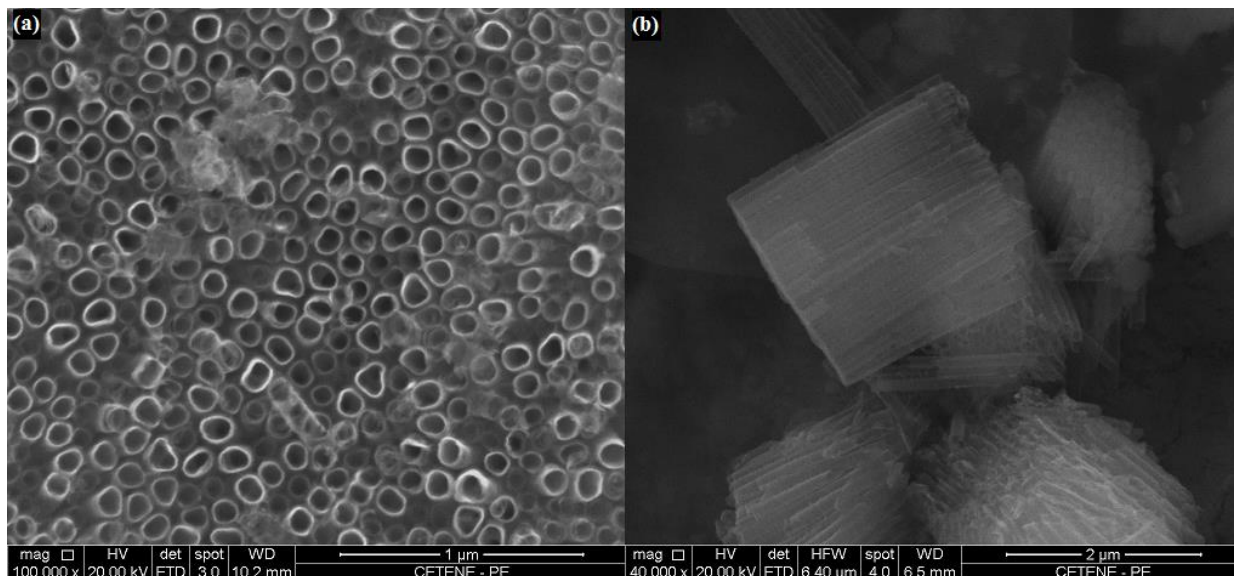


Fonte: O autor.

Durante o processo de formação do óxido, é causado um estresse na estrutura devido ao aumento de volume (aumento na razão de Pilling–Bedworth, que descreve a razão entre o volume das células elementares do óxido e do metal puro) e pela ação de forças eletrostrictivas, que causam o rearranjo dos íons na estrutura cristalina através do campo elétrico aplicado. Se não houvesse a dissolução contínua do TiO_2 para formação do complexo $[\text{TiF}_6]^{2-}$, o arredondamento induzido por potencial não ocorreria, formando apenas uma camada compactada de óxido (Fig. 32). Uma vez produzidos os poros, a dissolução do TiO_2 é induzida pontualmente através do

potencial aplicado no eletrodo, provocando o crescimento dos nanotubos (ZHOU et al., 2014). Variáveis experimentais, como pH, potencial e % de água modificam a morfologia, tamanhos e ordenamento dos nanotubos, sendo as condições utilizadas neste trabalho já otimizadas em trabalhos anteriores (GONZÁLEZ-MOYA et al., 2016).

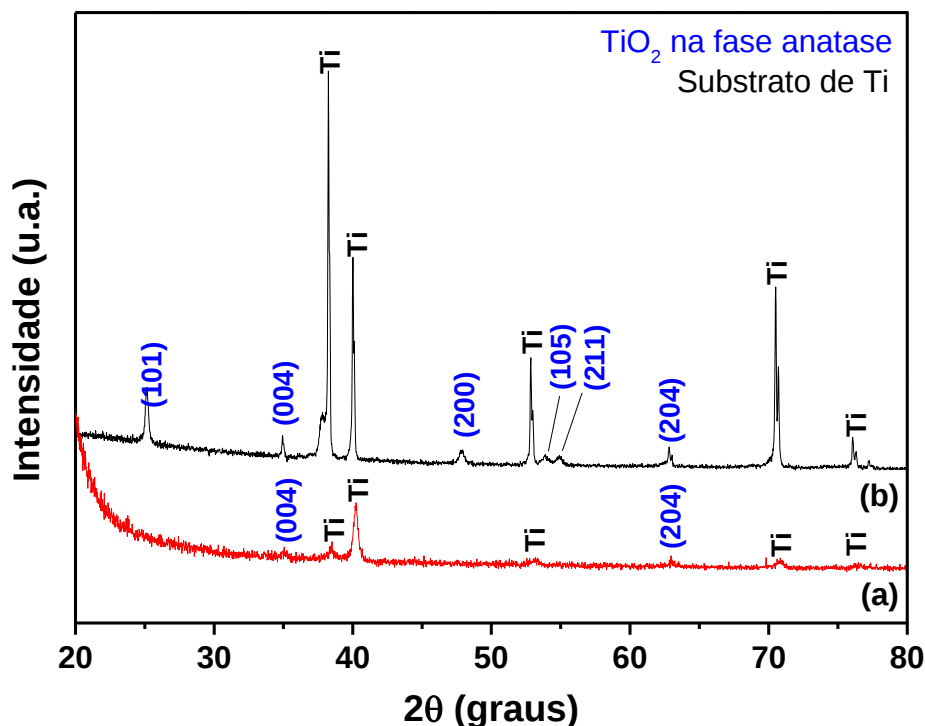
Figura 34: (a) Imagens de microscopia de varredura para os nanotubos de TiO_2 anodizados observados através do topo e (b) da lateral.



Fonte: O autor.

A morfologia dos NTs de TiO_2 foi avaliada através de imagens de microscopia de varredura. As figuras 34a e 34b mostram imagens de MEV dos nanotubos de TiO_2 obtidos por anodização na presença de fluoretos. Os nanotubos produzidos apresentam diâmetro interno de 75 ± 7 nm e largura média da parede de 10 ± 2 nm, estimados através da medida de 160 NTs utilizando o software ImageJ v. 1.50b. Os nanotubos apresentam comprimento de aproximadamente 2 μm , calculado a partir da imagem lateral dos nanotubos de TiO_2 .

Figura 35: (a) Difratomogramas dos nanotubos recém preparados por anodização e (b) após anelamento.



Fonte: O autor.

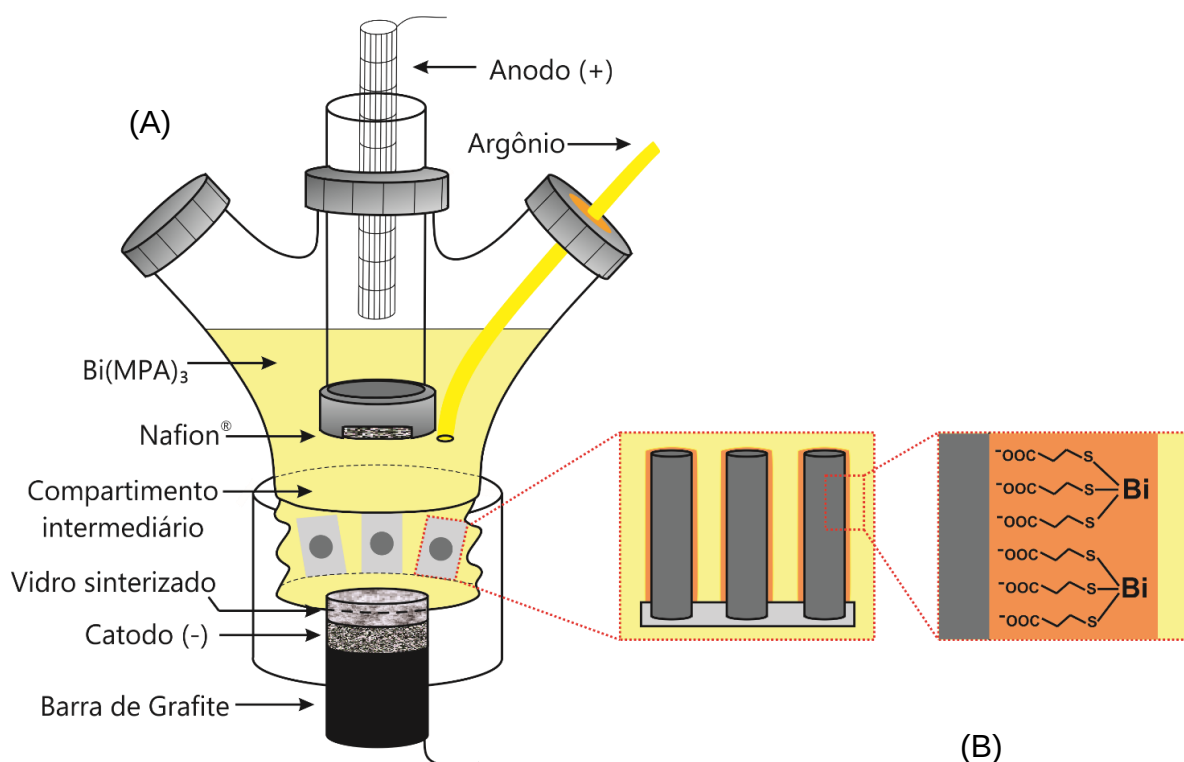
Os nanotubos de TiO_2 obtidos após anodização apresentam caráter amorfo, sendo necessário realizar um processo de cristalização por anelamento a 400°C por 3 h em um forno. O DRX dos nanotubos antes e depois do processo de anelamento estão representados na Figura 35, onde é possível observar que os nanotubos apresentam a fase anatase, que tem como principal característica uma intensa atividade fotocatalítica quando comparada com o TiO_2 amorfo devido à alta mobilidade dos portadores de carga (KRAEUTLER; BARD, 1978; PARAMASIVAM et al., 2012). No difratograma é possível observar os picos em $25,4^\circ$, $37,8^\circ$, $48,2^\circ$, $53,9^\circ$, $55,1^\circ$ e $62,8^\circ$, correspondentes aos planos (101), (004), (200), (105), (211) e (204), respectivamente, da fase anatase do TiO_2 (ficha do JCPDS N° 8412-86). Os demais picos correspondem ao substrato de Ti utilizado na anodização (REGONINI et al., 2013; WANG et al., 2007).

3.3.2 Eletrossíntese dos QDs de Bi_2S_3 -MPA

Através do conhecimento de que é possível realizar a eletrorredução do enxofre, como descrito na sessão 2.3.1, uma metodologia inédita de síntese para os QDs de

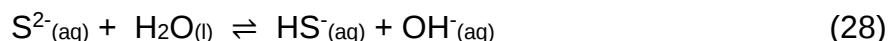
Bi_2S_3 -MPA foi desenvolvida utilizando a célula eletroquímica de cavidade, utilizando o BiCl_3 como precursor metálico, o ácido 3-mercaptopropiônico como estabilizante e aplicando a configuração de célula desenvolvida pelo grupo, que possui um compartimento anódico separado por Nafion[®] e um contra-eletródo de aço-inox (Fig. 36) (PASSOS et al., 2016).

Figura 36: (A) Célula eletroquímica de cavidade na presença do precursor de bismuto e das folhas de Ti com os NTs de TiO_2 . (B) Interação do grupo carboxilato com a superfície dos NTs.



Fonte: O autor.

O enxofre em pó, após eletrorredução em um macroeletrodo de grafite, é expulso da cavidade por repulsão eletrostática, liberando os íons S^{2-} em solução (Eq. 27). O pH influencia diretamente na eletrorredução do enxofre em pó, mais precisamente na protonação das espécies formadas em solução, como descrito no diagrama de pourbaix do enxofre (anexo C). Como a eletrorredução ocorreu em pH 7, após a migração do íon S^{2-} para o compartimento intermediário é formado o íon HS^- , que possui $\text{pK}_a = 12,92$ (Tabela 3), devido a reação com a água do meio (Eq. 28) (BOUROUSHIAN, 2010).



O precursor metálico de síntese, Bi^{3+} livre, é de difícil obtenção em meio aquoso. Para a formação do complexo Bi-MPA é necessária a presença do Bi^{3+} livre, porém em meio aquoso e sob condições de pH acima de 4,0, ocorre à formação do gel Bi-O-Cl em solução (Eq. 29) (CHEN et al., 2003), que possui K_{ps} igual a $1,8 \cdot 10^{-31}$, valor superior ao K_{ps} do Bi_2S_3 ($1,0 \cdot 10^{-97}$) (TAO et al., 2018), no entanto a presença do gel Bi-O-Cl impossibilita a formação do complexo Bi-MPA para a síntese das nanopartículas de Bi_2S_3 . A síntese dos QDs na presença do Bi-O-Cl resulta em nanopartículas de elevada turbidez e baixa estabilidade em solução, não sendo adequada a presença do gel para a síntese das nanopartículas. Por isso, o sal de $BiCl_3$ foi dissolvido em HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ para a prevenção do gel Bi-O-Cl, isso é possível porque o excesso de HCl desloca o equilíbrio no sentido dos reagentes, permitindo que ocorra a dissociação do $BiCl_3$ em meio aquoso (Eq. 30). Após diluição do sal de bismuto e obtenção de uma solução límpida e incolor, foi adicionado o MPA e o pH foi ajustado para 7,0 com adição de solução $NaOH$ $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Após a mudança do pH, a solução se tornou amarelada, especificamente quando a solução alcançou pH igual a 4,3, indicando a formação do complexo Bi-MPA (Eq. 31).

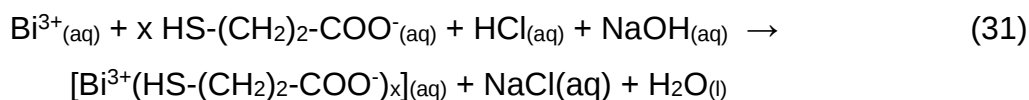
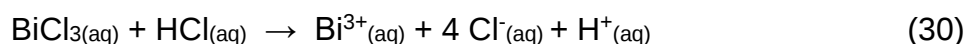
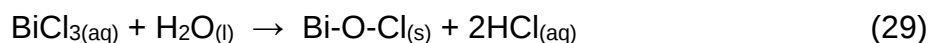
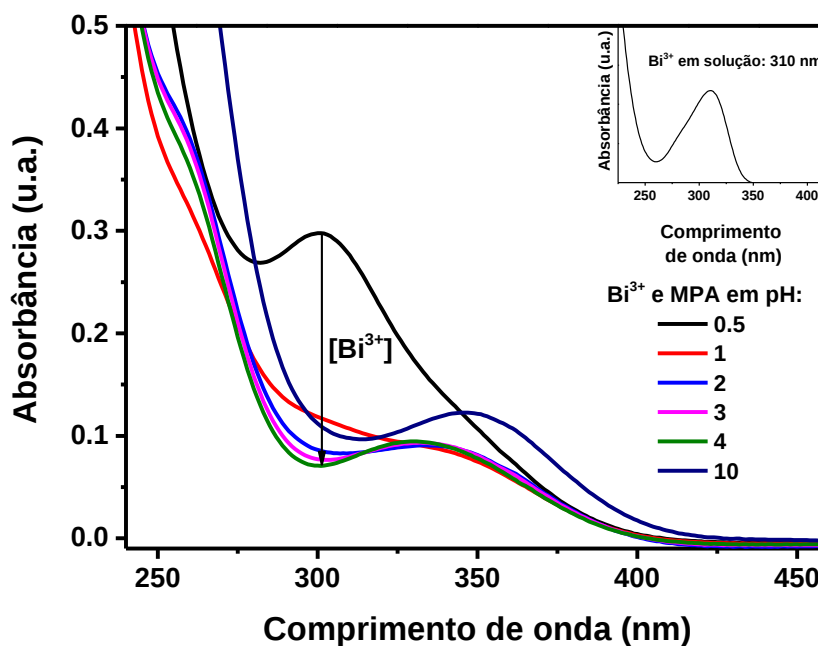


Figura 37: Espectros de UV-Vis da solução contendo Bi^{3+} e MPA em diferentes pHs. Inset: Espectro de UV-Vis do íon Bi^{3+} livre.

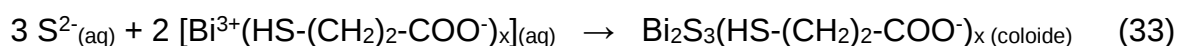
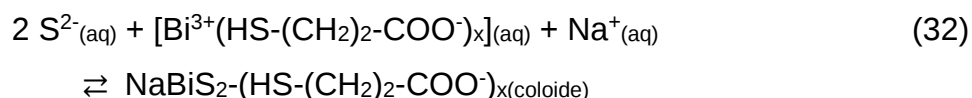


Fonte: O autor.

O monitoramento da formação do complexo Bi-MPA foi realizado através de espectros de UV-Vis (Fig. 37), onde é possível observar o desaparecimento da banda de absorção do íon Bi^{3+} ($\lambda_{\text{abs}} = 310 \text{ nm}$) através da adição do MPA em solução. A partir do pH 2,0, a banda referente ao íon bismuto livre desaparece e uma nova banda é observada no espectro em $\lambda_{\text{abs}} = 335 \text{ nm}$, que corresponde ao complexo Bi-MPA. Inicialmente, o complexo interage com o grupo carboxílico do MPA, de pK_a 4,3. Após a desprotonação do grupo tiol em pH 10, é possível observar um deslocamento da banda para 348 nm, indicando a desprotonação do grupo tiol e formação do complexo $[\text{Bi}^{3+}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-)_x]$.

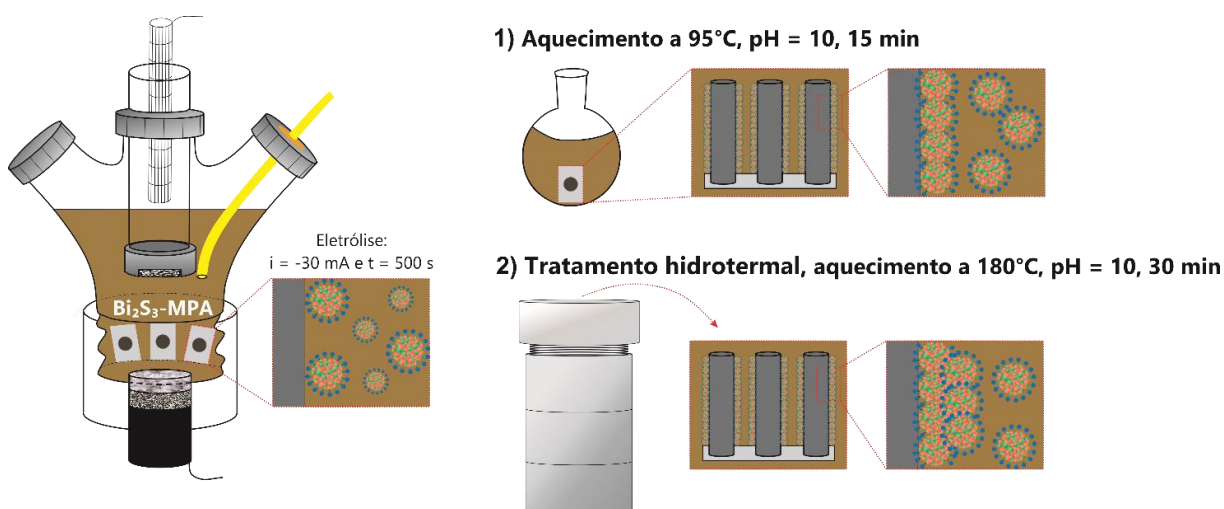
A síntese dos QDs de Bi_2S_3 é explicada em três etapas. Inicialmente, devido à alta concentração de Na^+ em solução, são formados os nanocristais de NaBiS_2 em sua forma coloidal, precursores do Bi_2S_3 . Os íons HS^- , no compartimento central da célula de cavidade reagem instantaneamente com o complexo $[\text{Bi}^{3+}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-)_x]$, e com o sódio presente em solução, gerando as nanopartículas coloidais de NaBiS_2 -MPA (Eq. 32). Após o término da eletrólise, a solução de nanopartículas de NaBiS_2 -MPA foi transferida para o béquer e o pH foi ajustado para 10,0 (KIM et al., 2011). O tratamento térmico é decisivo para o processo de formação das partículas.

Durante o processo de aquecimento a 95°C, os nanocristais de NaBiS₂-MPA entram em equilíbrio com suas espécies dissolvidas (Eq. 32), permitindo a formação dos QDs de Bi₂S₃-MPA (Eq. 33). Se o tratamento térmico ocorrer via hidrotermal em altas temperaturas, pode ocorrer a cristalização dos nanocristais de NaBiS₂ simultaneamente à formação dos QDs de Bi₂S₃-MPA. (LIU et al., 2004)



O tratamento térmico é muito importante para acelerar o processo de crescimento das nanopartículas, além de diminuir os defeitos de superfície (KOÇ; TEPEHAN; TEPEHAN, 2015). Com isso, as nanopartículas em pH 10,0 passam por dois tratamentos térmicos, a 95°C durante 15 min e hidrotermal (180°C) durante 30 min, na presença das folhas de Ti contendo os nanotubos sensibilizados durante a síntese dos QDs, para avaliar a influência do tratamento térmico no crescimento e aglomeração das partículas (Fig. 38), na cristalinidade dos QDs e para verificar como o tratamento térmico pode influenciar na fotocorrente dos nanotubos sensibilizados com os QDs de Bi₂S₃-MPA.

Figura 38: Esquema representando os QDs de Bi₂S₃-MPA como preparados e a interface sugerida entre os QDs e os NTs após os diferentes tratamentos térmicos.

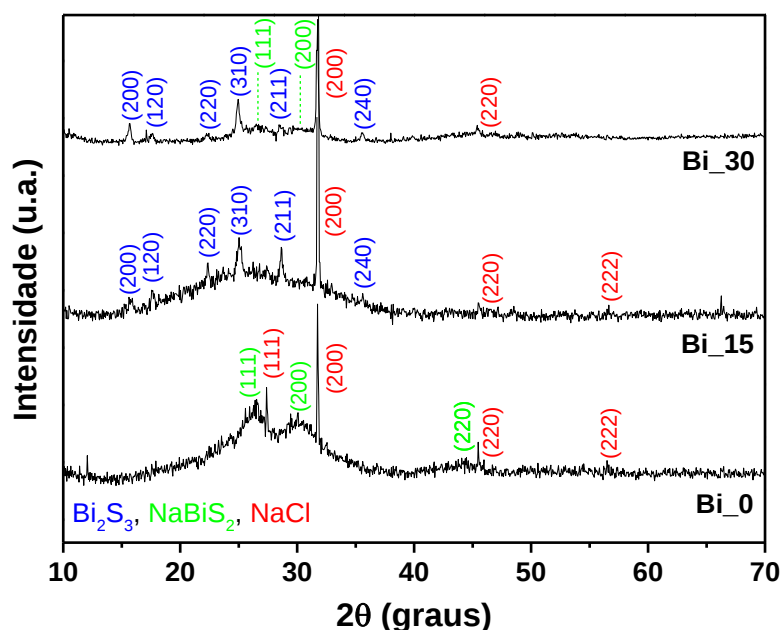


Fonte: O autor.

3.3.3 Caracterização dos QDs de Bi_2S_3 -MPA

As nanopartículas coloidais de Bi_2S_3 -MPA para maior facilidade na representação, foram nomeadas como Bi_ tempo, onde “tempo” refere-se ao tempo de tratamento térmico, sendo 15 referente ao tratamento térmico a 95°C durante 15 minutos e 30 ao tratamento hidrotermal durante 30 minutos. De modo a confirmar a formação os QDs de Bi_2S_3 -MPA em solução e sua estrutura cristalina, difratogramas de raio-X foram realizados para as amostras de Bi_2S_3 com diferentes tratamentos térmicos (Figura 39).

Figura 39: Padrões de difratogramas de raio-X de QDs de Bi_2S_3 com diferentes tratamentos térmicos, onde NaBiS_2 (ficha do JCPDS: 8-406), Bi_2S_3 (ficha do JCPDS: 17-0320) e NaCl (ficha do JCPDS: 05-0628) foram identificados.



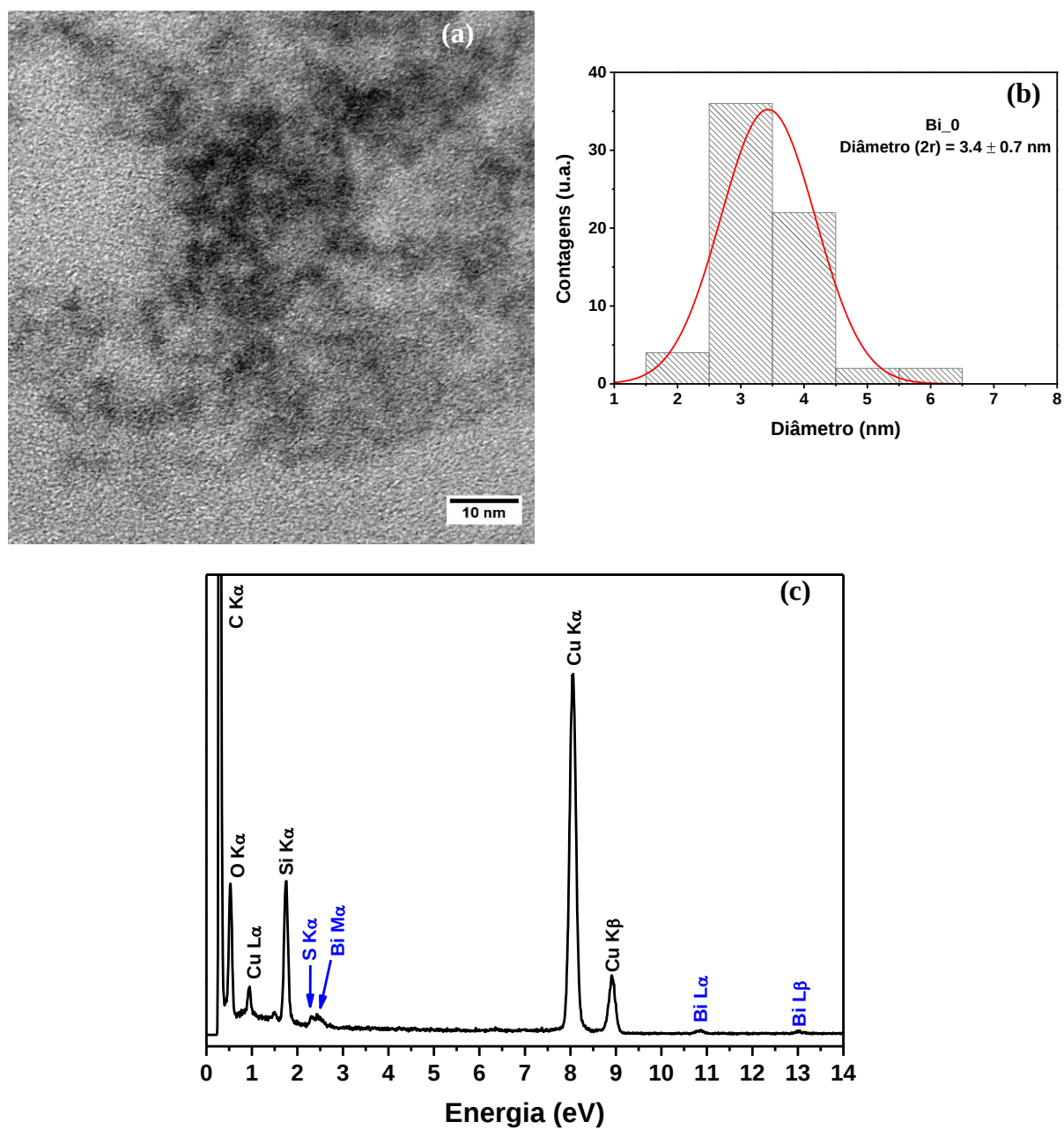
Fonte: O autor.

Para a amostra Bi_0, é possível observar um padrão de difração amorfo, característico de partículas esféricas de Bi_2S_3 , porém não sendo possível identificar a fase do QD (CADEMARTIRI et al., 2008). Os valores de 2θ de $15,7^\circ$, $17,7^\circ$, $22,4^\circ$, $25,0^\circ$, $28,7^\circ$ e $35,6^\circ$ observados no difratograma das amostras Bi_15 e Bi_30 (Figura 3.9) são associados aos planos (200), (120), (220), (310), (211) e (240), característicos da estrutura ortorrômbica do Bi_2S_3 (ficha da JCPDS nº 17-0320) (DUTTA et al., 2014). Como produto da neutralização do HCl adicionado na preparação do complexo Bi^{3+} -MPA, nas amostras é possível observar a contaminação

do material, através de picos em $31,7^\circ$, $45,4^\circ$ e $56,5^\circ$, associados aos planos (020), (022) e (222) da estrutura cúbica do NaCl (ficha da JCPDS nº 05-0628) (DUTTA et al., 2014).

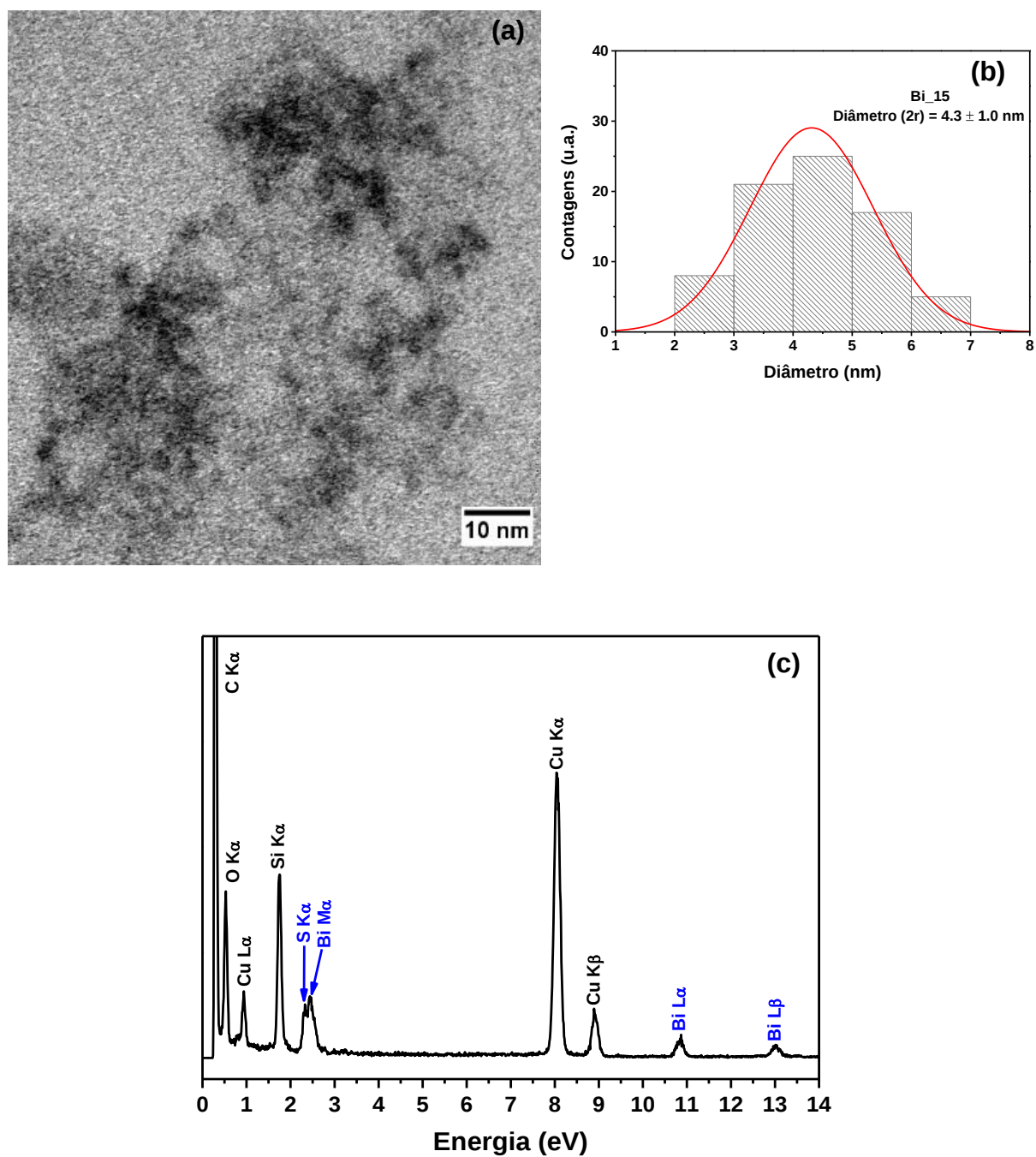
Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para análise do tamanho das partículas de Bi_2S_3 foram obtidas para as amostras Bi_0 (Fig. 40a), Bi_15 (Fig. 41a) e Bi_30 (Fig. 42a). A microscopia exibiu nanopartículas dispersas na superfície do grid, com presença de aglomerados, principalmente na amostra tratada via aquecimento hidrotermal. Os histogramas de tamanhos para as amostras Bi_0 (Fig. 40b), Bi_15 (Fig. 41b) e Bi_30 (Fig. 42b) foram analisados, sendo possível observar distribuições normais de partículas, com tamanhos de nanopartículas que variam de 2 a 7 nm. O diâmetro médio para a amostra Bi_0 ($3,4 \pm 0,7$ nm) se apresentou menor que as amostras Bi_15 ($4,3 \pm 1,0$ nm) e Bi_30 ($4,2 \pm 0,9$ nm), que foram submetidas a tratamento térmico. A composição elementar das nanopartículas foi determinada através da espectroscopia de energia dispersiva (EDS), sendo observados picos de Bi e S atribuídos ao Bi_2S_3 nas amostras Bi_0 (Fig. 40c), Bi_15 (Fig. 41c) e Bi_30 (Fig. 42c). O ácido 3-mercaptopropiônico contribui ao espectro de EDS com oxigênio, carbono e enxofre, enquanto a rede utilizada para a análise contribui com cobre e carbono, sendo assim justificada a presença de carbono e cobre em grande intensidade (FREITAS et al., 2017).

Figura 40: (a) Imagem de TEM de campo claro, análise de EDS (b) e histograma de tamanhos (c) da amostra de Bi_2S_3 após síntese.



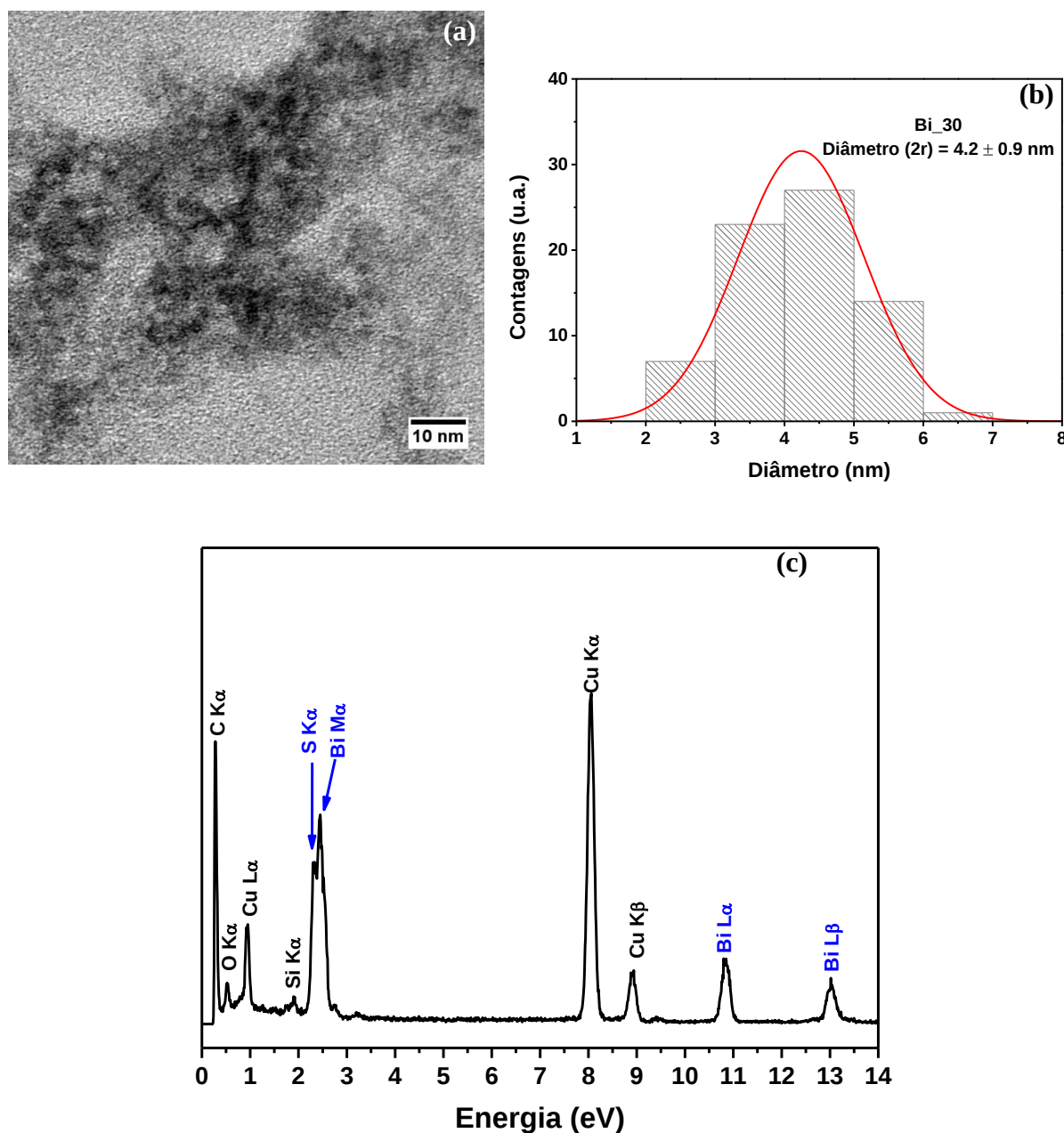
Fonte: O autor.

Figura 41: (a) Imagem de TEM de campo claro, (b) análise de EDS e (c) histograma de tamanhos da amostra de Bi_2S_3 tratados termicamente a 95°C por 15 minutos.



Fonte: O autor.

Figura 42: (a) Imagem de TEM de campo claro, (b) análise de EDS e (c) histograma de tamanhos da amostra de Bi_2S_3 tratados termicamente via hidrotermal, a 180°C por 30 minutos.

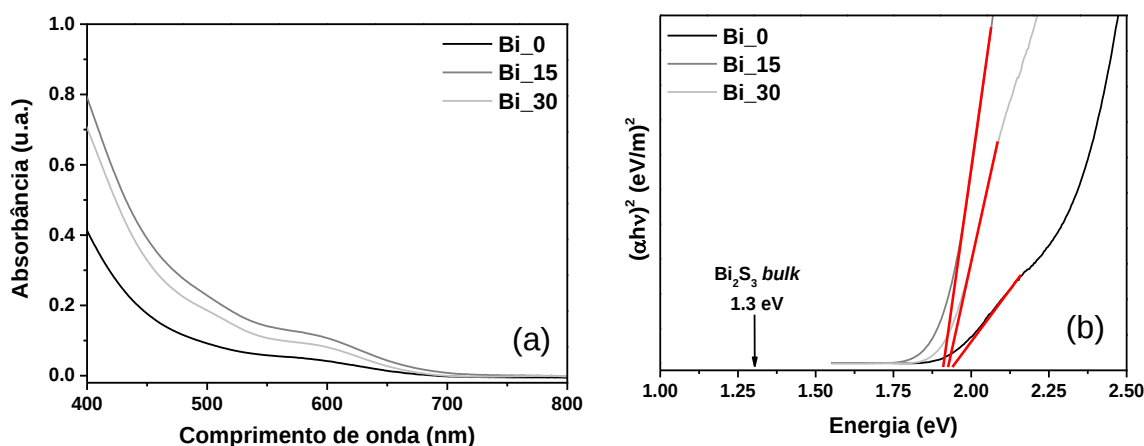


Fonte: O autor.

As propriedades ópticas de absorção para os QDs de Bi_2S_3 foram investigadas através de espectroscopia de absorção no UV-Vis (Fig. 43a). O espectro de absorção para os QDs de Bi_2S_3 submetidos a diferentes tratamentos térmicos apresentaram uma banda de absorção em aproximadamente 600 nm, onde a baixa definição dos picos de absorção ocorre devido a distribuição polidispersa de tamanho das nanopartículas obtidas em rota coloidal aquosa (MANSUR et al., 2016a). O *band gap*

(E_g) apresentado para os QDs de Bi_2S_3 (Figura 43b) foi estimado utilizando gráficos de Tauc para os semicondutores de *gap* direto (SONG et al., 2016). No gráfico de Tauc, é possível observar um pequeno deslocamento do E_g com o tratamento térmico dos nanocristais, como observado no espectro de absorção, apresentando valores de 1,94 eV para a amostra Bi_0, 1,90 eV para Bi_15 e 1,92 eV para Bi_30. Esses valores são maiores do que os encontrados para o bulk de Bi_2S_3 , reportado como 1,33 eV, devido ao confinamento quântico apresentado pelos nanosistemas (MANSUR et al., 2016; RAMANERY et al., 2016).

Figura 43: Espectro de UV-Vis para (a) e gráfico de Tauc (b) para os QDs de Bi_2S_3 com diferentes tratamentos térmicos.



Fonte: O autor.

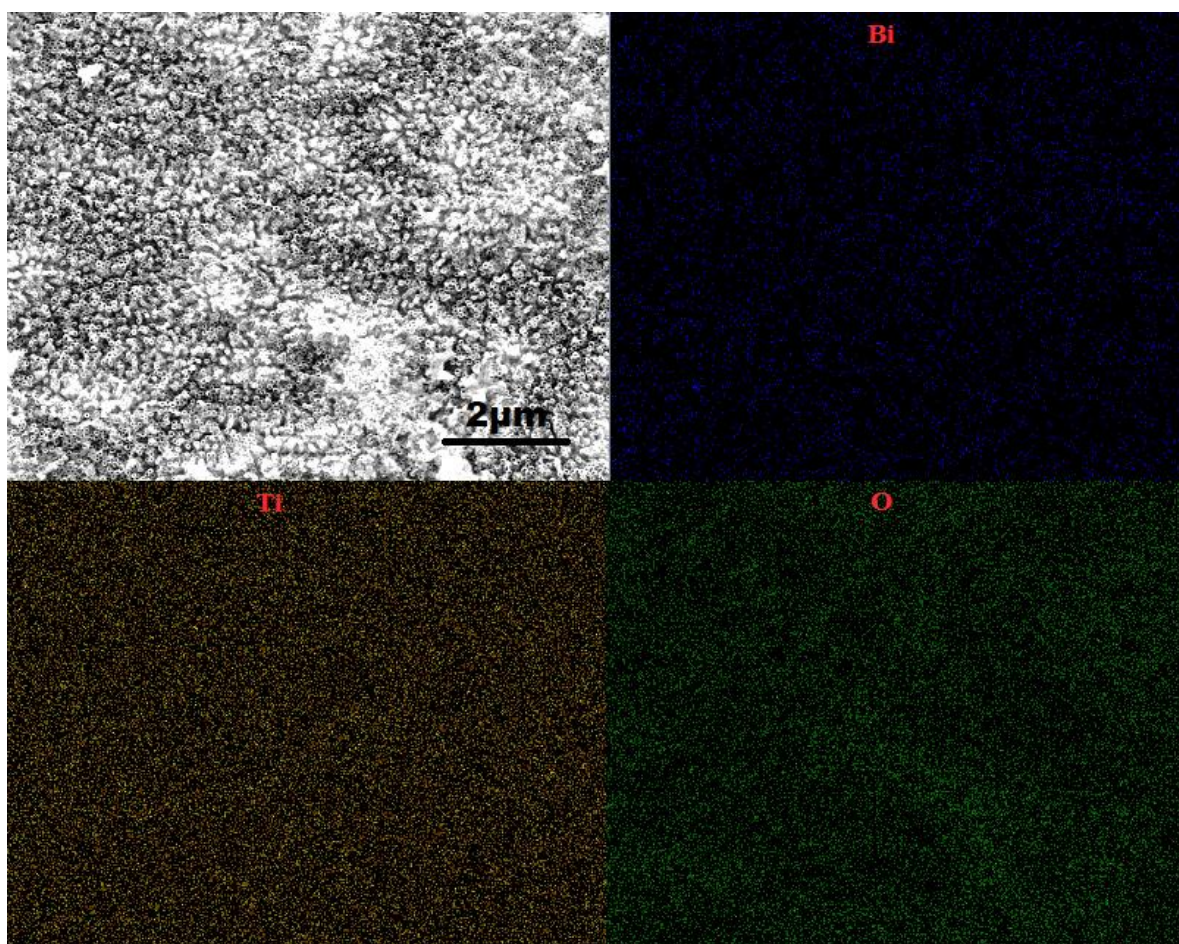
A baixa taxa de crescimento observada no espectro de UV-Vis (Fig. 43a) ocorre devido à elevada concentração de estabilizante na síntese dos QDs. Após tratamento térmico (Bi_15 e Bi_30), a intensidade de absorção aumenta sem um significativo deslocamento de comprimento de onda, sugerindo uma maior eficiência na conversão dos nanocristais de NaBiS_2 em QDs de Bi_2S_3 -MPA através da aplicação de tratamento térmico a 95°C. Após o tratamento térmico a 95°C durante 45 minutos, é observada a aglomeração total do sistema, com as nanopartículas perdendo a sua estabilidade.

3.3.4 Sensibilização dos nanotubos de TiO_2 com os QDs de Bi_2S_3

Ao início do processo eletroquímico de sensibilização *in situ*, uma porção do complexo Bi^{3+} -MPA difunde na estrutura nanotubular, adsorvendo na superfície dos nanotubos de TiO_2 através do grupo carboxilato do MPA (SHASHA QIAN,

CHANGSONG WANG, WEIJIA LIU, YINHUA ZHU, 2011). Ao início da eletrólise os íons HS^- reagem com o complexo Bi^{3+} -MPA adsorvido na superfície dos nanotubos, produzindo os NTs sensibilizados (TiO_2 - Bi_2S_3).

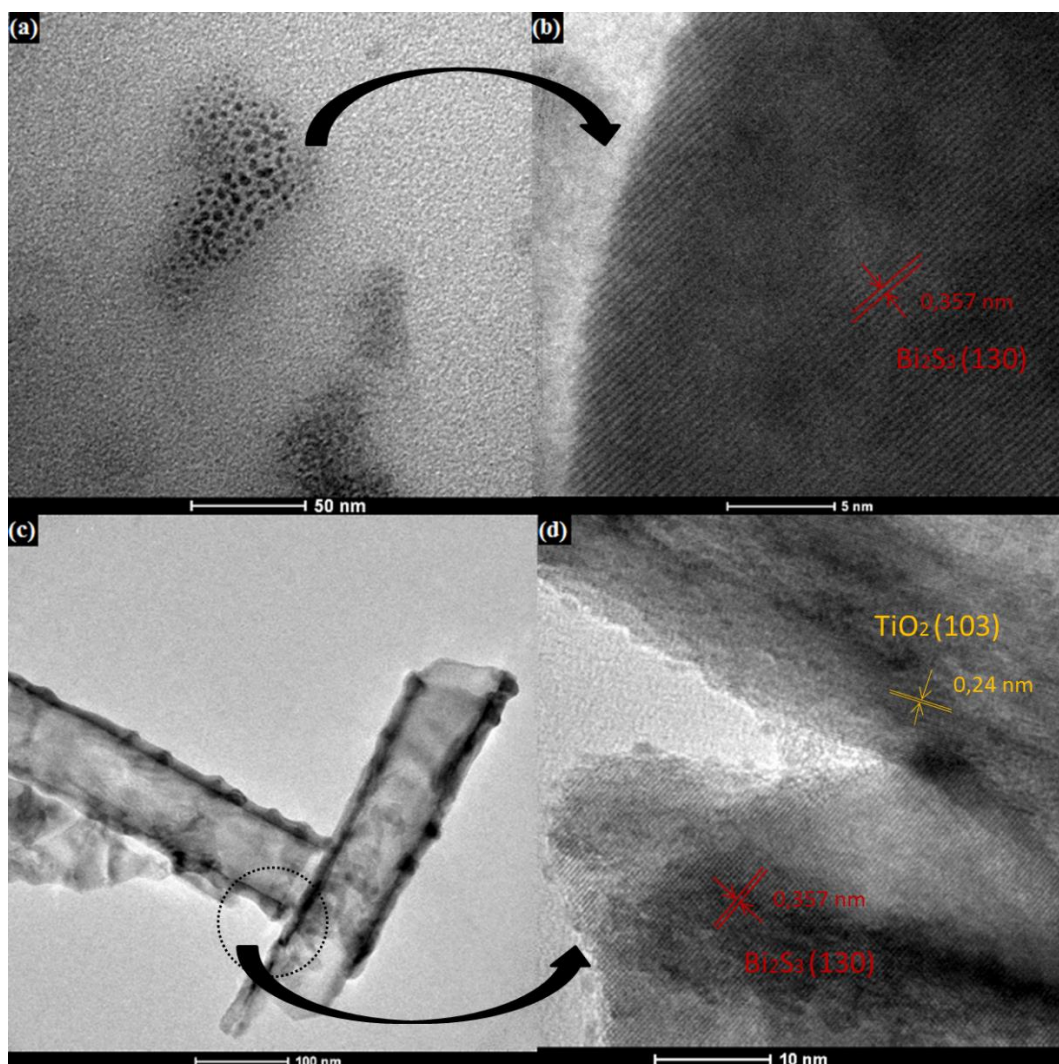
Figura 44: Mapeamento elemental por EDS dos nanotubos de TiO_2 sensibilizados com os QDs de Bi_2S_3 .



Fonte: O autor.

Após a sensibilização, não são observadas mudanças significativas acerca da morfologia dos nanotubos de TiO_2 . Devido ao tamanho das nanopartículas, não é possível observá-las através das imagens de MEV, devido à resolução apresentada pelos equipamentos. O Bi foi identificado através do mapa de EDS das amostras de nanotubos sensibilizados na análise de MEV (Fig. 44), onde é observada distribuição homogênea do elemento em toda a amostra, sugerindo homogeneidade de distribuição das partículas nos nanotubos.

Figura 45: Imagens de TEM (a) e de HRTEM (b) dos QDs de Bi_2S_3 . Imagem de TEM (c) e HRTEM (d) das amostras de Ti_Bi_15 .



Fonte: O autor.

As distribuições de tamanho dos QDs em suspensão coloidal nos dão uma definição de tamanhos médios dos QDs obtidos e das características de crescimento e agregação de cada tratamento para ajudar a explicar os fenômenos observados na superfície dos nanotubos, porém a cinética de crescimento das partículas obtidas na superfície possui outras características, devido as nanopartículas estarem confinadas na estrutura mesoporosa dos nanotubos de TiO_2 , possuindo difusão limitada quando comparado com os QDs em solução coloidal (WANG et al., 2012a). Na figura 45a é possível observar imagens de TEM das nanopartículas obtidas, simultaneamente a sensibilização dos nanotubos de TiO_2 . Através do HRTEM das nanopartículas de Bi_2S_3 (Fig. 45b), a distância interplanar foi determinada, sendo igual a 0,357 nm

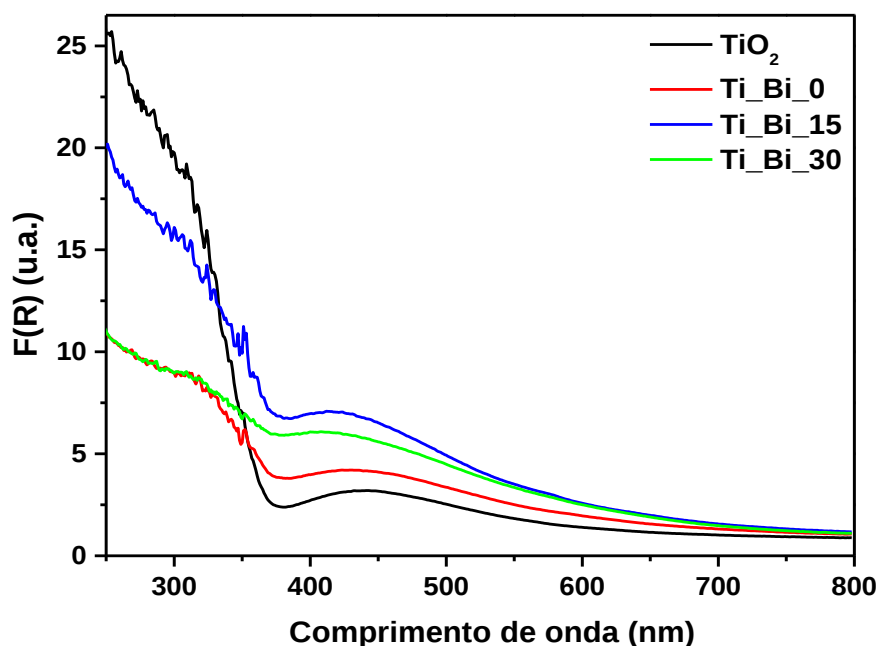
referente ao plano (130) da estrutura ortorrômbica, como confirmado através do DRX (Fig. 39).

Os nanotubos sensibilizados foram caracterizados também por TEM como observado na figura 45c, sendo possível observar a estrutura nanotubular do TiO_2 obtido após anodização. Na imagem de HRTEM da mesma amostra (Fig. 45d), é possível identificar diferentes distâncias interplanares, com valores de 0,24 nm e 0,357 nm, de acordo com as distâncias interplanares dos planos (103) do TiO_2 na fase anatase (ficha da JCPDS n° 8412-86) e do plano (130) dos QDs de Bi_2S_3 na fase ortorrômbica (ficha da JCPDS n° 17-0320) (DUTTA et al., 2014), comprovando a sensibilização dos nanotubos de TiO_2 com os QDs de Bi_2S_3 .

Os espectros de absorção na região do UV-Vis dos NTs de TiO_2 e das amostras de NTs sensibilizados foram obtidos através da espectroscopia de reflectância difusa (Fig. 46) (*diffuse reflectance spectroscopy*, DRS) utilizando a função de Kubelka-Munk (HECHT, 1976). É possível observar uma grande absorção em 420 nm, fruto da absorção dos nanotubos de TiO_2 . Com a sensibilização dos nanotubos com os QDs de Bi_2S_3 , todas amostras de nanotubos sensibilizados apresentam maior absorção que a amostra não sensibilizada, apresentando também, após sensibilização, absorbância em todo o espectro visível, o que possibilita aumento da capacidade fotocatalítica do material.

O tratamento hidrotermal (Ti_Bi_30), apesar de maior tempo de aquecimento e maior temperatura, não apresenta aumento na absorbância superior ao apresentado pela amostra que passa pelo tratamento térmico a 95°C (Ti_Bi_15) (Fig. 3.16), assim como no UV-Vis das amostras de QDs livres (Fig. 43a). Isso sugere que a concentração de partículas de Bi_2S_3 presentes na superfície através do tratamento hidrotermal é mais baixa, devido à menor taxa de conversão das partículas de NaBiS_2 em Bi_2S_3 , confirmando a tendência de que o tratamento térmico a 95°C é a melhor condição à qual os nanotubos de TiO_2 são submetidos.

Figura 46: DRS dos nanotubos de TiO_2 e dos nanotubos sensibilizados pelos QDs de Bi_2S_3 com diferentes tratamentos térmicos.



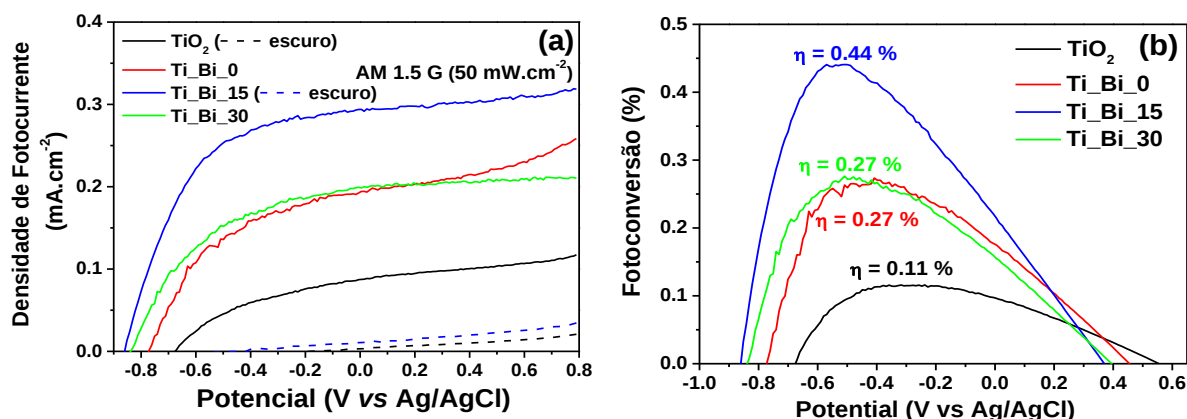
Fonte: O autor.

O *band gap* dos nanotubos de TiO_2 foi determinado através do gráfico de Tauc, apresentando valor de aproximadamente 3,3 eV (KISCH, 2013; TAUC; MENTH, 1972). O valor é muito similar ao descrito na literatura para o TiO_2 na fase anatase, que é de 3,2 eV (DETTE et al., 2014). As nanopartículas apresentam *band gap* que variam entre 1,90 e 1,94 eV, sendo a grande diferença de *band gap* um indicativo de uma boa interação entre os nanotubos de TiO_2 e os QDs de Bi_2S_3 nas amostras sensibilizadas.

3.3.5 Caracterizações fotoeletroquímicas

As densidades de fotocorrente em função do potencial sob irradiação da luz solar simulada através da utilização do filtro AM 1.5 G (50 mW.cm^{-2}) para os nanotubos de TiO_2 e para os nanotubos de TiO_2 sensibilizados com as nanopartículas de Bi_2S_3 estão representadas na figura 47. Todas as amostras sensibilizadas exibem densidade de fotocorrente maior que os nanotubos sem sensibilização. Além disso, as amostras sensibilizadas alcançam a saturação na fotocorrente em potenciais mais negativos que os nanotubos não sensibilizados.

Figura 47: (a) Representação da densidade de corrente vs. potencial para as amostras irradiadas utilizando o filtro AM 1.5 G (50 mW.cm^{-2}) e (b) da eficiência de fotoconversão dos fotoanodos.

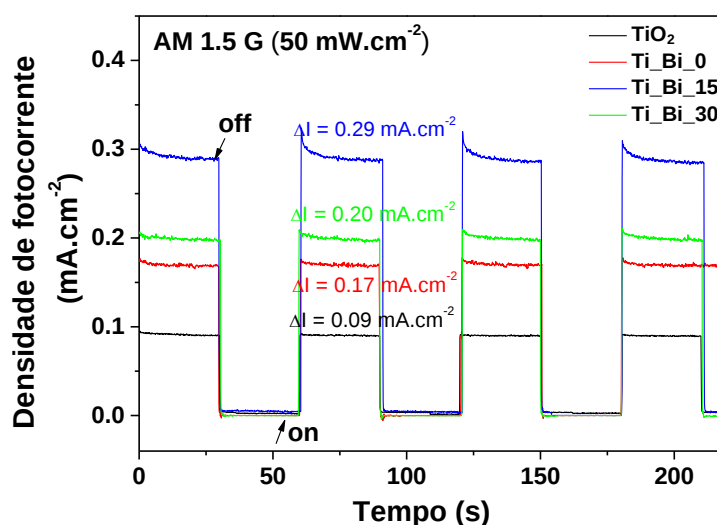


Fonte: O autor.

O aumento da eficiência das PECs ocorre provavelmente devido à redução do potencial externo aplicado (Al et al., 2015) (WAN et al., 2015). O fotoanodo Ti_Bi_15 obteve uma fotocorrente saturada, na ordem de 0.3 mA.cm^{-2} , maior que todas as outras amostras. Isso confirma que as nanopartículas recobrem a superfície dos nanotubos de TiO₂ através do método eletroquímico *in situ* de sensibilização e que a metodologia pode ser aplicada para aumentar a performance de células fotoeletroquímicas.

A eficiência de fotoconversão (η) para as amostras Ti_Bi_0, Ti_Bi_15 e Ti_Bi_30 foi calculada e está representada na figura 47b. É possível observar que a eficiência de fotoconversão dos nanotubos sensibilizados é maior que para os nanotubos sem a sensibilização, como descrito na literatura ($\eta = 0.11\%$) (WAN et al., 2015). A amostra Ti_Bi_0 aumenta a eficiência de fotoconversão ($\eta = 0.27\%$) em 2,45 vezes em relação aos nanotubos sem sensibilização. Após o tratamento térmico, a amostra Ti_Bi_15 ($\eta = 0.44\%$) aumenta em 4,0 vezes com relação aos nanotubos de TiO₂ sem sensibilização, enquanto a amostra Ti_Bi_30 ($\eta = 0.27\%$) apresenta eficiência de fotoconversão similar a amostra sem tratamento térmico. As amostras de Ti_Bi_0 e de Ti_Bi_30 possuem em comum a presença de maior concentração de nanocristais de NaBiS₂ em conjunto com os QDs de Bi₂S₃, fazendo com que os elétrons gerados sofram recombinação e reduzam a eficiência de fotocorrente.

Figura 48: Resposta de fotocorrente do TiO_2 e das amostras sensibilizadas, sob irradiação com o uso do filtro AM 1.5 G (50 mW.cm^{-2}).

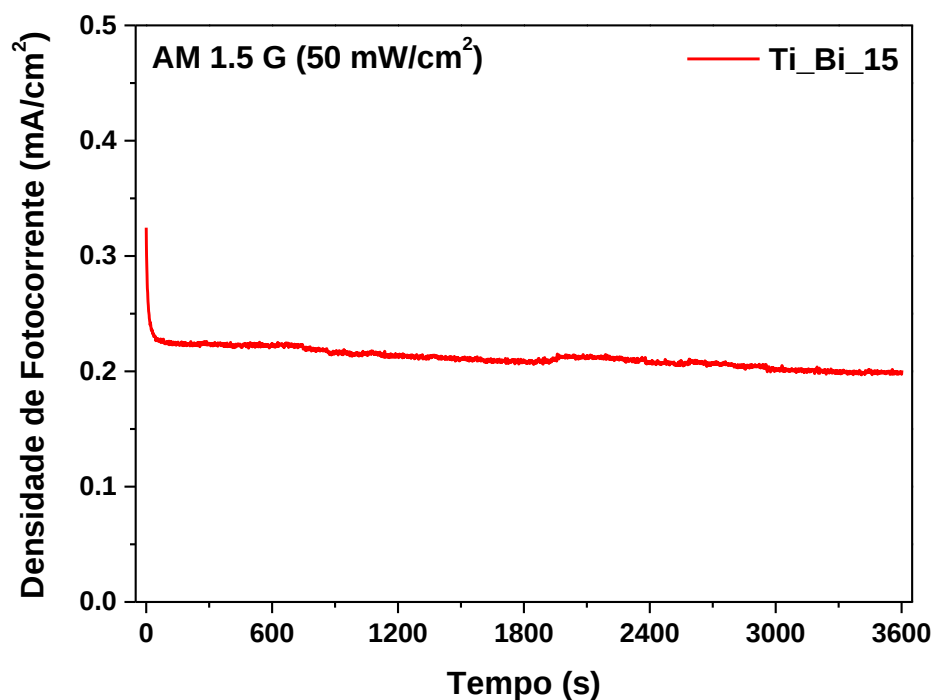


Fonte: O autor.

Para uma melhor explicação, os mesmos experimentos envolvendo a resposta de fotocorrente dos fotoanodos foram realizados comparando o mesmo comportamento aplicando potencial de 0,0 V (vs. Ag/AgCl), sob ciclos de liga/desliga do simulador de luz solar (Fig. 48). As respostas de fotocorrente de todas as amostras sensibilizadas com o simulador de luz solar são maiores que as amostras de nanotubos de TiO_2 sem sensibilização. A amostra Ti_Bi_15 apresenta uma densidade de fotocorrente de $0,29 \text{ mA.cm}^{-2}$, aumentando a fotocorrente dos nanotubos de titânio 3,2 vezes. Nas mesmas condições, a amostra de Ti_Bi_15 foi irradiada durante 3600 s para análise de sua fotoestabilidade, onde foi observado um decaimento de aproximadamente 10% da fotocorrente inicial gerada após o período testado, indicando boas propriedades de estabilidade (Figura 49)

Quando observado no visível, utilizando o LED driver da Metrohm (Figs. 50 a-d), as amostras sensibilizadas apresentam grande densidade de corrente quando comparadas com os nanotubos de TiO_2 sem sensibilização, que apresentam valores desprezíveis na região do visível. A amostra Ti_Bi_15 , por seus altos valores e sua boa instabilidade demonstra ser um sistema eficiente para absorção de luz visível e de transferência dos elétrons foto gerados para a PEC. A medida em que o comprimento de onda aumenta, a densidade de corrente diminui para todas as amostras (Figs. 50 b-d). Entretanto, em 627 nm a fotocorrente apresenta um aumento, diretamente relacionado à população de QDs de Bi_2S_3 como observado na figura 43a.

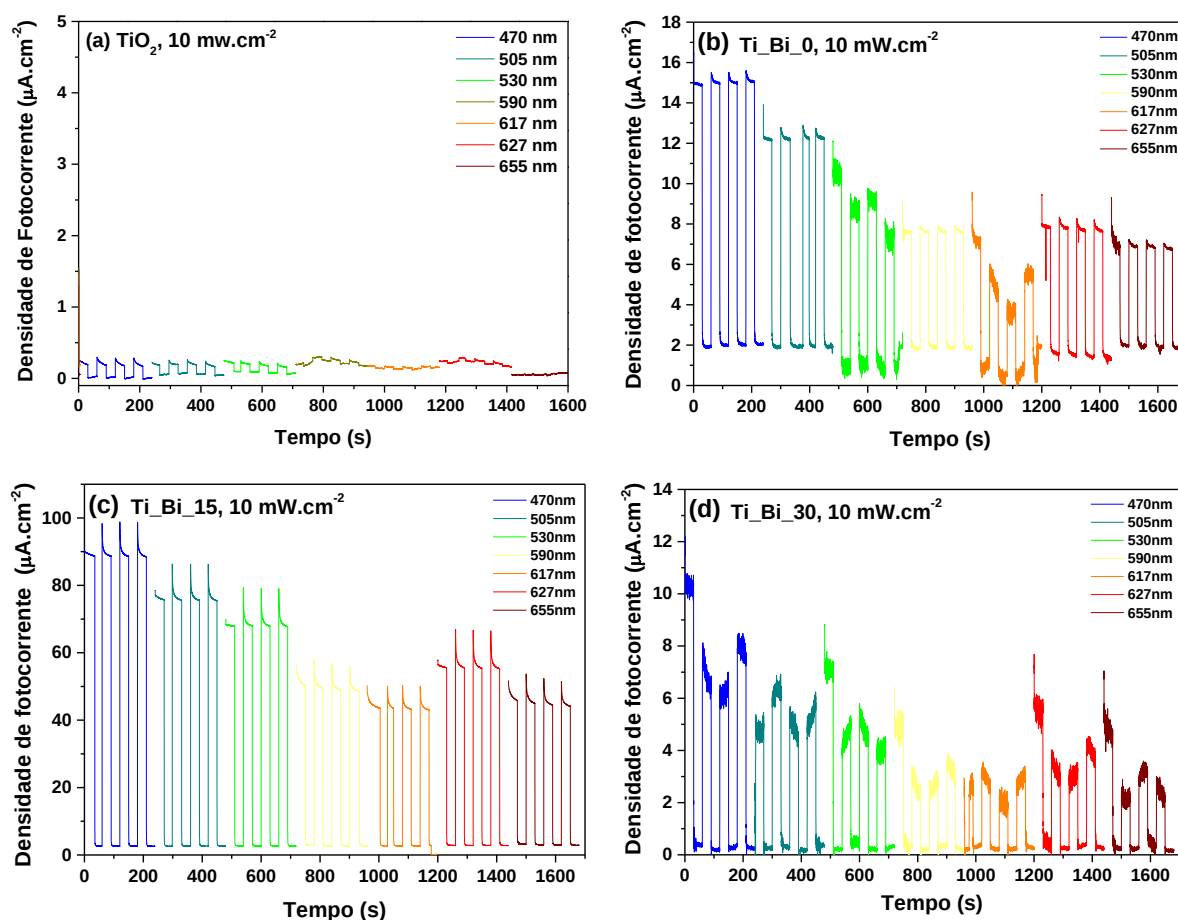
Figura 49: Gráfico de fotocorrente sob potencial aplicado de 0 V vs. Ag/AgCl e irradiação solar simulada (AM 1.5 G, 50 mw.cm⁻²).



Fonte: O autor.

Como o MPA atua como um ligante bifuncional, é esperado que houvesse uma concentração mais elevada do complexo Bi-MPA na superfície dos nanotubos de TiO₂ antes do processo de síntese dos QDs de Bi₂S₃ como consequência da interação dos grupos carboxilatos com o TiO₂ (QIAN et al., 2011). Na sensibilização dos nanotubos de TiO₂ com os QDs de Bi₂S₃, inevitavelmente ocorre a presença de NaBiS₂ nos nanotubos sensibilizados (ZUMETA-DUBÉ et al., 2014). O sistema Ti_Bi_0 é caracterizado por conter uma baixa quantidade de QDs de Bi₂S₃ depositadas sobre a superfície dos nanotubos de TiO₂. A estrutura amorfa de QDs de Bi₂S₃-MPA e de nanopartículas de NaBiS₂ sobre os nanotubos de TiO₂ (Figura 3.9) é considerada cineticamente instável devido ao alto grau de desordem do sistema, aumentando a instabilidade e a recombinação do par e⁻/h⁺ (MIKLA; MIKLA, 2010).

Figura 50: (a) Resposta da fotocorrente para a amostra TiO_2 , (b) Ti_Bi_0 , (c) Ti_Bi_{15} e (d) Ti_Bi_{30} com irradiação no visível sob potencial aplicado de 0,0 V (vs. Ag/AgCl).



Fonte: O autor.

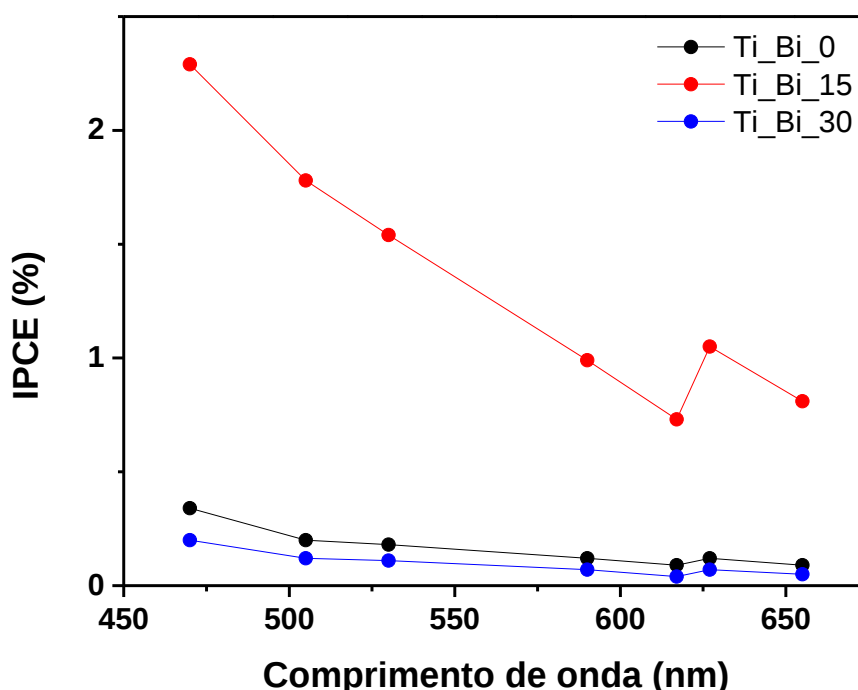
A amostra Ti_Bi_{15} apresenta um efeito sinérgico, reduzindo os efeitos de recombinação e de instabilidade devido a maior conversão dos nanocristais de NaBiS_2 em QDs de Bi_2S_3 , gerando um aumento na fotocorrente (LIU et al., 2004). No sistema Ti_Bi_{30} , tratado via hidrotermal sob a temperatura de 180°C , ocorre uma competição entre a dissolução e a cristalização das partículas de NaBiS_2 (LIU et al., 2004), sem que seja favorecido o aumento da concentração de Bi_2S_3 -MPA na superfície dos eletrodos (Fig. 46), fazendo com que o sistema Ti_Bi_{30} apresente maior instabilidade que o sistema Ti_Bi_0 , produzindo baixos valores de densidade de fotocorrente.

Para investigar a correlação entre os comprimentos de onda de luz incidida e a atividade da PEC, medidas de eficiência de conversão dos fótons incidentes para corrente (IPCE) foram realizadas com potencial aplicado de 0,0 V vs. Ag/AgCl para todas as amostras. O IPCE é calculado de acordo com a equação 34 (HAN; JIA, 2016a; LIU et al., 2016).

$$\text{IPCE} = [1240 I(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})]/[\lambda_{\text{nm}} \times J_{\text{luz}}(\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2})] \quad (34)$$

onde, I é a densidade de fotocorrente gerada na PEC, λ é o comprimento de onda de luz incidida através do LED (427-655 nm) e J_{luz} é a densidade de potência do LED.

Figura 51: IPCE para os nanotubos de TiO_2 sensibilizados com os QDs de Bi_2S_3 .



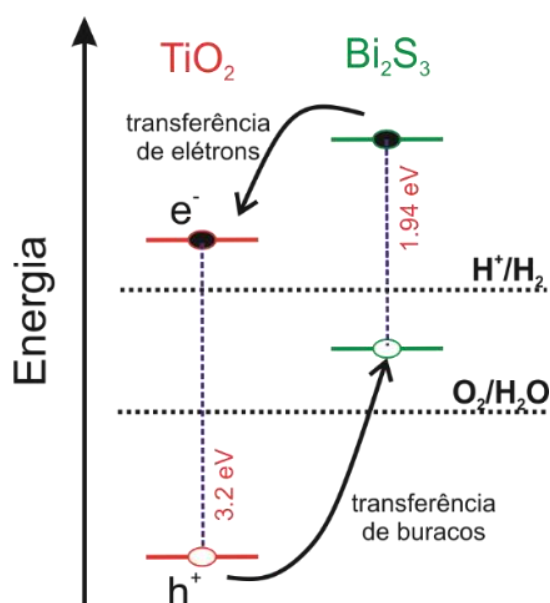
Fonte: O autor.

As medidas de IPCE (Fig. 51) mostram que a amostra Ti_Bi_15 se apresenta como um fotoanodo sensível em toda a região do espectro visível, desde a região do azul ao vermelho. O IPCE medido é influenciado apenas pelas partículas de Bi_2S_3 que sensibilizam os nanotubos, pois o TiO_2 apresenta densidades de corrente satisfatórias apenas na região do UV. A amostra Ti_Bi_15 (Figura 50c), além dos elevados valores de corrente possui excepcional estabilidade, indicando uma boa sinergia entre os QDs e os NTs de TiO_2 . Por sua vez, as amostras Ti_Bi_0 e Ti_Bi_30 (Figuras 50b e d) apresentam elevados níveis de instabilidade e consequentemente baixos valores de corrente.

Para explicar os fenômenos observados acima foi proposto o mecanismo apresentado na Figura 52. Sob a excitação solar, o sistema $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ pode ser definido como uma heterojunção do tipo 2, onde os elétrons fotoexcitados para a

banda de condução do Bi_2S_3 são fotoinjetados para a banda de condução de TiO_2 , enquanto que os buracos executam o movimento contrário guiados pelas forças de direção de Fermi (HAN; JIA, 2016b, 2016c; LI; SALVADOR; ROHRER, 2014; YUAN et al., 2014). Esse esquema pode ser aplicado aos três sistemas estudados, porém as propriedades observadas no sistema $\text{Ti}_\text{Bi}_\text{15}$ demonstram eficiência e estabilidade, devido à maior quantidade de nanopartículas de Bi_2S_3 presentes na superfície dos nanotubos de TiO_2 , que por sua vez afetam diretamente os valores de fotocorrente observados na figura 48.

Figura 52: Diagrama de energia de *gap* hipotético para a amostra $\text{Ti}_\text{Bi}_\text{15}$.



Fonte: O autor.

3.4 CONCLUSÃO

Também foi desenvolvida uma estratégia simples e verde para adsorver nanopartículas de semicondutores *in situ* em filmes de nanotubos de TiO_2 utilizando da célula eletroquímica de cavidade. Em resumo, QDs de Bi_2S_3 foram utilizados para sensibilizar nanotubos de TiO_2 , provocando um aumento na fotocorrente gerada pelos fotoanodos. Após a síntese foi obtida uma mistura de nanocristais de NaBiS_2 e de Bi_2S_3 , que prejudica a produção de um dispositivo optoeletrônico eficiente. O tratamento térmico foi necessário para a decomposição do NaBiS_2 para formação dos QDs de Bi_2S_3 e melhor adsorção na superfície dos nanotubos de TiO_2 . Com o aquecimento do sistema, foi obtida uma boa interface entre os QDs e os nanotubos,

fazendo com que os QDs atuassem sinergicamente aumentando a conversão fotoeletroquímica do TiO_2 , possibilitando o uso do fotoanodo tanto no UV como na região do visível. A amostra de nanotubos sensibilizados com QDs de Bi_2S_3 e aquecidos durante 15 minutos a 90°C através do tratamento térmico a 95°C (Ti_Bi_15) apresentou melhores resultados, comprovando que a metodologia oferece condições para a adsorção dos QDs na superfície dos nanotubos.

3.4.1 Perspectivas

- Estudar o processo endocítico com mais detalhes, para quantificação da concentração de QDs metabolizados temporalmente e expandir o estudo para outros tipos de nanopartículas de características ópticas ideais para imageamento e diagnóstico;
- Produzir nanopartículas a partir das metodologias desenvolvidas livres de metais pesados utilizando precursores biocompatíveis de propriedades ópticas similares aos sistemas de CdX-MPA desenvolvidos;
- Investigar a sensibilização de nanotubos de óxidos metálicos com nanopartículas de Bi_2S_3 na ausência de íons Na^+ em solução.

REFERÊNCIAS

- ACHARYA, K. P. et al. Synthesis of PbS/TiO₂ Colloidal Heterostructures for Photovoltaic Applications. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 29, p. 12496–12504, 2010.
- Al, G. et al. TiO₂/Bi₂S₃ core–shell nanowire arrays for photoelectrochemical hydrogen generation. **RSC Advances**, v. 5, n. 18, p. 13544–13549, 2015.
- ALDEEK, F. et al. The influence of capping thioalkyl acid on the growth and photoluminescence efficiency of CdTe and CdSe quantum dots. **Nanotechnology**, v. 19, n. 47, p. 475401, 2008.
- ALEKPEROV, A. I. Electrochemistry of Selenium and Tellurium. **Russian Chemical Reviews**, v. 43, n. 4, p. 235–250, 1974.
- ALFASSI, Z.; BAHNEMANN, D.; HENGLEIN, A. Photochemistry of colloidal metal sulfides. 3. Photoelectron emission from cadmium sulfide and cadmium sulfide-zinc sulfide cocolloids. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 24, p. 4656–4657, 1982.
- ALIVISATOS, A. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 3654, n. 95, p. 13226–13239, 1996.
- ANANTHAKUMAR, S.; RAMKUMAR, J.; MOORTHY BABU, S. Facile synthesis and transformation of Te nanorods to CdTe nanoparticles. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 27, n. 1, p. 12–18, 2014.
- AREIAS, M. C. C. et al. A novel electrosynthesis cell with a compressed graphite powder cathode and minimal organic solvent content: Application to the Reformatsky reaction. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 22, p. 6477–6483, 2008.
- ASHBY, M. F.; FERREIRA, P. J.; SCHODEK, D. L. **Nanomaterials, Nanotechnologies and Design**. Elsevier Ltd., 2009.
- ASHLEY, C. E. et al. The targeted delivery of multicomponent cargos to cancer cells by nanoporous particle-supported lipid bilayers. **Nature materials**, v. 10, n. 5, p. 389–97, 2011.
- AUER, S.; FRENKEL, D. Quantitative prediction of crystal-nucleation rates for spherical colloids: a computational approach. **Annual review of physical chemistry**, v. 55, p. 333–61, 2004.
- BAKKERS, E. **Charge transfer between semiconductor nanocrystals and a metals**. Universiteit Utrecht, 2001.
- BARBIER, M.; BECDELIEVRE, A.-M.; BECDELIEVRE, J. Electrochemical study of tellurium oxido-reduction in aqueous solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 94, p. 47–57, 1978.

BASTIDE, S.; HÜGEL, P. Electrochemical Preparation of H₂S and H₂Se. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 3, 2005.

BIMBERG, D.; POHL, U. W. Quantum dots: Promises and accomplishments. **Materials Today**, v. 14, n. 9, p. 388–397, 2011.

BOUROUSHIAN, M. Electrochemistry of the Chalcogens. **Electrochemistry of Metal Chalcogenides**, p. 57–76, 2010.

BROUWER, A. M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, n. 12, p. 2213–2228, 2011.

BRUS, L. 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. 07974, 1984.

BUCKLEY, A. N.; HAMILTON, I. C.; WOODS, R. An investigation of the sulphur(-II)/sulphur(0) system on gold electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 216, n. 1–2, p. 213–227, 1987.

CADEMARTIRI, L. et al. Large-scale synthesis of ultrathin Bi₂S₃ necklace nanowires. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 47, n. 20, p. 3814–3817, 2008.

CAMPANELLA, L.; FERRI, T. Voltammetric behaviour of selenium (IV) at hanging mercury drop electrodes in acetate buffer. **Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry**, v. 165, p. 241–249, 1984.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, jul. 2007.

CHEN, Y. et al. Morphologies of nanostructured bismuth sulfide prepared by different synthesis routes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 82, n. 1, p. 1–4, 2003.

CHO, S. J. et al. Long-term exposure to CdTe quantum dots causes functional impairments in live cells. **Langmuir**, v. 23, n. 4, p. 1974–1980, 2007.

CHRISTIAN, G.; BUFFLE, J.; HAERDI, W. Study of selenium (IV) at a dropping mercury electrode by cyclic voltammetry with triangle polarization. **Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry**, v. 109, p. 187–194, 1980.

CUSHING, B. 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.

DAI, Q. et al. Pulsed Laser Deposition of CdSe Quantum Dots on Zn₂SnO₄ Nanowires and Their Photovoltaic Applications. **Nano Letters**, v. 12, n. 8, p. 4187–4193, 2012.

DANEHY, J. P.; PARAMESWARAN, K. N. Acidic dissociation constants of thiols. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 13, n. 235, p. 386–389, 1968.

DERGACHEVA, M. B.; PEN'KOVA, N. V.; KIM, I. E. Electrodeposition of cadmium telluride from electrolytes based on ethylene glycol. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 83, n. 3, p. 430–433, 2010.

DETTE, C. et al. TiO₂ anatase with a bandgap in the visible region. **Nano Letters**, v. 14, n. 11, p. 6533–6538, 2014.

DUTTA, A. K. et al. Single source precursor approach to the synthesis of Bi₂S₃ nanoparticles: A new amperometric hydrogen peroxide biosensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 192, p. 578–585, 2014.

FANG, Y. et al. Dendrimer-stabilized bismuth sulfide nanoparticles: synthesis, characterization, and potential computed tomography imaging applications. **The Analyst**, v. 138, n. 11, p. 3172–80, 2013.

FARIA, A. C. R. et al. Preparation, characterization and application of polyelectrolytes/TiO₂/CdSe self-assembled films. **Thin Solid Films**, v. 551, p. 79–85, 2014.

FENG, Y.; GU, M. The electrochemical behavior of tellurium on GCE in sol and solutions. **Electrochimica Acta**, v. 90, p. 416–420, 2013.

FOSTER, L. H.; SUMAR, S. Selenium in health and disease: a review. **Crit Rev Food Sci Nutr**, v. 37, n. 3, p. 211–228, 1997.

FREITAS, D. V. et al. Electrochemical synthesis of TGA-capped CdTe and CdSe quantum dots. **Green Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 3247, 2014.

FREITAS, D. V. et al. Toward greener electrochemical synthesis of composition-tunable luminescent CdX-based (X = Te, Se, S) quantum dots for bioimaging cancer cells. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 250, p. 233–243, 2017.

FRONTANA-URIBE, B. A. et al. Organic electrosynthesis: a promising green methodology in organic chemistry. **Green Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 2099, 2010.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

FUREDI-MFLHOFER, H. Spontaneous precipitation from electrolytic solutions. **Pure and applied chemistry**, v. 53, n. 11, p. 2041, 1981.

GAO, M. et al. Strongly Photoluminescent CdTe Nanocrystals by Proper Surface Modification. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 43, p. 8360–8363, 1998.

GAPONENKO, S. **Optical properties of semiconductor nanocrystals**. Cambridge University Press, 1998.

GAPONIK, N. et al. 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.

GATES, B.; MAYERS, B. Synthesis and characterization of uniform nanowires of trigonal selenium. **Advanced Functional Materials**, v. 12, n. 3, p. 219–227, 2002.

GE, C. et al. Facile synthesis and application of highly luminescent CdTe quantum dots with an electrogenerated precursor. **Chemical communications (Cambridge, England)**, n. 4, p. 450–2, 2008.

GE, J.-P. et al. Formation of disperse nanoparticles at the oil/water interface in normal microemulsions. **Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 12, n. 25, p. 6552–8, 2006.

GENG, J. et al. Facile route to Zn-based II-VI semiconductor spheres, hollow spheres, and core/shell nanocrystals and their optical properties. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 23, n. 20, p. 10286–93, 2007.

GONZÁLEZ-MOYA, J. R. et al. Effects of the large distribution of CdS quantum dot sizes on the charge transfer interactions into TiO₂ nanotubes for photocatalytic hydrogen generation. **Nanotechnology**, v. 27, n. 28, p. 285401, 2016.

GOPALAKRISHNAN, D. et al. Electrochemical synthesis of luminescent MoS₂ quantum dots. **Chemical Communications**, v. 51, n. 29, p. 6293–6296, 2015.

GRIMES, C. A.; MOR, G. K. **TiO₂ Nanotube Arrays**. Boston, MA: Springer US, 2009.

GUIJARRO, N. et al. Sensitization of TiO₂ with PbSe quantum dots by SILAR: How mercaptophenol improves charge separation. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 22, p. 3367–3372, 2012.

HAM, S. et al. Electrochemical Synthesis of CdSe Nanoparticles Using a Se-modified RVC Electrode and Mercaptoacetic Acid as a Stabilizer. **Bull. Korean Chemical Society**, v. 30, n. 5, p. 1201–1203, 2009.

HAN, M.; JIA, J. The interlace of Bi₂S₃ nanowires with TiO₂ nanorods: An effective strategy for high photoelectrochemical performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 481, p. 91–99, 2016.

HAN, M.; JIA, J. 3D Bi₂S₃/TiO₂ cross-linked heterostructure: An efficient strategy to improve charge transport and separation for high photoelectrochemical performance. **Journal of Power Sources**, v. 329, p. 23–30, 2016.

HECHT, H. G. The Interpretation of Diffuse Reflectance Spectra. **J. Res. NBS A Phys. Ch.**, v. 80, n. 4, p. 567–583, 1976.

HEIGHTS, Y. et al. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. **Annual Review of Materials Research**, v. 30, p. 545–610, 2000.

HOCMAN, G. Chemoprevention of cancer: Selenium. **International Journal of Biochemistry**, v. 20, n. 2, p. 123–132, 1988.

HUERTA-FLORES, A. M. et al. Comparative study of Sb₂S₃, Bi₂S₃ and In₂S₃ thin film deposition on TiO₂ by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 37, p. 235–240, 2015.

IBACH, H.; LÜTH, H. **Solid-State Physics**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003.

KAZES, M.; LEWIS, D.; EBENSTEIN, Y. Lasing from semiconductor quantum rods in a cylindrical microcavity. **Advanced Materials**, v. 14, n. 4, p. 317–321, 2002.

KIM, C. et al. Fabrication of bismuth telluride nanoparticles using a chemical synthetic process and their thermoelectric evaluations. **Powder Technology**, v. 214, n. 3, p. 463–468, 2011.

KIM, C. et al. A study of the synthesis of bismuth tellurium selenide nanocompounds and procedures for improving their thermoelectric performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 39, p. 9472–9478, 2011.

KIM, T.-H.; EL-SAID, W. A.; CHOI, J.-W. Highly sensitive electrochemical detection of potential cytotoxicity of CdSe/ZnS quantum dots using neural cell chip. **Biosensors & bioelectronics**, v. 32, n. 1, p. 266–72, 2012.

KISCH, H. Semiconductor Photocatalysis-Mechanistic and Synthetic Aspects. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 3, p. 812–847, 2013.

KNISS, D. A.; SUMMERFIELD, T. L. Discovery of HeLa Cell Contamination in HES Cells: Call for Cell Line Authentication in Reproductive Biology Research. **Reproductive sciences (Thousand Oaks, Calif.)**, v. 21, n. 8, p. 1015–1019, 2014.

KOÇ, K.; TEPEHAN, F. Z.; TEPEHAN, G. G. Growth of MPS-capped ZnS quantum dots in self-assembled thin films: Influence of heat treatment. **Superlattices and Microstructures**, v. 88, p. 527–535, 2015.

KONGKANAND, A. et al. Quantum dot solar cells. Tuning photoresponse through size and shape control of CdSe-TiO₂ architecture. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 12, p. 4007–4015, 2008.

KONSTANTATOS, G. et al. Sensitive solution-processed Bi₂S₃ nanocrystalline photodetectors. **Nano Letters**, v. 8, n. 11, p. 4002–4006, 2008.

KOVALENKO, M. V. et al. Spectral, Optical, and Photocatalytic Characteristics of Quantum-Sized Particles of CdTe. **Theoretical and Experimental Chemistry**, v. 40, n. 4, p. 220–225, 2004.

KOVALENKO, M. V. et al. Colloidal HgTe nanocrystals with widely tunable narrow band gap energies: from telecommunications to molecular vibrations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 11, p. 3516–7, 2006.

KOZYTSKIY, A. V. et al. Photochemical formation and photoelectrochemical properties of TiO₂/Sb₂S₃ heterostructures. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 303–304, p. 8–16, 2015.

KRAEUTLER, B.; BARD, A. J. Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Saturated Carboxylic Acids on TiO₂ Powder. Decarboxylative Route to Alkanes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 100, n. 19, p. 5985–5992, 1978.

KUTNEY, G. **Sulfur: history, technology, applications & industry**. Toronto: ChemTec Publishing, 2013.

LAI, L. et al. Necrotic cell death induced by the protein-mediated intercellular uptake of CdTe quantum dots. **Chemosphere**, v. 135, p. 240–9, 2015.

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.

LEITE, E. R.; RIBEIRO, C. **Crystallization and Growth of Colloidal Nanocrystals**. Springer-Verlag New York, 2012.

LESNYAK, V.; GAPONIK, N.; EYCHMÜLLER, A. Colloidal semiconductor nanocrystals: the aqueous approach. **Chemical Society reviews**, p. 2905–2929, 2012.

LEUTHOLD, W.; SALE, J. B. Movements and patterns of habitat utilization of elephants in Tsavo National Park, Kenya. **African Journal of Ecology**, v. 11, n. 3–4, p. 369–384, 1973.

LEVILLAIN, E.; DEMORTIER, A. Sulfur. In: BARD, A. J. **Encyclopedia of Electrochemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 253–272. 2007.

LI, H. et al. Photocathodic Protection of 304 Stainless Steel by Bi₂S₃/TiO₂ Nanotube Films Under Visible Light. **Nanoscale Research Letters**, v. 12, n. 1, p. 80, 2017.

LI, L. et al. 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. 1–2, p. 59–66, 2006.

LI, L.; SALVADOR, P. A.; ROHRER, G. S. Photocatalysts with internal electric fields. **Nanoscale**, v. 6, n. 1, p. 24–42, 2014.

LI, S.; ZHAO, H.; TIAN, D. Aqueous synthesis of highly monodispersed thiol-capped CdSe quantum dots based on the electrochemical method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 1, p. 149–153, 2013.

LI, X. et al. Adsorption of CO₂ on heterostructure CdS(Bi₂S₃)/TiO₂ nanotube photocatalysts and their photocatalytic activities in the reduction of CO₂ to methanol under visible light irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 180, p. 151–158, 2012.

LI, Y. C. et al. High-Yield Fabrication and Electrochemical Characterization of Tetrapodal CdSe, CdTe, and CdSe_xTe_{1-x} Nanocrystals. **Advanced Functional Materials**, v. 16, n. 13, p. 1705–1716, 2006.

LI, Z. et al. Multifunctional bismuth selenide nanocomposites for antitumor thermo-chemotherapy and imaging. **ACS Nano**, v. 10, n. 1, p. 984–997, 2016.

LINGANE, J.; NIEDRACH, L. Polarography of selenium and tellurium. II. The +4 States. **Journal of the American Chemical Society**, v. 71, n. 1935, p. 196–204, 1949.

LIU, C. et al. A novel Bi₂S₃ nanowire@TiO₂ nanorod heterogeneous nanostructure for photoelectrochemical hydrogen generation. **Chemical Engineering Journal**, v. 302, p. 717–724, 2016.

LIU, L. et al. Preparation and photoelectrochemical properties of CdSe/TiO₂ hybrid mesoporous structures. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 1, p. 155–

160, 2010.

LIU, Y. et al. Comparison of water-soluble CdTe nanoparticles synthesized in air and in nitrogen. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 34, p. 16992–17000, 2006.

LIU, Z. et al. Synthesis and Growth Mechanism of Bi₂S₃ Nanoribbons. **Chemistry - A European Journal**, v. 10, n. 3, p. 634–640, 2004.

LYUBINA, T. P.; KOZLOVA, E. A. New photocatalysts based on cadmium and zinc sulfides for hydrogen evolution from aqueous Na₂S-Na₂SO₃ solutions under irradiation with visible light. **Kinetics and Catalysis**, v. 53, n. 2, p. 188–196, 2012.

MA, Q.; SU, X. Recent advances and applications in QDs-based sensors. **The Analyst**, v. 136, n. 23, p. 4883–93, 2011.

MACAK, J. M. et al. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 11, n. 1–2, p. 3–18, 2007.

MACKOWSKI, S. CdTe/ZnTe quantum dots—growth and optical properties. **Thin Solid Films**, v. 412, n. 1–2, p. 96–106, 2002.

MAHAPATRA, N. et al. A single source-precursor route for the one-pot synthesis of highly luminescent CdS quantum dots as ultra-sensitive and selective photoluminescence sensor for Co²⁺ and Ni²⁺ ions. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 35, p. 7373, 2014.

MANSUR, A. A. P. et al. Carboxymethyl chitosan functionalization of Bi₂S₃ quantum dots: Towards eco-friendly fluorescent core-shell nanoprobe. **Carbohydrate Polymers**, v. 146, p. 455–466, 2016.

MANSUR, H. et al. Surface biofunctionalized CdS and ZnS quantum dot nanoconjugates for nanomedicine and oncology: to be or not to be nanotoxic? **International Journal of Nanomedicine**, v. Volume 11, p. 4669–4690, 2016.

MANSUR, H. S. et al. Arachidic Acid Langmuir-Blodgett Films. v. 91, n. 4, p. 665–672, 1995.

MANSUR, H. S. et al. Photoelectrochemical behaviour of CdS “Q-state” semiconductor particles in 10,12-nonacosadiynoic acid polymer langmuir-blodgett films. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 21, p. 5285–5291, 1999.

MANSUR, H. S. Quantum dots and nanocomposites. **Wiley interdisciplinary reviews. Nanomedicine and nanobiotechnology**, v. 2, n. 2, p. 113–29, 2010.

MANSUR, H. S. et al. Beyond biocompatibility: an approach for the synthesis of ZnS quantum dot-chitosan nano-immunoconjugates for cancer diagnosis. **Green Chem.**, v. 17, n. 3, p. 1820–1830, 2015.

MANSUR, H. S.; MANSUR, A. A. P.; GONZÁLEZ, J. C. Synthesis and characterization of CdS quantum dots with carboxylic-functionalized poly (vinyl alcohol) for bioconjugation. **Polymer**, v. 52, n. 4, p. 1045–1054, 2011.

MANSUR, H. S. et al. Photoelectrochemical Behaviour of Q-state CdS_xSe_(1-x)

Arachidic Acid Langmuir-Blodgett Films Particles. **J. Chem. Soc. Faraday Transactions**, v. 91, n. 19, p. 3399–3404, 1995.

MARSH, M.; MCMAHON, H. T. The structural era of endocytosis. **Science**, v. 285, n. 5425, p. 215–220, 1999.

MAX, J. J.; CHAPADOS, C. Isotope effects in liquid water by infrared spectroscopy. III. H₂O and D₂O spectra from 6000 to 0 cm⁻¹. **Journal of Chemical Physics**, v. 131, n. 18, p. 0–13, 2009.

MENDONÇA, L. T.; DE AZEVEDO, W. M. A fast bottom-up route for preparing CdS quantum dots using laser ablation in a liquid environment. **Journal of Luminescence**, v. 171, p. 79–84, 2016.

MEYER, B. Elemental Sulfur. **Chemical Reviews**, v. 76, n. 3, p. 367–388, 1976.

MIKLA, V. I.; MIKLA, V. I. **Metastable States in Amorphous Chalcogenide Semiconductors**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010

MIYAKE, M. et al. Comparison of Microstructures of CdTe Layers Electrodeposited From Basic Ammoniacal and Acidic Sulfate Electrolytes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 151, n. 3, p. C168, 2004.

OH, E. et al. Meta-analysis of cellular toxicity for cadmium-containing quantum dots. **Nature Nanotechnology**, v. 11, n. 5, p. 479–486, 2016.

PANIGRAHI, P. K.; PATHAK, A. The Growth of Bismuth Sulfide Nanorods from Spherical-Shaped Amorphous Precursor Particles under Hydrothermal Condition. **Journal of Nanoparticles**, v. 2013, p. 1–11, 2013.

PARAMASIVAM, I. et al. A review of photocatalysis using self-organized TiO₂ nanotubes and other ordered oxide nanostructures. **Small**, v. 8, n. 20, p. 3073–3103, 2012.

PASSOS, S. G. et al. One-pot electrochemical synthesis of CdTe quantum dots in cavity cell. **Electrochimica Acta**, v. 190, p. 689–694, 2016.

PENG, Z. A.; PENG, X. Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 1, p. 183–4, 2001.

PENNER, R. M. Hybrid electrochemical/chemical synthesis of quantum dots. **Accounts of chemical research**, v. 33, n. 2, p. 78–86, 2000.

PILENI, M. Nanosized particles made in colloidal assemblies. **Langmuir**, v. 13, n. 2, p. 3266–3276, 1997.

PONS, T. et al. Hydrodynamic dimensions, electrophoretic mobility, and stability of hydrophilic quantum dots. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 41, p. 20308–20316, 2006.

QIAN, S. et al. An enhanced CdS/TiO₂ photocatalyst with high stability and activity: Effect of mesoporous substrate and bifunctional linking molecule. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 13, p. 4945, 2011.

QU, L.; PENG, Z. A.; PENG, X. Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals. **Nano Letters**, v. 1, n. 6, p. 333–337, 2001.

RAJH, T.; MICIC, O.; NOZIK, A. Synthesis and characterization of surface-modified colloidal cadmium telluride quantum dots. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, p. 11999–12003, 1993.

RAMANERY, F. P. et al. Biocompatible Fluorescent Core-Shell Nanoconjugates Based on Chitosan/Bi₂S₃ Quantum Dots. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, n. 1, p. 187, 2016.

REGONINI, D. et al. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 74, n. 12, p. 377–406, 2013.

REISS, P.; PROTIÈRE, M.; LI, L. Core/Shell semiconductor nanocrystals. **Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 5, n. 2, p. 154–68, 2009.

RESCH-GENGER, U. et al. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. **Nature Methods**, v. 5, n. 9, p. 763–775, 2008.

RIBEIRO, R. T. et al. Electrochemical synthetic route for preparation of CdTe quantum-dots stabilized by positively or negatively charged ligands. **Green Chemistry**, v. 15, n. 4, p. 1061, 2013.

RODRIGUES, S. S. M. et al. Fluorescence enhancement of CdTe MPA-capped quantum dots by glutathione for hydrogen peroxide determination. **Talanta**, v. 122, p. 157–65, 2014.

ROGACH, A.; FRANZL, T.; KLAR, T. Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe nanocrystals: state-of-the-art. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 40, p. 14628–14637, 2007.

ROGACH, A.; KATSIKAS, L. Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals. **Berichte der Bunsenges. Phys. Chem.**, v. 100, n. 11, p. 1772–1778, 1996.

ROGACH, A. L. et al. Synthesis and Characterization of a Size Series of Extremely Small Thiol-Stabilized CdSe Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 16, p. 3065–3069, 1999.

ROSENTHAL, S. J. et al. Biocompatible quantum dots for biological applications. **Chemistry & biology**, v. 18, n. 1, p. 10–24, 2011.

RUTH, A. A.; YOUNG, J. A. Generation of CdSe and CdTe nanoparticles by laser ablation in liquids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 279, n. 1–3, p. 121–127, 2006.

SAHU, G.; LAVALE, S. Polarography of selenium and tellurium: A new arena of electrochemistry. **Asian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 1, p. 90–94, 2002.

SAIN, S.; PRADHAN, S. K. Mechanochemical solid state synthesis of (Cd_{0.8}Zn_{0.2})S quantum dots: Microstructure and optical characterizations. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 10, p. 4176–4184, 2011.

SAJI, V. S.; LEE, C.-W. Selenium electrochemistry. **RSC Advances**, v. 3, n. 26, p. 10058, 2013.

SARALA, Y.; REDDY, S. J. Electrochemical reduction of tellurium (IV). **Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry**, v. 214, p. 179–190, 1986.

SCHNEIDER, R.; BAL, L. Hydrothermal Routes for the Synthesis of CdSe Core Quantum Dots. In: **State-of-the-Art of Quantum Dot System Fabrications**. InTech, p. 119–140. 2012.

SCHWAER, L.; SUCHÝ, K. Polarographic studies with the dropping mercury kathode. Part XLV. The electro-reduction of selenites and tellurites. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, v. 7, p. 25–32, 1935.

QIAN, S. et al. An enhanced CdS/TiO₂ photocatalyst with high stability and activity: Effect of mesoporous substrate and bifunctional linking molecule. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 4945–4952, 2011.

SHEN, M. et al. Luminescent properties of CdTe quantum dots synthesized using 3-mercaptopropionic acid reduction of tellurium dioxide directly. **Nanoscale research letters**, v. 8, n. 1, p. 253, 2013.

SHEN, Y. et al. Microwave-assisted synthesis of highly luminescent CdSeTe@ZnS-SiO₂ quantum dots and their application in the detection of Cu(II). **Chemical communications (Cambridge, England)**, v. 48, n. 16, p. 2222–4, 2012.

SILVA, F. O. et al. O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. **Química Nova**, v. 33, n. 9, p. 1933–1939, 2010.

SMYDER, J. A.; KRAUSS, T. D. Coming attractions for semiconductor quantum dots. **Materials Today**, v. 14, n. 9, p. 382–387, 2011.

SONG, H. et al. Rapid thermal evaporation of Bi₂S₃ layer for thin film photovoltaics. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 146, p. 1–7, 2016.

SPERLING, R. A.; PARAK, W. J. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 368, n. 1915, p. 1333–1383, 2010.

SUN, Y. Controlled synthesis of colloidal silver nanoparticles in organic solutions: empirical rules for nucleation engineering. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, n. 7, p. 2497–2511, 2013.

TAN, Z. et al. Near-band-edge electroluminescence from heavy-metal-free colloidal quantum dots. **Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)**, v. 23, n. 31, p. 3553–3558, 2011.

TAO, J. Y. et al. One-Pot Strategy to Bi₂S₃/BiOCl Heterojunction with Enhanced Photocatalytic Activity. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 18, n. 6, p. 4022–4029, 2018.

TAUC, J.; MENTH, A. States in the gap. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 8–10,

n. C, p. 569–585, 1972.

VALAPPIL, M. O. et al. A Single-Step Electrochemical Synthesis of Luminescent WS₂ Quantum Dots. **Chemistry - A European Journal**, v. 23, n. 38, p. 9144–9148, 2017.

VALIZADEH, A. et al. Quantum dots: synthesis, bioapplications, and toxicity. **Nanoscale research letters**, v. 7, n. 1, p. 480, 2012.

WAN, Y. et al. Fabrication and photoelectrochemical properties of TiO₂/CuInS₂/Bi₂S₃ core/shell/shell nanorods electrodes. **RSC Adv.**, v. 5, n. 96, p. 78902–78909, 2015.

WANG, C. et al. Aqueous synthesis of mercaptopropionic acid capped Mn²⁺-doped ZnSe quantum dots. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 7016, 2009.

WANG, C. et al. Sensitive Hg (II) ion detection by fluorescent multilayer films fabricated with quantum dots. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 139, n. 2, p. 476–482, jun. 2009.

WANG, H. et al. In Situ versus ex Situ Assembly of Aqueous-Based Thioacid Capped CdSe Nanocrystals within Mesoporous TiO₂ Films for Quantum Dot Sensitized Solar Cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 484–489, 2012.

WANG, J. et al. Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO₂ (Anatase) Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 40, p. 14925–14931, 2007.

WANG, T. et al. Cellular uptake of nanoparticles by membrane penetration: A study combining confocal microscopy with FTIR spectroelectrochemistry. **ACS Nano**, v. 6, n. 2, p. 1251–1259, 2012.

WANG, Y. et al. Synthesis and characterization of cysteamine-CdTe quantum dots via one-step aqueous method. **Materials Letters**, v. 66, n. 1, p. 261–263, 2012.

WU, C. et al. New strategy of efficient inhibition of cancer cells by carborane carboxylic acid–CdTe nanocomposites. **Nanomedicine: nanotechnology, biology, and medicine**, v. 8, n. 6, p. 860–869, 2012.

YAMEEN, B. et al. Insight into nanoparticle cellular uptake and intracellular targeting. **Journal of Controlled Release**, v. 190, p. 485–499, 2014.

YANG, C. P.; YIN, Y. X.; GUO, Y. G. Elemental Selenium for Electrochemical Energy Storage. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 2, p. 256–266, 2015.

YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999.

YU, W.; PENG, X. Formation of High-Quality CdS and Other II–VI Semiconductor Nanocrystals in Noncoordinating Solvents: Tunable Reactivity of Monomers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 13, p. 2368–2371, 2002.

YU, W. W. et al. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe and CdS Nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 17, p. 2854–2860, 7 jun. 2003.

YUAN, Y.-P. et al. Hetero-nanostructured suspended photocatalysts for solar-to-fuel

conversion. **Energy Environ. Sci.**, v. 7, n. 12, p. 3934–3951, 2014.

ZELAYA-ANGEL, O.; PICOS-VEGA, A. Interstitial Cd doping CdTe films by co-sputtering. **Vacuum**, v. 52, p. 99–102, 1999.

ZEWDU, T. et al. Photo-induced charge transfer dynamics in efficient TiO₂/CdS/CdSe sensitized solar cells. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 11, p. 4633, 2011.

ZHAI, C. et al. One-Pot Synthesis of Biocompatible CdSe/CdS Quantum Dots and Their Applications as Fluorescent Biological Labels. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, n. 1, p. 1–5, 2011.

ZHANG, H. et al. The Influence of Carboxyl Groups on the Photoluminescence of Mercaptocarboxylic Acid-Stabilized CdTe Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 1, p. 8–13, 2003.

ZHANG, H. et al. Hydrothermal Synthesis for High-Quality CdTe Nanocrystals. **Advanced Materials**, v. 15, n. 20, p. 1712–1715, 2003.

ZHANG, X. D. et al. Metabolizable Bi₂Se₃ nanoplates: Biodistribution, toxicity, and uses for cancer radiation therapy and imaging. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 12, p. 1718–1729, 2014.

ZHAO, X. et al. Mn-doped ZnS quantum dots with a 3-mercaptopropionic acid assembly as a ratiometric fluorescence probe for the determination of curcumin. **RSC Adv.**, v. 5, n. 28, p. 21504–21510, 2015.

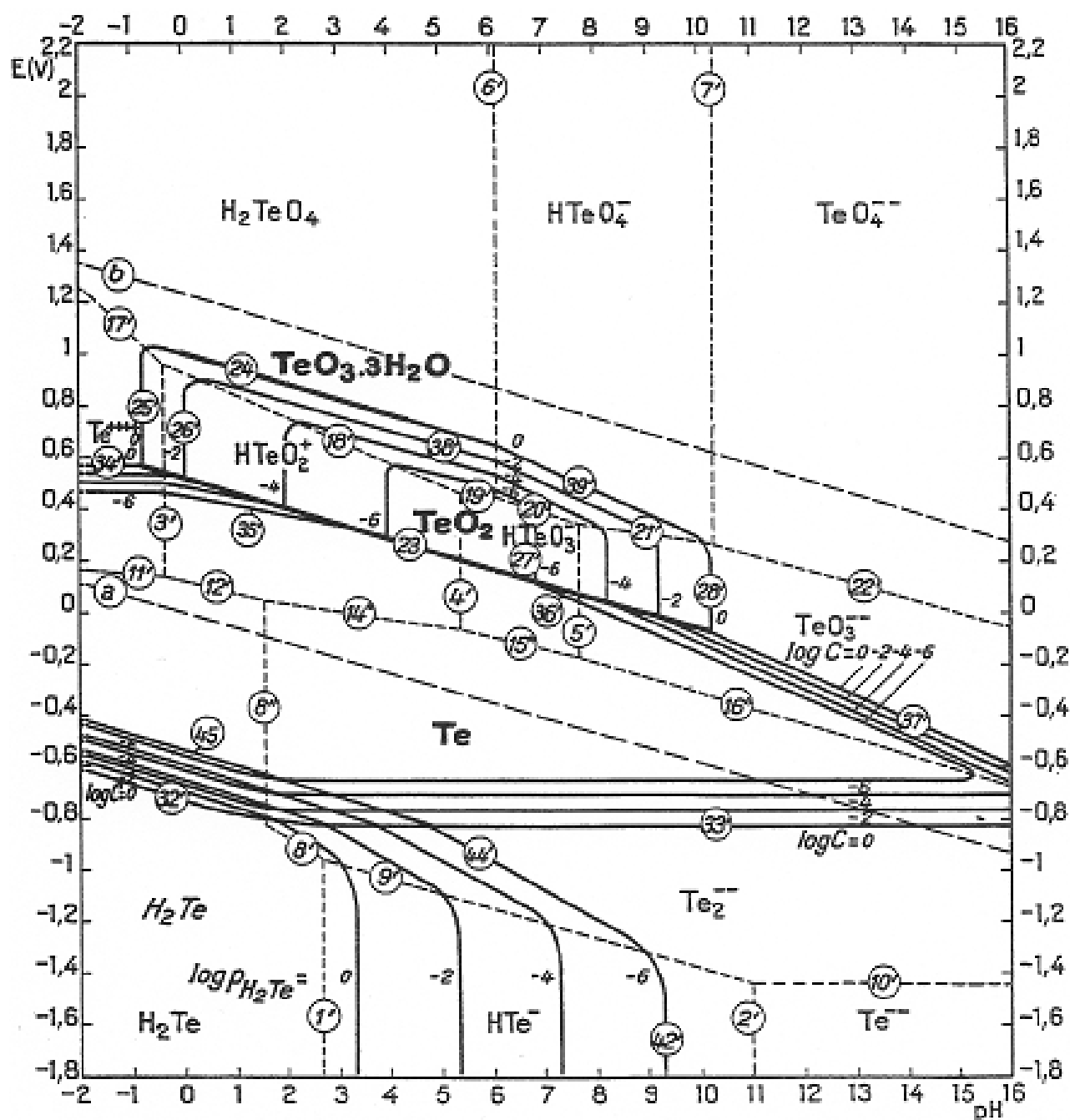
ZHOU, X. et al. Anodic TiO₂ nanotube layers: Why does self-organized growth occur - A mini review. **Electrochemistry Communications**, v. 46, p. 157–162, 2014.

ZUMETA-DUBÉ, I. et al. TiO₂ Sensitization with Bi₂S₃ Quantum Dots: The Inconvenience of Sodium Ions in the Deposition Procedure. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 22, p. 11495–11504, 2014.

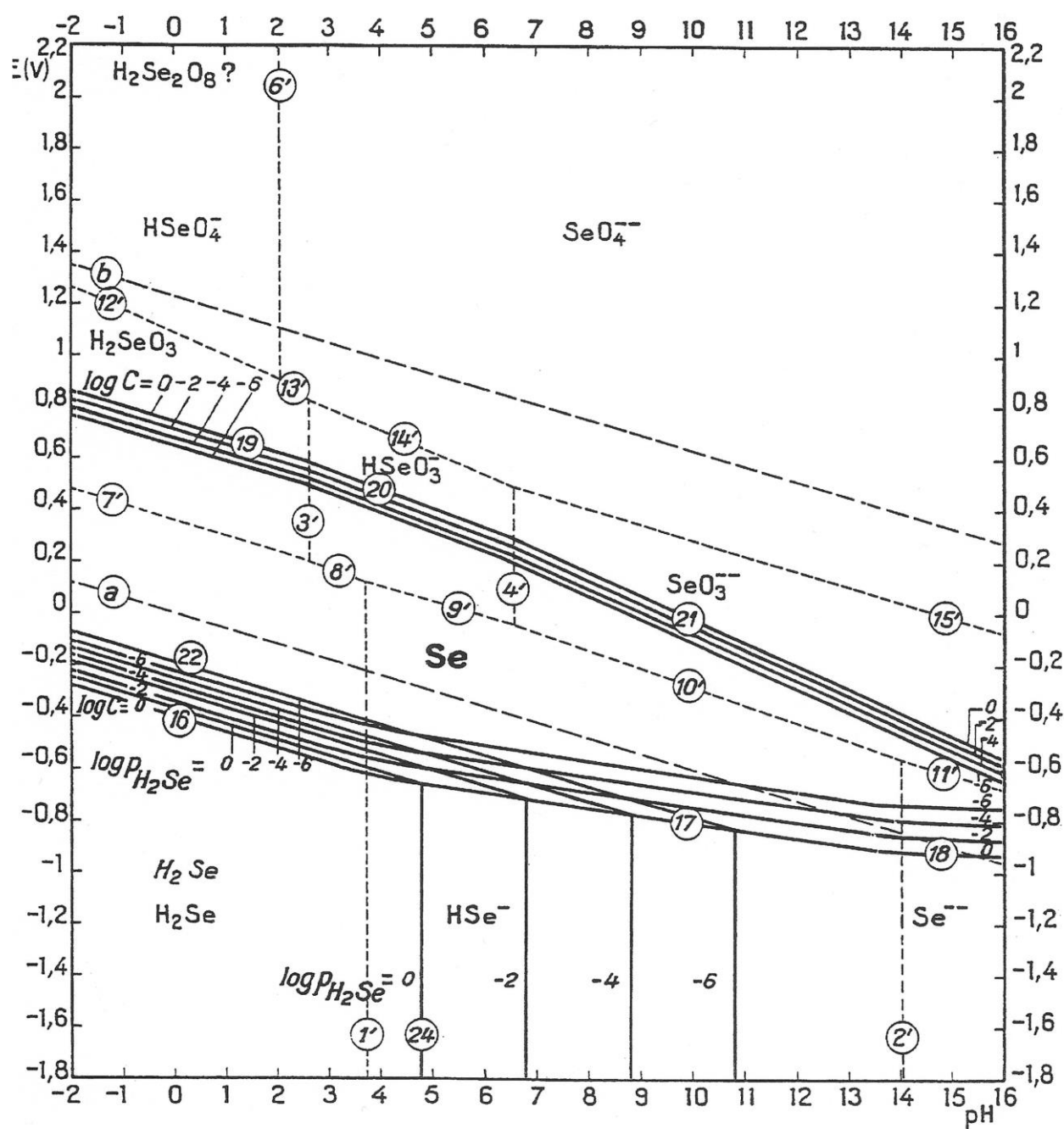
APÊNDICE A - ARTIGOS PUBLICADOS

- N. S. M. Ramos, **D. V. Freitas**, G. C. S. Souza, T. M. C. Belmiro, A. F. Lavorante, E. Teixeira-Neto, M. Navarro, M. C. B. S. M. Montenegro, A. P. S. Paim. Cysteamine-CdTe quantum dots electrochemically synthesized as fluorescence probe for resveratrol. *Food Analytical Methods*, v. 11, p. 1-9, 2018.
- **D. V. Freitas**, J. R. González-Moya, T. A. S. Soares, R. R. Silva, D. M. Oliveira, H. S. Mansur, G. Machado, M. Navarro. Enhanced visible-light photoelectrochemical conversion on TiO₂ nanotubes with Bi₂S₃ quantum dots obtained by *in situ* electrochemical method. *Accepted ACS Applied Energy Materials*, 2018.
- **D. V. Freitas**, S. G. B. Passos, J. M. M. Dias, A. Mansur, S. M. Carvalho, H. S. Mansur, M. Navarro. Toward greener electrochemical synthesis of composition-tunable luminescent CdX-based (X = Te, Se, S) quantum dots for bioimaging cancer cells. *Sensors and Actuators B-Chemical*, v. 250, p. 233-243, 2017.
- D. Petris, **D. V. Freitas**, R. K. V. Santos, J. M. M. Dias, M. Navarro. Purification processes of cadmium-based quantum dots in aqueous medium: a comparative study. *Materials Research Express*, v. 4, p. 075048, 2017.
- S. G. B. Passos, **D. V. Freitas**, J. M. M. Dias, E. Teixeira-Neto, M. Navarro. One-pot electrochemical synthesis of CdTe quantum dots in cavity cell. *Electrochimica Acta*, v. 190, p. 689-694, 2016.
- G. C. S. Souza, E. E. A. Santana, P. A. B. Silva, **D. V. Freitas**, M. Navarro, A. P. S. Paim, A. F. Lavorante. Employment of electrochemically synthesized TGA-CdSe quantum dots for Cr³⁺ determination in vitamin supplements. *Talanta (Oxford)*, v. 144, p. 986-991, 2015.

ANEXO A - DIAGRAMA DE POURBAIX DO TELÚRIO



ANEXO B - DIAGRAMA DE POURBAIX DO SELÊNIO



ANEXO C - DIAGRAMA DE POURBAIX DO ENXOFRE

