



UNIVERSIDADE
FEDERAL
DE PERNAMBUCO

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

**SÍNTESE VERDE DE NANOCOMPÓSITOS DE PONTOS QUANTICOS DE “CdTe”
COM NANOTUBOS DE CARBONO POR VIA ELETROQUÍMICA**

VANESSA FERREIRA DE ARAUJO LIMA

Recife

2017

VANESSA FERREIRA DE ARAUJO LIMA

**SÍNTESE VERDE DE NANOCOMPÓSITOS DE PONTOS QUANTICOS DE “CdTe”
COM NANOTUBOS DE CARBONO POR VIA ELETROQUÍMICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Fernando J. Rodriguez-Macias

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Navarro

Recife

2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

L732s Lima, Vanessa Ferreira de Araujo
Síntese verde de nanocompósitos de pontos quânticos de “CdTe” com nanotubos de carbono por via eletroquímica / Vanessa Ferreira de Araujo Lima. – 2017.
92 f.: il., fig., tab.

Orientador: Fernando Jaime Rodriguez-Macías.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2017.
Inclui referências.

1. Materiais não metálicos. 2. Nanocompósitos. 3. Nanotubos de carbono de multiparedes. 4. Pontos quânticos. I. Rodriguez-Macías, Fernando Jaime (orientador). II. Título.

620.19 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2022 - 22

VANESSA FERREIRA DE ARAUJO LIMA

**SÍNTESE VERDE DE NANOCOMPÓSITOS DE PONTOS QUANTICOS DE “CdTe”
COM NANOTUBOS DE CARBONO POR VIA ELETROQUÍMICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre (a) em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 28 /09/2017.

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Fernando Jaime Rodriguez-Macías (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dr^a. Yadira I Vega Cantú

Universidade Federal de Pernambuco

Dr^a. Jéssica M^a Monteiro Dias

Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Jesus Cristo por ter me ajudado a superar todas dificuldades da vida e principalmente a meus mentores que sempre me ajudam.

Quero deixar meus agradecimentos a minha mãe querida Joyce, a meu amado pai Fabio e minha irmã Emily por todo carinho, amor e ajuda em todos os momentos da minha vida.

Aos professores do DQ, DF e do programa pelos conhecimentos e valores. Principalmente aos Prof. Fernando J. Rodriguez-Macias e o Prof. Marcelo Navarro pela orientação, compreensão, paciência, apoio e ajuda no desenvolvimento do trabalho.

Aos órgãos do CNPQ e CAPES pelo suporte financeiro.

A todos os meus colegas e amigos, Jadson, Pedro, Emely, Camila, Richardson, Alisson (Tranquilino) pela força, especialmente Denilson e Sergio pela motivação, ajuda e compreensão em todos os sentidos. E todos os amigos que não foram mencionados mais que participaram diretamente e indiretamente durante todo o meu percurso no mestrado.

Ao centro de tecnologias estratégicas do nordeste (CETENE), Central Analítica (DQF) e Dr. Érico Teixeira Neto (LNNano) por concederem o uso de equipamentos necessários para realização de medidas e análises necessárias para o desenvolvimento deste trabalho e a todos os técnicos pelo apoio e suporte técnico.

Também gostaria de agradecer ao Prof. Eduardo Falcão por tudo e ao programa de pós-graduação pela oportunidade de realizar um sonho!

Dedico primeiramente a nosso senhor Jesus Cristo, à minha querida mãe, que é muito importante para mim, a todos os meus mentores, minha família e amigos.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATG	-	Análise termogravimétrica (<i>thermogravimetric analysis – TGA</i>)
ATD	-	Análise térmica diferencial (<i>diferencial termal analysis – TDA</i>)
BC	-	Banda de condução
BV	-	Banda de valência
Cfc	-	Cúbico de fase centrada
DQV	-	Deposição química de vapor (<i>chemical vapor deposition, CVD</i>)
DRX	-	Difração de raio-x (<i>x-ray diffraction, XRD</i>)
EED	-	Espectroscopia de raio-x por energia dispersiva (<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS</i>)
FTIR	-	Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier
MEET-AR	-	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (<i>high resolution transmission electron microscopy, HR-TEM</i>)
MEV	-	Microscopia eletrônica de varredura (<i>scanning electron microscopy, SEM</i>)
NPs	-	Nanopartículas
NTC	-	Nanotubos de carbono (<i>Carbon Nanotubes, CNT</i>)
NTCDP	-	Nanotubo de carbono de dupla parede (<i>Doble-Walled Carbon Nanotube, DWCNT</i>)
NTCMP	-	Nanotubo de carbono de múltiplas paredes (<i>Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNT</i>)
NTCUP	-	Nanotubo de carbono de única parede (<i>Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNT</i>)
PQ	-	Ponto quântico (<i>quantum dot, QD</i>)
UV-Vis		Ultravioleta-visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática das estruturas cristalinas do diamante (a), do grafite (b) e do carbono amorfo (c)	18
Figura 2 - As classificações das nanoestruturas de carbono de acordo com sua dimensão	18
Figura 3 - Esquema representativo da descoberta da estrutura do C ₆₀ . Na imagem podemos observar a caracterização de Espectroscopia de Massa -RMN do clusters obtido pela vaporização a laser do grafite, obtendo uma estrutura com formato associado a uma bola de futebol comprovada pela transformada de fourrier	20
Figura 4 - Estruturas de rede do carbono sendo o grafeno um material de construção 2D, podendo ser envolvido em buckyballs 0D, laminados em nanotubos 1D ou empilhados em grafite 3D.....	22
Figura 5 - A ilustração dos três diferentes tipos de nanotubos de carbono a) nanotubos de parede única, b) duas paredes e c) múltiplas paredes	22
Figura 6 - Representação do plano de grafeno com definição do vetor quiral C e o ângulo quiral (θ) e as estruturas geométricas dos diferentes tipos de nanotubos de carbono.	23
Figura 7 - A representação da formula que se identifica os vetores quirais que definem os tipos dos nanotubos, com os respectivos ângulos de torção θ de cada nanotubos de carbono do tipo armchair, zig-zag e quiral	24
Figura 8 - Esquema da estrutura de bandas em materiais para um sólido.....	25
Figura 9 - Esquema do aparato experimental utilizado para síntese de nanotubos de carbono	27
Figura 10 - Diferentes maneiras de modificação de NTC: Intercalação entre NTCUPs dentro de um feixe de nanotubos, formação de heteronanotubos (átomos substitucionais) e dopagem endoédrica enchendo os nanotubos com cristais ou fulerenos	31
Figura 11 - Espectro de absorção de PQs de PbSe abrangendo diâmetros de 3,3 até 8,1 nm, mostrando o forte deslocamento da absorção do primeiro éxciton por confinamento quântico (pico da máxima absorção), outras transições discretas podem ser observadas e correspondem a outras transições excitônicas.....	33
Figura 12 - Variação no comprimento de onda de emissão de PQs coloidais de CdSe (excitados com luz UV)	34
Figura 13 - Estruturas de alguns dos estabilizantes usados na síntese aquosa de PQs coloidais	35

Figura 14 - Vedação (A), encaixe da barra de grafite na cavidade (B) e cavidade montada (C)	40
Figura 15 - Pesagem (A), transferência da mistura para a cavidade (B) e prensagem (C)	40
Figura 16 - Compartimentos da célula de cavidade para síntese de PQs	41
Figura 17 - Etapa de oxidação do NTCs através do tratamento de sonicação com ácidos fortes por um tempo de 2h	43
Figura 18 - Esquema de todas as etapas de funcionalização do NTC	43
Figura 19 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura - MEV de NTCs comerciais sem tratamento para a amostra bruta com a presença de aglomerados de impurezas nas magnificações de 1 μ m, 500 nm e 200 nm	49
Figura 20 - Ilustração das duas etapas do processo de purificação dos nanotubos de carbono	49
Figura 21 - Imagens dos Nanotubos de carbono, após o processo de purificação por sonicação e refluxo em HCl, em diferentes magnificações: (a) 2 μ m, (b) 1 μ m e (c) 500 nm	50
Figura 22 - Microscopia de eletrônica de varredura dos NTCs utilizando HNO ₃ , H ₂ SO ₄ e H ₂ SO ₄ :HNO ₃ 3:1 (v/v) com diferentes barras de escala	51
Figura 23 - Análise de termogravimetria das amostras de: (A) NTC sem purificação (pristina), (B) NTC purificado	52
Figura 24 - Análise de termogravimetria das etapas de oxidação com os três tipos de ácidos utilizados no processo	53
Figura 25 - Espectro de Raman (com comprimento de onda de excitação de 532 nm) das amostras	56
Figura 26 - Espectro de FTIR das amostras de NTC sem purificação e purificada (4000-400 cm ⁻¹)	58
Figura 27 - Espectroscopia de Infravermelho dos nanotubos oxidados com os respectivos ácidos sendo (a) HNO ₃ , (b) H ₂ SO ₄ , (c) (3:1) H ₂ SO ₄ :HNO ₃	59
Figura 28 - Padrões de DRX das amostras dos NTCs (a) sem purificação–pristina e (b) após o processo de purificação	61
Figura 29 - Padrões de DRX das amostras dos NTCs	62
Figura 30 - Análise de termogravimetria das amostras de NTCMP-N _x para as amostras: (A) sem purificação (pristina), (B) purificado. (C) Ácido sulfúrico e (D) Ácido nítrico	63
Figura 31 - Imagens de Microscopia de varredura de baixa resolução para as amostras de NTCMP-N _x sem purificação com diferentes magnitudes	64

Figura 32 - Imagens de Microscopia de varredura de baixa resolução para as amostras de NTCMP-Nx após o processo de purificação com diferentes magnitudes	65
Figura 33 - Análise de DRX das amostras de NTCMP-Nx purificadas e sem purificação	65
Figura 34 - Análise de DRX das amostras de NTC-Nx oxidadas com os ácidos: HNO ₃ , H ₂ SO ₄	66
Figura 35 - PQs de CdTe-AMP no processo de crescimento das partículas, onde (A) é a aparência das alíquotas em luz ambiente e (B) em luz ultravioleta de 365 nm, após o processo de aquecimento no tempo de 0 a 120 minutos	68
Figura 36 - Espectros de Absorção e emissão (normalizados) dos primeiros PQs de CdTe-AMP sintetizados em célula de cavidade na proporção 1:2:5	69
Figura 37 - Deslocamento de Stokes para os PQs de CdTe-AMP com 15 min de aquecimento	70
Figura 38 - Difratoograma de Raios-X da amostra de PQs CdTe –AMP	71
Figura 39 - Produto final da síntese dos PQs de CdTe-Cys em luz ambiente (A) e UV de 365 nm (B). Alíquotas com 15 minutos de aquecimento	72
Figura 40 - Absorbância (A) e emissão (B) dos PQs de CdTe-Cys	72
Figura 41 - Difratoograma de Raios-X da amostra de PQs CdTe-CYS com 15 minutos de aquecimento a uma temperatura de 90°C	73
Figura 42 - Esquema ilustrativo do processo de ancoragem dos PQs de CdTe-AMP na superfície dos NTCs oxidados	74
Figura 43 - Imagem ilustrativa do processo de eletrorredução do telúrio elementar na cela de cavidade com NTCs disperso em solução sob agitação de argônio	75
Figura 44 - Imagem de NTC-CdTe-AMP após a síntese e o tratamento térmico 0 a 120 minutos com imagens das amostras em luz ambiente e sobre excitação de luz UV ($\lambda_{exc} = 365$ nm)	75
Figura 45 - Imagens de MEV da amostra de NTC-CdTe-AMP após a síntese dos PQs de CdTe com um aquecimento de 15 min. O pó obtido foi recoberto com ouro	76
Figura 46 - Espectro EED da amostra de NTC-CdTe-AMP após o aquecimento de minutos	77
Figura 47 - Imagem de MET da amostra de NCT-CdTe-AMP	77
Figura 48 - Análise de EED dos NTCMPs após a ancoragem dos PQs de CdTe e a imagem de MEV referente a análise	78
Figura 49 - Imagens de MET-AR de NTCMPs decorados com CdTe-AMP	79
Figura 50 - Difratoogramas de pó da amostra de CdTe com estrutura blenda de zinco e dos NTCs-CdTe-AMP	79

Figura 51 - Esquema das etapas do processo de funcionalização das paredes e extremidades dos NTCs.....	80
Figura 52 - Espectroscopia de UV-Vis das amostras de NTC-CdTe no início da junção das nanoestruturas e após 1h com agitação. Os espectros das amostras de NTC e CdTe-Cys.....	81
Figura 53 - Imagem de MET da amostra produzida de NTC decorados com CdTe-Cys	82
Figura 54 - Imagem de TEM da amostra com CdTe e seu respectivo espectro EED, mostrando que a partícula da imagem é composta de fato por Cd (azul) e Te (amarelo)	83
Figura 55 - Padrão de DRX das amostras de NCT, CdTe-Cys e NTC-CdTe-Cys.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Descrição sobre os métodos de síntese dos NTCs com as vantagens e desvantagens de cada método.(PRASEK et al., 2011)	28
Tabela 2 - Perda de massa ocorrida durante o processo de análise termogravimétrica das amostras sem e com purificação de NTCMP.	52
Tabela 3 - Perda de massa após a análise termogravimétrica com seus respectivos tratamentos oxidativos.....	54
Tabela 4 - Frequencias das bandas D, G e G' observadas nos espectros Raman das amostras de NTCMC, sem purificação, purificadas e oxidadas bandas em (ω) cm^{-1}	56
Tabela 5 - Bandas de absorção no infravermelho e suas respectivas atribuições identificadas para as amostras de NTCMCs oxidados.....	60
Tabela 6 - Dados referentes à Análise de termogravimetria de: NTC sem purificação (pristina), NTC purificado, Ácido sulfúrico e Ácido nítrico.	63
Tabela 7 - Tratamento de aquecimento (90° C) com os respectivos tempos para a síntese de CdTe-AMP, com uma corrente constante de eletrolise ($i = -30\text{mA}$).....	69

RESUMO

Este trabalho apresenta os resultados da síntese de nanocompósitos com pontos quânticos (PQs) de CdTe ancorados na superfície de nanotubos de carbono de múltiplas paredes (NTCMP). Nanotubos dopados com nitrogênio NTCMP-Nx também foram testados. Os nanotubos foram funcionalizados por oxidação, seguido da reação com o agente de ligação cisteamina, para ancoragem dos PQs. Foi utilizada uma rota de síntese eletroquímica dos PQs de CdTe por ser considerada uma rota mais limpa (química verde) que evita o uso de solventes orgânicos e substâncias tóxicas, e também pela maior eficiência energética, sem aquecimento e em curtos tempos de reação (15 min). Na célula eletroquímica o telúrio foi reduzido *in situ* para reagir com sais de cádmio, em presença de cisteamina ou ácido mercaptopropiônico como agentes estabilizantes. Foi utilizado um leve tratamento por aquecimento, durante diferentes períodos de tempo, para reduzir a dispersão do tamanho das nanopartículas, levando à obtenção de PQs com alta intensidade luminescente e emissões que podem variar do verde (540 nm) ao vermelho (650 nm), de acordo com o tempo de aquecimento (tamanho das partículas). As propriedades dos nanocompósitos e as diferenças entre o uso de NTCMP ou NTCMP-Nx foram estudadas por diversas técnicas de caracterização. As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e de transmissão de alta resolução (MET-AR) mostraram que o processo de ancoragem dos PQs-CdTe ocorre na superfície dos nanotubos, o qual foi promovido pela funcionalização dos NTCs. Mapas de espectroscopia de raio-x por energia dispersiva (EED) no MET-AR confirmaram a presença de CdTe nos PQs ancorados nos nanotubos. A microscopia mostrou uma distribuição bimodal de diâmetros dos PQs, com a maioria dos tamanhos abaixo de 5,0 nm, e alguns poucos com diâmetros acima de 10,0 nm. A análise por difração de raio-x mostrou que os PQs-CdTe têm boa cristalinidade com estimativa de diâmetro médio de 2,8 nm.

Palavras-chave: Nanocompósitos. Nanotubos de carbono de multiparedes. Pontos quânticos. CdTe. Eletrossíntese.

ABSTRACT

The synthesis of nanocomposites with quantum dots (QDs) of CdTe anchored in the surface of multilayer carbon nanotubes (MWCNT) was carried out. Nitrogen doped nanotubes (MWCNT-N_x) were also tested. The nanotubes were functionalized by oxidation, following the reaction with the cysteamine binding agent, for anchoring the QDs. An electrochemical route was used for the synthesis of the CdTe QDs, because it was considered a cleaner route (green chemistry) that avoids the use of organic solvents and toxic substances, as well as greater energy efficiency, without heating and short reaction time (15 min). In the electrochemical cell, tellurium was reduced in situ to react with cadmium salts in the presence of cysteamine or mercaptopropionic acid as stabilizing agents. A light heat treatment was used for different periods of time to reduce nanoparticle size dispersion, leading to high luminescent QDs and emissions ranging from green (540 nm) to red (650 nm), according to the heating time (particle size). The characterization of the nanocomposites synthesized from MWCNT and MWCNT-N_x were carried out by several characterization techniques. Scanning electron microscopy (SEM) and high resolution transmission (HRTEM) microscopy showed that the CdTe-QDs anchoring process takes place on the nanotube surface, which was promoted by the functionalization of the CNTs. Energy-dispersion x-ray spectroscopy (EDS) maps, from the HRTEM, confirmed the presence of CdTe QDs anchored on the nanotube surface. Microscopy showed a bimodal distribution of QD diameters, with most sizes below 5.0 nm, and a few ones with diameters above 10.0 nm. X-ray diffraction analysis showed that the CdTe-PQs have good crystallinity with an average diameter estimated of 2.8 nm.

Keywords: Nanocomposites. Multiwalled carbon nanotubes. Quantum dots. CdTe. Electrosynthesis.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Nanoestruturas de Carbono.....	16
1.1.1 Grafeno e Fulereo.....	19
1.1.2 Nanotubos de Carbono (NTCs)	21
<i>1.1.2.1 Propriedades dos Nanotubos de Carbono (NTCs).....</i>	<i>24</i>
<i>1.1.2.2 Síntese dos Nanotubos de Carbono (NTCs)</i>	<i>26</i>
<i>1.1.2.3 Método de Purificação e Funcionalização.....</i>	<i>28</i>
<i>1.1.2.4 Dopagem de NTCs.....</i>	<i>30</i>
1.2 Nanocompósitos à base de NTCs	31
1.3 Pontos Quânticos.....	32
1.4 Nanocompósitos de NTCs com PQs (NTCs/PQs) e suas Aplicações	36
1.5 Objetivos	37
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
2.1 Materiais	39
2.1.1 Solventes e Reagentes	39
2.1.2 Montagem da Célula de Cavidade	39
2.2 Parte Experimental.....	41
2.2.1 Nanotubos de carbono – NTCs	41
2.2.2 Síntese dos pontos quânticos – PQs.....	44
2.2.3 Síntese dos Nanocompósitos.....	44
2.3 Instrumentação	45
2.3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão	45
2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	45
2.3.3 Difração de Raio-X	46
2.3.4 Espectroscopia.....	46
2.3.5 Análise Termogravimétrica	47
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
3.1 Caracterização do material de partida (NTCs).....	48
3.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	48
3.1.2 Análise Termogravimétrica	51
3.1.3 Espectroscopia de Raman.....	55
3.1.4 Espectroscopia no Infravermelho	57

3.1.5 Difração de Raios-X.....	60
3.2 Caracterização do material de partida (NTC-N_x).....	62
3.2.1 Análise Termogravimétrica	62
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	64
3.2.3 Difração de Raios-X.....	65
3.3 Síntese dos pqs de CdTe	67
3.3.1 Eletrossíntese dos PQs de CdTe-AMP/CYS.....	67
3.3.2 Caracterização ótica dos PQs de CdTe-AMP	67
3.3.3 Caracterização estrutural dos PQs de CdTe-AMP	70
3.3.4 Caracterização ótica dos PQs de CdTe-CYS	71
3.3.5 Caracterização estrutural dos PQs de CdTe-CYS.....	73
3.4 Nanocompósitos de NTC-CdTe.....	73
3.4.1 NTC-CdTe-AMP.....	74
3.4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EED	76
3.4.1.2 Análise por MET-AR.....	78
3.4.1.3 Análise por DRX.....	79
3.4.2 NTCMP-CdTe-CYS.....	80
3.4.2.1 UV-VIS.....	81
3.4.2.2 Caracterização por MET-AR.....	82
3.4.2.3 Caracterização por EED	83
3.4.2.4 Caracterização por DRX.....	84
4 CONCLUSÃO.....	85
4.1 Perspectivas	85
REFERÊNCIAS.....	87

1 INTRODUÇÃO

O início da era das Nanotecnologias não tem uma data definida, mas com certeza o interesse em Nanotecnologia e Nanociências, o estudo das estruturas e os fenômenos na escala de 0,1 nanômetros (nm) até 100 nm, aumentou na última década do século XX. Mas se sabe que nos séculos VI - XV já eram produzidos artefatos com nanopartículas, porém sem entendimento da nanoestrutura. Hoje se sabe que determinadas partículas exibem a sua cor, em função do seu tamanho. O termo "nanotecnologia" surgiu em 1974 por Norio Taniguchi, com o artigo intitulado "*Sobre o conceito básico da Nano-Tecnologia*", descrevendo a nanotecnologia como a tecnologia a nível nanométrico a ser utilizada eventualmente pelos engenheiros de materiais na produção de microprocessadores (ALLHOFF; LIN; MOORE, 2010; NOUAILHAT, 2008).

A era da nanodescoberta só ocorreu com os fulerenos em 1985 por Smalley, Kroto e Curl, e dos nanotubos de carbono por Ijima em 1991, que são consideradas descobertas importantes na história da nanociência e da nanotecnologia que despertaram muito interesse. Porém outras estruturas de tamanho nanométrico tinham sido descobertas com antecedência, por exemplo, os cristais coloidais de CdS por Brus et al. (BRUS, 1982; ROSSETTI et al., 1983) os quais foram os primeiros pontos quânticos de semicondutores II-VI sintetizados. Atualmente, materiais nanométricos já são empregados em áreas de eletrônica, biomédica, farmacêutica, energéticas e cosméticos, além de outras (ALLHOFF; LIN; MOORE, 2010).

Depois de muitos estudos e avanços por vários anos depois da sua descoberta, os nanotubos de carbono passaram a ser um componente primordial para o desenvolvimento de dispositivos em diferentes áreas, justamente devido às suas propriedades únicas: estruturais, eletrônicas, mecânicas e óticas. Sua grande área superficial, resistência mecânica e estabilidade térmica, permite uma série de aplicações, como: suporte na área de catálise, emissores de campo, fibras de alta resistência na engenharia, sensores, atuadores, componentes para compósitos, fios moleculares para as novas gerações de dispositivos eletrônicos dentre outras aplicações. Já em 2013 dezenas de aplicações comerciais de nanotubos de carbono foram documentadas e a produção deles alcançava milhares de toneladas por ano (DE VOLDER et al., 2013).

Deve ser ressaltado que a nanotecnologia vem impactando até mesmo os menores aspectos de fabricação e tecnologia. O seu desenvolvimento na ciência e na engenharia de materiais abriu as fronteiras para a investigação e o desenvolvimento de novas tecnologias energéticas. Em particular, a nanotecnologia desses nanomateriais, dentre outros, tem

demonstrado um grande desempenho no desenvolvimento de novos materiais para conversão de energia e dispositivos de armazenamento, justamente pelas propriedades incomuns de tamanho/superfície (por exemplo: morfologia, elétrica, óptica e mecânica) que esses materiais apresentam (NOUAILHAT, 2008). Os nanocompósitos com nanotubos de carbono são materiais que vêm sendo bastante explorados em estratégias para conversão e armazenamento de energia para diversas finalidades.

Os nanocristais semicondutores, como CdSe, CdTe e CdS, conhecidos como pontos quânticos, exibem propriedades óticas e elétricas fortemente relacionadas ao seu tamanho, portanto, com elevada aplicabilidade. A luminescência desses nanomateriais com seu alto rendimento e a possibilidade de ajustar seu comprimento de onda de emissão e absorção, de forma controlada com o tamanho do nanocristal, tem um alto impacto em dispositivos optoeletrônicos (como semicondutores e lasers). Além disso, possuem um alto potencial para aplicações em bioimagem e em biomedicina, diagnóstico, dispositivos fotovoltaicos, lasers, diodos emissores de luz (*light emitting diodes, LEDs*), detecção de metais, como mercúrio e cobre, entre outras aplicações.

A heterojunção, ou seja, junção de materiais híbridos com duas classes de nanoestruturas 0D (dimensão zero, PQs de nanocristais semicondutores) e 1D (uma dimensão, nanotubos de carbono), sendo uma delas altamente luminescente, apresenta um aspecto único, inovador e importante desse nanocompósito. A obtenção dessas nanoestruturas com diferentes escalas permite a junção das propriedades luminescentes de absorção e emissão dos PQs com as do NTC (ADO JORIO; DRESSSELHAUS, 2008; AVOURIS; FREITAG; PEREBEINOS, 2008; BARROS et al., 2006).

Com base no avanço tecnológico e a proposta de desenvolver novos nanomateriais de heteroestruturas, a preparação de nanocompósitos tem se tornado vantajosa, principalmente devido à sua morfologia e seus potenciais de aplicação. Esses nanocompósitos também apresentam uma ampla gama de aplicações, incluindo fotovoltaica, nanoterapêutica, bioimagem e fotocatalise (NORRIS; BAWENDI, 1996).

1.1 Nanoestruturas de Carbono

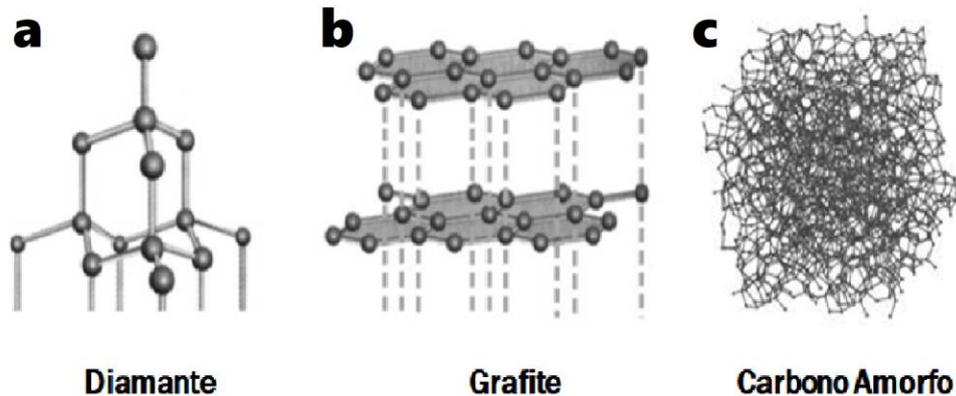
O carbono é um dos principais elementos para a vida na terra, por causa da sua propriedade e versatilidade em fazer ligações químicas covalentes consigo mesmo e com outros elementos, como: hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. A partir dessas ligações, e dependendo das condições físicas e químicas, o carbono pode se arranjar de diferentes

estruturas, como a do diamante e a do grafite, ou ainda, pode formar estruturas nanométricas descobertas a partir de 1985 como: os fulerenos, os grafenos e os nanotubos. As estruturas de carbono elementar foram determinadas pela contribuição da lei de difração de raio-X, por Bragg, em 1913 (BRAGG; BRAGG, 1913) e a mesma técnica foi usada para confirmar a estrutura de esfera de 60 carbonos do buckminsterfullereno (BRAGG; BRAGG, 1913; KRATSCHEMER; LAMB, 1990).

A base dessas estruturas é o átomo de carbono que possui quatro elétrons de valência e pode se organizar de diferentes maneiras para formar ligações covalentes dando origem à formação de diversas estruturas devido à hibridização do carbono, o qual pode apresentar os orbitais híbridos sp , sp^2 e sp^3 . Nas estruturas macro, como o diamante, são encontradas quatro ligações sigma σ tipo sp^3 com os elétrons de valência do orbital atômico $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, obtendo uma estrutura tetraédrica com um arranjo cristalino com fortes ligações tornando o diamante um excelente isolante elétrico. A estrutura do grafite é formada por átomos de carbono com hibridização sp^2 que fazem fortes ligações covalentes σ no plano e uma ligação fraca π originada dos orbitais p perpendiculares ao plano, com uma estrutura cristalina composta por camadas com separação de $3,34 \text{ \AA}$, sendo que cada camada possui uma estrutura do tipo favo de mel. Essas estruturas em camadas são mantidas unidas pelas forças de van der Waals, com uma distância de $3,34 \text{ \AA}$ entre as camadas (ATKINS et al., 2010; CALLISTER, 2008).

Pode-se encontrar um polimorfo, ou seja, também chamado de carbono amorfo que apresenta ligações do tipo sp^3 , sp^2 e sp em quantidades variadas, possuindo propriedades similares às propriedades do grafite e a do diamante, como um material intermediário. O carbono amorfo também possui ligações do tipo π , porém não existem grandes estruturas de ressonância, além de ser observadas forças e distâncias de ligações totalmente diferenciadas, o que confere o caráter não cristalino. Na Figura 1, estão expostas as diferentes estruturas citadas do carbono, além disso podemos observar o ordenamento das respectivas estruturas cristalinas. Para o grafite e o diamante encontram-se ligações do tipo trigonais planas e tetraédricas, enquanto no carbono amorfo podemos observar a ausência de um ordenamento específico.

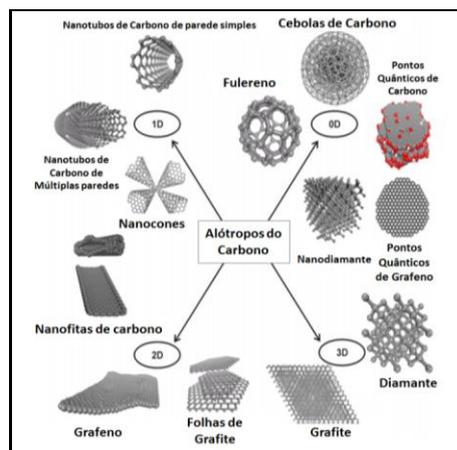
Figura 1 - Representação esquemática das estruturas cristalinas do diamante (a), do grafite (b) e do carbono amorfo (c)



Fonte: Usberco e Salvador (2002).

Já nas estruturas nanométricas, os nanotubos e os fulerenos apresentam ligações híbridas sp^2 idênticas às do grafite, sendo que a ligação híbrida sp^2 é mais forte no plano do nanotubo do que a ligação híbrida sp^3 do diamante, dando aos nanotubos uma resistência única. As estruturas dos nanoalótropos do carbono podem ser classificadas de acordo com a dimensionalidade das estruturas como mostra a Figura 1: (i) 0D (dimensão zero): nanoestruturas de carbono, tais como fulerenos, estruturas tipo cebola, C-dots (pontos quânticos de carbono), e nanodiamantes; (ii) 1D (uma dimensão): nanoalótropos, tais como os nanotubos de carbono e nanofibras de carbono; (iii) 2D (duas dimensões): nanoalótropos como o grafeno, nanofitas de grafeno, e grafeno de poucas camadas. (GEORGAKILAS et al., 2015).

Figura 2 - As classificações das nanoestruturas de carbono de acordo com sua dimensão.



Fonte: Adaptado de Georgakilas et al. (2015).

Além das estruturas ressaltadas na Figura 1, tem-se observado uma gama de possibilidades de estruturas mais complexas de carbono: nanocones (nanoconoes), nanochifres (nanohorns), nanomolas (nanosprings), nanoárvores (nanotrees), nanofios

(nanowhiskers), nanoesferas (nanoballs), nanofibras (nanofibers), nanoespumas (nanofams), nanofolhas de grafite (nanosheets). Essas estruturas são obtidas através da alteração das condições experimentais da síntese dos nanotubos de carbono ou do grafeno.

Sendo assim, as nanoestruturas podem ser separadas em dois grupos gerais baseando-se nos tipos de ligações covalentes que ligam os átomos de carbono, (I) as nanoestruturas “grafíticas” e (II) as nanoestruturas de carbono.

- I. Nanoestruturas “grafíticas”: são estruturas de um cristal hexagonal (favo de mel), constituídos principalmente de átomos de carbono sp^2 , mas podendo possuir alguns átomos de carbono sp^3 em locais de defeito ou nas bordas. Essas nanoestruturas incluem o grafeno, nanofolhas grafênicas, o NTC, nanochifres, nanoesferas de carbono em camadas, e C-dots.
- II. Nanoestruturas de carbono: são nanoestruturas de carbono contêm ligações sp^3 e sp^2 em várias proporções e misturas de estruturas amorfas e grafítica, mas as predominâncias são de átomos de carbono sp^3 . Esse grupo possui os nanodiamantes e alguns tipos de C-dots com estruturas nanografíticas.

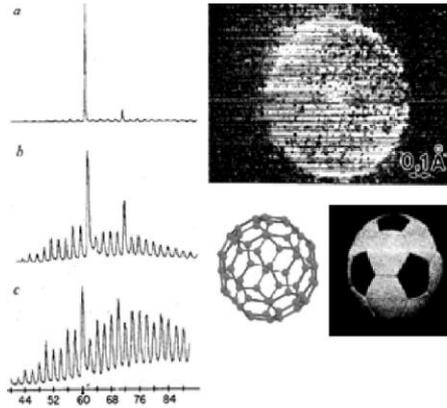
1.1.1 Grafeno e Fulereo

Em 1985, foi descoberta uma das mais importantes formas alotrópicas do carbono, que rendeu o prêmio Nobel de Física para os cientistas Harold Kroto da *Sussex University*, da Inglaterra, e os americanos Robert Curl e Richard Smalley da *Rice University*. É uma estrutura conhecida primeiramente como fulereo (buckminsterfullerene) C_{60} com uma estrutura fechada semelhante a uma bola de futebol. A estrutura do grafeno foi encontrada em 2004, por um método muito simples que rendeu o prêmio Nobel em Física de 2010 para o grupo de cientistas liderado pelo professor André K. Geim da *Manchester University*, que desenvolveu o método para isolar os planos de grafeno individuais sobre uma superfície de óxido de silício (SiO_2) (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

O artigo que reporta a descoberta dos fulerenos descrevendo seu método similar com condições de formar grandes cadeias de carbono observadas no meio interestelar, a partir de experimentos de vaporização de discos de grafite a laser. Nesse experimento foi encontrado um material com uma estrutura estável de 60 átomos de carbono, com a geometria de um polígono com 60 vértices e 32 faces que ficou conhecido como fulereo C_{60} (buckminsterfullerene). A Figura 2 reporta as técnicas utilizadas para caracterização do fulereo, a partir do espectro de RMN- ^{13}C e microscopia eletrônica de transmissão de alta

resolução (MET-AR). A estrutura encontrada se compara à estrutura de uma bola de futebol (JOSÉ-YACAMÁN et al., 1993; KROTO et al., 1985).

Figura 3 - Esquema representativo da descoberta da estrutura do C₆₀. Na imagem podemos observar a caracterização de Espectroscopia de Massa -RMN do clusters obtido pela vaporização a laser do grafite, obtendo uma estrutura com formato associado a uma bola de futebol comprovada pela transformada de fourrier



Fonte: Kroto et al. (1993).

Os fulerenos são moléculas de carbono, onde esses átomos estão arranjados em uma estrutura esférica, compostos por configurações atômicas de arranjos pentagonais e hexagonais com dimensão zero (0D). Além disso, os fulerenos também foram identificados como estruturas multi-camadas chamados de “cebola” (*onion-like carbon molecules*). Além do C₆₀, uma molécula formada por 60 átomos de carbono, existem diversas outras formas moleculares, como o C₇₀ e o C₈₀, pode facilmente se obter estruturas com mais de 100 átomos de carbono no laboratório. Uma forma de obtê-los é através de lasers de alta potência ou arcs elétricos com eletrodos de grafite.

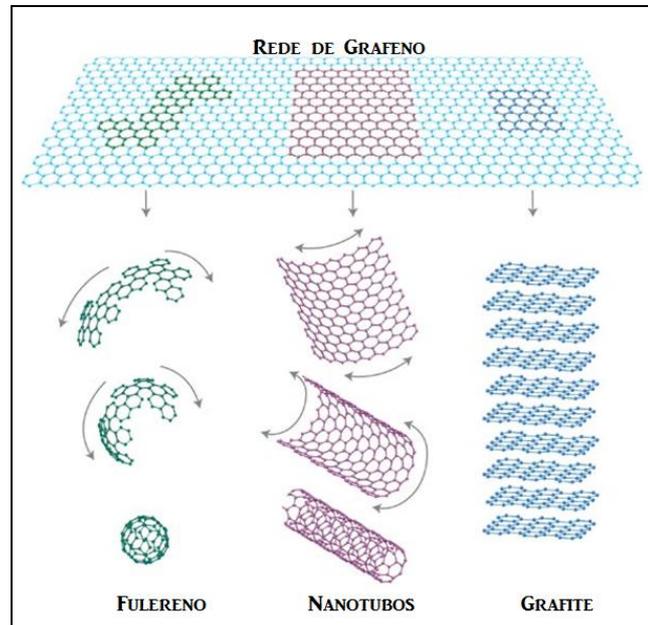
Outro marco histórico foi o isolamento dos planos de grafeno individuais, através do processo de esfoliação mecânica do grafite com uma espécie de fita adesiva. No entanto, sua estrutura foi teoricamente concebida há mais de 60 anos pelo estudo do grafite por cristalografia de Raio-X. Apesar de alguns cientistas terem mencionado a descoberta do grafeno em artigos anteriores, a observação de flocos de grafite extremamente finos, ou seja, com poucas camadas de grafeno, só foi descrita em 2004 pelo trabalho de Andre Geim e Konstantin Novoselov que deu-se início à o estudo efetivamente dessa estrutura que possui propriedades únicas o que lhe torna interessante na área da física de partículas elementares, e outras áreas (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

O grafeno é uma forma alotrópica do carbono bidimensional (2D), descrito como uma folha de mono-camada de átomos de carbono fortemente empacotados formando uma rede cristalina hexagonal plana constituindo uma rede do tipo favo de mel (*honeycomb lattice*). O empilhamento das folhas de grafeno forma o mineral grafite com uma estrutura tridimensional (3D) bem comum no dia-a-dia. Os átomos nessa folha são tri-coordenados, ou seja, três átomos vizinhos agrupados com uma hibridização sp^2 . Essas folhas são interligadas por meio de forças de Van der Waals, forças essas que favorecem o deslizamento dos planos sobre a aplicação de uma força externa proporcionando propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte, sendo considerado único sistema bidimensional com tais habilidades, fazendo do grafeno um dos materiais de grande potencial para as novas aplicações tecnológicas, principalmente em dispositivos eletrônicos.

1.1.2 Nanotubos de Carbono (NTCs)

Os nanotubos de carbono (NTCs) podem ser descritos como estruturas tubulares em nanoescala ou folha bidimensional de grafeno enrolada em forma de cilindros concêntricos apresentando um diâmetro nanométrico (entre 1 e 2 nm) e comprimento na ordem de micrômetros. A descoberta desses nanotubos abriu uma nova era na ciência dos materiais e na nanotecnologia. Iijima reportou eles na revista Nature de 1991, sendo o primeiro estudo sistemático e amplamente citado de NTC multicamadas, utilizando um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (MET-AR), a descoberta de tubos semelhantes a agulhas com diâmetros variando de 4 a 30 nm e 1µm de comprimento, geradas por um método de evaporação por descarga de corrente contínua em arco, com eletrodos de grafite e atmosfera de hélio, em procedimento semelhante ao que foi utilizado na síntese de fulereno. Depois em 1993 Iijima e Bethune ambos publicaram também na revista a descoberta de NTC de uma parede (SWCNT) quando foi adicionado catalisador de metais de transição na síntese por arco dos nanotubos. A Figura 4 mostra a representação das três formas de estruturas nanométricas obtidas pela rede de grafeno (GEIM; NOVOSELOV, 2007; IJIMA, 1991).

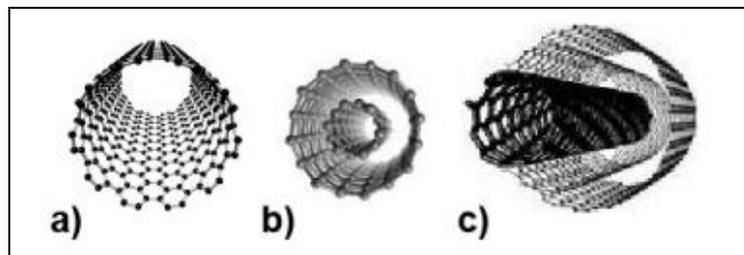
Figura 4 - Estruturas de rede do carbono sendo o grafeno um material de construção 2D, podendo ser envolvido em buckyballs 0D, laminados em nanotubos 1D ou empilhados em grafite 3D



Fonte: Geim e Novoselov (2007).

Segundo o enrolamento coaxial das folhas de grafeno, os NTCs podem ser classificados em três tipos, o nanotubo de carbono de parede única ou simples (SWNTC, *Single-Walled Carbon Nanotube*), o nanotubo de carbono com duas paredes (DWNTCs, *Double-Walled Carbon Nanotube*) e os nanotubos de carbono com múltiplas paredes (MWNTCs, *Multi-Walled Carbon Nanotube*), sendo que o seu tamanho pode variar da escala nanométrica até a micrométrica. Na Figura 5 são apresentados os tipos de NTCs existentes (CAMPONESCHI, 2007; MURAKAMI et al., 2008).

Figura 5 - A ilustração dos três diferentes tipos de nanotubos de carbono a) nanotubos de parede única, b) duas paredes e c) múltiplas paredes

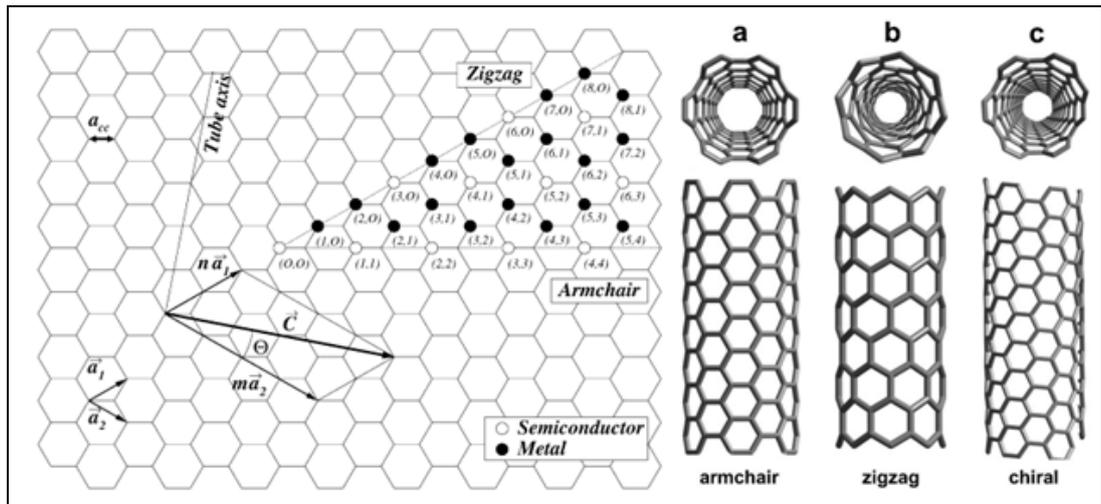


Fonte: Adaptado de Camponeschi (2007).

Os dois parâmetros estruturais mais relevantes dos NTCs são o diâmetro (d_t) e o ângulo quiral (θ). De acordo com um vetor quiral $C(n,m)$, os NTCs podem apresentar três tipos de quiralidade: *armchair*, *zig-zag* e *quiral*. Os nanotubos com vetor quiral (n,m) igual a

zero ou múltiplo de 3 apresentam caráter metálico. Isto significa que todos os nanotubos tipo *armchair* (n,n) apresentam caráter metálico apresentando um arranjo de hexágonos ao redor da circunferência do tubo (ângulos de torção $\theta = 0^\circ$ e 30°), enquanto que os *zig-zag* (n,0) e *quirais* (n,m) apresentam caráter semicondutor com uma disposição helicoidal ao longo do eixo do tubo (θ entre 0° e 30°), como mostrado nas Figuras 6 e 7 (TERRONES, 2003).

Figura 6 - Representação do plano de grafeno com definição do vetor quiral \vec{C} e o ângulo quiral (θ) e as estruturas geométricas dos diferentes tipos de nanotubos de carbono



(a) nanotubos armchair, (b) nanotubos zig-zag e (c) nanotubos quirais. A distribuição entre nanotubos metálicos e semicondutores está representada pelos círculos abertos, os nanotubos metálicos e, os fechados, nanotubos semicondutores

Fonte: Adaptado de Terrones (2003).

O vetor quiral pode ser definido pela equação dos vetores unitários 1 e 2 do retículo cristalino do grafeno e “ n e m ” são números inteiros. A relação entre os dois vetores a_1 e a_2 e o parâmetro de rede são definidos pela equação 2.

$$2n + m = 3q \quad (\text{EQUAÇÃO 1})$$

$$a = |a_1| = |a_2| = \sqrt{3} \times a = \sqrt{3} \times 1,42 = 2,46 \text{ \AA} \quad (\text{EQUAÇÃO 2})$$

Figura 7 - A representação da formula que se identifica os vetores quirais que definem os tipos dos nanotubos, com os respectivos ângulos de torção θ de cada nanotubos de carbono do tipo armchair, zig-zag e quiral

<p>Vetor Quiral: $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$</p> <p>$\left\{ \begin{array}{l} n \text{ e } m \text{ inteiros positivos} \\ \vec{a}_1 \text{ e } \vec{a}_2 \text{ vetores unitários} \end{array} \right.$</p> <p>Quiralidade e ângulo de torção θ:</p> <p>$n=m$ <i>armchair</i> ($\theta = 30^\circ$)</p> <p>$m=0$ <i>zigzag</i> ($\theta = 0^\circ$)</p> <p>$n \neq m$ <i>quiral</i> ($0^\circ < \theta < 30^\circ$)</p>
--

Fonte: Sánchez (2013).

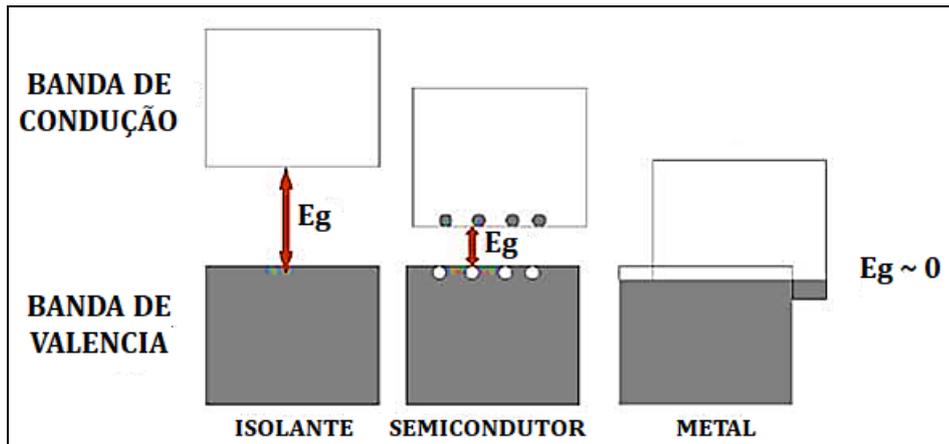
Na camada 2D do grafeno, o vetor quiral é o responsável pela conexão entre dois sítios (ao longo da circunferência), já o ângulo quiral (θ) é definido como o ângulo em relação à direção zig-zag. A propriedade mais interessante dessas macromoléculas é o fato dessas estruturas apresentarem caráter metálico ou semicondutor, dependendo apenas da geometria. O enrolamento da folha dessas nanoestruturas influencia diretamente na posição das bandas de valência e condução. Como resultado da estrutura eletrônica do grafite, o caráter condutor dos nanotubos é determinado pela relação entre os números n e m , ou seja, se $(n - m)$ for um número divisível por 3 os nanotubos são considerados metálicos (ou semicondutor com gap estreito), caso contrário, os nanotubos são semicondutores (com gap largo). No caso dos nanotubos metálicos, ou seja, *armchair* a banda de valência, que corresponde banda mais alta ocupada, se encontra parcialmente preenchida e ao se aplicar um campo elétrico ocorre condução. Já nos nanotubos semicondutores existem lacunas entre as bandas de valência e condução que são suficientemente grandes para que só alguns elétrons adquiram energia necessária para saltarem a lacuna de energia e atingirem a banda de condução por energia Térmica, ou só ocorre condução depois de atingir um potencial elétrico igual ou maior ao do “bandgap” (BARROS et al., 2006; BELIN; EPRON, 2005; DRESSSELHAUS, 1998).

1.1.2.1 Propriedades dos Nanotubos de Carbono (NTCs)

Desde a sua descoberta, os NTCs têm atraído muitos pesquisadores devido às suas propriedades eletrônicas, optoeletrônicas e mecânicas, entre outras. Propriedades essas que independem do sólido seguem um comportamento, o comportamento eletrônico de um material é estudo a partir da sua estrutura de bandas eletrônicas que é devidamente explicado entre a relação entre a energia e o momento dos elétrons desse sólido, proporcionando analisar a sua estrutura de bandas eletrônicas: uma distribuição dos elétrons envolvidos em ligações químicas (bandas de valência) e dos elétrons livres no sólido (bandas de condução). Num

contexto geral, um material é condutor (ou metálico) pela diferença de energia entre as bandas de valência e de condução que deve ser nula ou próxima de zero. De outra maneira, a existência de um gap de energia define o material como isolante (alto gap de energia) ou um semiconductor (baixo gap de energia) representado num esquema da Figura 8 (DUKOVIC et al., 2005).

Figura 8 - Esquema da estrutura de bandas em materiais para um sólido.



Fonte: Ucla (s.d).

Tal como mencionado anteriormente, a estrutura dos NTCs surge da sua estrutura de folhas de grafeno enroladas, proporcionando propriedades bastante particulares a esses materiais. Isso ocorre devido às propriedades da folha de grafeno que apresenta características eletrônicas únicas de uma estrutura 1D. Ou seja, as propriedades eletrônicas dos NTCs estão diretamente ligadas à quiralidade, devido ao arranjo da helicidade dos átomos de carbono nas paredes e do seu diâmetro como foi explicado acima. Dependendo do diâmetro os nanotubos semicondutores possuem um gap eletrônico que vai desde o visível até o infravermelho (DRESSELHAUS, 1998; KIM et al., 2005; LEE; KIM; JANG, 2016).

Nós NTCs o comportamento é modificado se for metálico ou semiconductor devido ao acoplamento das diversas camadas, quiralidades e variedade de dimensões. Possivelmente apenas a dentro as diversas camadas no NTCMPs a única parede responsável pelo transporte elétrico é a mais externa, causando uma lacuna menor em relação aos NTCUPs. Dentre suas propriedades elétricas chegam a uma alta capacidade de transporte de carga chegando a obter uma condutividade elétrica de 5.000 S.cm^{-1} , esse transporte eletrônico nos NTCs ocorre de forma balística, isto é, sem espalhamento, o que possibilita a condução de correntes através de grandes extensões do nanotubo sem aquecimento, podendo ser usados em processos de

captação e transmissão de energia, como por exemplo, a energia solar (AJAYAN; EBBESEN, 1999; EBBESEN et al., 1996; STEIMECKE; RÜMMLER; BRON, 2015).

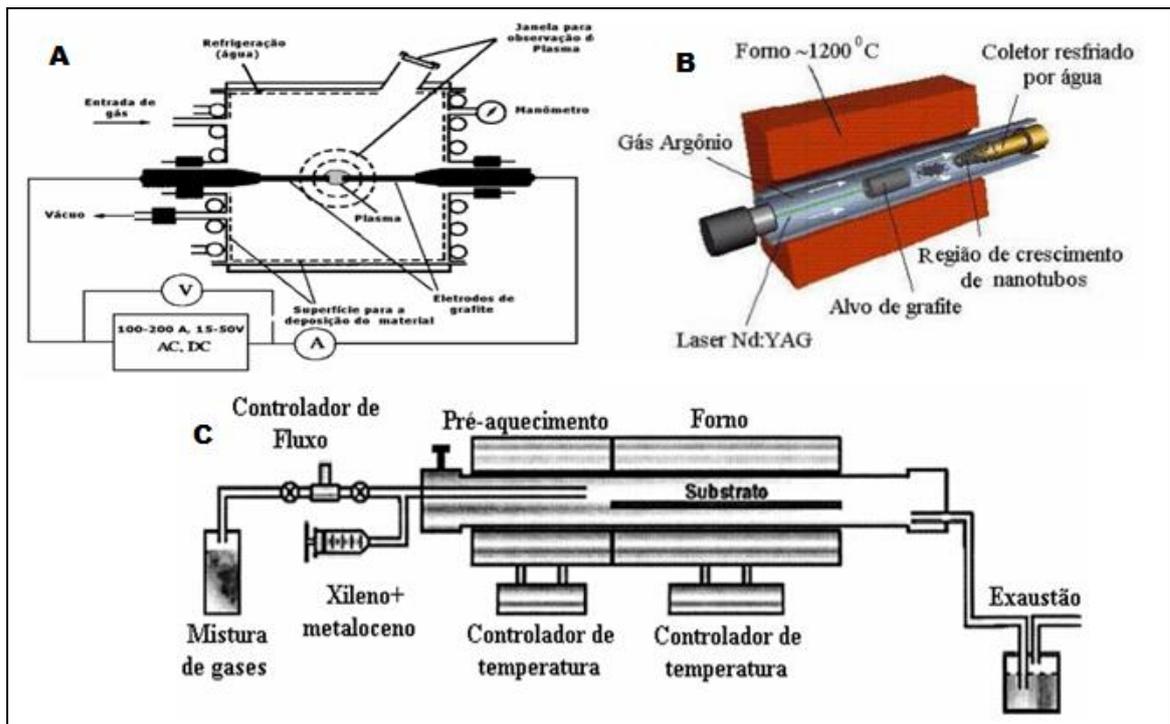
Em relação às demais propriedades, destaca-se a propriedade mecânica, por causa da sua estrutura tipo grafeno (ligações químicas C-C do tipo sp^2), que proporciona um material resistente que pode ser explorado na fabricação de compósitos, em que o NTC funciona como material de carga. Devido à essa propriedade os NTCs não quebram nem deformam quando dobrados ou submetidos à alta pressão (HINOJOSA, 2007; LARRUDÉ, 2011). Outra propriedade interessante é a de condução térmica, o trabalho de Li et al., reporta a condutividade térmica dos nanotubos, sendo de $2.400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ para os NTCUPs e $1.400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ para os NTCMPs (LI et al., 2009).

Devido à essas propriedades os NTCs podem ser aplicados como: sensores, sistemas de armazenamento de hidrogênio, dispositivos de captação de energia piezo-elétricos e termo-elétricos, células fotovoltaicas, células combustíveis, baterias, supercondensadores e supercapacitores (DE VOLDER et al., 2013).

1.1.2.2 Síntese dos Nanotubos de Carbono (NTCs)

Essas nanoestruturas podem ser sintetizadas através de várias técnicas envolvendo processos em fase gasosa. Os processos mais usados para sintetizar NTCs são: deposição química de vapor (DQV), ablação a laser e pela descarga de arco elétrico. Os métodos de descarga por arco e ablação a laser são baseados na sublimação de átomos de carbono a partir de um precursor sólido, geralmente, grafite dopado com metais de alta pureza. A temperatura envolvida nestes processos aproxima-se da temperatura de fusão do grafite que fica no intervalo de 3.000°C a 4.000°C . A descarga por arco (Figura 9A) tem como princípio uma descarga elétrica gerada entre dois eletrodos cilíndricos de grafite, em uma câmara de aço, sob atmosfera inerte. O eletrodo de grafite (ânodo) é sublimado e em seguida depositado no cátodo e nas paredes da câmara. Este método foi utilizado por Iijima na obtenção dos primeiros nanotubos de carbono. No método de ablação a laser (Figura 9B) o grafite é vaporizado pela irradiação de um laser pulsado de alta potência na presença de um gás inerte.

Figura 9 - Esquema do aparato experimental utilizado para síntese de nanotubos de carbono



(A) descarga por arco, (B) ablação a laser e (C) DQV
 Fonte: Adaptado de Terrones (2003).

No processo DQV (Figura 9C), são utilizados substratos de dióxido de silício (ou quartzo), com nanopartículas metálicas de ferro, níquel, cobalto ou uma combinação, depositadas na parte inferior, que agem como catalisadores. Depois disso, um gás contendo carbono, basicamente um hidrocarboneto (como etileno, acetileno, metano ou etanol) é aquecido e decomposto sobre o substrato. O catalisador metálico pode também ser obtido pela decomposição térmica de um precursor volátil ou vaporizado (e.g. ferroceno, cobaltoceno, ou compostos de carbonilo metálico), formando-se as nanopartículas in situ dentro do forno, comumente operando em temperaturas no intervalo de 700–900 °C. Nessa alta temperatura os precursores decompõem termicamente e o catalisador metálico atua como um “template” (“molde”) que define o diâmetro dos nanotubos. Em ausência de catalisador obtém-se carbono amorfo, e as vezes este é formado acima dos nanotubos sendo uma impureza que precisa ser removida. Com o uso de nanopartículas metálicas sobre um substrato, os NTCs podem crescer bem alinhados e muito longos, perpendiculares ao substrato como uma “floresta” de nanotubos. Dentre os métodos citados, o método por DQV é o mais econômico e prático para grande escala de produção, podendo obter-se material puro e sendo fácil controle da reação.

Tabela 1 - Descrição sobre os métodos de síntese dos NTCs com as vantagens e desvantagens de cada método

Método	Descarga de arco ¹	Ablação a laser ²	DQV ³
Taxa de rendimento	> 75%	> 75%	> 75%
NTCUP ou NTCMP	Ambos	Ambos, porem melhor para NTCUP	Ambos
Vantagem	Nanotubos simples, baratos e de alta qualidade.	Em condições especiais pode produzir NTCUP de alta pureza	Simple, baixa temperatura, alta pureza, produção em larga escala, crescimento alinhado possível.
Desvantagem	Alta temperatura, purificação necessária, nanotubos emaranhados.	Método limitado pela purificação do produto em bruto. Alto custo dos equipamentos.	Os NTCs sintetizados são geralmente NTCMPs, defeitos.

¹ (AJAYAN; EBBESEN, 1999)(ARORA; SHARMA, 2014)(ANDO; ZHAO, 2006)

² (CHRZANOWSKA et al., 2015)

³ (KOZIOL; BOSKOVIC; YAHYA, 2010)(CASSELL et al., 1999)

Fonte: Prasek et al. (2011).

Andrews et al. (1999) utilizaram uma mistura de ferroceno/xileno a 675°C para sintetizar NTCMPs alinhados e com alta pureza. A decomposição ocorreu em um forno com dois estágios: a zona de pirólise e de pré-aquecimento. Na zona de pirólise havia um substrato para o depósito dos nanotubos e na zona de pré-aquecimento acontece a volatilização da reação de decomposição do vapor dos hidrocarbonetos sobre a partícula metálica, no caso o ferro, depositadas *in situ* sobre o substrato de quartzo. Porém, no término da síntese a maioria dos tubos apresentavam nanopartículas de ferro nas suas extremidades (ANDREWS et al., 1999; YAKOBSON et al., 2014).

Além dos métodos mencionados acima, alguns cientistas elaboraram métodos alternativos para a síntese dos NTCs por meio de métodos químicos a partir da decomposição de polímeros, métodos praticados a baixa temperatura, síntese eletroquímica, utilizando energia solar entre outros (CHO et al., 1996; ISHIGAMI et al., 2000; LAPLAZE, 1998).

1.1.2.3 Método de Purificação e Funcionalização

Em quase todos os métodos de síntese de NTCUPs e NTCMPs descritos na literatura, observa-se no produto final da reação a presença de impurezas em quantidades substanciais. Faz-se necessário, portanto, a realização de um tratamento que elimine as estruturas

indesejáveis, purificando as amostras de NTCs após o processo original de síntese. Existem muitos artigos na literatura com diferentes metodologias para a purificação tanto de NTCUPs como de NTCMPs, em alguns casos após o processo original de síntese de amostras comerciais.

Todos os procedimentos de purificação têm os seguintes objetivos: eliminação de nanopartículas gráficas grandes e agregações através de filtração, eliminar resíduos de catalisadores (uso de ácidos concentrados como solvente), fulerenos (utilização de solventes orgânicos), microfiltrações e cromatografia para separação por tamanho e remover os clusters de carbono amorfo, essas impurezas podem impedir ou mascarar a exploração das propriedades dos NTCs, podendo até evitar, por exemplo, que modificações químicas sejam realizadas eficientemente na superfície dos tubos (HOU; LIU; CHENG, 2008).

Cada metodologia aplicada utiliza distintas condições experimentais, com base nisso existem três métodos de purificação para os NTCs: por oxidação química (oxidação em fase gasosa, em fase líquida ou eletroquímica), a purificação utilizando métodos físicos (filtração, centrifugação, cromatografia eletroforese, sonicação) e o método envolvendo multi-etapas. Os procedimentos oxidativos são frequentemente utilizados como um passo inicial na remoção de certas impurezas utilizando vários tipos de ácidos como o ácido nítrico, ácido sulfúrico, ou uma mistura destes dois ou ainda mais fortes oxidantes, como peróxido de hidrogênio e permanganato de potássio. A desvantagem de muitas dessas metodologias é que podem cortar os NTCs, reduzir o seu comprimento, provocar a abertura das extremidades do tubo e diminuir o diâmetro dos NTCs, além das vantagens de remover carbono amorfo e metais contaminantes residuais da síntese.

A utilização de ácidos fortes pode introduzir defeitos químicos, criando grupos funcionais contendo oxigênio, especialmente hidroxila, carbonila e carboxilas sobre as extremidades ou em diferentes posições ao longo do comprimento dos NTCs. A vantagem é que fornecem estabilidade eletrostática quando estão submersos em água ou em outros solventes polares.

As adições desses grupos funcionais nas paredes dos tubos são muitas vezes utilizadas para ancorar um grupo substituinte ou moléculas através da funcionalização química, como por exemplo, através de processos de esterificação ou amidação. Ou seja, basicamente as rotas químicas consistem em anexar grupos funcionais através de ligações covalentes para aumentar a reatividade química dos mesmos, devido à forte ligação covalente entre os átomos de carbono sobre a sua superfície e os orbitais π entre os átomos de carbono.

Os NTCs são sintetizados em diferentes diâmetros e comprimentos, podendo ser metálicos ou semicondutores, são insolúveis em água e em alguns solventes orgânicos, sendo este um dos principais motivos da funcionalização, que permite o estudo da reatividade e seletividade da superfície dos NTCs, tornando propício o seu estudo em diferentes meios como: orgânico, inorgânico e biológico.

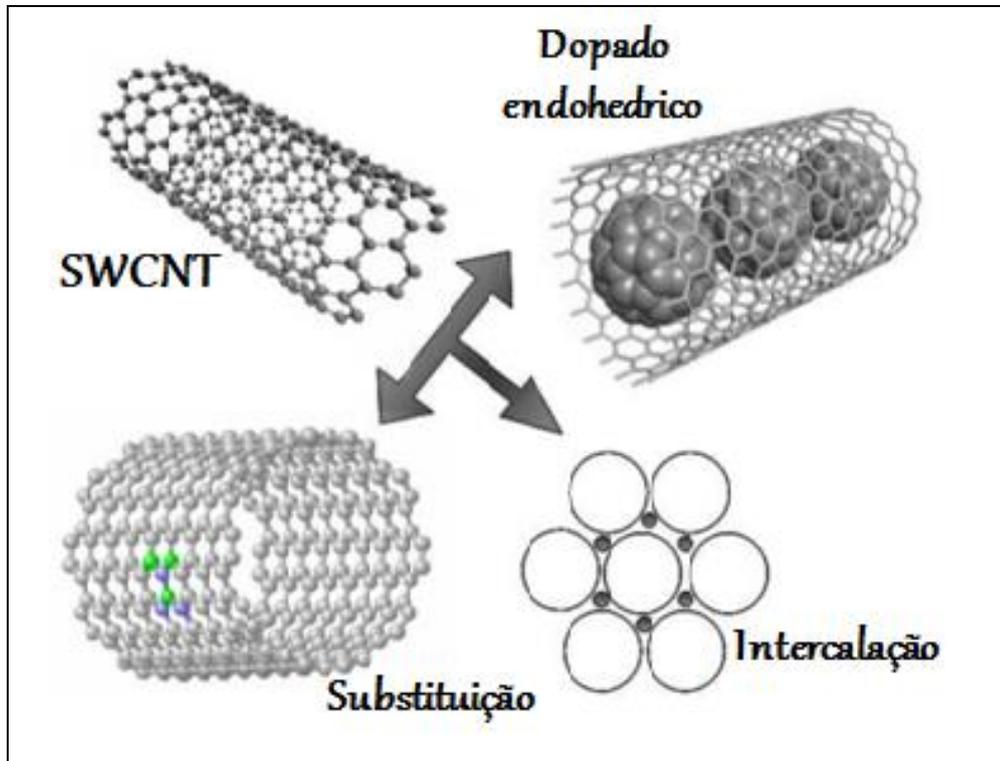
De uma maneira geral, a funcionalização dos NTCs pode ser dividida em três categorias: a) a ligação covalente de grupos químicos aos carbonos da rede hexagonal ao longo dos tubos ou em regiões de defeitos; b) a interação não-covalente de moléculas funcionais; c) o preenchimento endoédrico da cavidade interna dos tubos. Em quaisquer categorias de funcionalização os nanotubos passam a ter uma superfície com grupos funcionais que facilita algumas interações e deposições em determinados substratos, além de confeccionar sistemas híbridos e compósitos (BANERJEE; HEMRAJ-BENNY; WONG, 2005).

1.1.2.4 Dopagem de NTCs

Uma técnica utilizada para aumentar a condutividade dos semicondutores é a de adição de átomos de outros elementos na estrutura do material chamada de dopagem, esses átomos adicionados podem ser (doadores ou aceitadores de elétrons). Esses átomos, considerados impurezas, são chamados de dopantes e alteram a posição do nível de Fermi proporcionam estados permitidos na banda de energia proibida (*bandgap*) ou “buracos” (cargas positivas) na banda de valência. Como o NTC são um forte candidato para as novas aplicações eletrônicas, a adição dessas dopagens por átomos de impurezas (átomos com diferentes números de elétrons de valência) introduz estados adicionais na sua densidade de estados modificando suas propriedades físicas e químicas (LARRUDÉ, 2011).

Nas dopagens de NTC existem diferentes opções, que podem ser do tipo: a) substituinte, na qual os heteroátomos ficam no lugar do carbono na estrutura hexagonal do tubo; b) por intercalação ou exoédrica, ocorre a absorção dos átomos dopantes (impurezas) na parede externa; c) do tipo endoédrica, onde ocorre o preenchimento do interior do CNT. (LEPRÓ et al., 2007) A dopagem substitucional na estrutura dos CNTs ocorre normalmente por átomos de boro (B), fósforo (P), silício (Si) e pelo nitrogênio (N), pelo fato dos elementos possuírem um elétron a menos (B) e outro a mais (N, P) do que o carbono, proporcionado elétrons ou buracos no sistema dos tubos (TERRONES; FILHO; RAO, 2008).

Figura 10 - Diferentes maneiras de modificação de NTC: Intercalação entre NTCUPs dentro de um feixe de nanotubos, formação de heteronanotubos (átomos substitucionais) e dopagem endoédrica enchendo os nanotubos com cristais ou fulerenos



Fonte: Hinojosa (2007).

Com a adição desses átomos os NTCs apresentavam novas propriedades químicas, mecânicas e eletrônicas. Como no caso da introdução de nitrogênio que dá origem a diferentes tipos de configurações estruturais e induz defeitos que modificam o comportamento químico dos mesmos. Esses defeitos causam uma reatividade e porosidade nas paredes que aumenta a possibilidade de funcionalização com nanopartículas ou grupos químicos (GONZÁLEZ et al., 2015; LEPRÓ et al., 2008). O átomo de N substitui os átomos de carbono gerando um NTC-Nx semiconductor tipo n, esse mesmo elemento induz desordem e curvatura nos planos hexagonais induzindo a formação de estruturas de tipo bambu do NTCs. Para sintetizar esse tipo de NTC-Nx utiliza-se os métodos de descarga de arco, ablação a laser e deposição química de vapor, com a adição de nitrogênio (ou outros átomos como boro), cuja proporção atômica nos NTCMPs-Nx pode variar desde 0,2% até 20% (LEPRÓ et al., 2007).

1.2 Nanocompósitos à base de NTCs

Os NTCs possuem uma grande variedade de propriedades físico-químicas e têm sido usados para formar sistemas heteronanoestruturados com arquiteturas complexas e funcionais.

Em geral, um dos campos mais promissores da nanotecnologia é a área de nanocompósitos. Esses sistemas são formados pela união de dois ou mais componentes, sendo que em um deles as partículas possuem dimensões nanométricas e a outra fase é composta pelos NTCs. O tamanho nanométrico das partículas de um dos componentes, em princípio, melhora a interação entre a nanopartícula e o meio dispersor (matriz), melhorando algumas propriedades do material composto quando comparado aos componentes isolados.

Devido ao grande interesse em sintetizar heteronanoestruturas com NTCs, foram apresentadas diferentes estratégias, divididas em duas classes básicas para a síntese de nanocompósitos NTC/nanocristal. Uma das abordagens envolve a síntese prévia de nanopartículas, que são posteriormente conectadas aos NTCs funcionalizados *via* ligantes covalentes (*ou seja*, orgânicos ou biomoleculares) ou através de interações não covalentes. A segunda abordagem envolve a deposição direta de nanopartículas na superfície dos NTCs, seja através da formação de nanopartículas *in situ*, uma reação de redução, ou um processo de eletrodeposição usando NTCs como modelos.

Dentre os vários sistemas híbridos NTCs/nanocristais sintetizados, existem três tipos principais: os NTC/nanopartículas metálicas (NTC-PM), NTC/pontos quânticos (NTC-PQ), e NTC/nanopartículas de óxidos metálicos (NTC-OM). Além de que, na junção dos nanomateriais podem ser utilizados processos envolvendo ligação covalente e não-covalente, a incorporação pode ser realizada em NTCUPs e também em NTCMPs, de acordo com o tipo de aplicação e também de acordo com o tipo de heteronanoestrutura desejada.

1.3 Pontos Quânticos

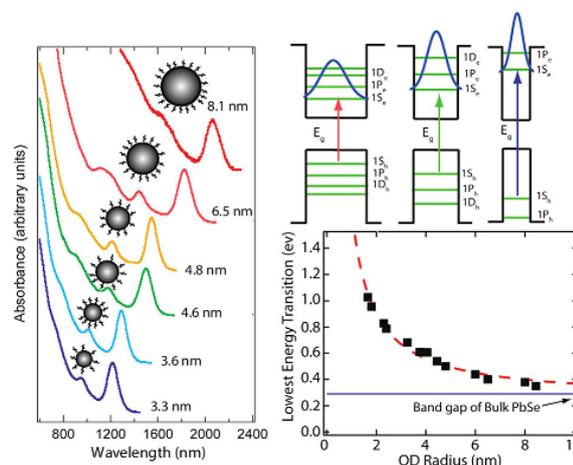
Pontos quânticos (PQs) são semicondutores nanocristalinos dispersos em solução, também conhecidos por *quantum dots* (QDs). Os PQs mais comuns são semicondutores normalmente são do tipo II-VI em forma de nanocristais com dimensões de 1 a 10 nanômetros devido à maior facilidade de síntese e grande aplicabilidade (SILVA; et al., 2010). Os semicondutores do tipo II-VI são dos elementos pertencentes às famílias 2B e 6A (na classificação tradicional, propriamente chamados grupos 12 e 16 segundo a IUPAC. Como exemplos temos o CdTe, CdSe, ZnTe dentre outros). As estruturas mais comuns desses semicondutores em geral são as estruturas de rede do diamante (cúbica de corpo centrado) e blenda de zinco (tetraédrica), e ainda uma menos comum, a wurtzita (hexagonal).

Os PQs são materiais cujas dimensões estão na escala nanométrica (10^{-9} m), com diâmetros comumente por volta de 10 nanômetros (nm) ou menores. Devido ao tamanho do

material, nessas dimensões reduzidas sua estrutura fica muito menor que o raio de Bohr dos éxcitons do material semiconductor. Isto significa que a separação entre o elétron excitado e o buraco (carga positiva) é maior do que o tamanho da partícula. Como consequência disso em vez de ter movimento das cargas como ocorre no material em bruto (3D) ou em um plano (2D) ou em um fio (1D) os pares elétron-buraco ficam confinados em uma estrutura zero-dimensional (0D), isto é: um ponto quântico (GEORGAKILAS et al., 2015).

O efeito óptico que os pontos quânticos apresentam está diretamente relacionado ao seu confinamento quântico modelado como uma partícula em uma caixa esférica utilizando as massas efetivas aproximadas do par elétron-buraco, para calcular aproximadamente a energia da primeira transição eletrônica do éxciton, que corresponde ao band gap (BRUS, 1984). Devido à o efeito de confinamento o bandgap muda com o tamanho do PQ, sendo maior o bandgap quando a partícula é menor. Um exemplo disto é mostrado na Figura 11 para PQs de PbSe (SEMONIN; LUTHER; BEARD, 2012).

Figura 11 - Espectro de absorção de PQs de PbSe abrangendo diâmetros de 3,3 até 8,1 nm, mostrando o forte deslocamento da absorção do primeiro éxciton por confinamento quântico (pico da máxima absorção), outras transições discretas podem ser observadas e correspondem a outras transições excitônicas



No lado direito acima, as figuras representam como o confinamento quântico é maior quando o tamanho da partícula decresce. O band gap cresce exponencialmente ao diminuir o raio (r), sendo aproximadamente proporcional à $1/r$

Fonte: Semonin, Luther e Beard (2012).

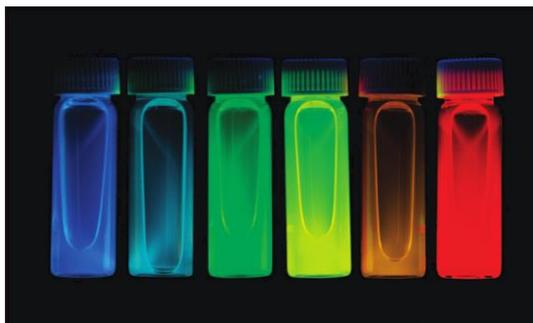
A absorção de luz pelos PQs resulta em fotoluminescência, pois os éxcitons não podem propagar-se ou deslocar-se pelo material, portanto a relaxação do estado excitado para o estado fundamental ocorre na maioria deles por recombinação do par elétron-buraco e a simultânea emissão do excesso de energia como um fóton. Os PQs então apresentam grande

intensidade de fotoluminescência, e também apresentam uma banda de excitação larga, praticamente absorvido quaisquer fótons de maior energia do que o bandgap do primeiro éxciton (ver Figura 11), possibilitando luminescência com diversos comprimentos de onda de excitação, e apresentando emissão ao redor do bandgap do primeiro éxciton.

Dentre suas propriedades, as ópticas são as mais interessantes para a aplicação na área da nanotecnologia justamente pela sua forte intensidade de luminescência, que permite seu uso em dispositivos biomédicos, fotovoltaicos, optoeletrônicos e muitos outros (BRUS; LABORATORIES; HILL, 1991; SILVA; et al., 2010). Por causa dessa luminescência, os PQs são muito estudados para inúmeras aplicações nas áreas químicas, físicas e biológicas (ATKINS et al., 2010).

A primeira comprovação científica desse efeito ocorreu no ano de 1983, com suspensões coloidais de sulfeto de cádmio (CdS), com os estudos de Brus e Efros e por outra parte dos de Ekimov e Efros (ALIVISATOS, 2008; BRUS, 1982). Esse efeito do confinamento quântico pôde ser experimentalmente visualizado através do espectro de luminescência, com emissão em comprimentos de onda (cores) que variavam de acordo com o tamanho das nanopartículas de um mesmo tipo de semiconductor (SILVA; et al., 2010; TRINDADE; BRIEN; PICKETT, 2001). Nas últimas décadas foram fabricados PQs opticamente ativos do ultravioleta ao infravermelho próximo.

Figura 12 - Variação no comprimento de onda de emissão de PQs coloidais de CdSe (excitados com luz UV)



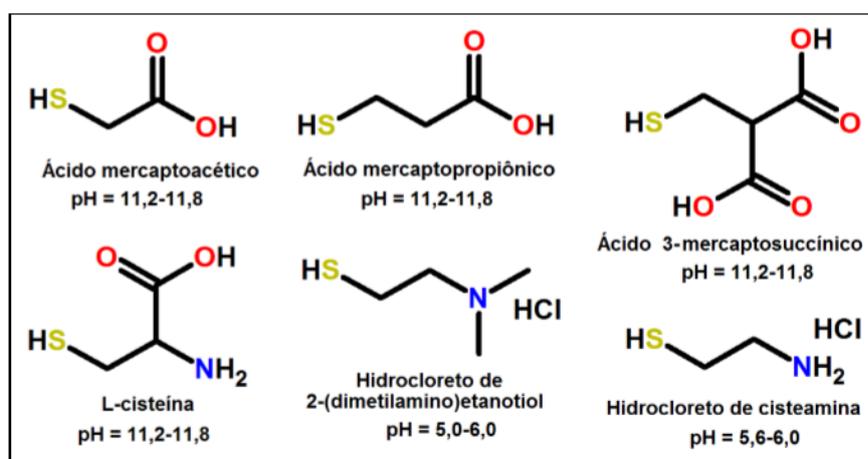
Fonte: Alivisatos (2008).

Dentre os métodos de síntese, existem as metodologias não-aquosas e aquosas que foram desenvolvidas com o objetivo de obter nanopartículas com baixa polidispersividade e, portanto, com melhores propriedades óticas. A metodologia não-aquosa de síntese utiliza moléculas orgânicas como estabilizantes na superfície do PQs, formando uma camada hidrofóbica através das moléculas apolar de hidrocarbonetos e com terminação polar (-CONH₂, -COOH, -NH₂, entre outros) que interage com a superfície do PQs. As moléculas

mais utilizadas na metodologia orgânica são: trioctilfosfina ((C₈H₁₇)₃P - TOP), óxido de trioctilfosfina ((C₈H₁₇)₃PO - TOPO), 9-octadecilamina (C₁₈H₃₅NH₂), N, N-dioctil-1-octanamina (C₂₄H₄₉NH₂) e ácido (9Z) -octadecenóico (C₁₇H₃₃COOH).

A metodologia em meio aquoso utiliza moléculas carregadas positiva ou negativamente, de acordo com o pH no meio reacional, para estabiliza-las, causando uma estabilização eletrostática devido às cargas na superfície das mesmas. Esses estabilizantes possuem uma estrutura na forma HS-R-X, onde HS é o grupo tiol que se liga na superfície do PQ, R é um grupo espaçador e X é a função orgânica responsável pela carga em meio aquoso, como -COOH, -NH₂ e -OH. Na literatura os principais estabilizantes utilizados em sínteses aquosas de pontos quânticos são mostrados na Figura 13 com seus respectivos pHs. Alguns desses, como a cisteamina, facilitam os processos de funcionalização, inclusive a bioconjugação para interações em sistemas biológicos (GE et al., 2008; LI; ZHAO; TIAN, 2013; WU et al., 2011; ZHAO; RONG; MA, 2013).

Figura 13 - Estruturas de alguns dos estabilizantes usados na síntese aquosa de PQs coloidais



Fonte: Passos (2015).

Um dos fatores primordiais para a formação dos PQs são a concentração dos precursores, pH, temperatura, degradação ou agregação e tempo de aquecimento afetam a cinética do processo de formação.

Em geral, os pontos quânticos são sintetizados por dois métodos distintos chamados *top-down* e *bottom-up*. O *top-down* utiliza técnicas físicas (geralmente filmes de nanocristais) para obtenção de partículas através da litografia, irradiação com laser, ultrassom etc., e fornece uma maior quantidade de pontos quânticos, mas com maior dispersão dos tamanhos das nanopartículas. O *bottom-up* utiliza técnicas químicas e sistemas coloidais para síntese,

obtendo pontos quânticos em menor escala, em geral com menor dispersão de tamanhos (SATTLE, 2011).

Dentre todos os tipos de síntese *bottom-up* para PQs, a vantagem do método eletroquímico é que dispensam a necessidade do uso de agentes redutores, favorecendo uma reação mais limpa e biocompatível (GE et al., 2008; KOVALENKO et al., 2006; LI; ZHAO; TIAN, 2013). Navarro et al. desenvolveram uma metodologia de eletroredução do telúrio em meio aquoso, que apresenta como principal vantagem o apelo à química verde, com a extinção de agentes redutores químicos, é a possibilidade de síntese em larga escala evitando a formação do gás H_2Te , que é pirofórico e também tóxico quando inalado (RIBEIRO et al., 2013). A metodologia eletroquímica, quando comparada com a síntese via química, apresenta uma melhor formação das partículas devido ao maior controle no processo de redução dos reagentes calcogenados, enquanto na via química os reagentes calcogenados são totalmente reduzidos para posterior formação dos PQs.

1.4 Nanocompósitos de NTCs com PQs (NTCs/PQs) e suas Aplicações

Recentemente, materiais híbridos de compostos de PQs ancorados na superfície dos NTCs (nanocompósitos, NTC/PQ) foram sintetizados para uma ampla gama de aplicações, incluindo fotovoltaica, nanoterapêutica, bioimagem e fotocatalise, entre outras. Ambas nanoestruturas têm propriedades únicas, ao se combinarem tornam-se nanocompósitos altamente desejáveis: os PQs possuem ótimas propriedades luminescentes com seus amplos espectros de absorção e espectros de emissão de acordo com seu tamanho, (NORRIS; BAWENDI, 1996), enquanto os NTCs possuem características estruturais 1D, podem apresentar um caráter metálico ou semicondutor, dependendo do ângulo quiral da rede de grafeno e o transporte de carga subjacente (ADO JORIO; DRESSELHAUS, 2008; AVOURIS; FREITAG; PEREBEINOS, 2008; BARROS et al., 2006).

Nesse tipo de nanocompósito a área interfacial é extremamente importante devido à relação superfície/volume de PQs e NTCs, de modo que as interações entre eles para o seu comportamento geral. Os PQs (0D) possuem um espectro de absorção relacionado ao tamanho do mesmo, vários PQs de tamanhos diferentes podem, em princípio, projetar uma combinação no espectro de absorção que pode se relacionar com o espectro solar. Os NTCs, sendo bons condutores podem transportar as cargas geradas pela formação de éxcitons nos PQs por distâncias compridas, na ordem do comprimento de micrómetros que é comum para os NTCs.

Uma das aplicações para esses nanomateriais pode ser a entrega de fármacos a partir da funcionalização de NTCs com biomoléculas em sua superfície externa. Os pontos quânticos foram bastante usados para substituir moléculas de corantes orgânicos em biosistemas tanto sob condições *in vitro* como *in vivo* (NIXON et al., 2013). Não surpreendentemente, foram ancorados a NTCs para formar agentes de bioimagem, facilmente visualizados através das técnicas de microscopia de fluorescência e ressonância magnética/fluorescência de infravermelho próximo (CHAUDHARY; KIM; SINGH, 2004).

Outra aplicação, que possui uma maior parte dos estudos desse composto, é na área solar, com a ancoragem dos pontos quânticos de CdS, CdSe, CdTe e PbSe anexados aos modelos SWNTC. Um trabalho bem significativo foi a excitação de PQs de ZnO com luz UV, no qual os PQs transferem carga e injeta elétrons nos tubos funcionalizados com ácidos carboxílicos com uma constante de velocidade de $1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ (VIETMEYER; SEGER; KAMAT, 2007).

Na área solar, Willner et al. descreveram a fabricação de compostos híbridos CdS/NTC na superfície de um eletrodo de Au. Os PQs estabilizados por meio de uma monocamada mista de cisteamina e 2-tioetanol em uma relação molar 3:1, foram covalentemente acoplados aos NTCs oxidados com grupos de ácidos carboxílicos através de um processo de tratamento com HNO_3 - H_2SO_4 . A partir da intensidade da luz absorvida pela amostra, a eficiência quântica de conversão fóton-elétron foi de 25%, em comparação com o valor de 1,5% observado para os NTCs sozinhos. Esses resultados sugerem que os comprimentos dos NTCs chegam a desempenhar um papel importante na formação de fotocorrentes, quando os NTCs estão associados a uma maior densidade de defeitos e, portanto, menores rendimentos quânticos (SHEENEY-HAJ-ICHIA; BASNAR; WILLNER, 2005).

Com base no avanço e na proposta de desenvolver novos nanomateriais com heteroestruturas, são apresentados neste trabalho resultados da síntese e caracterização morfológica de heteroestruturas manométricas 0D e 1D, envolvendo nanotubos de carbono e pontos quânticos semicondutores, como o CdTe, obtidos em meio aquoso. A caracterização aqui discutida está relacionada principalmente com a morfologia dos materiais obtidos e suas potenciais aplicações em células solares.

1.5 Objetivos

O objetivo desse trabalho é preparar nanocompostos com ancoragem de pontos quânticos na superfície de NTCs, utilizando NTCMPs com e sem dopagem de nitrogênio para uma possível aplicação em células fotovoltaicas, em que o semicondutor absorveria luz com

alta eficiência e os nanotubos serviriam de condutor para a eletricidade gerada pela excitação dos elétrons nos pontos quânticos. A rota sintética proposta utilizará o método eletroquímico para síntese de pontos quânticos (PQs) em solução aquosa, procura reduzir o uso de solventes orgânicos que são comuns nas reações envolvendo nanotubos e pontos quânticos.

Os objetivos específicos deste trabalho foram centrados em:

- Preparação eletroquímica de PQs de CdTe em meio aquosos e caracterização;
- Estudo da influência das seguintes variáveis sintéticas: a) estabilizantes, b) pH do meio reacional, c) concentração dos reagentes e d) tempo de reação;
- Funcionalização dos NTCMPs com nitrogênio e caracterização;
- Síntese e caracterização de nanocompósitos formados a partir da ancoragem dos PQs de CdTe na superfície dos NTCMPs e NTCMP-Nx;
- Caracterização de todos os nanocompósitos obtidos, na tentativa de relacionar o efeito da modificação das variáveis de síntese no material final obtido.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção encontram-se descritos os reagentes, os solventes, os tipos e materiais dos eletrodos utilizados neste trabalho. Também são apresentadas as metodologias empregadas na preparação, purificação, oxidação dos NTCs, síntese dos PQs e dos nanocompósitos, bem como as técnicas para caracterização dos materiais sintetizados.

2.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizadas amostras de Nanotubos de carbono de múltiplas paredes (NTCMP, 93% de pureza, diâmetro 5 nm a 60 nm e comprimento de 5 μm a 30 μm) produzidos pelo Laboratório de Nanomateriais da UFMG; Nanotubos de carbono de múltiplas paredes (NTCMP, 93% de pureza) sintetizado no Instituto de Potosino de Investigação Científica e Tecnológica – IPICYT do México, pelo método de DQV assistido por aerosol.

2.1.1 Solventes e Reagentes

Todos os procedimentos foram realizados usando reagentes e solventes de grau analítico e boa procedência adquiridos comercialmente (Sigma-Aldrich, Cromoline, Quimex, Merck e Química Moderna), sem purificação prévia: Ácido clorídrico (37% Química Moderna), Ácido Nítrico (65%, *Sigma-Aldrich*), Ácido sulfúrico (*Cromoline*), telúrio em pó (99,8%, 200 mesh, *Aldrich*), selênio em pó (99,9%, 100 mesh, *Aldrich*), cloreto de cádmio (CdCl_2 , 99%, *Aldrich*), grafite em pó (<20 microns, *Aldrich*), hidrocloreto de cisteamina ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NS}\cdot\text{HCl}$, CIS, $\geq 98\%$, *Aldrich*), ácido mercaptopropiônico (AMP), hidróxido de sódio NaOH (97%, *Quimex*), N,N'-diciclo-hexilcarbodiimida - DCC.

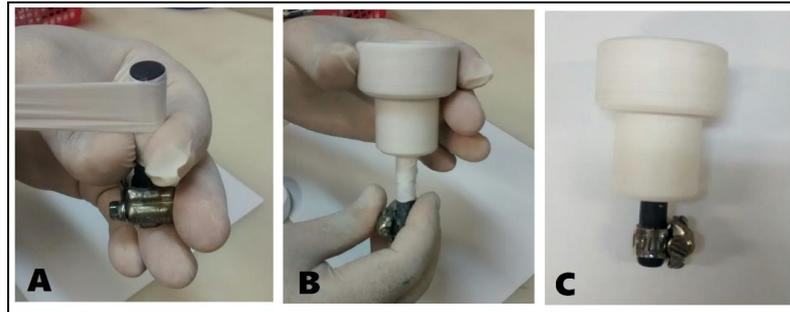
2.1.2 Montagem da Célula de Cavidade

Nos experimentos eletroquímicos em célula de cavidade, foi utilizado como fonte de energia elétrica um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT30 (Autolab) controlado por computador com o software General Purpose Electrochemical System (GPES) versão 4.9 (Eco Chemie) usando o método de galvanometria (corrente constante). Em todos os experimentos a preparação e montagem da célula de cavidade seguiram os seguintes passos:

1. Envolveu-se parte da extremidade lateral de um bastão de grafite, utilizado como contato elétrico do eletrodo de trabalho, com fita de Teflon, para garantir a

vedação do compartimento catódico. Depois, foi realizado o encaixe deste último com a base da célula (compartimento de teflon), deixando uma cavidade para acomodação do grafite em pó (Figura 14). A base foi fixada em um suporte universal para a prensagem do cátodo.

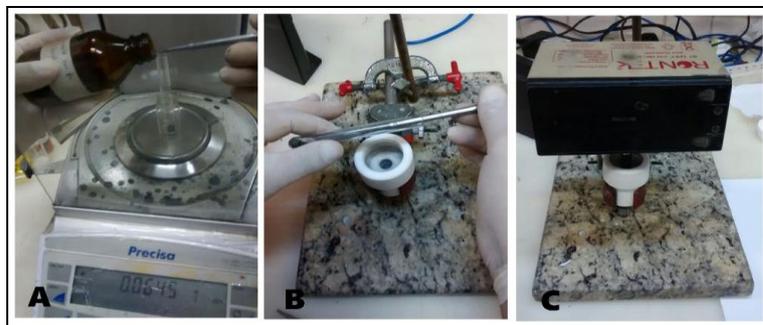
Figura 14 - Vedação (A), encaixe da barra de grafite na cavidade (B) e cavidade montada (C)



Fonte: Elaborada pelo autor.

2. Foram pesados 6,5 mg de telúrio em pó e 58,5 mg de grafite em pó (eletrodo de trabalho). O catodo (-) foi construído pela mistura do pó de telúrio com o grafite em pó em um gral e em seguida, foi feita a transferência desta mistura para a cavidade do compartimento de Teflon (Figura 15A e 15B).
3. A mistura em pó foi submetida a uma prensagem com um peso de 2,5 Kg de massa sob um bastão de grafite com extremidade adequada para o contato com o material particulado de grafite. O tempo de prensagem foi de 10 minutos (figura 15C).

Figura 15 - Pesagem (A), transferência da mistura para a cavidade (B) e prensagem (C)



Fonte: Elaborada pelo autor.

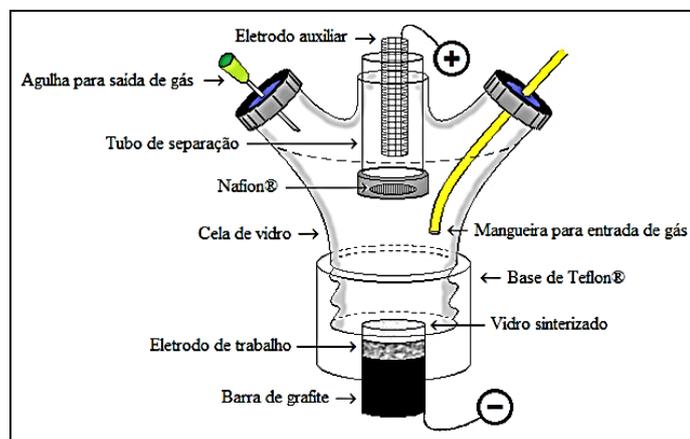
4. A cavidade contendo o material do catodo foi vedada por um vidro sintetizado, devidamente lavado em água destilada e sonificado por 5 minutos em solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹, em seguida foi realizada a junção entre os dois compartimentos

da célula (de vidro e o de Teflon, Figura 16), seguido da transferência de 30 mL da solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹.

5. O anodo (+) foi construído com uma rede de aço inox de dimensões 0,5 x 4,0 cm, colocado em um compartimento separado contendo uma solução básica. O sistema foi tampado e borbulhou-se gás argônio na solução do compartimento central da célula por 5 minutos.
6. Os eletrodos foram conectados aos terminais do potenciostato/galvanostato Autolab Metrohm PGSTAT 30, assim como o eletrodo conectado à barra de grafite que sustenta o material carbonáceo do catodo. Então, pôde-se iniciar a eletrólise para obtenção dos pontos quânticos através do programa GPES – (General Purpose Electrochemical System).

A Figura 16 mostra a célula eletroquímica de cavidade montada. A redução do telúrio ocorreu com o potenciostato/galvanostato operando em modo de corrente constante igual a -30 mA, onde o eletrodo de trabalho (catodo) foi conectado ao polo negativo do aparelho e o eletrodo auxiliar (anodo) ao polo positivo. O tempo de reação (eletrólise) foi de 600 segundos.

Figura 16 - Compartimentos da célula de cavidade para síntese de PQs



Fonte: Adaptado de Passos et al. (2016).

2.2 Parte Experimental

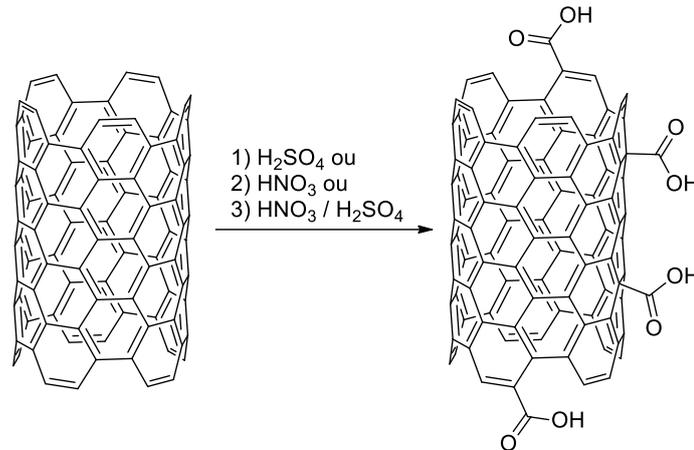
2.2.1 Nanotubos de carbono – NTCs

Nesse trabalho foram utilizadas amostras comerciais e sintetizadas pelo Instituto de Potosino de Investigação Científica e Tecnológica – IPICYT do México, ambos pelo método de Deposição química por fase de vapor – DQV. Para a síntese usou-se um gerador de aerossol ultrassônico para obter um vapor de ferroceno (precursor de ferro usado como catalisador) dissolvido em tolueno (precursor de carbono), o aerossol foi levado por um fluxo de argônio dentro de um tubo de quartzo (sílice fundida) num forno tubular previamente aquecido a 800°C. Para a síntese dos nanotubos dopados com nitrogênio usou-se benzilamina em vez de tolueno como solvente mantendo-se as outras condições sem variação. O tempo de síntese foi de 30 minutos, depois desse tempo o fluxo de vapores orgânicos é interrompido e o forno é deixado esfriar, ainda com fluxo de gás inerte. Os nanotubos depositados na parede do tubo de sílica fundida são obtidos por raspagem.

O tratamento inicial da purificação dos NTC foi feito utilizando um **tratamento ultrassônico empregado por um ultrassom de ponta** com amplitude de 20% com pulsos de 9 min ligado (“on”) e 5 min desligado (“off”) num béquer de 1L de água destilada com 500 mg de NTCMP por 12h. Em seguida, o sólido obtido depois da filtração com o sistema de microfiltração utilizando membranas de nylon da millipore, realizou-se um tratamento de purificação com 1L de ácido clorídrico 3M (HCl) num balão de fundo redondo em refluxo por 6 h. Após esse tempo, o refluxo foi desligado e com a solução totalmente arrefecida o sólido foi filtrado com membrana de teflon de poros de 0.45 µm da millipore e neutralizado com água destilada. O sólido obtido foi seco em estufa a 50°C, e o rendimento desse tratamento foi de 85%.

Foram realizadas duas etapas de funcionalização dos NTCs, a primeira foi utilizando três métodos oxidativos, procurando encontrar o melhor em função de dispersabilidade no meio aquoso da síntese eletroquímica dos PQs; 1) HNO₃ concentrado, 2) H₂SO₄ concentrado e 3) H₂SO₄:HNO₃ na proporção 3:1 (v/v). Num recipiente adequado, o sólido foi pesado e adicionado ao respectivo ácido sendo submetido ao banho ultrassônico (**sonicador modelo 1510R-DTH da Branson**) por 2 - 4h, em seguida o sólido foi filtrado com o sistema de microfiltração utilizando membranas de Teflon da Millipore, neutralizado com água deionizada para remover a matéria orgânica não associada aos mesmos e seco em estufa.

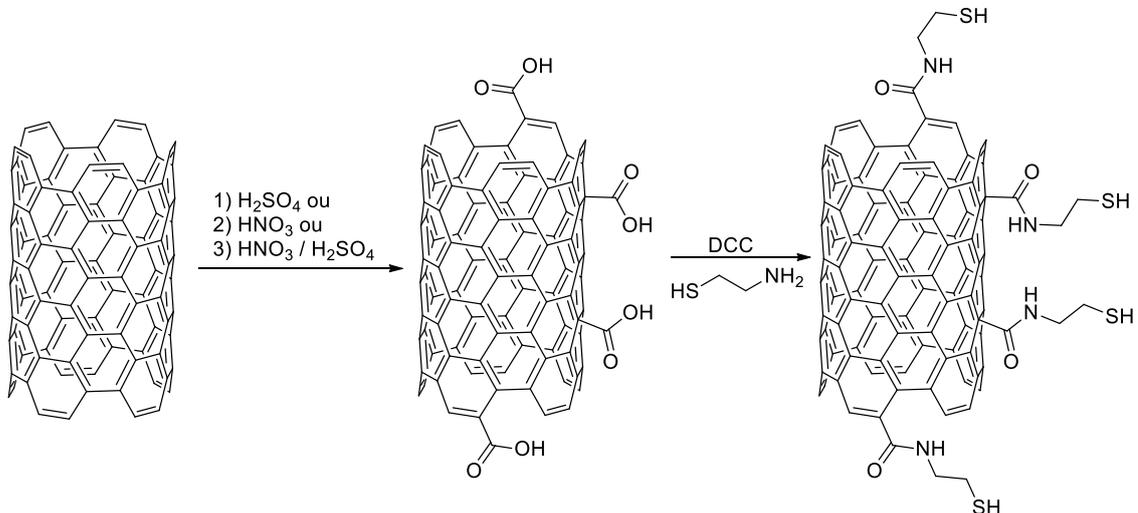
Figura 17 - Etapa de oxidação do NTCs através do tratamento de sonicação com ácidos fortes por um tempo de 2h



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na segunda etapa da funcionalização, os NTCs foram dispersos em dimetilformamida (DMF) com N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC) como agente de acoplamento de amidação, e em seguida, foi adicionada cisteamina (CIS) nas proporções adequadas por 24h. Após o tempo determinado o sólido foi filtrado, lavado com água destilada e seco na estufa.

Figura 18 - Esquema de todas as etapas de funcionalização do NTC



Fonte: Elaborada pelo autor.

Nesta segunda etapa de funcionalização, o grupo carboxilado (NTCMPs-COOH) encontrado na superfície dos tubos foi modificado, gerando o derivado amida a partir da reação com a cisteamina que é a mesma substância que estabiliza dos PQs de CdTe em sua síntese. Em cada etapa após as amostras secas, foram realizadas análises de DRX, FT-IR, RAMAN, MEV e ATG dentre outras técnicas, para avaliar os NTCs obtidos.

2.2.2 Síntese dos pontos quânticos – PQs

Os PQs foram sintetizados na célula eletroquímica de cavidade (Figura 16). Sua preparação e montagem se fez seguindo o item 3.1.2. Na mistura da cavidade utilizou-se 6,5 mg (0,05 mmol) de telúrio em pó e 58,5 mg de grafite em pó. Foram realizados dois tipos de síntese:

1. Na síntese 1, 18 mg de cloreto de cádmio e 12 μ L ácido mercaptopropiônico (AMP), medida com pipeta automática, foram adicionados a um béquer de 50 mL contendo 30 mL de solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹. Ao final o pH deve estar entre 9-10, em seguida essa solução foi transferida para a célula.
2. Na síntese 2, modificou-se o estabilizante reajustando os valores em massa para a síntese desejada, utilizando 47,7 mg cloreto de cádmio e 69 mg de CIS, com pH final = 6.

O potenciostato/galvanostato manteve a reação com uma corrente constante de -30 mA por 600 segundos em atmosfera de argônio. Após a reação, a solução de PQs passou pelo tratamento térmico, em banho de óleo, para completar o crescimento das partículas, nos tempos de 15, 30, 60 e 120 minutos.

2.2.3 Síntese dos Nanocompósitos

As sínteses dos nanocompósitos foram realizadas com duas metodologias:

1. A primeira metodologia foi realizada a síntese dos PQs de CdTe, em uma solução de 20 mg de NTCs disperso dentro da cela de cavidade contendo 30 mL da solução de cloreto de cádmio + estabilizante, com objetivo de fazer com que a nucleação ocorresse na superfície dos NTCs;
2. Na segunda metodologia uma nova abordagem foi realizada, com a adição da solução dos PQs - CdTe sintetizados previamente aquecidos (90 °C) num período de 15 minutos, e em seguida, adicionados a uma solução de NTCs (funcionalizados) dispersos em DMF. Após a adição, a solução permaneceu em agitação constante por 1h. Em seguida, foi filtrada e lavada para a obtenção do sólido.

Para o desenvolvimento de um novo tipo de interação dos PQs e NTCs, utilizamos o estabilizante (cisteamina) e um catalisador orgânico para que ocorra uma ligação covalente do grupo funcional na amida com o ácido carboxílico do NTCs. A funcionalização com a

cisteamina na superfície foi usada para favorecer a ancoragem dos PQs (afins das moléculas com grupos com enxofre) se ligassem aos PQs estabilizando-os.

Para a segunda metodologia, foram feitos testes com diferentes solventes orgânicos visando observar a dispersão dos PQs nesses solventes, para uma possível tentativa de obter os NTCs dispersos sem que ocorresse a aglomeração ou precipitação dos PQs, os solventes testados foram: DMF, acetonitrila, etanol, DMSO, álcool metílico e água.

Dentre os solventes testados, o DMF apresentou as condições experimentais mais apropriadas para a deposição dos PQs de CdTe sobre os NTCs dispersos, foi utilizado um sistema intermediário. Utilizando uma proporção de DMF e da solução concentrada dos PQs de 1:9.

2.3 Instrumentação

2.3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens dos nanotubos de carbono (NTCs) foram obtidas por Microscópio Eletrônico de Transmissão de alta resolução (HAADF-STEM) FEI Titan Themis 60-300 operando a 300 kV. As análises foram realizadas no Instituto LNNano e CNPEM em Campinas - SP.

Preparação das amostras: as amostras foram analisadas aplicando diretamente o pó seco em grades de TI 400. Os mapas de composição foram adquiridos pela imagem do espectro EED (EDX-SI) usando um detector Super-X. Os espectros EED completos foram adquiridos em cada SI na faixa de energia 0-20 keV.

2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens foram geradas a partir de um microscópio eletrônico de varredura (equipamento) Tescan Mira3 Departamento de Física – UFPE (DF).

Preparação das amostras: as amostras das diferentes composições, etapas da síntese e purificadas foram imobilizadas em fita de carbono e está por sua vez sobre um suporte de alumínio (substrato).

2.3.3 Difração de Raio-X

Espectros de difração de raios-X de pó foram obtidos através de difratômetro **Bruker modelo D8 Advance** operando na configuração de Bragg, utilizando radiação Cu K α com o ângulo de incidência $\theta = 0,01^\circ$, com uma faixa de varredura 2θ , 5 - 70° com passo de 0,05° com tempo fixo de 2 segundos por passo em modo semi-contínuo.

Preparação das amostras:

1. Para os NTCs: o pó da amostra foi colocado no recipiente adequado para a análise.
2. Para os PQs são preparadas amostras secando uma quantidade concentrada da suspensão em uma placa de vidro, e a varredura dos ângulos ocorre lentamente variada pela rotação da geometria da amostra. As amostras devem ser preparadas no mesmo dia do análise para evitar oxidação dos selenetos ou teluretos no contato com o oxigênio do ar.

2.3.4 Espectroscopia

Nesse trabalho algumas amostras foram analisadas através de algumas técnicas de espectroscopia tais como: Espectroscopia de Ultravioleta Visível e Luminescência, Espectroscopia de infravermelho, Raman e Espectroscopia de raio-X por energia dispersiva.

2.3.4.1 *Espectroscopia de Ultravioleta Visível*

Espectros de absorção ultravioleta-visível UV-Vis foram obtidos em alta resolução a partir do espectrofotômetro Cary 50/Varian (Lâmpada de Xenônio).

2.3.4.2 *Espectroscopia de Luminescência*

As propriedades fotoluminescentes (espectros de excitação e emissão, e tempo de vida do estado excitado) das amostras produzidas neste trabalho foram coletadas em um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon, modelo Fluorolog-3 ISA. O aparelho é equipado com monocromador duplo de excitação e de emissão, modelo FL-1039/40. Lâmpadas contínua de xenônio com potência de 450 W e pulsada de xênon de 150 W, fotomultiplicadora R928P. Algumas amostras foram analisadas através do espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301PC

(lâmpada de Xenônio) e as medidas de tempo de vida foram realizadas com o espectrofluorímetro Jobin Yvon Fluorolog (lâmpada de Deutério).

2.3.4.3 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

Os espectros de absorção de Infravermelho foram obtidos, utilizando um espectrofotômetro com transformada de Fourier da Perkin Elmer (modelo Spectrum 400, N° de série:82287) com acessório de UATR (Acessório universal de amostragem com o braço de pressão) e pelo espectrofotômetro IRTracer-100, Shimadzu.

Preparação das amostras: as amostras foram preparadas na forma de pastilhas a partir da prensagem da mistura mecânica com KBr cristalino seco, e os espectros foram obtidos num espectrômetro FTIR, no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . Para as análises com ATR, os espectros foram registrados na faixa de 600 a 4000 cm^{-1} após 64 varreduras, com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} .

2.3.4.4 Espectroscopia de Raman

As amostras para a espectroscopia de Raman foram realizadas em um aparelho confocal Witec modelo Alpha 300, com excitação utilizando um laser em 532 nm sob argônio, na região de 0 a 4000 cm^{-1} , com o tempo de aquisição de 10s. Análises foram realizadas em triplicata no Laboratório do CETENE.

2.3.5 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas (ATG) foram realizadas em equipamentos de análises simultâneas ATG/ATD (análise térmica diferencial) em um analisador termogravimétrico da Shimadzu modelo TGA60/60H. As medidas foram realizadas no Laboratório de Terras Raras (BRTR-Giba) do Departamento de Química Fundamental.

Preparação das amostras: amostras de aproximadamente 1,5 - 3 mg seguindo o protocolo: razão de aquecimento de 10°C. min^{-1} , numa faixa de temperatura de 25°C a 900°C, sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min). As amostras foram colocadas na forma de filme em cadinho de platina.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho serão apresentados resultados experimentais e as discussões obtidas durante o desenvolvimento desta pesquisa. Primeiramente, serão discutidos e analisados os resultados referentes à rota de purificação e funcionalização dos NTCMC sem dopagem e com dopagem de nitrogênio. Em seguida, serão apresentadas a síntese dos PQs e os resultados das caracterizações óticas e estruturais com os respectivos estabilizantes e os resultados experimentais da ancoragem dos PQs na superfície dos NTC, alvo deste trabalho.

3.1 Caracterização do material de partida (NTCs)

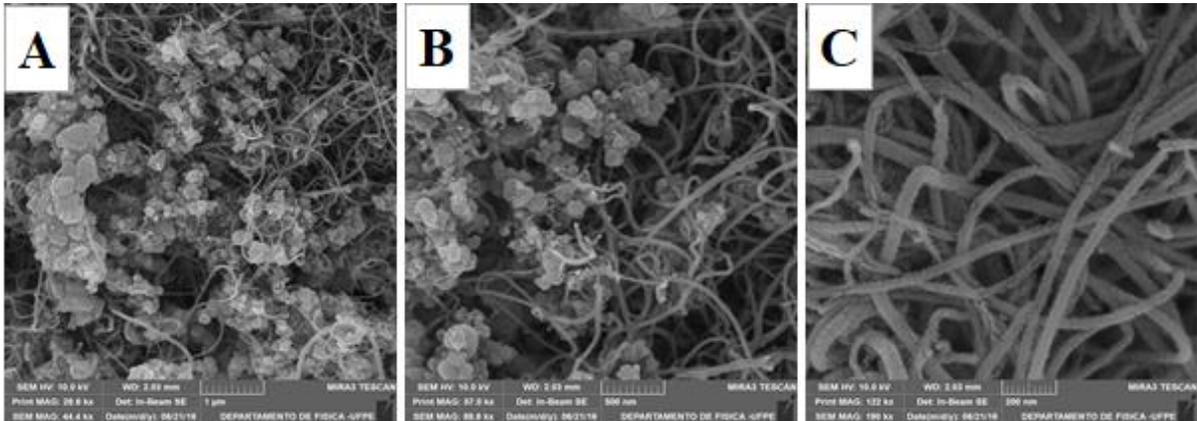
Na primeira etapa do trabalho foram preparadas as amostras de NTCs para a ancoragem dos PQs, porém a baixa reatividade dos nanotubos e as impurezas encontradas impossibilitam esse processo. A partir disso, foram utilizados métodos já descritos na literatura com apenas algumas alterações para a finalidade do trabalho.

As amostras utilizadas foram de NTCMP brutas, obtidos comercialmente através do Laboratório de Nanomateriais da UFMG e do IPICYT (México). Os resultados para as amostras brutas serão discutidos juntamente com as amostras quimicamente processadas.

3.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O primeiro processo realizado foi a purificação, como trabalhamos com amostras comerciais de NTCs e amostras sintetizadas, analisamos a porcentagem de impurezas residuais pós-síntese em ambas as amostras. Nos NTC comerciais encontramos um percentual altíssimo de impurezas carbonáceas além de observar uma camada de carbono amorfo na superfície e entre os tubos na forma de pequenos clusters identificadas pela análise de MEV. A confirmação da presença dessas impurezas pode ser visualizada pelas imagens de **MEV** dos NTCs mostradas na Figura 19.

Figura 19 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura - MEV de NTCs comerciais sem tratamento para a amostra bruta com a presença de aglomerados de impurezas nas magnificações de 1 μ m, 500 nm e 200 nm

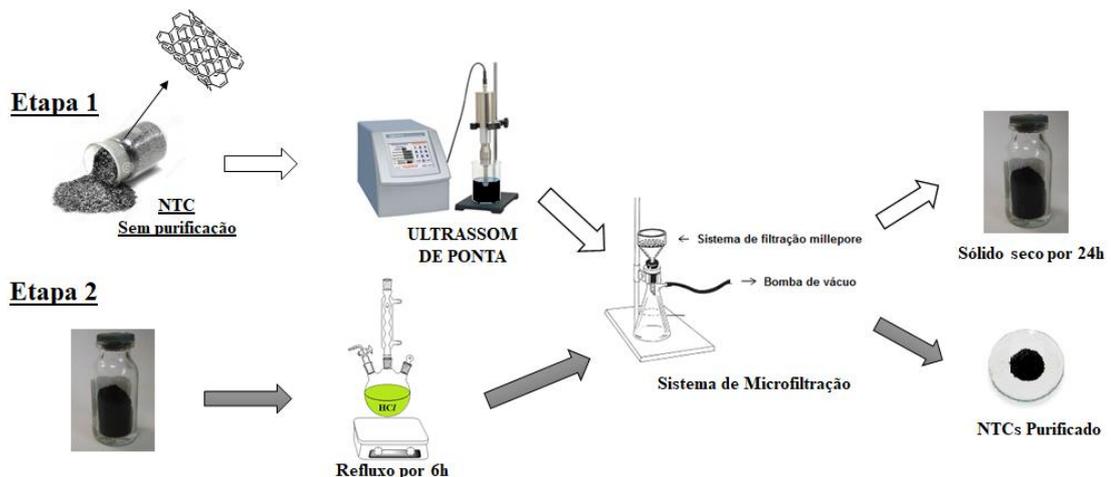


Fonte: Elaborado pelo autor.

No MEV mostra que os NTCs obtidos da UFMG mostram muitas impurezas onde pelo menos 50% em volume parecem ser de nanotubos. As impurezas são majoritariamente de carbono amorfo, além de nanopartículas metálicas do catalisador (recobertas por carbono amorfo).

As amostras passaram por um processo de purificação em duas etapas representado no esquema descrito no esquema 1, baseado em vários artigos de purificação descritos na literatura (HOU; LIU; CHENG, 2008).

Figura 20 - Ilustração das duas etapas do processo de purificação dos nanotubos de carbono



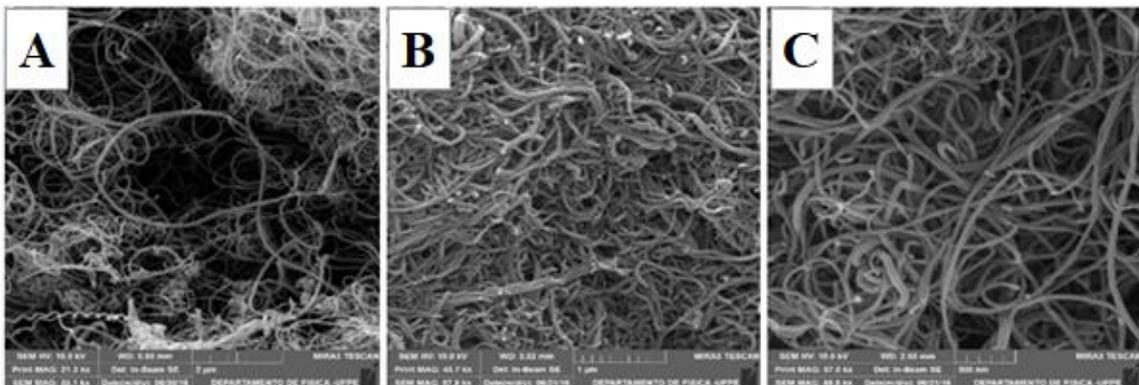
Na etapa 1 temos primeiramente a amostra fica numa ponta ultrassônica por 12h, em seguida filtrada e seca. Após esse processo temos a etapa 2, no qual o pó está sujeito ao refluxo, a amostra passa pela etapa de lavagens com água deionizada sob condições de vácuo, e seca para o armazenamento.

Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com o esquema (Figura 20), foram utilizadas duas etapas de purificação, na etapa 1 a amostra foi suspensa em água destilada e submetida ao processo de sonicação através de uma ponta ultrassônica por 12h, em seguida foi filtrada e seca. Na etapa 2, o material sonicado e foi sujeito ao refluxo em solução de HCl 3 mol.L⁻¹, a amostra passou por etapas de lavagens com água deionizada sob condições de vácuo, e seca para o armazenamento.

A eficiência do processo de purificação foi avaliada através das imagens de MEV mostradas na Figura 21. Podemos observar que o perfil da amostra, anteriormente marcado pela presença de aglomerados compactos e heterogêneos de prováveis partículas metálicas, gráficas e carbono amorfo que se destacavam em meio aos nanotubos, mudou completamente após o processo de purificação.

Figura 21 - Imagens dos Nanotubos de carbono, após o processo de purificação por sonicação e refluxo em HCl, em diferentes magnificações: (a) 2 μm , (b) 1 μm e (c) 500 nm

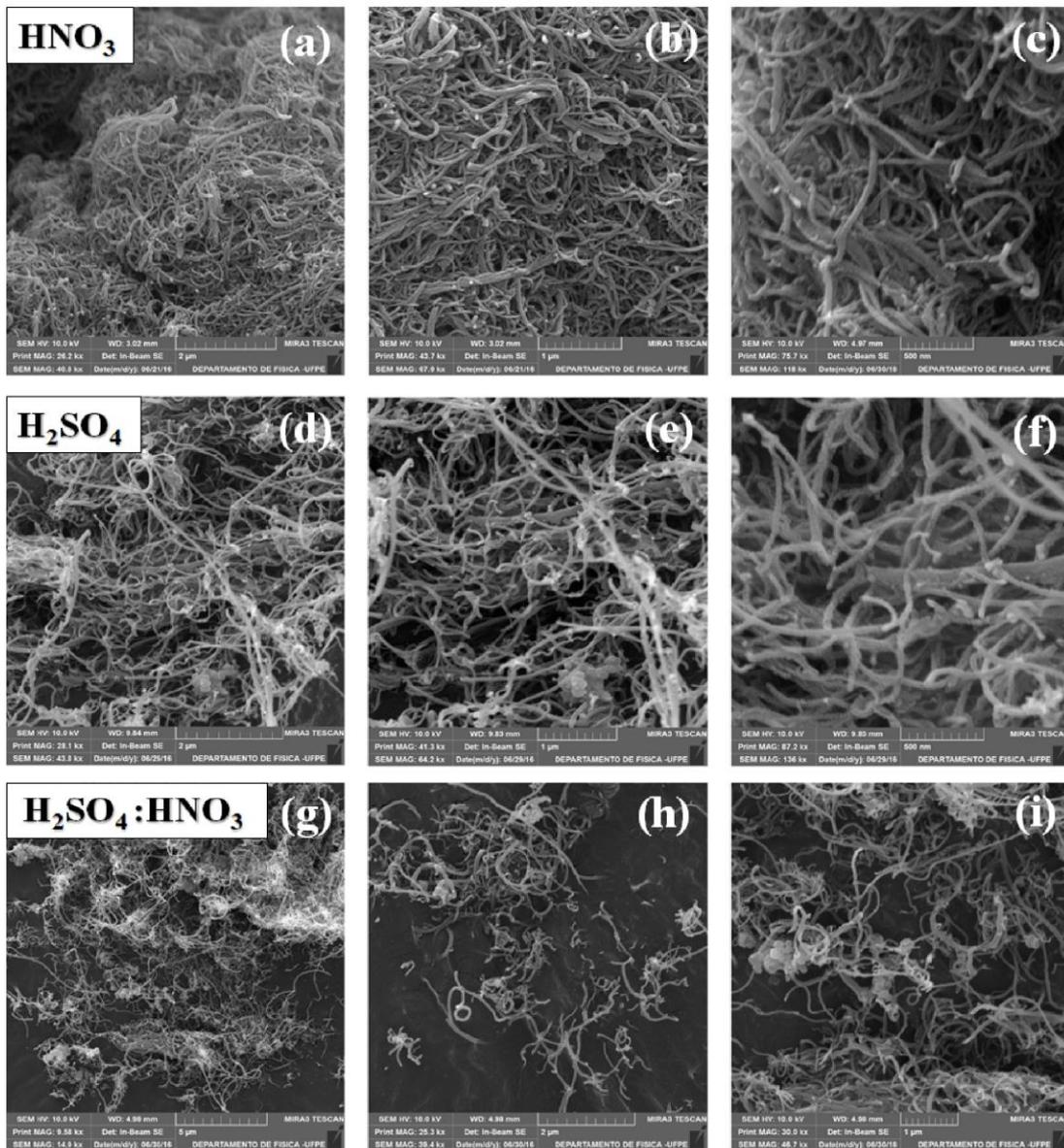


Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas imagens da Figura 21 podemos observar apenas a presença de NTCs. Após o tratamento de purificação por oxidação, utilizando HCl, não foram detectadas alterações visíveis na morfologia dos NTCs.

Além do HCl, os nanotubos também foram tratados com os ácidos HNO₃ e H₂SO₄ e com a mistura H₂SO₄:HNO₃. Na análise de MEV (Figura 22) podemos observar enorme diferença na textura dos NTCs após o tratamento oxidativo. Em ambos os processos (HNO₃ e H₂SO₄), os NTCs foram esfoliados e enrolados, principalmente no tratamento com os ácidos H₂SO₄ e H₂SO₄:HNO₃. Além disso, nas Figuras 22 (g) e 22 (h) pode-se perceber uma diminuição no comprimento dos tubos. Portanto, o tratamento oxidativo dos NTCs com fortes agentes oxidantes provoca abertura das paredes e ruptura severa da superfície gráfica do material, levando a nanotubos com menor comprimento.

Figura 22 - Microscopia de eletrônica de varredura dos NTCs utilizando HNO_3 , H_2SO_4 e $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ 3:1 (v/v) com diferentes barras de escala



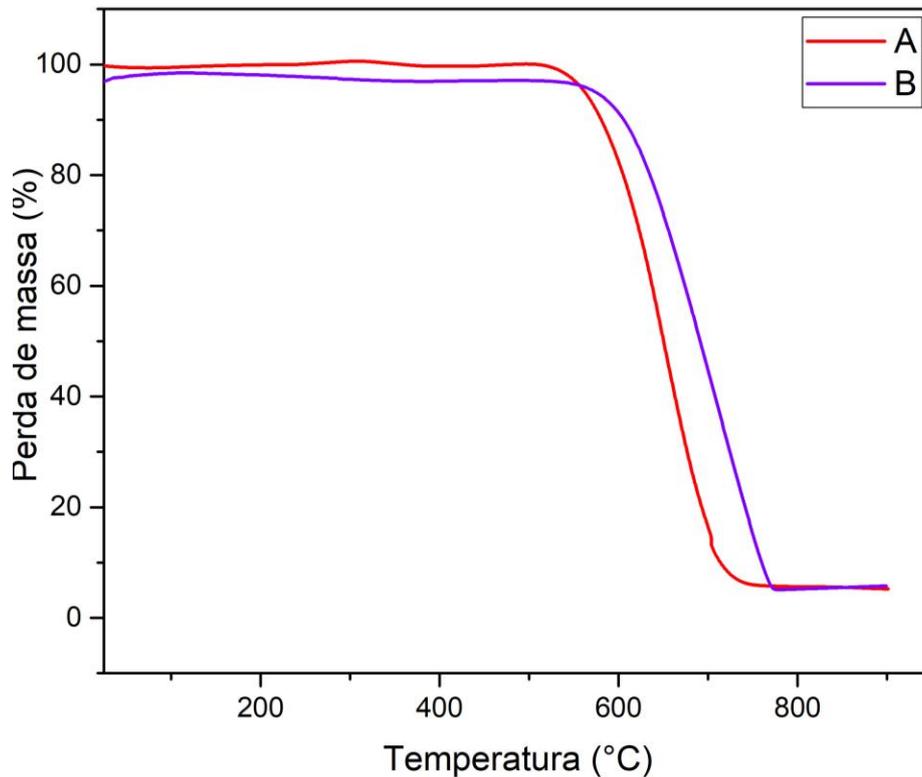
Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.2 Análise Termogravimétrica

A termogravimetria permitiu o estudo qualitativo e quantitativo das diferentes fases presentes nas amostras de nanotubos e suas impurezas, determinando o grau de pureza antes e após o processo de purificação. A Figura 23 apresenta as curvas de ATG para as amostras: (A) NTC sem purificação (pristina), (B) NTC purificado (RAVINDRAN et al., 2003). A amostra (A) apresentou uma leve perda de massa (6,6%) entre 100°C e 520°C , seguida de uma perda maior (85,4%) entre as temperaturas de 520°C e 809°C , sendo a perda total massa de 92% (Tabela 1). A amostra (B) se manteve constante nas temperaturas iniciais e somente

foi observada a perda de massa (93,7%) a partir da temperatura de 550°C, até 706°C. Essa variação de perda de massa pode ser atribuída à decomposição do carbono amorfo, devido à falta de organização estrutural, sendo termicamente instável. A amostra (B) possui uma boa resistência térmica em atmosfera de N₂ até 500°C, sendo observada a degradação dos NTCs entre 550°C e 700°C.

Figura 23 - Análise de termogravimetria das amostras de: (A) NTC sem purificação (pristina), (B) NTC purificado



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 2 - Perda de massa ocorrida durante o processo de análise termogravimétrica das amostras sem e com purificação de NTCMP

Tratamento	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Perda de Massa (%)
Sem purificação	3.50	0.28	92
Purificado	3.50	0.22	93.75

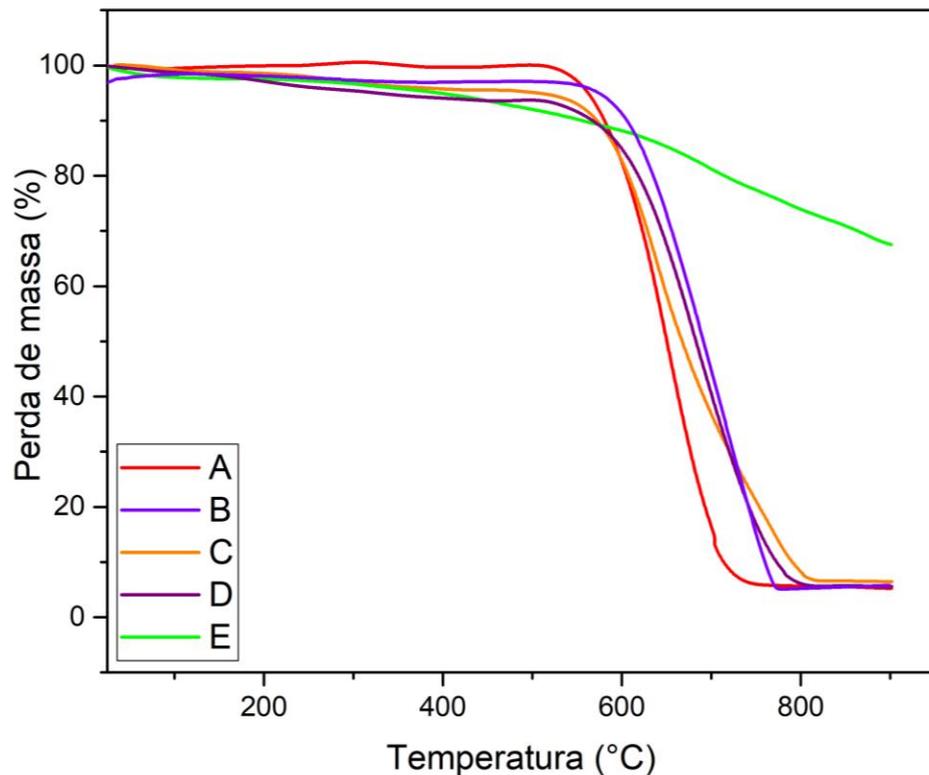
Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base no objetivo da pesquisa, propomos modificações químicas na superfície dos NTCs visando à obtenção de derivados de NTC contendo heteroátomos ligados direta ou

indiretamente aos tubos. Devido à demora de algumas análises, as caracterizações e comprovação das estruturas dos NTCs obtidos através das rotas 1 e 2, para a finalidade desse trabalho, foi incompleta e, portanto, realizamos apenas a comprovação do processo de purificação através da análise ATG.

Vale ressaltar que o processo de purificação dos NTCs foi estudado em detalhes: o tempo de oxidação, o tipo de agente oxidante, a concentração, a temperatura e atmosfera utilizada, definindo a escolha do método e a garantia da eficiência do processo sem perda de material. A otimização do processo é fundamentalmente empírica, devido à dificuldade de se realizar cálculos estequiométricos para dimensionamento de um dado processo. Para a obtenção do derivado NTC-COOH, ou seja, a adição de grupos carboxílicos na superfície dos nanotubos (principalmente nas extremidades), mas de forma a preservar a qualidade estrutural de suas paredes, utilizamos os ácidos: H_2SO_4 , HNO_3 e $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ na proporção (3:1) (v/v).

Figura 24 - Análise de termogravimetria das etapas de oxidação com os três tipos de ácidos utilizados no processo



(A) NTC sem purificação (pristina), (B) NTC purificado. (C) Ácido sulfúrico, (D) Ácido nítrico e (E) Ácido sulfúrico e nítrico na proporção (3:1) (v/v).

Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras dos NTCs oxidados, Figura 24C (H_2SO_4), 24D (HNO_3) e 24E ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$), apresentam uma curva termogravimétrica que pode ser comparada à análise térmica

dos NTCs não substituídos ou com tratamento com HCl (figura 4), podendo assim ser atribuída a porcentagem de funcionalização da superfície dos NTCs com grupos carboxílicos ou álcoois. Após o tratamento com ácido sulfúrico, Figura 24C, a análise térmica apresenta perda de massa total de 94%, com início de decomposição na temperatura de 516°C. A perda de massa para a amostra oxidada com ácido nítrico (Figura 24D) foi a mesma (94%) com início em 518°C. A terceira amostra (Figura 24E) com o tratamento em ácido sulfúrico e nítrico teve uma perda de 93% da massa a partir da temperatura em 254°C, mostrando uma maior instabilidade térmica com relação aos NTCs funcionalizados através dos métodos anteriores. Nas amostras tratadas com ácido sulfúrico e nítrico foram observadas perdas de massa iniciais (até 500°C) de cerca de 6%, as quais podem ser associadas à decomposição de grupos funcionais formados na superfície dos nanotubos após o tratamento de oxidação.

Tabela 3 - Perda de massa após a análise termogravimétrica com seus respectivos tratamentos oxidativos

Tratamento	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Perda de Massa (%)
H₂SO₄	1.0	0.06	94
HNO₃	1.0	0.06	94
H₂SO₃:HNO₃	1.0	0.07	93

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 24 apresenta a curva de TG para os NTCs purificados e oxidados com as informações detalhadas na Tabela 2. Para todas as amostras de NTC funcionalizadas, a perda de massa está associada a decomposição dos NTCs, caracterizadas para a amostra purificada, observou uma perda de massa associada bastante significativa podendo ser relacionada aos defeitos ao longo da parede. Para os NTCs tratados quimicamente apresentam uma temperatura máxima de decomposição inferior em relação aos NTC purificados, devido às estruturas termicamente menos estáveis (grupos funcionais) que as demais formas de carbono (NCTs e Carbono amorfo), se decompondo em temperaturas menores que 500°C (entre 200 e 450 °C), isto é consequência direta da etapa de funcionalização dos NTCs. Podemos visualizar no gráfico da Figura 5E, que a temperatura de decomposição dos NTCs é bem diferente que os demais, com a decomposição iniciada na temperatura de 254°C, provavelmente devido ao grande número de grupos funcionais na estrutura mesmo assim

dentro do esperado com base em estudos anteriores descritos na literatura (BALASUBRAMANIAN; BURGHARD, 2005).

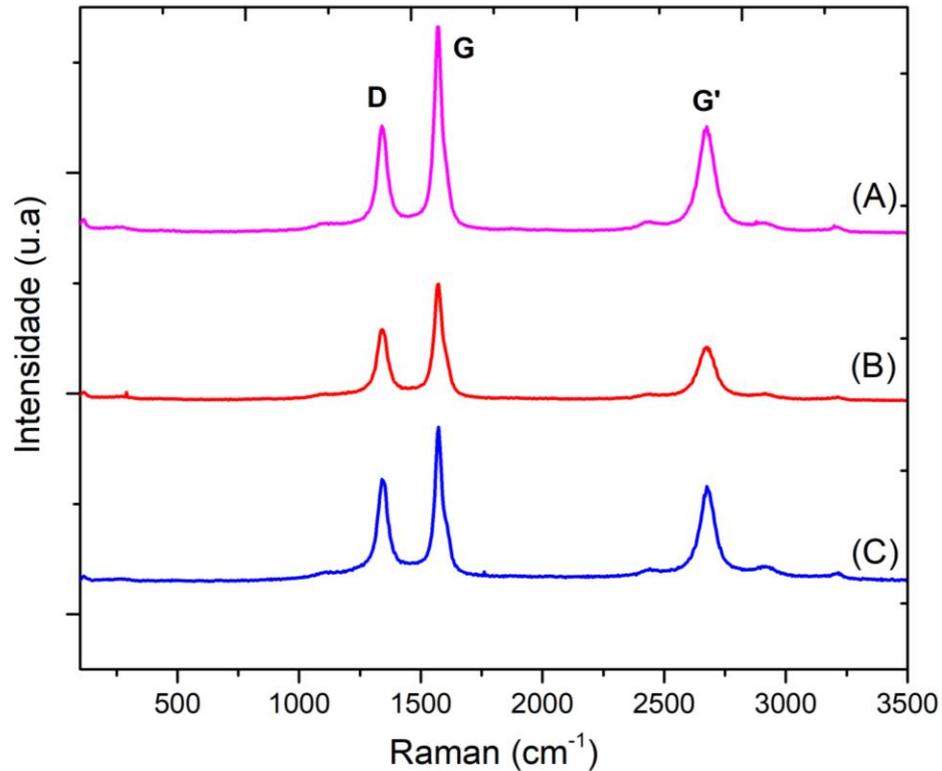
3.1.3 Espectroscopia de Raman

Uma ferramenta muito importante na caracterização dos NTCs, tanto de única parede como os de múltiplas paredes, é a espectroscopia Raman, que neste trabalho foi utilizada para a confirmação da presença dos NTCs: na amostra bruta, após o processo de purificação com sonicação e HCl, e também após ser quimicamente oxidada. Além de permitir o estudo da qualidade estrutural (presença de defeitos, carbonos hibridizados sp^3) e os grupos funcionais presentes na superfície.

As principais características do espectro de Raman dos NTCs são: o modo de respiração radial - MRR (*radial breathing mode, RBM*), com absorção em aproximadamente 200 cm^{-1} no qual todos os átomos vibram em fase na direção radial, os modos tangenciais de estiramento (*tangential stretching modes, TSM*) em 1600 cm^{-1} que formam a banda G do espectro, e a banda D em 1350 cm^{-1} , atribuída à presença de estruturas desordenadas, como NTCs defeituosos e carbono não cristalino. Além disso, a relação entre as áreas das bandas G e D, bem como a relação entre suas intensidades (I_D/I_G) fornecem o chamado 'parâmetro de qualidade', e refletem a proporção de NTC perfeitos numa determinada amostra. Na Figura 25 são apresentados os espectros Raman para as amostras de (A) NTC sem purificação (pristina), (B) NTC purificados e (C) NTC oxidado ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$). Esses espectros foram coletados com comprimento de onda de excitação de 532 nm.

A estrutura do espectro destaca-se em três picos muito distintivos para ambas as amostras, podemos observar o pico de frequência em 1572 cm^{-1} banda G a qual faz referência a banda similar no espectro do grafite (propriedade intrínseca do grafite). O pico menos intenso em 1339 cm^{-1} banda D (ênfatizando sua relação com a desordem na estrutura). O pico nas altas frequências na região entre 2669 cm^{-1} e 2681 cm^{-1} da banda G' (Figura 6A). A banda D no NTC tem as mesmas propriedades que a banda D do grafite, sendo a intensidade dessa banda diretamente relacionada às impurezas, vacâncias, grãos de fronteira ou outros defeitos introduzidos.

Figura 25 - Espectro de Raman (com comprimento de onda de excitação de 532 nm) das amostras



(A) NTC sem purificação (pristina), (B) NTC purificados e, em seguida (C) NTC oxidado ($\text{H}_2\text{SO}_3:\text{HNO}_3$ na proporção (3:1) (v/v)).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4 - Frequências das bandas D, G e G' observadas nos espectros Raman das amostras de NTCMC, sem purificação, purificadas e oxidadas bandas em (ω) cm^{-1}

Amostras NTCMC	Banda D	Banda G	Banda G'	I_D/I_G
A	1339	1572	2669	0.66
B	1339	1572	2678	0.77
C	1339	1579	2681	0.79

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Tabela 4 observamos os valores de deslocamento Raman e de integração (I) correspondentes a cada banda, na qual as bandas D e G ocorrem em deslocamento Raman (cm^{-1}) praticamente iguais para todas as amostras. Para banda G, nas amostras (A) e (C), foi observada uma pequena diferença de deslocamento de $+7 \text{ cm}^{-1}$ para a amostra (C). Para a banda G' os valores de deslocamento variaram de 2669 cm^{-1} , para 2678 cm^{-1} e 2681 cm^{-1} ,

essa variação pode estar associada aos grupos funcionais retiradores de elétrons, ou seja, grupos oxigenados que foram adicionados aos defeitos como vacâncias e ligações pendentes sp^3 devido ao tratamento ácido (MUNIR et al., 2015).

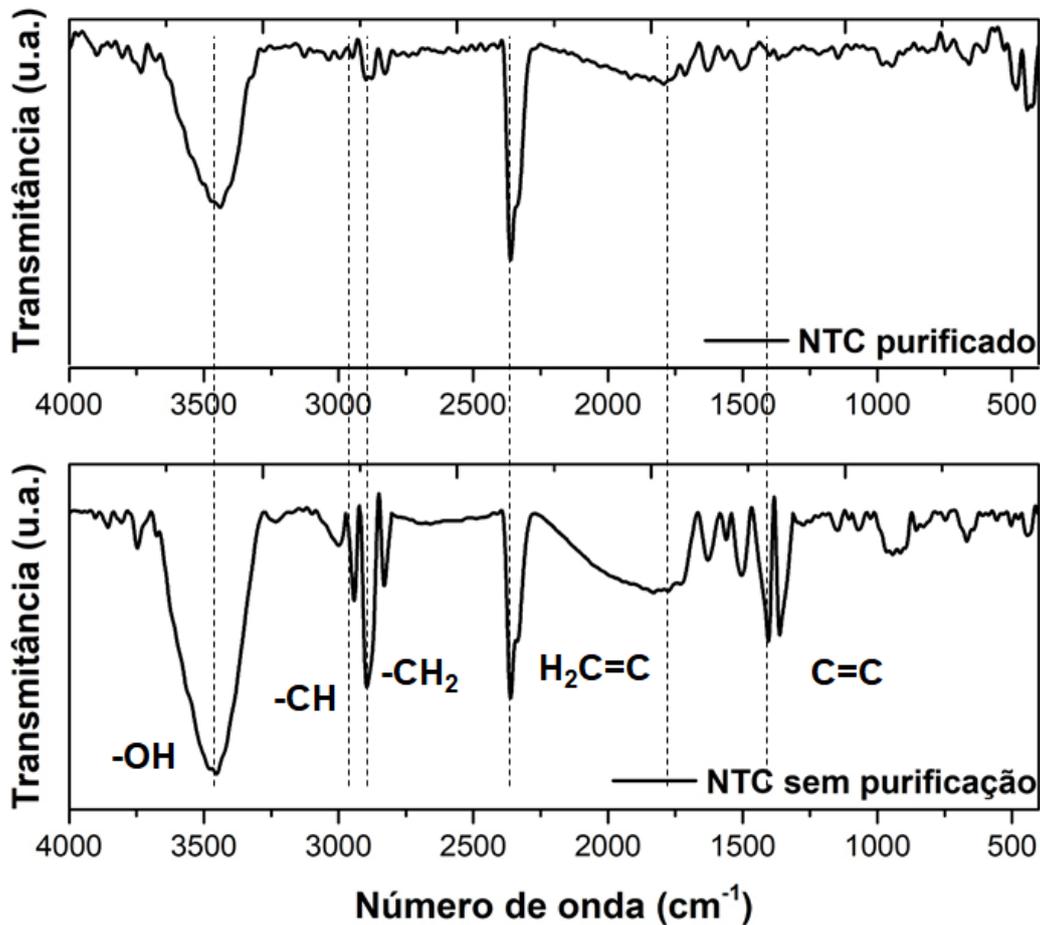
A presença de carbono com hibridização sp^3 , como carbono amorfo, pode contribuir no tamanho na intensidade da banda D. A forma que consideramos para avaliar a desordem estrutural nos três processos foi a utilização da razão ou áreas integrais das intensidades relativas das bandas D e G (I_D/I_G). De acordo com os valores encontrados (I_D/I_G) podemos perceber que os valores aumentam da amostra (A) para (B) e de (B) para (C), isso quer dizer que após o tratamento de purificação e o processo oxidativo, apesar da quantidade de carbono amorfo removida ocorre a criação de defeitos (vacâncias) que estão diretamente relacionadas a esses valores.

3.1.4 Espectroscopia no Infravermelho

A Figura 26 mostra os espectros de infravermelho das amostras de NTC (A) antes e (B) após as etapas de purificação. No espectro da amostra sem purificação (A) é observada uma banda intensa em 3450 cm^{-1} , referente à absorção por estiramento de ligações O-H de grupos hidroxila ligados à superfície. As bandas características entre $2851\text{-}2925\text{ cm}^{-1}$ são compatíveis com vibrações de estiramento C-Hx de hidrogênio quimiosorvido de vários tipos e presentes em todos os filmes de carbono. A banda em 2362 cm^{-1} pode ser associada ao estiramento de O-H de hidrogênio fortemente ligado (COOH). As absorções na região de $1300\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ podem ser observadas, correspondentes às ligações C=O (estiramento, ~ 1650 e $\sim 1560\text{ cm}^{-1}$), C=C (estiramento, 1400 cm^{-1}) e C-O (estiramento, 1372 cm^{-1}).

A intensidade das bandas é baixa, dentro do esperado, para a amostra bruta (sem purificação) e também para a amostra purificada. As bandas encontradas foram associadas a grupos adsorvidos ou ligados às impurezas contidas na amostra bruta, como carbono amorfo. A evidência de que não existem impurezas ligadas aos tubos é devido ao fato de que as intensidades relativas das bandas na região 3500 cm^{-1} a 2500 cm^{-1} (grupos funcionais O-H e C-Hx), e na região 1750 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} (grupos funcionais C=O, O-H, C-O) diminuem com a remoção do carbono amorfo após o processo de purificação.

Figura 26 - Espectro de FTIR das amostras de NTC sem purificação e purificada (4000-400 cm^{-1})

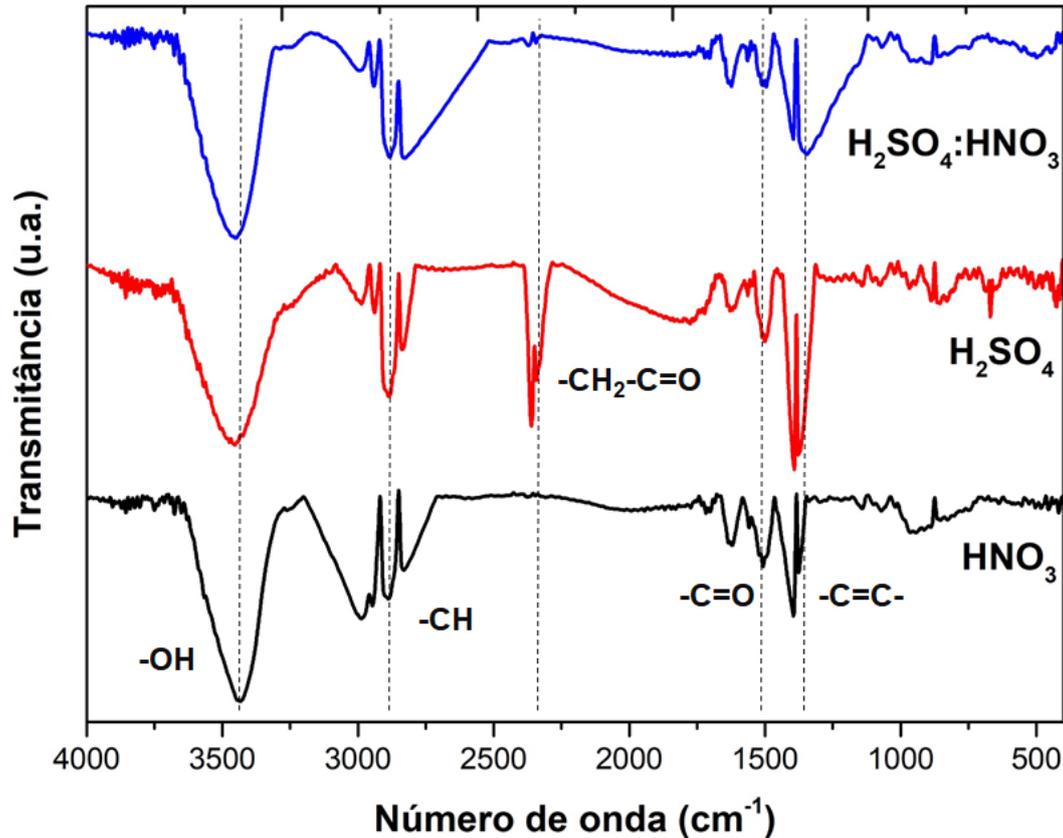


Fonte: Elaborado pelo autor.

Após o processo de purificação, os NTCs foram submetidos a tratamento ácido, que pela técnica de espectroscopia de infravermelho conseguimos identificar e comprovar os grupos funcionais na superfície dos NTCs, porque aumenta sensivelmente a intensidade dos modos, devido à quebra de simetria nas regiões de defeitos por causa da presença dos grupos funcionais (KIM et al., 2005).

A Figura 27 mostra os espectros de infravermelho das amostras de NTC após os processos de oxidação química. A presença dessas vibrações no espectro de infravermelho sugere a ocorrência da funcionalização dos NTCs com os grupos $-\text{C}-\text{O}$ e $-\text{C}=\text{O}$, bem como a presença de resíduos de grupos $-\text{COOH}$ ao longo da parede nas amostras (a), (b) e (c).

Figura 27 - Espectroscopia de Infravermelho dos nanotubos oxidados com os respectivos ácidos sendo (a) HNO₃, (b) H₂SO₄, (c) (3:1) H₂SO₃:HNO₃



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se em torno da região de 3100-3500 cm^{-1} , associadas ao modo de estiramento O-H. A largura da banda indica a possibilidade de diferentes grupos contendo hidroxilas, grupos carboxílicos, alcoólicos ou fenólicos. A banda fraca na região de $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$, atribuímos ao estiramento da ligação C=O do grupo carboxílico. A banda em $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao estiramento das ligações C=C, essa região está diretamente relacionada à criação de defeitos pelo tratamento ácido.

No espectro FTIR observamos que a utilização do ácido nítrico leva ao aumento significativo na intensidade da banda do estiramento do -OH, na região acima de 3000 cm^{-1} . Abaixo de $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ foi identificada a diminuição da intensidade dos modos vibracionais nesta região em relação aos demais gráficos. Em seguida, um resumo das principais bandas de absorção observadas nas amostras de nanotubos de carbono citadas acima e suas respectivas atribuições na Tabela 4.

Tabela 5 - Bandas de absorção no infravermelho e suas respectivas atribuições identificadas para as amostras de NTCMCs oxidados

Bandas observadas (cm⁻¹)	Atribuição
~ 3440-3450	v O-H de grupos álcoois e fenóis
~3100-2870	v O-H de grupos ácidos carboxílicos
~1700	v C=O de grupos ácidos carboxílicos
~1505	v C=C dos NTCMCs
~1400	v C=C dos NTCMCs

Fonte: Elaborado pelo autor.

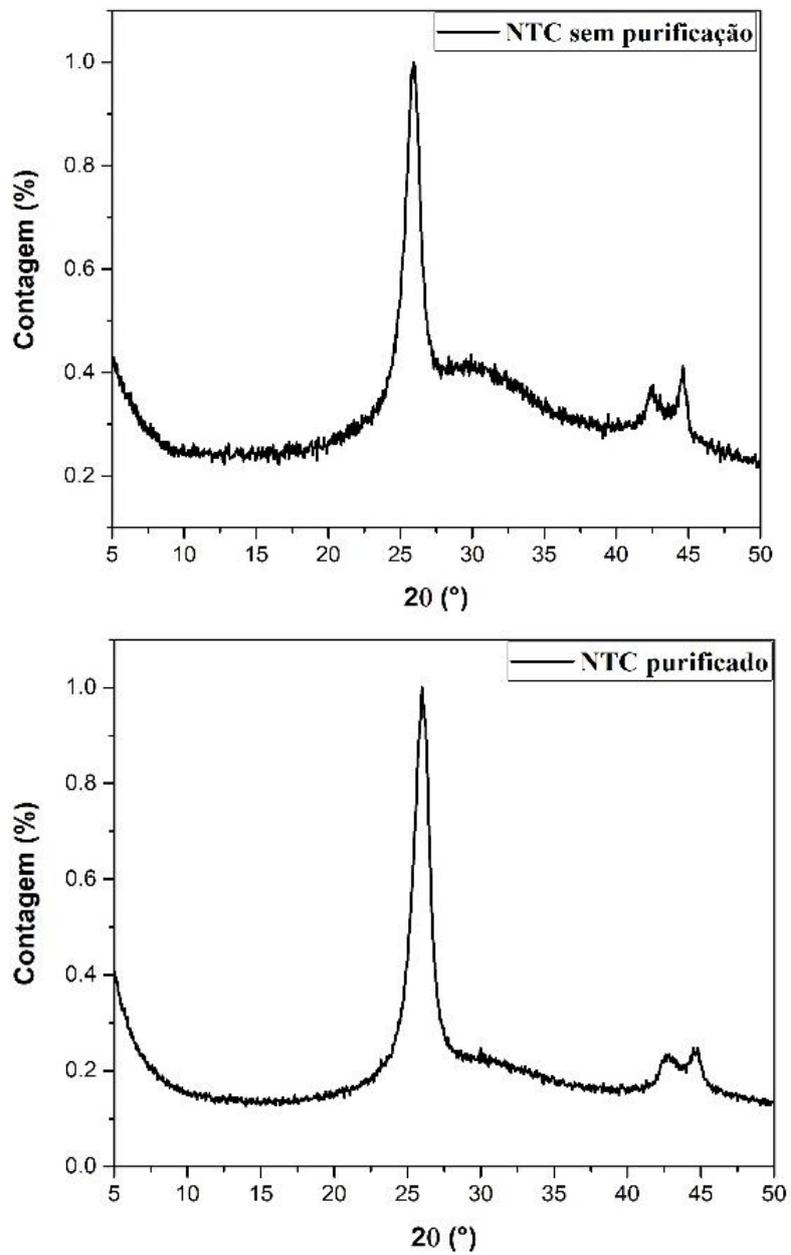
Comparando os resultados de ATG e MEV, sabemos que as impurezas de carbono foram retiradas dos NTCs após o processo de purificação e podemos observar a diminuição de alguns picos na Figura 26. Depois do processo oxidativo (Figura 27), podemos observar o resultado aqui obtido da introdução de grupos oxigenados, preferencialmente ácidos carboxílicos, nas regiões de defeitos e extremidades dos NTC.

3.1.5 Difração de Raios-X

A difração de raios X foi aplicada para investigar a mudança na estrutura cristalina dos NTCMP. De modo geral os NTCs em uma amostra após o DRX, podem apresentar diferentes diâmetros, quiralidades, e ainda diferentes números de camadas nos tubos. A Figura 28 compara os padrões de DRX para as amostras (A) NTCs bruta (pristina), (B) e os NTCs após as etapas de purificação.

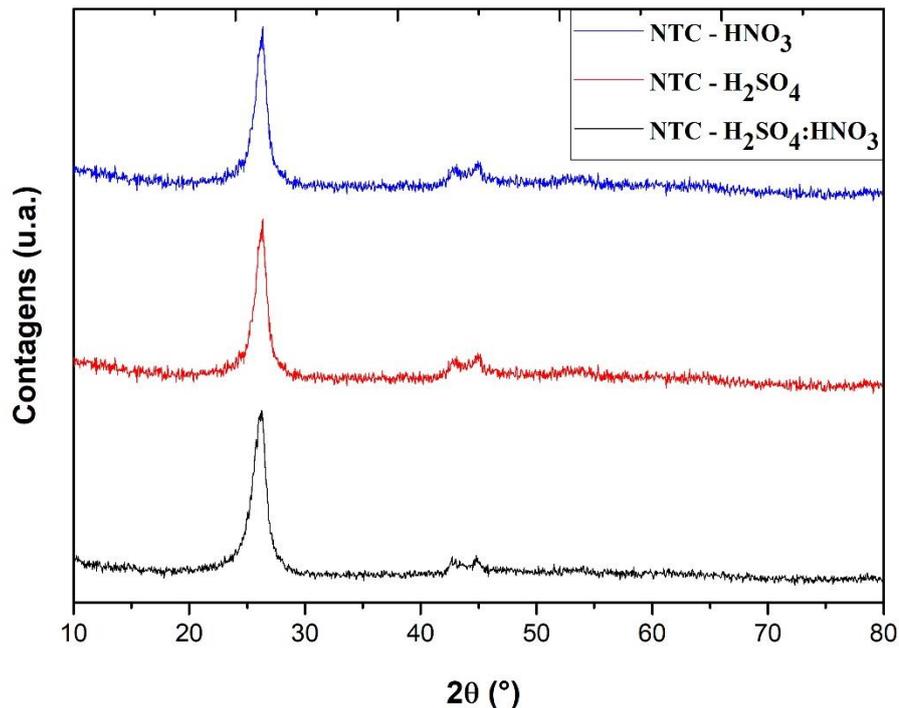
A partir da Figura 28 fica claro que os NTCs pristina e NTCs purificados exibem dois picos; um em 26,32° (plano 0 0 2) e o outro a 44,88° (plano 1 0 0), para a identificação dos planos cristalográficos foi tomado como referência NTCs $\lambda=0.01$. Podemos observar um ombro na amostra (a) NTCMPs sem purificação, relacionados ao material de carbono amorfo observado na análise de MEV. Após o processo de purificação, verificamos a diminuição quase que total da região localizada em valores 2θ igual a 31°. A Figura 29 mostra que a funcionalização dos NTC com os respectivos ácidos não alterou o caráter cristalográfico dos NTCs e o ombro visualizado no espectro da Figura 29 desapareceu após o processo oxidativo.

Figura 28 - Padrões de DRX das amostras dos NTCs (a) sem purificação—pristina e (b) após o processo de purificação



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 29 - Padrões de DRX das amostras dos NTCs



(A) HNO₃, (B) H₂SO₄, (C) (3:1) H₂SO₄:HNO₃

Fonte: Elaborado pelo autor.

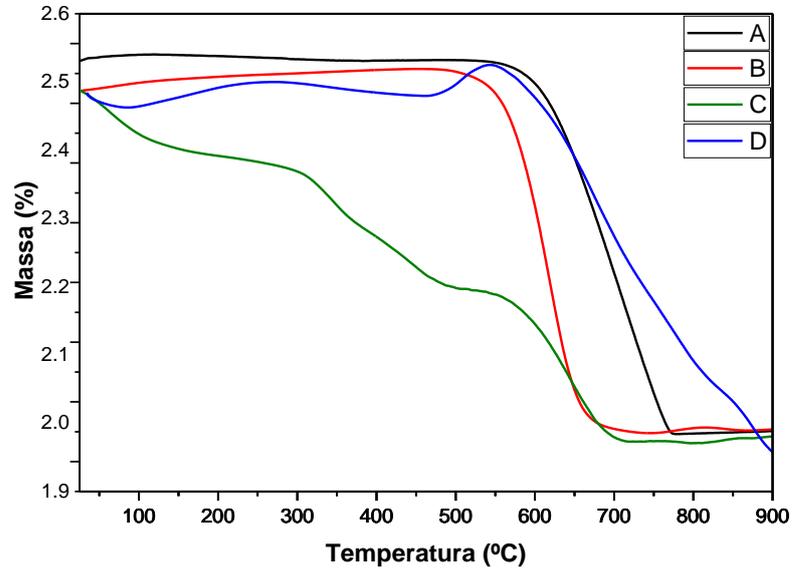
3.2 Caracterização do material de partida (NTC-N_x)

Foram utilizadas amostras brutas de nanotubos de paredes múltiplas substituídos com grupos nitrogênio (NTCMP-N_x), sintetizada no laboratório do grupo IPICYT (México) via DQV dopadas com nitrogênio. Com uma metodologia diferenciada já descrita na literatura (LEPRÓ et al., 2007).

3.2.1 Análise Termogravimétrica

Com base no que foi estudado e comprovado com as caracterizações para as amostras de NCTMP anteriores, foi realizado o estudo de ATG para as amostras sem purificação, purificada e oxidada com ácido nítrico e sulfúrico. Após a análise de MEV dos NCTMPs oxidados com H₂SO₄/HNO₃, resolvemos eliminar esta etapa do processo de oxidação do NTCMP-N_x. Na Figura 30, temos as ATGs das amostras de NTCMP-N_x.

Figura 30 - Análise de termogravimetria das amostras de NTCMP-Nx para as amostras: (A) sem purificação (pristina), (B) purificado. (C) Ácido sulfúrico e (D) Ácido nítrico



Fonte: Elaborado pelo autor.

A perda de massa para as amostras (A) de NTCMP-Nx teve início em 562°C, indo até 776°C; para a amostra B foi de 504°C até 690°C. Para a amostra (D), o início da decomposição ocorreu em 568°C e foi até 891°C. Para a amostra (C) observamos três perdas de massa, na primeira etapa com início em 81°C, na segunda etapa em 314°C e para a terceira etapa em 515°C, estabilizando em 713°C. A perda de massa desses processos está ilustrada na Tabela 5.

Tabela 6 - Dados referentes à Análise de termogravimetria de: NTC sem purificação (pristina), NTC purificado, Ácido sulfúrico e Ácido nítrico

Tratamento	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Perda de Massa (%)
Sem purificação	1.074	0.053	95,1
Purificado	0.988	0.077	92.2
H ₂ SO ₄	0.988	0.039	96.0
HNO ₃	0.988	0.005	99.5

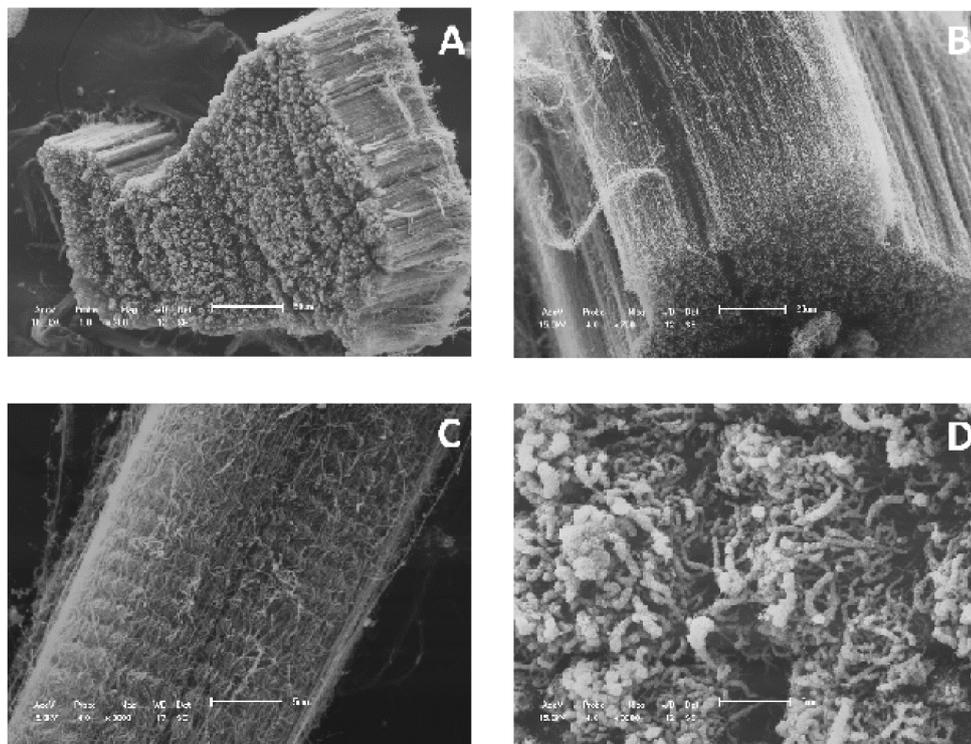
Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a amostra (A) a perda de massa de aproximadamente 95% e de 92% para a amostra (B); para a amostra (C) foi de 96% e para amostra (D) foi de 99,5%. Essa variação de perda de massa pode ser atribuída à decomposição do carbono amorfo, devido à sua falta de organização estrutural sendo termicamente instável para os processos A e B, e para C e D é devido instabilidade dos grupos funcionais inseridos pelo tratamento oxidativo nas paredes dos tubos.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na análise de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos NTCMP-Nx observa-se poucos aglomerados de impurezas. Como mostrado na Figura 31, prováveis impurezas de carbono amorfo e de partículas metálicas residuais, advindos do processo de síntese, são visualizadas através dos grânulos compactos recobrindo os tubos de forma homogênea e heterogênea. Além disso, podemos observar na imagem de MEV os NTCMP-Nx empilhados numa mesma direção.

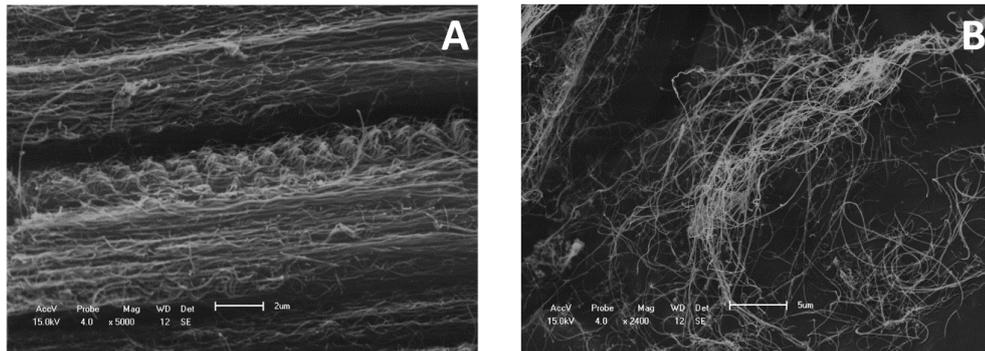
Figura 31 - Imagens de Microscopia de varredura de baixa resolução para as amostras de NTCMP-Nx sem purificação com diferentes magnitudes



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após os NTCMP-Nx passarem pelo tratamento de purificação (Figura 32) podemos observar na microscopia que alguns grânulos estavam sobre os tubos e nas extremidades desapareceram, além de que a morfologia da amostra não foi modificada drasticamente após o processo.

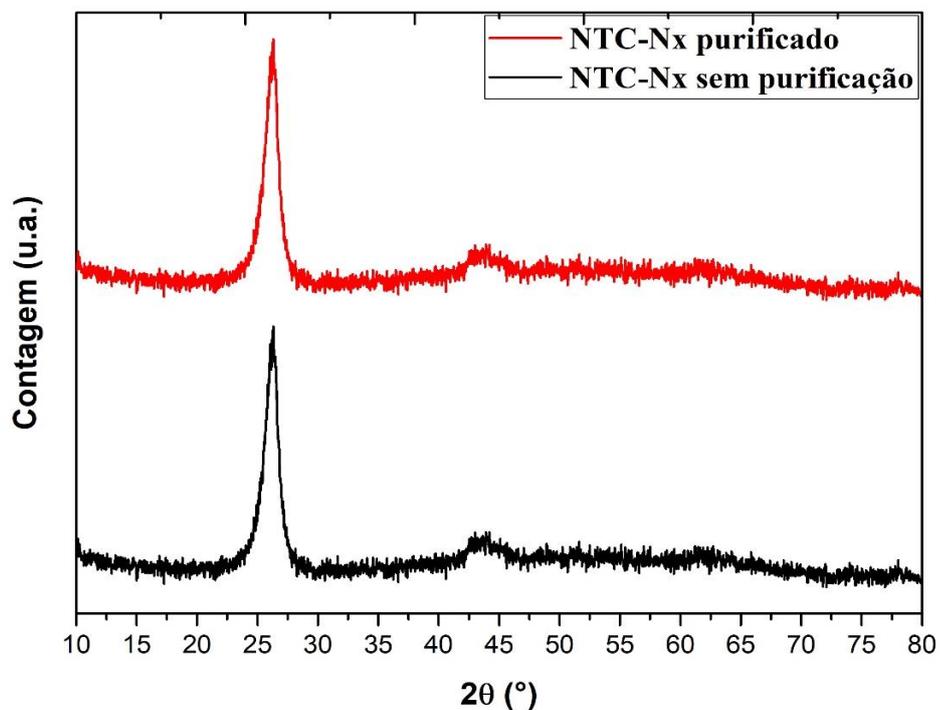
Figura 32 - Imagens de Microscopia de varredura de baixa resolução para as amostras de NTCMP-Nx após o processo de purificação com diferentes magnitudes



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.3 Difração de Raios-X

Figura 33 - Análise de DRX das amostras de NTCMP-Nx purificadas e sem purificação

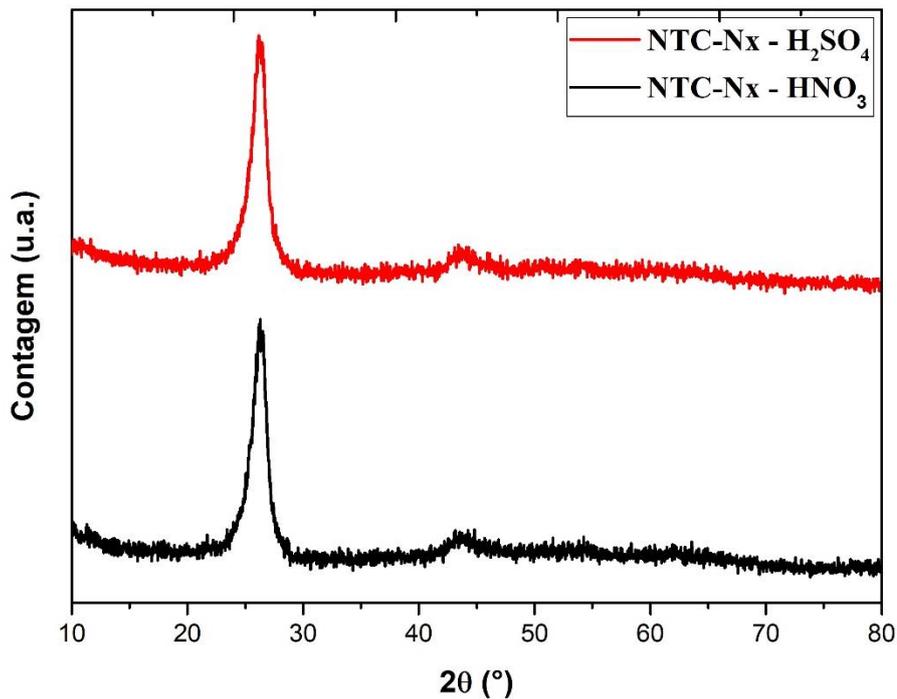


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na análise de DRX de pó para os NCTMP-Nx bem diferente da amostra dos NTCs na Figura 33 os picos correspondem a estrutura dos NTCMP-Nx e pela análise não foi observada nenhum ombro no difratograma comparada com as amostras de NCTMP, no qual seria relacionada ao carbono amorfo. Como na análise de MEV, não foram observados grandes aglomerados, a análise de DRX foi feita com o propósito de comprovar se realmente os NCT-Nx possuíam impurezas. Pela análise pode se verificar que ambas possuem os mesmos picos sem nenhuma alteração das amostras de NTC-Nx sem purificação e purificada.

Nas Figuras 33 e 34, os planos cristalográficos foram tomados como referência para os NTCs, $\lambda=0.01$ com picos em $26,29^\circ$ (plano 0 0 2) e o outro a $44,32^\circ$ (plano 1 0 3) referentes as estruturas cristalográficas dos NCT-Nx e a estrutura da partícula metálica da síntese. E para comparação foi realizado o DRX dos NTC-Nx oxidados e não observamos nenhuma variação estrutural pela análise em ambos os processos.

Figura 34 - Análise de DRX das amostras de NTC-Nx oxidadas com os ácidos: HNO₃, H₂SO₄



Fonte: Elaborado pelo autor.

O tratamento ácido foi realizado apenas com dois tipos de ácido (H₂SO₄ e HNO₃) para NCTMP-Nx, já que nas etapas de funcionalização com H₂SO₄:HNO₃, os NTCMPs diminuíram muito de tamanho, o que para a aplicabilidade deste trabalho acaba contribuindo de forma negativa. No DRX do NCTMP-Nx funcionalizado não ocorreu nenhuma alteração na sua estrutura cristalina após o processo.

Como os NCTMP-Nx são mais reativos que os NTCMPs, inserimos essa etapa para estudar a ancoragem sem funcionalização dos PQs utilizando essa reatividade reportada na literatura para (LEPRÓ et al., 2007, 2008). Porém com um estudo mais aprofundado verificamos que mesmo sendo mais reativo, ainda sim era necessária a adição dessa etapa no processo antes da ancoragem.

3.3 SÍNTESE DOS PQs DE CdTe

3.3.1 Eletrossíntese dos PQs de CdTe-AMP/CYS

A síntese dos PQs de CdTe foi realizada com a mesma metodologia descrita por Passos *et al.*. Algumas alterações foram realizadas para adaptação do sistema de síntese eletroquímica dos PQs na presença dos NTCMPs (FREITAS; DIAS; PASSOS, 2014; PASSOS et al., 2016).

Para o precursor telureto, utilizamos a metodologia de eletroredução onde 0.05 mmol (6.5 mg) de telúrio elementar (Te^0) disperso em pó de grafite (macroeletrodo) é eletrorreduzido para íons telureto (Te^{2-}) sob corrente constante (-30 mA) e atmosfera inerte, o qual difunde para 30 mL de uma solução aquosa ($\sim\text{pH} = 10$, AMP, ou $\sim\text{pH} = 5,5$, CYS).

Os PQs CdTe-CYS foram sintetizados na célula de cavidade, através de eletrólises a corrente controlada de -30 mA, durante 600 segundos. Após a síntese, foram retiradas 4 alíquotas, que foram aquecidas durante períodos de 15, 30, 60 e 120 minutos. De acordo com o tipo de estabilizante é necessário que as sínteses sejam realizadas em pHs diferentes: AMP em pH básico ($\text{pH}=10$, grupo ácido desprotonado $-\text{COO}^-$, Eq. 1) e CYS em pH ácido ($\text{pH} = 5,5$, grupo amino protonado $-\text{NH}_3^+$, Eq. 2).



3.3.2 Caracterização ótica dos PQs de CdTe-AMP

A caracterização ótica das amostras dos PQs de CdTe-AMP foi realizada através da análise dos espectros de absorvância e luminescência, que apresentaram um comportamento semelhante ao das nanopartículas descritas na literatura. Na Figura 36 podemos observar os espectros de absorção e emissão dos PQs obtidos após tratamentos térmicos realizados

durante 15, 30, 60 e 120 minutos. Podemos observar o deslocamento batocrômico das bandas de absorção e emissão de acordo com o aumento do tempo de aquecimento da amostra de PQ-CdTe, devido ao aumento do tamanho da partícula.

O aquecimento da solução de PQs é necessário para aumentar a estabilidade das nanopartículas e diminuição dos defeitos de superfície, promovendo o aumento da intensidade de fluorescência. Foi realizado o tratamento térmico de 6 alíquotas em diferentes tempos de aquecimento: 0, 15, 30, 45, 60 e 120 minutos. A Figura 37 apresenta as soluções em luz ambiente (A) e luz ultravioleta (B). Podemos observar que a cor das soluções varia do amarelo ao vermelho (luz visível) com o aumento do tempo de tratamento térmico, enquanto a emissão das soluções varia do verde ao vermelho (sob luz ultravioleta).

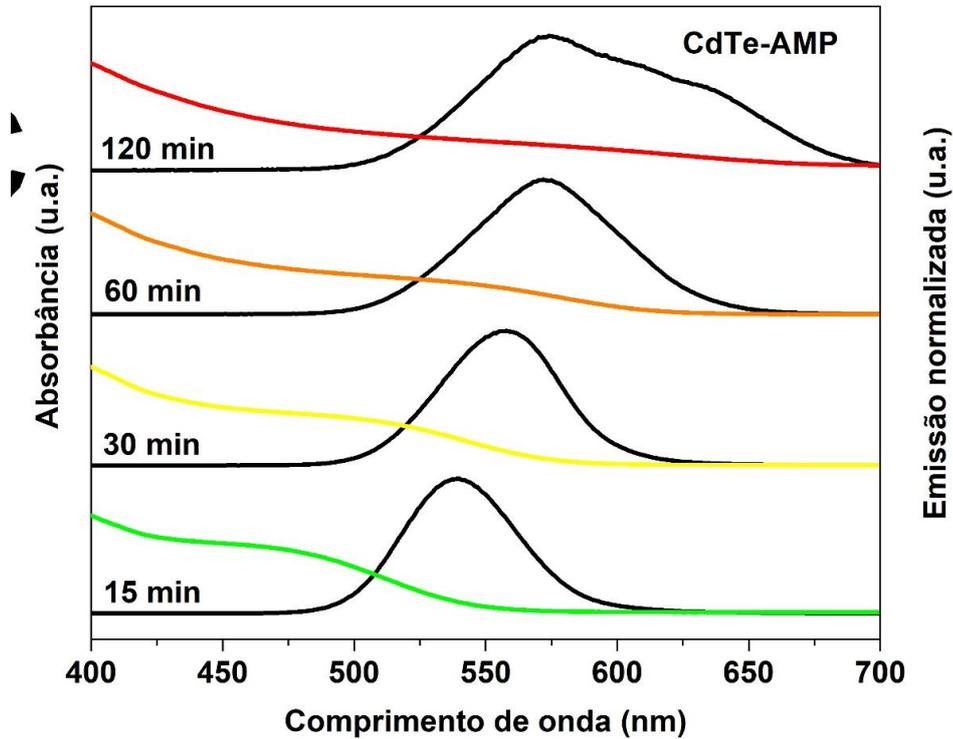
Figura 35 - PQs de CdTe-AMP no processo de crescimento das partículas, onde (A) é a aparência das alíquotas em luz ambiente e (B) em luz ultravioleta de 365 nm, após o processo de aquecimento no tempo de 0 a 120 minutos



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas alíquotas estudadas pelo tratamento térmico podemos observar que ocorre uma mudança na coloração das soluções devido à diminuição da concentração referente ao crescimento das partículas. À medida que vamos aquecendo por mais tempo as soluções, a coloração começa de um verde de intensidade fraca, passa pelo amarelo, laranja até chegar na cor vermelha. No gráfico da Figura 36 podemos as emissões e absorções dos PQs referente ao tratamento térmico de 15, 30, 60 e 120 minutos apresentando uma fluorescência com cores bem visíveis, com as informações adicionais na Tabela 6.

Figura 36 - Espectros de Absorção e emissão (normalizados) dos primeiros PQs de CdTe-AMP sintetizados em célula de cavidade na proporção 1:2:5



Fonte: Elaborado pelo autor.

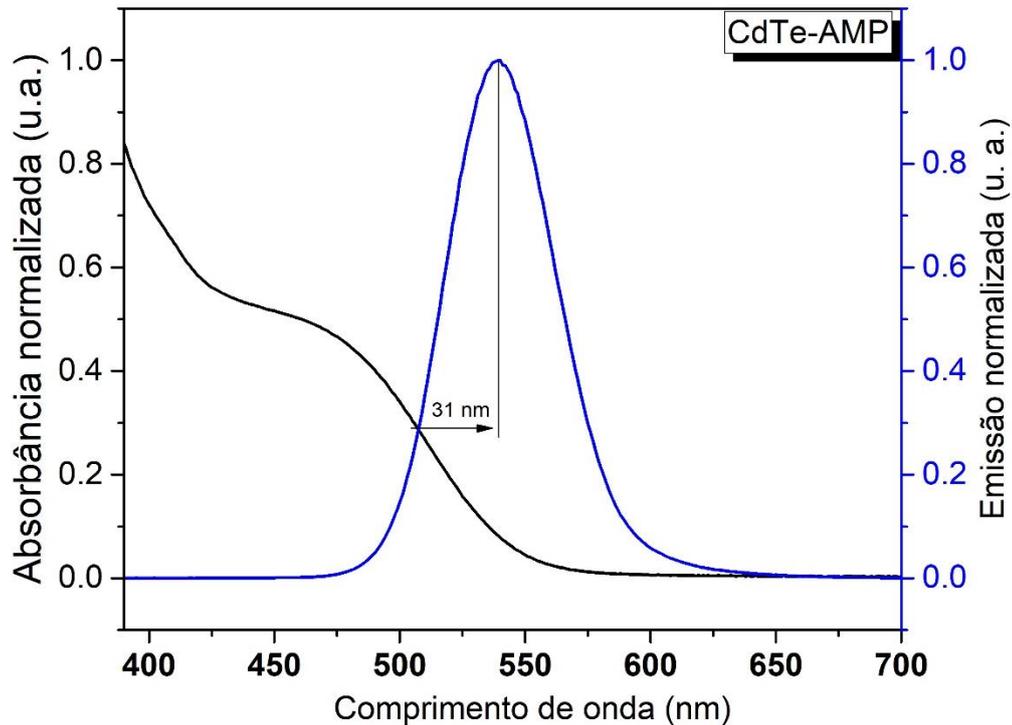
Tabela 7 - Tratamento de aquecimento (90° C) com os respectivos tempos para a síntese de CdTe-AMP, com uma corrente constante de eletrolise ($i = -30\text{mA}$)

Tempo (min)	λ Absorção (nm)	λ Emissão (nm)
CdTe-AMP		
15	476	540
30	557	557
60	549	572
120	579	576

Fonte: Elaborado pelo autor.

No espectro de UV-Vis de absorção que foi obtido do aquecimento das amostras na variação de 15 a 120 minutos, com comprimento de onda máximo (λ_{max}) entre 476 -579 nm. Na espectrometria dos PQs de CdTe-AMP detectamos que o espectro de emissão vai do verde (540 nm) até vermelho (576 nm).

Figura 37 - Deslocamento de Stokes para os PQs de CdTe-AMP com 15 min de aquecimento



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a Figura 37 no gráfico, podemos observar a intensidade máxima de luminescência em 538 nm, ou seja, na região do verde. Além disso, calculamos o deslocamento de Stokes (dS) para as amostras de CdTe-AMP. O dS é analisado entre o comprimento de onda máximo dos espectros de absorção para o primeiro éxciton e o comprimento de onda de emissão máximo. Para a amostra de CdTe-AMP com 15 minutos de aquecimento, apresentaram dS de 31 nm, como pode-se visualizar na Figura 37.

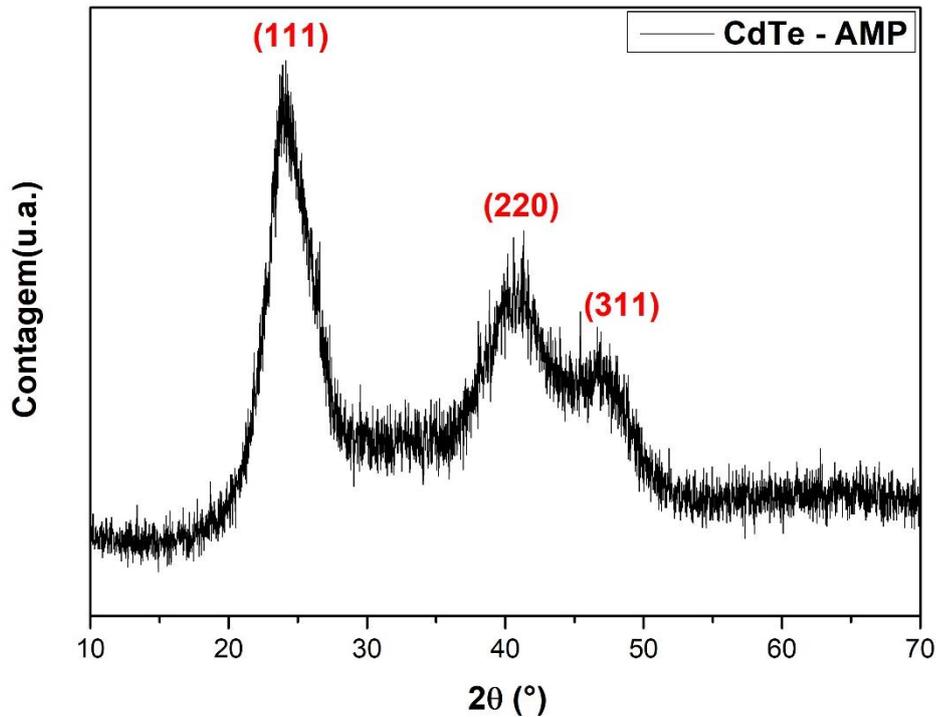
3.3.3 Caracterização estrutural dos PQs de CdTe-AMP

Também foi realizada a caracterização estrutural dos PQs por difração de raio-X para a amostra CdTe-AMP sintetizada. A Figura 38, mostra o espectro de difratometria de raio-X (DRX) no qual podemos observar uma cristalinidade típica de PQs de CdTe. Os valores de 2θ encontrados são referentes aos planos cristalográficos (111), (220) e (311), confirmando uma estrutura cúbica típica da estrutura cristalina da blenda de zinco (corpo centrado), descrito na literatura para essa estrutura (ZENG et al., 2008).

Na Figura 38, mostra o espectro de difratometria de raios-X (XRD) no qual podemos observar uma cristalinidade típico de PQs de CdTe sintetizado, aquecido por 30 minutos e

depositado em um substrato seco em numa placa de vidro formando um filme fino da amostra.

Figura 38 - Difratoograma de Raios-X da amostra de PQs CdTe –AMP



Fonte: Elaborado pelo autor.

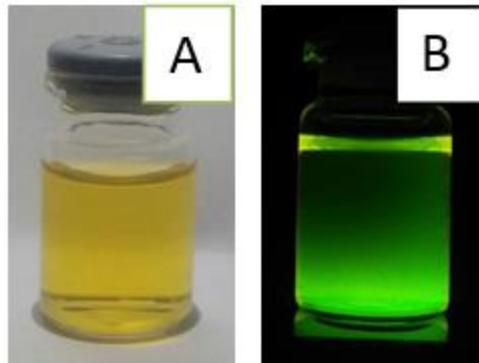
Os valores de 2θ encontrados foram 24.03° , 40.94° e 47.07° condizentes aos planos cristalográficos (111), (220) e (311), confirmando uma estrutura cúbica típica cristalina da blenda de zinco (corpo centrado), estrutura comum para os PQs de CdTe. (ZENG et al., 2008)

O tamanho médio do cristalito para o PQs de CdTe-AMP foi de 2,85 nm, devidamente calculado através da equação de Debye-Scherrer (KUANG et al., 2010).

3.3.4 Caracterização ótica dos PQs de CdTe-CYS

A síntese dos PQs CdTe-CYS ocorreu na célula de cavidade, utilizando -30mA de intensidade de corrente em 500 segundos, meio aquoso (pH = 5,5). Após a síntese, realizamos o tratamento térmico apenas com o tempo de aquecimento de 15 minutos, devido à menor estabilidade das nanopartículas na presença do estabilizante CYS (Figura 39). A solução apresentou uma coloração amarela (sob luz visível) e a emissão de cor verde (sob luz UV). O espectro de absorção apresenta uma banda bem definida em 500 nm, enquanto o espectro de emissão apresentou uma banda com comprimento de onda máximo em 540 nm (Figura 40).

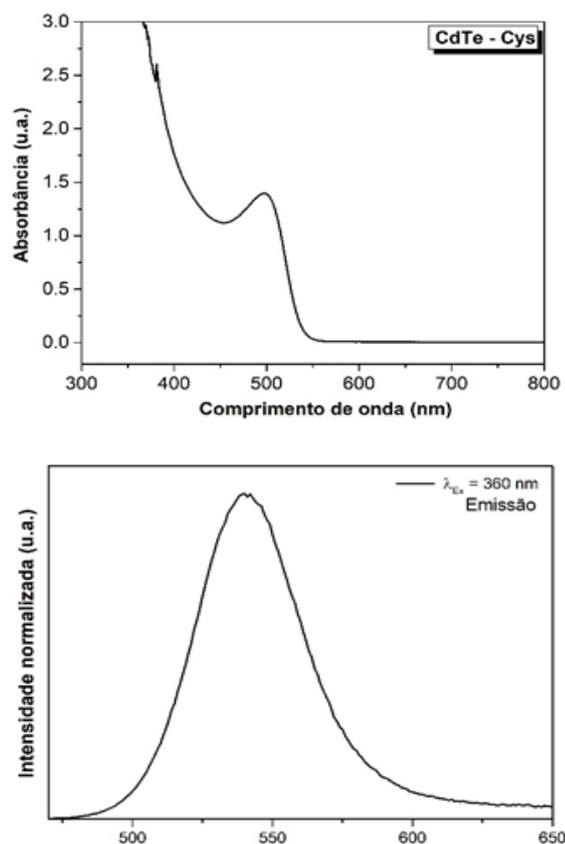
Figura 39 - Produto final da síntese dos PQs de CdTe-Cys em luz ambiente (A) e UV de 365 nm (B). Alíquotas com 15 minutos de aquecimento



Fonte: Elaborado pelo autor.

Foram realizadas as análises dos espectros de absorção e emissão dessa alíquota com as intensidades de emissão e as curvas de absorbância normalizadas no gráfico da Figura 40. O espectro UV-Vis de absorbância dos PQs de CdTe-Cys, apresentam um comprimento de onda máximo (λ_{max}) entre 472 nm relativo ao aquecimento de amostra no tempo de 15 minutos, e no espectro de emissão um comprimento de onda de 520 nm.

Figura 40 - Absorbância (A) e emissão (B) dos PQs de CdTe-Cys



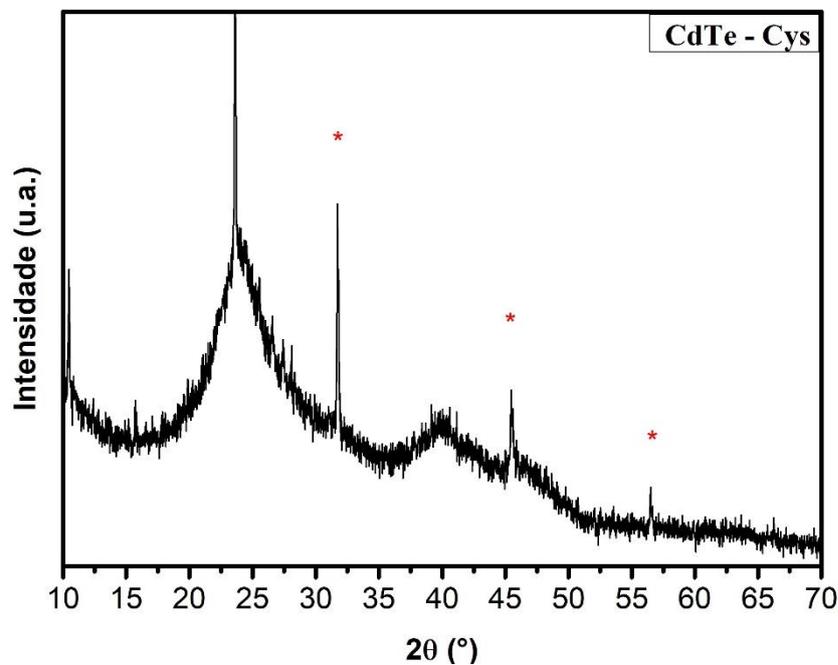
Fonte: Elaborado pelo autor.

O deslocamento de Stokes (dS) para as amostras de CdTe-Cys com 15 minutos de aquecimento, apresentara dS de 48 nm, como pode ser observado na Figura 40.

3.3.5 Caracterização estrutural dos PQs de CdTe-CYS

Os PQs de CdTe-CYS foram caracterizados por difratometria de raios-X, obtendo uma estrutura cristalina semelhante a estrutura do PQs de CdTe-AMP. Na Figura 41, podemos observar os picos cristalinos da estrutura.

Figura 41 - Difratoograma de Raios-X da amostra de PQs CdTe-CYS com 15 minutos de aquecimento a uma temperatura de 90°C



Fonte: Elaborado pelo autor.

No espectro na Figura 41, os valores de 2θ para a estrutura de PQs de CdTe-Cys são de 24,00°, 40,00° e 45,70° referentes aos planos cristalinos (111), (220) e (311), confirmando uma estrutura cúbica da blenda de zinco, estrutura bem comum para os PQs de CdTe. (ZENG et al., 2008)

3.4 NANOCOMPÓSITOS DE NTC-CdTe

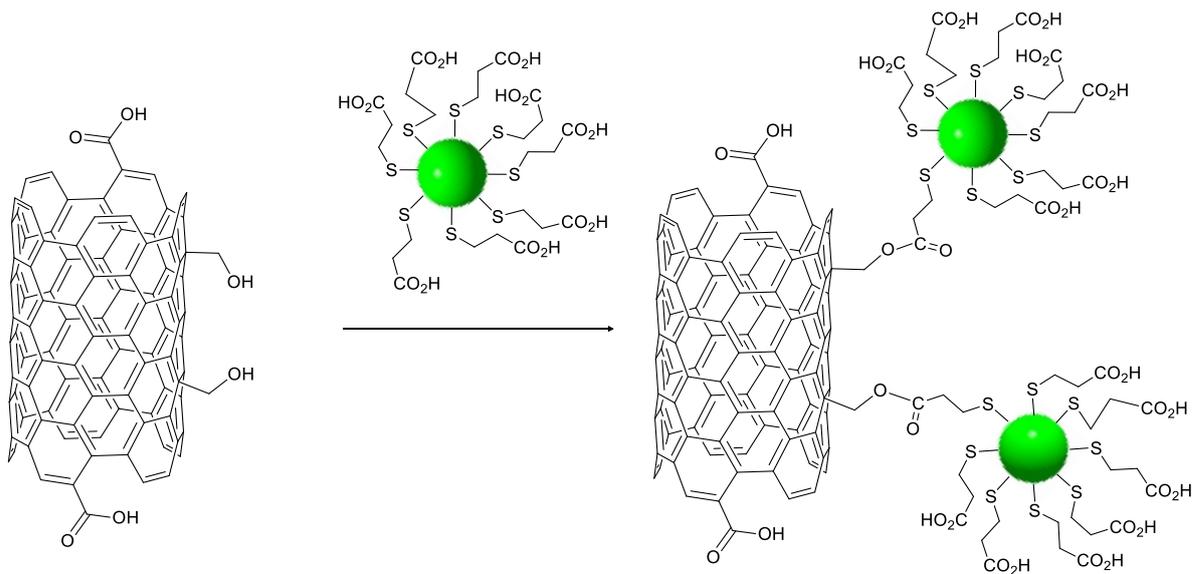
Neste trabalho o principal objetivo é a obtenção de NTCMPs decorados com PQs de CdTe utilizando o estabilizante AMP ou CYS via eletroquímica, ou seja, à medida que os PQs

de CdTe iriam sendo sintetizados eles iriam se depositando na superfície dos NTCs se ligando aos grupos carboxílicos na estrutura dos tubos (Figura 43).

3.4.1 NTC-CdTe-AMP

Com base em alguns artigos, utilizando os mesmos PQs e os mesmos estabilizantes, resolvemos testar a ancoragem dos PQs sintetizados em meio aquoso diferente das demais sínteses. Ao repetir o processo com algumas alterações para o novo sistema com os NTCMPs, enfrentamos alguns problemas, desde a dispersão devido a funcionalização não tão eficiente como gostaríamos e, finalmente na decoração com os PQs.

Figura 42 - Esquema ilustrativo do processo de ancoragem dos PQs de CdTe-AMP na superfície dos NTCs oxidados



Fonte: Elaborado pelo autor.

No início acreditávamos que a ancoragem poderia ocorrer dentro da célula de cavidade, ou seja, os PQs seriam sintetizados e, em seguida, ancoravam na superfície dos tubos (Figura 43). Na verdade, não conseguimos da forma que imaginávamos. Na Figura 43 podemos visualizar a síntese dos PQs sendo realizada com NTC funcionalizados dispersos na solução aquosa, sob agitação de argônio, dentro da célula de cavidade com o estabilizante e os precursores para a eletrossíntese.

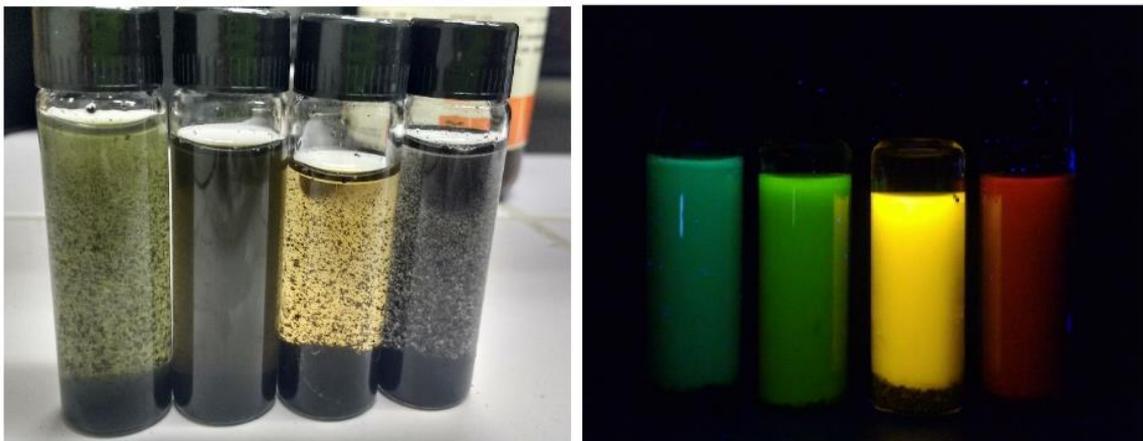
Figura 43 - Imagem ilustrativa do processo de eletrorredução do telúrio elementar na cela de cavidade com NTCs disperso em solução sob agitação de argônio



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após o primeiro teste realizado, encontramos sérias dificuldades em manter os NTCMPs (oxidados via rota 1) dispersos em solução aquosa e dentro da cela de cavidade, onde os PQs são sintetizados durante 600s sob constante agitação de argônio. Porém, com o passar do tempo os nanotubos começavam a se aglomerar se precipitando no fundo do tubo, como mostrado na Figura 43.

Figura 44 - Imagem de NTC-CdTe-AMP após a síntese e o tratamento térmico 0 a 120 minutos com imagens das amostras em luz ambiente e sobre excitação de luz UV ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$)



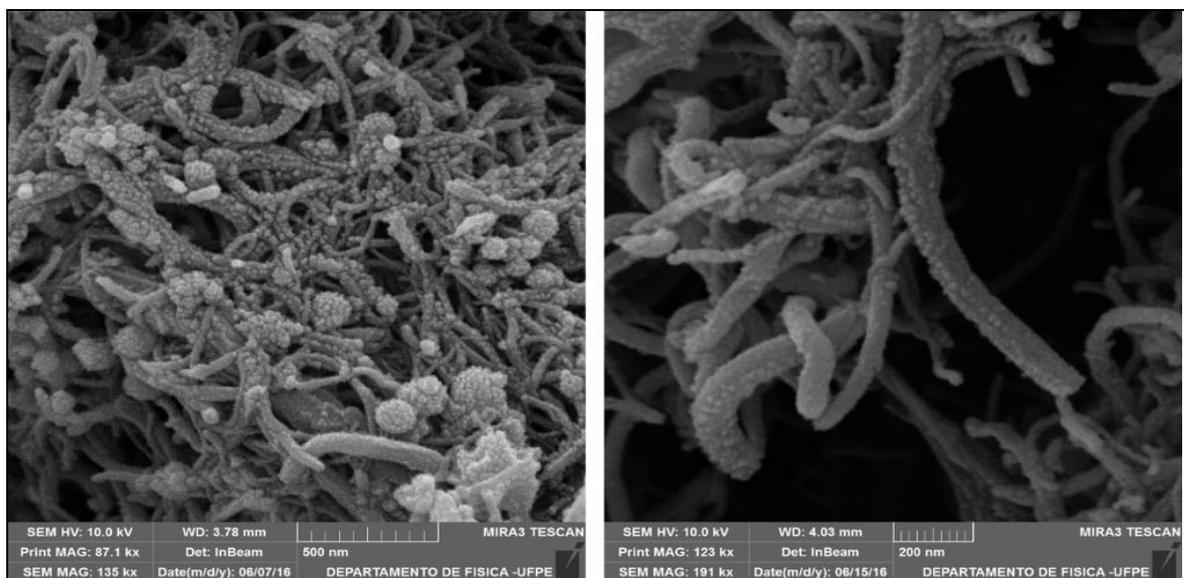
Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a síntese, a solução se apresentava turva com luminescência azulada (sem aquecimento) mostrada na Figura 44. Em seguida as diferentes alíquotas foram aquecidas para que os PQs de CdTe aumentassem de tamanho e também para diminuir os defeitos e ao mesmo tempo pudessem se ancorar na superfície dos nanotubos. Foram realizados aquecimentos durante 15 min, 30 min e 45 min. Após os tratamentos térmicos, as soluções apresentaram o mesmo comportamento descrito acima (Figura 17), apresentando emissão de luz em diferentes comprimentos de onda, com os nanotubos formando um corpo de fundo. Dentre as amostras realizamos a análise de MEV na amostra aquecida com 15 min com a luminescência na cor verde (~540 nm).

3.4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EED

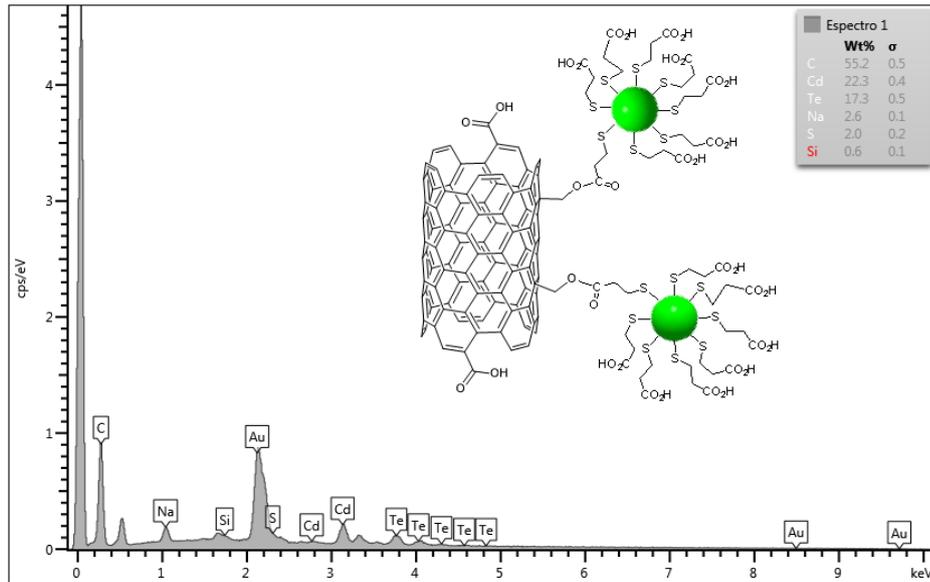
Dentre as amostras realizamos a análise de MEV da amostra aquecida durante 15 min com a luminescência no verde. Na caracterização de MEV, pode-se observar esferas pelos tubos de NTCMPs, porém, a maioria dos cristais de CdTe-AMP formados estavam em solução, e outros poucos o que parecem estarem ligados nas paredes dos tubos, mas nada muito conclusivo. A Figura 44 mostra o perfil geral da amostra com as partículas de CdTe e os NTCMPs. Na análise de EED (Figura 45) foi observada a presença de telúrio e cádmio na superfície dos nanotubos, porém, em baixa concentração. Vale salientar que a amostra passou por um recobrimento de ouro antes da análise.

Figura 45 - Imagens de MEV da amostra de NTC-CdTe-AMP após a síntese dos PQs de CdTe com um aquecimento de 15 min. O pó obtido foi recoberto com ouro



Fonte: Elaborado pelo autor.

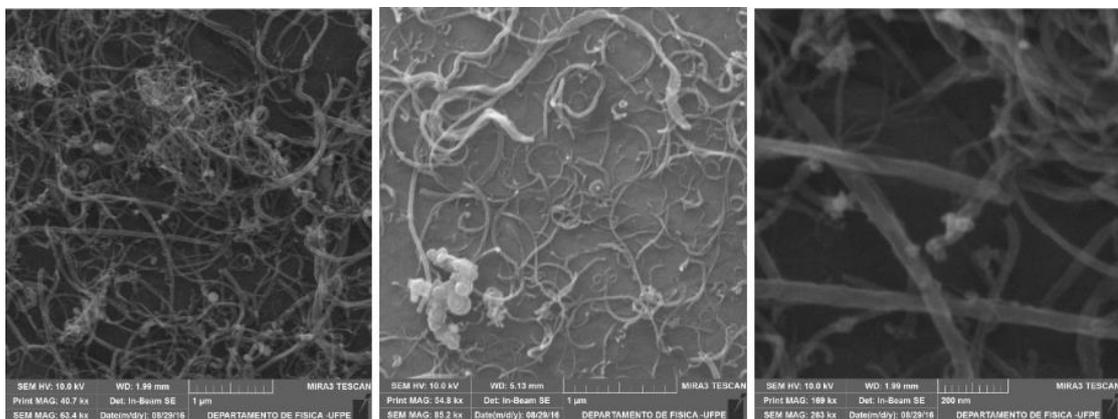
Figura 46 - Espectro EED da amostra de NTC-CdTe-AMP após o aquecimento de minutos



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao repetir o processo, enfrentamos diversos problemas, desde a funcionalização e dispersão até a finalização do processo. Na verdade, não conseguimos obter nenhuma amostra com as mesmas características mesmo sendo nas mesmas condições. Observamos ainda, alguns nanocristais aglomerados e alguns cristais de CdTe ao que parece estarem ligados nas paredes dos tubos, mas nada conclusivo, de forma que comparamos com as demais caracterizações para confirmar a ancoragem. Isso concluído a partir da análise de MEV e da caracterização de EED no qual só visualizamos picos de partículas de cádmio que podem ter precipitado ou se ligados aos grupos funcionais na superfície dos nanotubos, Figura 46.

Figura 47 - Imagem de MET da amostra de NCT-CdTe-AMP

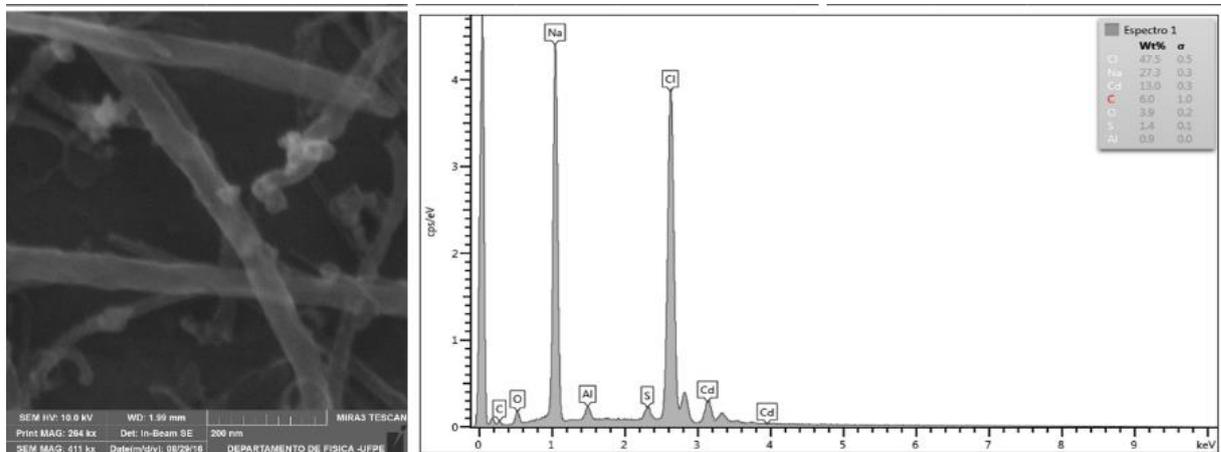


Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma possível explicação do porque não ocorreu ancoragem, poderia ser repulsão eletrostática entre os grupos carboxila dos NTCMPs oxidados e os grupos carboxila do AMP na superfície dos PQs. A suposição inicial foi que os íons cádmio poderiam complexar-se na superfície dos NTCMPs e esses complexos agiriam como pontos de nucleação para o crescimento dos PQs. É razoável concluir que não ocorreu nucleação sobre os NTCMP nestas condições porque os PQs permaneceram em solução e os NTCMPs formaram um corpo de fundo, não se aglomeram devido ao processo oxidativo que permitem a dispersão em solução aquosa. Já a explicação para a ancoragem de alguns PQs seria dada pelo processo de reação de esterificação da hidroxila na superfície dos NTCMP com o estabilizante AMP ligado aos PQs sintetizados.

Para ter certeza de que os PQs não estavam ancorados na superfície realizamos a análise de EED e obtivemos uma alta concentração de “Na” e “Cl”. O Na veio da solução de NaOH da solução que estabiliza o pH e o Cl do precursor proveniente de CdCl_2 , além de obter os picos de cádmio no gráfico.

Figura 48 - Análise de EED dos NTCMPs após a ancoragem dos PQs de CdTe e a imagem de MEV referente a análise

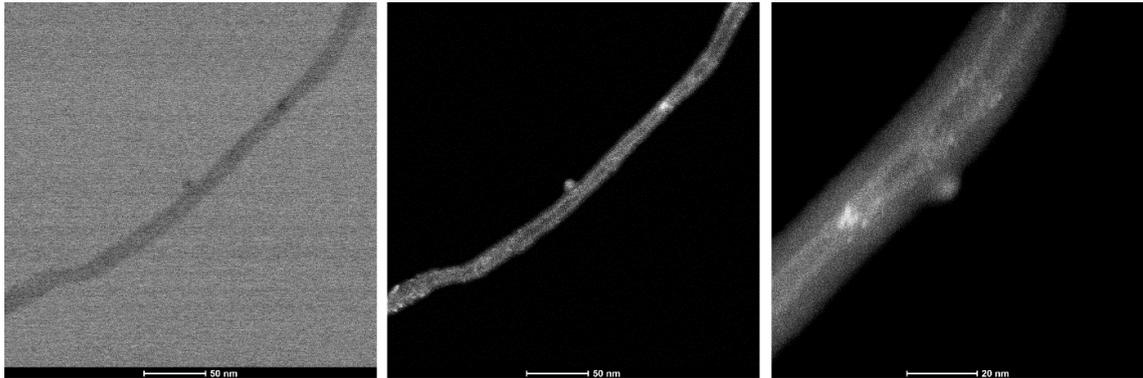


Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4.1.2 Análise por MET-AR

Com base nas imagens de MET-AR da Figura 49, comprovamos o que vimos anteriormente, a ausência dos PQs de CdTe-AMP na superfície dos tubos após o tratamento oxidativo nas imagens de MEV e na análise de EDD.

Figura 49 - Imagens de MET-AR de NTCMPs decorados com CdTe-AMP



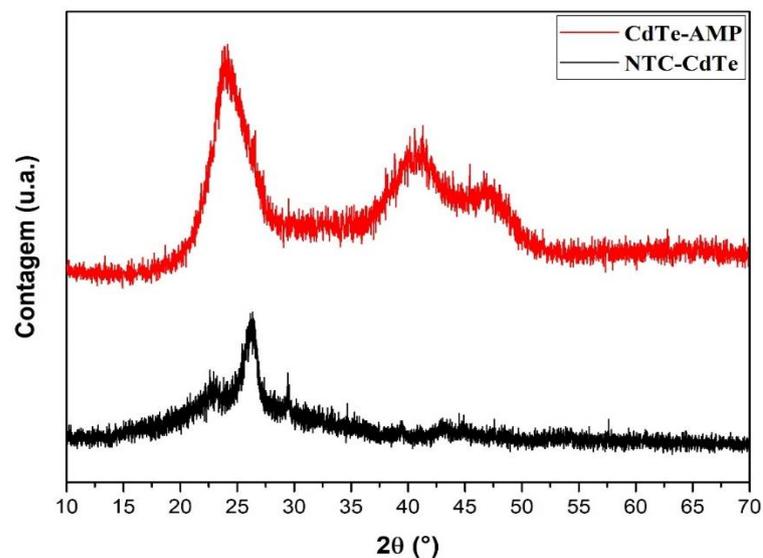
Fonte: Elaborado pelo autor.

O que observamos é que apenas existe uma aglomeração no tubo que acreditamos que deva ser defeito da síntese dos nanotubos. Todas as imagens de MET desta e das demais amostras foram obtidas para os NCTMPs comerciais da UFMG.

3.4.1.3 Análise por DRX

O difratograma de pó da amostra foi comparado com o difratograma de CdTe na sua fase de blenda de zinco. De forma que pudesse apresentar a mistura das fases do CdTe e do pó do material sintetizado NTCMP-PQ. Realizamos a caracterização estrutural apenas para comprovar ineficiência do processo confirmando os resultados obtidos das análises anteriores.

Figura 50 - Difratogramas de pó da amostra de CdTe com estrutura blenda de zinco e dos NTCs-CdTe-AMP



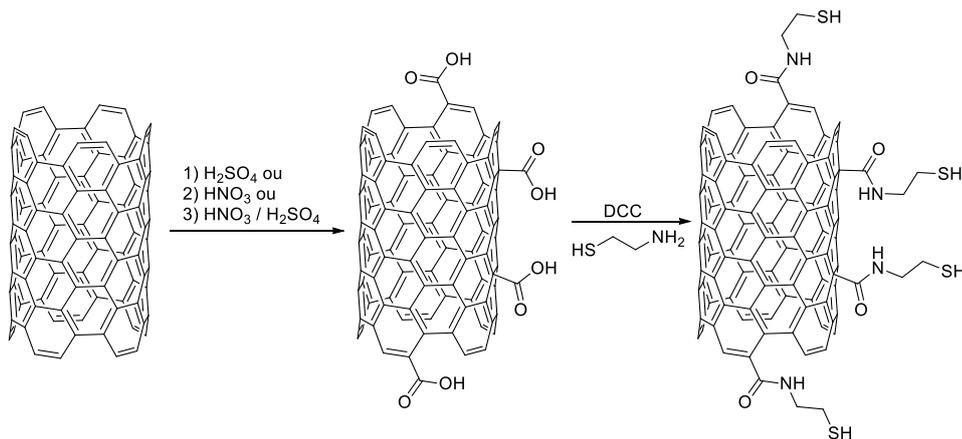
Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4.2 NTCMP-CdTe-CYS

A ineficiência do processo, nos levou a reformular a proposta de ancoragem, modificando o estabilizante que inicialmente era AMP para CYS, com a modificação do grupo funcional terminal ($-\text{COO}^-$) para ($-\text{NH}_3^+$). Para facilitar, resolvemos modificar a terminação dos grupos funcionalizados dos NTCMPs, para que ocorresse uma maior interação entre os PQs e os NTCMPs.

A modificação dos NTCMPs se deu por uma etapa adicional, após o tratamento oxidativo, realizando uma amidação dos grupos carboxílicos nos tubos com a cisteamina utilizada para estabilizar os PQs. O esquema abaixo (Figura 51) representa os dois processos oxidativos e a modificação do grupo funcional nos NTCs.

Figura 51 - Esquema das etapas do processo de funcionalização das paredes e extremidades dos NTCs



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os NTCMPs foram ancorados com o mesmo grupo funcional responsável pela estabilização dos PQs, grupo cisteamina (com terminação $-\text{SH}$). No entanto, quando os nanotubos foram dispersos na célula eletroquímica, ambiente onde são sintetizados os pontos quânticos, nem sempre os NTCMPs ficavam estáveis, sendo observadas aglomerações dos NTCMPs em quase todas as amostras, dificultando assim a deposição dos PQs.

Desta forma, esta rota se mostrou inviável e uma nova rota foi testada, utilizando a N,N' -diciclo-hexilcarbodiimida (DCC) para formar uma ligação covalente (amida) entre o grupo carboxílico do NTCMP oxidado e o grupo amina do estabilizante CYS dos PQs.

Além disso, realizamos testes com solventes orgânicos para dispersão dos PQs numa possível tentativa de obter os NTCMPs dispersos sem que ocorresse a aglomeração ou

precipitação dos PQs. Os solventes testados foram: DMF, acetonitrila, etanol, DMSO, álcool metílico e água.

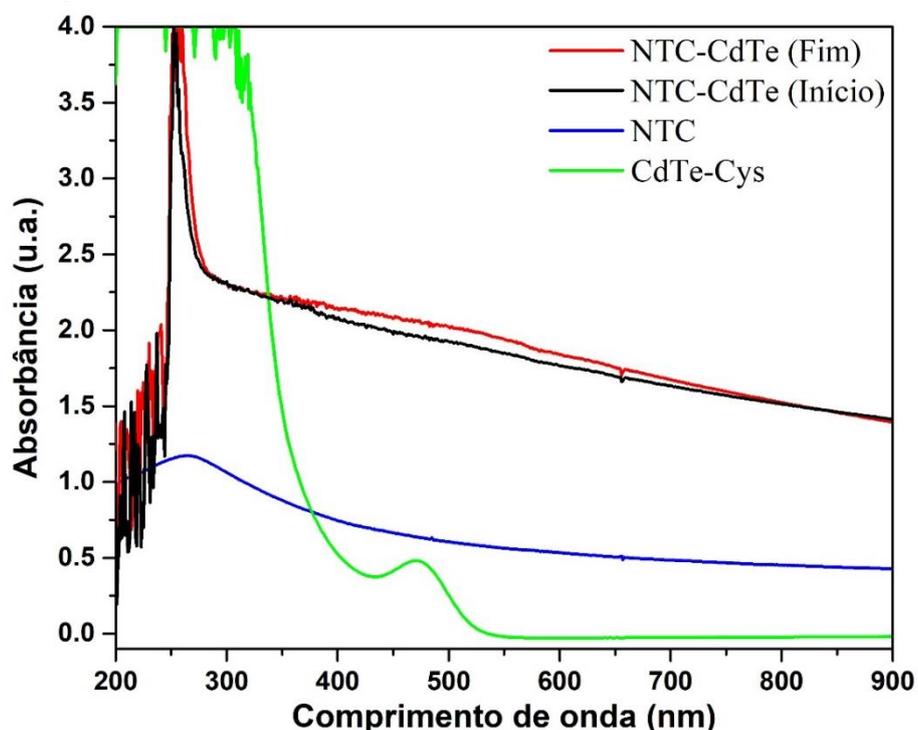
O solvente que apresentou melhor resposta foi o DMF. Através dos testes realizados para detecção das condições apropriadas para ancoragem do PQ-CdTe sobre os nanotubos foi utilizando um sistema intermediário na proporção de 1:9 de DMF/solução concentrada de PQs.

Portanto, após vários testes, concluímos que seria melhor realizar a síntese dos PQs e, em seguida, adicioná-los à solução de DMF contendo os NTCMPs dispersos na presença de DCC. A caracterização preliminar feita por espectroscopia de UV-Vis.

3.4.2.1 UV-VIS

Na espectroscopia de UV-Vis fizemos um estudo preliminar para saber se a solução contendo PQs e NCT dispersos estavam juntos, ou não. Plotamos 4 amostras para comparar os dados da absorção dos NTC, dos PQs de CdTe-Cys e o pó disperso da junção dos PQs com os NCT. Podendo ser observado na Figura 52.

Figura 52 - Espectroscopia de UV-Vis das amostras de NTC-CdTe no início da junção das nanoestruturas e após 1h com agitação. Os espectros das amostras de NTC e CdTe-Cys



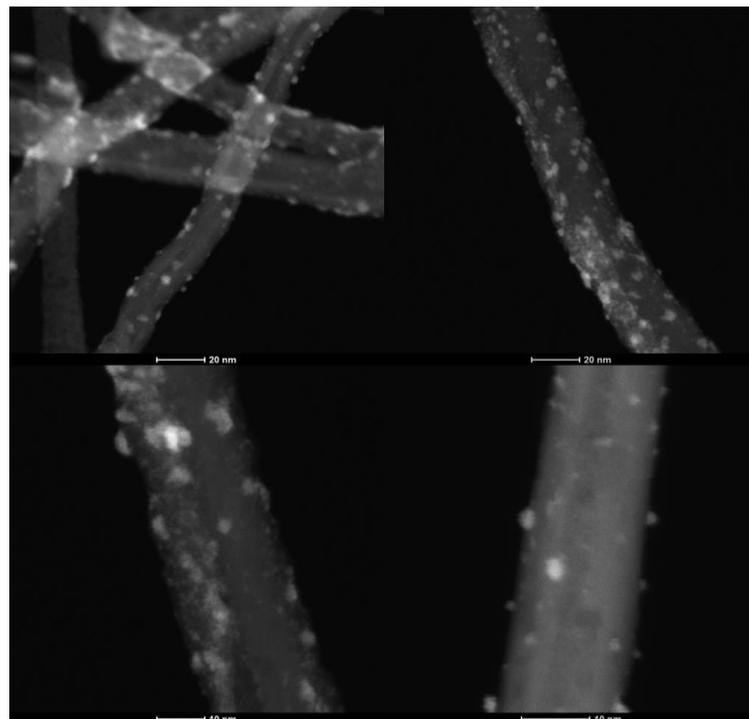
Fonte: Elaborado pelo autor.

No espectro podemos observar que a amostra da junção de NTC-CdTe (início), apresenta uma banda de absorção na mesma região do CdTe-Cys no espectro da amostra de NTC-CdTe (início), indicando que no início da reação tínhamos PQs em solução. Após 1 hora, realizamos novamente a medida e a banda na região dos PQs desapareceu, podendo ter ocorrido dois eventos: os PQs foram ancorados na superfície, porque a solução com menos de 5 minutos deixou de apresentar luminescência; ou os PQs precipitaram deixando de ter luminescência. Os PQs de CdTe-CYS possuem absorção em 472 nm e os NTCMPs em 250 nm.

3.4.2.2 Caracterização por MET-AR

As imagens de MET-AR ilustradas na Figura 53 nos mostram que houve decoração dos NTCMPs, percebemos algumas diferenças no tamanho dos PQs de CdTe estabilizados pela cisteamina. As partículas de tamanhos diferentes decoram os tubos, com um formato cilíndrico sobre o tubo, infelizmente não identificamos os tamanhos médios, mas através dessa metodologia comprovamos que possuímos esferas de PQs. Para uma comprovação de que as esferas são PQs de CdTe na superfície dos NTCMPs realizamos a análise de EDD.

Figura 53 - Imagem de MET da amostra produzida de NTC decorados com CdTe-Cys

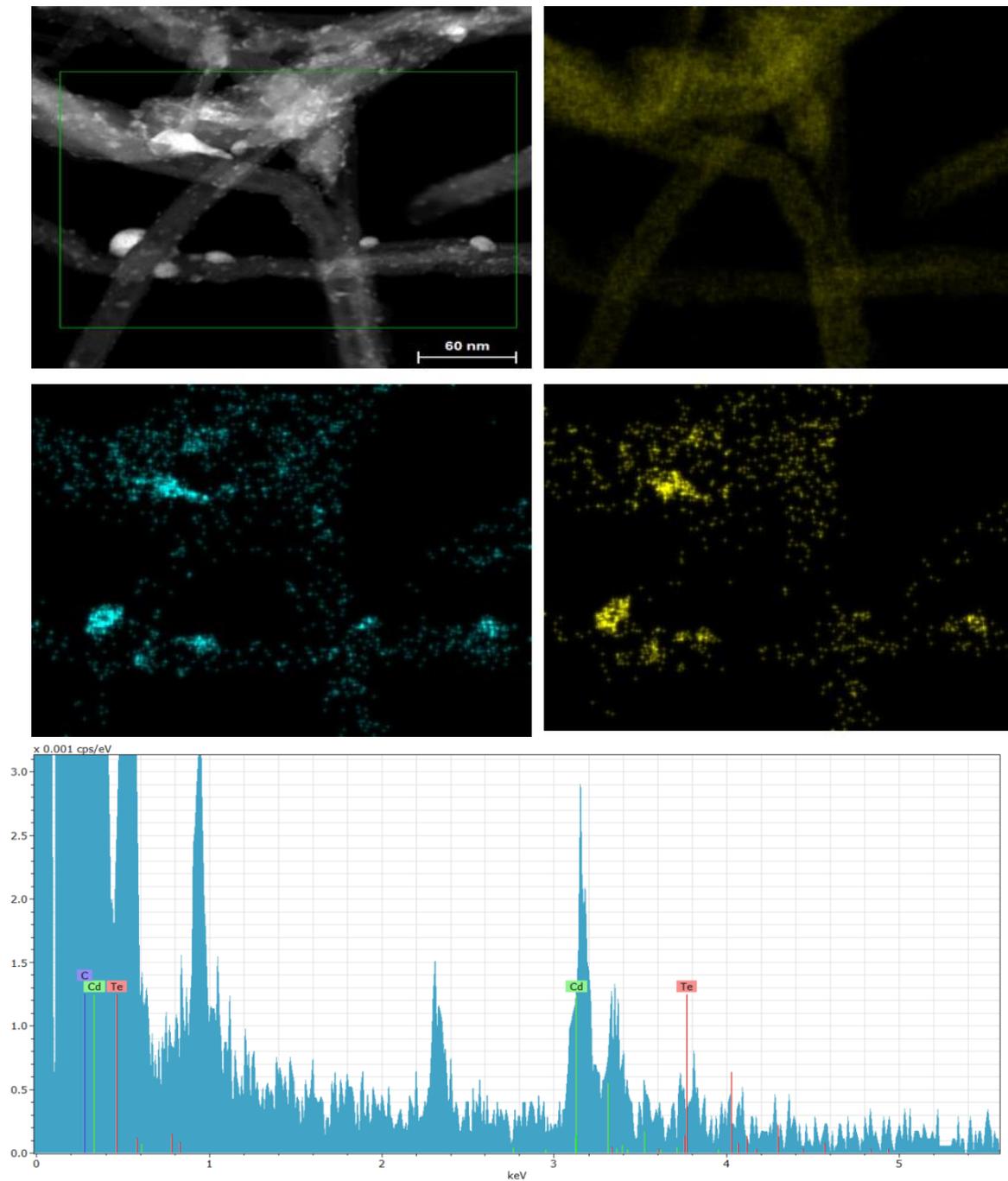


Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4.2.3 Caracterização por EED

Estas duas estruturas estão mais evidentes na Figura 54 a seguir. Realizamos a análise de EED e obtivemos o espectro EED comprovando que a amostra consiste em Carbono (C), Cadmio (Cd) e Telúrio (Te), como esperado (Figura 58). Desta maneira, esperávamos poder determinar a estrutura cristalina corresponde à fase CdTe e do NCTMO por DRX.

Figura 54 - Imagem de TEM da amostra com CdTe e seu respectivo espectro EED, mostrando que a partícula da imagem é composta de fato por Cd (azul) e Te (amarelo)

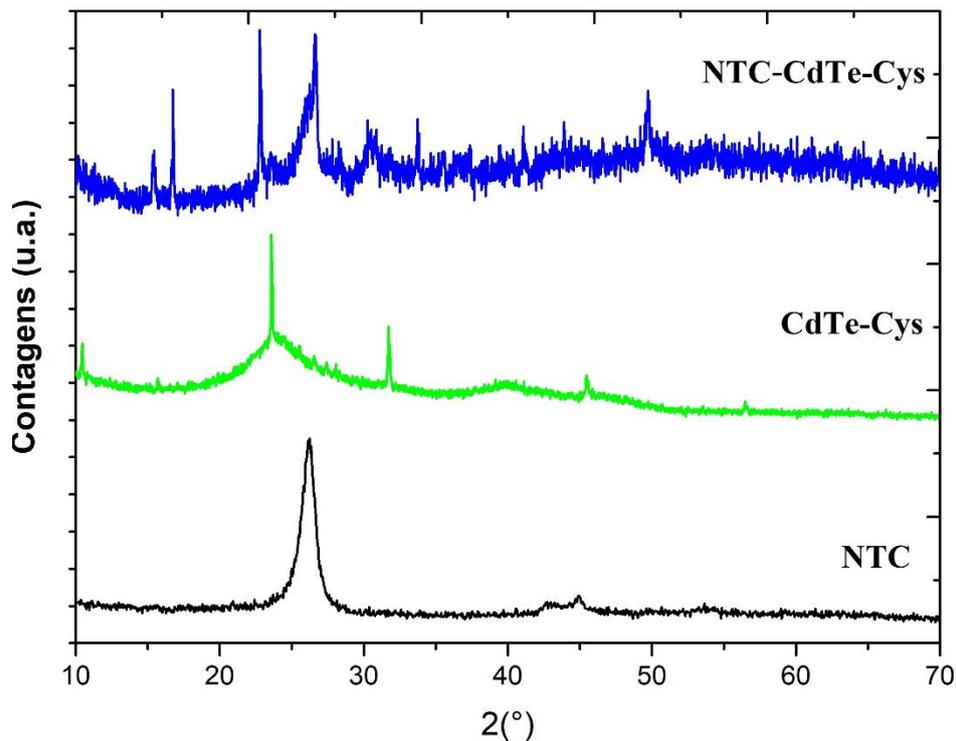


Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4.2.4 Caracterização por DRX

Os difratogramas destas amostras ilustradas na Figura 55, mostra o gráfico, referente aos NTCMPs, NTC-CdTe-Cys, e os pontos dos planos da estrutura Blenda de Zinco do CdTe. Observando, como já foi mencionado, os planos de acordo com o padrão de difração de elétrons identificados usando difração de raios-X – (111), (220) e (311).

Figura 55 - Padrão de DRX das amostras de NCT, CdTe-Cys e NTC-CdTe-Cys



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos difratogramas, podemos verificar que temos alguns picos dos PQs de CdTe na amostra de NTCMP-CdTe, porém observamos mais alguns picos que não estão relacionados nem à estrutura dos PQs, nem dos NTCMPs, além do ruído da amostra. No entanto, com os dados obtidos afirmamos que a ancoragem dos PQs de CdTe-Cys ocorreu e que os PQs estão na superfície dos tubos.

4 CONCLUSÃO

A metodologia de ancoragem de PQs em NTCs desenvolvida nesse trabalho apresentou resultados satisfatórios, quando comparados às metodologias já existentes na literatura. A eficiência no processo de purificação e oxidação das amostras de NTCMP e NTCMP-N_x, com as duas rotas de purificação, sonicação (ponta ultrassônica) e a tratamento com HCl 3 mol L⁻¹, seguida da posterior oxidação dos nanotubos purificados (H₂SO₄, HNO₃ e H₂SO₄:HNO₃), proporcionaram condições favoráveis para aplicação dos NTCMPs neste trabalho, podendo também ser aplicada em trabalhos com outras finalidades. Através das caracterizações realizadas (ATG, MEV e DRX) observamos que o processo de purificação permitiu a remoção de quase 100% das estruturas de carbono amorfo. A adição de grupos funcionais oxigenados (“C-O”, “C=O” e “O-C=O”) na superfície dos NTCMPs foi realizada através dos defeitos dos tubos.

A síntese de PQs de CdTe estabilizados por AMP e CYS foi bem-sucedida, realizada através de um método eletroquímico limpo em meio aquoso. Esse método é simples, com baixo custo de reagentes, excelente reprodutibilidade. Os PQs foram obtidos com ótimas propriedades óticas e estruturais, apresentando uma boa intensidade de fluorescência e estabilidade.

Os nanocristais semicondutores de telureto de cádmio foram ancorados na superfície dos NTCMPs somente em meio de DMF/Água (1:9). O processo de ancoragem ocorreu somente com a dispersão dos nanotubos em DMF, que foram adicionados à solução de PQs previamente preparada. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão evidenciam e detalham a decoração dos nanotubos e as técnicas acopladas de difração de elétrons de área selecionada comprovando a composição química e estrutura cristalina (DRX), respectivamente, dos cristais de CdTe-CYS ligados aos NTCMPs. A decoração com CdTe-AMP realizada através da adição dos NTCMPs dentro da célula eletroquímica não gerou resultados satisfatórios, sendo possível comprovar com certeza a decoração dos nanotubos com os PQs.

4.1 Perspectivas

Esperamos repetir algumas caracterizações para as estruturas de nanotubos ancorados para determinar todas as fases (NTC e PQ) presentes nas amostras produzidas tanto de NTCMP-CdTe-AMP como NTCMP-CdTe-CYS. Realizar testes preliminares com a criação

de um filme dos materiais produzidos, para a criação de um dispositivo, além de observar e estudar a sua resposta elétrica, na presença e ausência de luz. Aperfeiçoaremos o processo de decoração dos nanotubos, além de realizar as etapas de decoração com NTCMP-Nx sem e com tratamento oxidativo, dentro e fora da cela de cavidade, com os estabilizantes AMP e CYS.

REFERÊNCIAS

- ADO JORIO, G. D.; DRESSELHAUS, M. S. **Carbon Nanotubes**. Heidelberg: [s.n.]. v. 111
 AJAYAN, P. M.; EBBESEN, T. W. Nanometre-size tubes of carbon. **Reports on Progress in Physics**, [s.l.], v. 60, n. 10, p. 1025-1062, 1999.
- ALIVISATOS, A. P. Birth of a Nanoscience Building Block. v. 2, n. 8, p. 1514–1516, 2008.
 ALLHOFF, F.; LIN, P.; MOORE, D. **What is Nanotechnology and Why Does It Matter?**
 Chichester: Wiley-Blackwell, 2010.
- ANDO, Y.; ZHAO, X. Synthesis of Carbon Nanotubes by Arc-Discharge Method. **New Diamond and Forntier Carbon Technology**, [s.l.], v. 16, n. 3, p. 123–137, 2006.
- ANDREWS, R. *et al.* Continuous production of aligned carbon nanotubes : a step closer to commercial realization. **Chemical physics letters**, [s.l.], v. 303, n. 5-6, p. 467-474, 1999.
- ARORA, N.; SHARMA, N. N. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. **Diamond and Related Materials**, [s.l.], v. 50, p. 135–150, 2014.
- AVOURIS, P.; FREITAG, M.; PEREBEINOS, V. **Carbon-nanotube photonics and optoelectronics**. Nwe York, USA: [s.n.], 2006.
- BALASUBRAMANIAN, K.; BURGHARD, M. Chemically functionalized carbon nanotubes. **Small**, [s.l.], v. 1, n. 2, p. 180–192, 2005.
- BANERJEE, S.; HEMRAJ-BENNY, T.; WONG, S. S. Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. **Advanced Materials**, [s.l.], v. 17, n. 1, p. 17–29, 2005.
- BARROS, E. B. *et al.* Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes. **Physics Reports**, [s.l.], v. 431, n. 6, p. 261–302, 2006.
- BELIN, T.; EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: A review. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, [s.l.], v. 119, n. 2, p. 105-118, 2005.
- BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. The Reflection of X-rays by Crystals. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, [s.l.], v. 88, n. 605, p. 428-438, 1913.
- BRUS, L.; LABORATORIES, T. B.; HILL, M. Quantum Crystallites and Nonlinear Optics. **Applied Physics A**, [s.l.], v. 53, n. 6, p. 465-474, 1991.
- BRUS, R. ROSSETTI E L. Electron-Hole Recombination Emission as a Probe of Surface Chemistry in Aqueous CdS Colloids. **J. Phys. Chem.**, [s.l.], v. 668, n. 11, p. 4470–4472, 1982.
- CAMPONESCHI, E. L. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer based composites. **Materials science and engineering: R: Reports**, [s.l.], v. 49, n. 4, p. 89-112, 2005.

CASELL, A. M. *et al.* Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 103, n. 31, p. 6484–6492, 1999.

CHAUDHARY, S.; KIM, J. H.; SINGH, K. V. Fluorescence Microscopy Visualization of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Semiconductor Nanocrystals. **Nano Letters**, [s.l.], v. 4, n. 12, p. 2415-2419, 2004.

CHO, W. *et al.* Synthesis of carbon nanotubes from bulk polymer Synthesis of carbon nanotubes from bulk polymer. **Applied physics letters**, [s.l.], v. 69, n. 2, p. 278-279, 1996.

CHRZANOWSKA, J. *et al.* Synthesis of carbon nanotubes by the laser ablation method: Effect of laser wavelength. **Physica status solidi (b)**, [s.l.], v. 252, n. 8, p. 1860-1867, ago. 2015.

DE VOLDER, M. F. L. *et al.* Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. **Science**, [s.l.], v. 339, n. 6119, p. 535–539, 2013.

DRESSELHAUS, M. S. New tricks with nanotubes. **Nature**, [s.l.], v. 391, n. 6662, p. 19-20, jan. 1998.

DUKOVIC, G. *et al.* Structural Dependence of Excitonic Optical Transitions and Band-Gap Energies in Carbon Nanotubes. **Nano letters**, [s.l.], v. 5, n. 11, p. 2314-2318, 2005.

EBBESEN, T. W. *et al.* Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. **Nature**, [s.l.], v. 382, n. 6586, p. 54-56, 4 jul. 1996.

FREITAS, D. V; DIAS, J. M. M.; PASSOS, S. G. B. Electrochemical synthesis of TGA-capped CdTe and CdSe quantum dots. **Green Chemistry**, Recife, v. 16, n. 6, p. 3247-3254, 2014.

GE, C. *et al.* Facile synthesis and application of highly luminescent CdTe quantum dots with an electrogenerated precursor. **Chemical communications**, [s.l.], n. 4, p. 450–452, 2008.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, [s.l.], v. 6, n. 3, p. 183-191, mar. 2007.

GEORGAKILAS, V. *et al.* Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 115, n. 11, p. 4744–4822, 2015.

GONZÁLEZ, V. J. *et al.* Biotin molecules on nitrogen-doped carbon nanotubes enhance the uniform anchoring and formation of Ag nanoparticles. **Carbon**, [s.l.], v. 88, p. 51-59, 2015.

HINOJOSA, P. A. A. **Efeitos de fonte precursora no controle da dopagem e ambiente químico em nanotubos de carbono dopados com nitrogênio**. Rio de Janeiro: Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007.

HOU, P. X.; LIU, C.; CHENG, H. M. Purification of carbon nanotubes. **Carbon**, [s.l.], v. 46, n. 15, p. 2003–2025, 2008.

- IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, [s.l.], v. 354, n. 6348, p. 56–58, 7 nov. 1991.
- ISHIGAMI, M. *et al.* A simple method for the continuous production of carbon nanotubes. **Chemical physics letters**, [s.l.], v. 319, n. 5-6, p. 457-459, 2000.
- JOSÉ-YACAMÁN, M. *et al.* Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. **Applied Physics Letters**, [s.l.], v. 62, n. 6, p. 657–659, 1993.
- KIM, U. J. *et al.* Infrared-Active Vibrational Modes of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Physical review letters**, [s.l.], v. 95, n. 15, p. 157402, 2005.
- KOVALENKO, M. V *et al.* Colloidal HgTe Nanocrystals with Widely Tunable Narrow Band Gap Energies. **Telecommunications to Molecular Vibrations**, [s.l.], p. 3516–3517, 2006.
- KOZIOL, K.; BOSKOVIC, B. O.; YAHYA, N. Synthesis of Carbon Nanostructures by CVD Method. **Carbon**, Berlin, Springer, v. 77, p. 23–49, 2010.
- KRATSCHEMER, W. L. D.; LAMB, K. F. E D. R. H. Solid C60: a new form of carbon. **Nature Publishing Group**, [s.l.], v. 347, p. 354–357, 1990.
- KROTO, H. W. *et al.* C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162–163, 1985.
- KROTO, H. W. *et al.* C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162–163, 1985.
UCLA. s.d. (On-line). Disponível em: <http://c125.chem.ucla.edu/BandGap.html>. Acesso em: 03 maio 2017.
- KUANG, R. *et al.* **Synthesis of cysteamine-coated CdTe quantum dots for the detection of bisphenol A**. China: [s.n.]. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s00604-010-0323-3.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2021.
- LAPLAZE, D. *et al.* Carbon nanotubes: the solar approach. **Carbon**, v. 36, n. 5-6, p. 685-688, 1998.
- LARRUDÉ, D. R. G. **Incorporação de Fósforo em Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas**. Rio de Janeiro: Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2011.
- LEE, T. H.; KIM, S. Y.; JANG, H. W. Black Phosphorus: Critical Review and Potential for Water Splitting Photocatalyst. **Nanomaterials**, [s.l.], v. 6, n. 11, p. 194, 2016.
- LEPRÓ, X. *et al.* Production and characterization of coaxial nanotube junctions and networks of CN_x/CNT. **Nano Letters**, [s.l.], v. 7, n. 8, p. 2220-2226, 2007.
- LEPRÓ, X. *et al.* Efficient anchorage of Pt clusters on N-doped carbon nanotubes and their catalytic activity. **Chemical Physics Letters**, [s.l.], v. 463, n. 13, p. 124-129, 2008.
- LI, Q. *et al.* Measuring the thermal conductivity of individual carbon nanotubes by the Raman shift method. **Nanotechnology**, [s.l.], v. 20, p. 145702, 2009.

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

MUNIR, B. K. S. *et al.* Quantitative Analyses of MWCNT-Ti Powder Mixtures using Raman Spectroscopy: The Influence of Milling Parameters on Nanostructural Evolution. **Advanced Engineering Materials**, [s.l.], v. 17, n. 11, p. 1660-1669, 2015.2015.

MURAKAMI, T. *et al.* Studies on the growth of pure double-walled carbon nanotube and its phonon spectra. **Journal of Applied Physics**, [s.l.], v. 103, n. 11, p. 1-8, 2008.

NIXON, P. H. *et al.* Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels. **Science**, v. 281, n. 5385, p. 2013-2016, 1998.

NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots. **Physical Review B**, [s.l.], v. 53, n. 24, p. 16338, 1996.

NOUAILHAT, A. **An Introduction to Nanoscience and Nanotechnology**. London, UK: Iste, 2008.

PASSOS, S. G. B. **Desenvolvimento de um método eletroquímico para síntese aguosa de pontos quânticos em célula de cavidade**. Recife: UFPE, 2015.

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

PRASEK, J. *et al.* Methods for carbon nanotubes synthesis - review. **Journal of Materials Chemistry**, [s.l.], v. 21, n. 40, p. 15872, 2011.

RAVINDRAN, S. *et al.* Covalent Coupling of Quantum Dots to Multiwalled Carbon Nanotubes for Electronic Device Applications. **Nano Letters**, [s.l.], v. 3, n. 4, p. 447–453, 2003.

ROSSETTI, R. *et al.* Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution. **The Journal of Chemical Physics**, [s.l.], v. 79, n. 2, p. 1086-1088, 1983.

SÁNCHEZ, L. C. M. **Nanocompósitos híbridos luminescentes formados por nanotubos de carbono, complexos de lantanídeos e polivinil butiral**. Recife: UFPE, 2013.

SATTLER, K. D. **Handbook of Nanophysics**. Boca Raton: CRC Press, 2011.

SEMONIN, O. E.; LUTHER, J. M.; BEARD, M. C. Quantum dots for next-generation photovoltaics Colloidal quantum-confined semiconductor nanostructures are an emerging. **Materials Today**, [s.l.], v. 15, n. 11, p. 508–515, 2012.

SHEENEY-HAJ-ICHIA, L.; BASNAR, B.; WILLNER, I. Efficient Generation of

Photocurrents by Using CdS/Carbon Nanotube Assemblies on Electrodes. **Angewandte Chemie**, [s.l.], v. 117, n. 1, p. 80-85, 2005.

SILVA, F. O. *et al.* O ESTADO DA ARTE DA SÍNTESE DE SEMICONDUTORES NANOCRISTALINOS COLOIDAIIS. **Quim. Nova**, [s.l.], v. 33, n. 9, p. 1933-1939, 2010.

STEIMECKE, M.; RÜMMLER, S.; BRON, M. The effect of rapid functionalization on the structural and electrochemical properties of high-purity carbon nanotubes. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 163, p. 1-8, 2015.

TERRONES, M. Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, properties and applications of carbon nanotubes. **Annual Review of Materials Research**, [s.l.], v. 33, p. 419-501, 2003.

TERRONES, M.; FILHO, A. S.; RAO, A. Doped carbon nanotubes: Synthesis, characterization and applications. **Carbon nanotubes**, [s.l.], v. 566, p. 531-566, 2008.

TRINDADE, T.; BRIEN, P. O.; PICKETT, N. L. Nanocrystalline semiconductors: synthesis, properties, and perspectives. **Chemistry of Materials**, [s.l.], v. 13, n. 11, p. 3843-3858, 2001.

USBERCO, J.; SALVADOR, E. **Química**. Volume único. 5. ed. São Paulo: Saraiva, 2002.

VIETMEYER, B. F.; SEGER, B.; KAMAT, P. V. Anchoring ZnO Particles on Functionalized Single Wall Carbon Nanotubes. Excited State Interactions and Charge Collection. **Advanced Materials**, [s.l.], v. 19, n. 19, p. 2935-2940, 2007.

WU, C. *et al.* Field emission arrays fabricated utilizing conjugated ZnO quantum dot/carbon nanotube hybrid nanocomposite. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 257, n. 9, p. 4539-4542, 2011.

YAKOBSON, B. I. *et al.* **Graphite in the carbon family Fullerene Nanotubes: C1000000 and Beyond with tantalizing Some unusual new molecules? Long, hollow electronic fibers and mechanical properties? Have joined diamonds and graphite in the carbon family.** 2014.

ZENG, Q. *et al.* Synthesis and Optical Properties of Type II CdTe / CdS Core / Shell Quantum Dots in Aqueous Solution via Successive Ion Layer Adsorption and Reaction. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 112, n. 23, p. 8587-8593, 2008.

ZHAO, Q.; RONG, X.; MA, H. Aqueous synthesis of CdSe and CdSe / CdS quantum dots with controllable introduction of Se and S sources. **Chinese Chemical Letters**, [s.l.], v. 23, n. 8, p. 961-964, 2012.