



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Departamento de Química Fundamental

Programa de Pós-Graduação em Química

Denilson de Vasconcelos Freitas

Eletrossíntese e Caracterização de Quantum Dots de CdTe e CdSe

Recife

2015

Denilson de Vasconcelos Freitas

Eletrossíntese e Caracterização de Quantum Dots de CdTe e CdSe

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

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Navarro

Recife

2015

Catálogo na fonte

Bibliotecária Joana D’Arc Leão Salvador CRB4-532

F866e	Freitas, Denilson de Vasconcelos. Eletrossíntese e caracterização de Quantum Dots de CdTe e CdSe / Denilson de Vasconcelos Freitas. – Recife: O Autor, 2015. 69 f.: fig., tab. Orientador: Marcelo Navarro. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2015. Inclui referências e anexos. 1. Eletroquímica. 2. Quantum Dots. I. Navarro, Marcelo (Orientador). II. Título. 541.372 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2015-12
-------	---

DENILSON DE VASCONCELOS FREITAS

Eletrossíntese e Caracterização de Quantum Dots de Cdte e Cdse

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

Aprovado em: 10/04/2015.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Marcelo Navarro (Orientador)

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Profª. Dra. Yadira Itzel Veja Cantú

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. André Fernando Lavorante

Departamento de Química
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dedico à minha mãe, que é mãe, pai e amiga.

Obrigado mãe!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a toda minha família pelo apoio neste momento tão importante de minha vida, em especial a minha mãe, meu padrasto e meu irmão.

Agradeço ao professor Marcelo, pela orientação, a Jéssica pelo companheirismo, a Sergio, pela eterna companhia nos experimentos e a todo laboratório pela ajuda.

Agradeço a minha namorada, Bárbara, que está sempre ao meu lado e aos meus sogros que são como pais para mim.

Agradeço a todos os professores que fizeram parte da minha formação cultural e intelectual, me proporcionando aprendizado e conhecimento de qualidade durante toda a minha escolaridade, pelos conselhos e conversas produtivas e que levarei por toda vida.

Agradeço aos amigos que fiz durante a pós-graduação, que prefiro não citar, pois levaria mais tempo do que eu levei pra escrever toda essa dissertação. Sintam-se abraçados.

Agradeço as colaborações que fiz durante o período do mestrado, ao LAQIS e a toda sua equipe, em especial a Gustavo e Paulo que muito contribuíram para o meu trabalho, e ao Érico Teixeira Neto, do LNNano, que ajudou muito com as microscopias dos QDs.

Agradeço a todos que colaboraram com as caracterizações dos meus QDs: Rodrigo, Leonis, Gian, Prof. Eduardo, Jackeline, Luciana, técnicos da central analítica; ao pessoal dos laboratórios do CETENE, BSTR, LOA, LMS e LOM.

À FACEPE pela bolsa de mestrado concedida.

“A gratidão é uma semente, que se abre em flores de amor.”

Autor desconhecido.

RESUMO

A necessidade de metodologias sintéticas verdes vem aumentando significativamente nos últimos anos. O uso de materiais tóxicos e de metodologias caras vem sendo evitadas, sendo necessário o desenvolvimento de novas metodologias de síntese para *Quantum Dots* (QDs). Portanto, com o objetivo de baratear e diminuir a toxicidade dos QDs formados, devido à presença de agentes redutores presentes nas metodologias de síntese tradicionais, nesse trabalho foi desenvolvida uma metodologia de síntese eletroquímica para síntese de QDs de CdTe e CdSe estabilizados pelo ácido tioglicólico (TGA).

A metodologia de síntese eletroquímica desenvolvida consiste na redução eletroquímica de alguns calcogênios (telúrio e selênio) em solução aquosa de NaOH 0,2 mol L⁻¹ (pH = 13) e atmosfera inerte, para posterior reação com o precursor metálico, CdCl₂/TGA. Os QDs obtidos a partir dessa metodologia apresentaram boa estabilidade e alta luminescência, com tamanhos médios de 3,9 nm para o CdTe e de 2,6 nm para o CdSe. Também foi avaliada a fluorescência dos QDs na presença do íon Hg²⁺, sendo observado que estas nanopartículas podem ser considerados promissores sensores químicos para determinação analítica de íons metálicos.

Palavras-chave: Eletroquímica. *Quantum dots*. CdTe. CdSe.

ABSTRACT

The demand for green synthetic methodologies has increased significantly in recent years. The use of toxic materials and expensive methodologies has been avoided, requiring the development of new methods of synthesis for Quantum Dots (QDs). Therefore, in order to cheapen and reduce the toxicity of QDs sintetizados, due to the need of reducing agents in the traditional synthetic methods, in this work we developed an electrochemical method for the synthesis of CdSe and CdTe QDs, stabilized by thioglycolic acid (TGA).

The electrochemical methodology developed involves the electrochemical reduction of some chalcogenes (tellurium and selenium) in aqueous solution ($\text{pH} = 13$) and inert atmosphere, for subsequent reaction with the metal precursor, CdCl_2/TGA . The QDs obtained from this methodology showed good stability and high luminescence, with average sizes 3.9 nm for CdTe and 2.6 nm for CdSe. The fluorescence of the QDs in the presence of Hg^{2+} ion was also evaluated. It was observed that the electrochemically synthesized nanoparticles can be considered promising chemical sensors for analytical determination of metal ions.

Keywords: Electrochemistry. Quantum dots. CdTe. CdSe.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
DRX	Difratograma de Raios-X
dS	Deslocamento de Stokes
E_g	Energia de Gap
F	Intensidade de emissão de luz após adição de Hg ²⁺
F₀	Intensidade de emissão de luz Inicial
FWHM	Largura a meia altura
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
QDs	<i>Quantum Dots</i>
τ	Tempo de Vida
UV-Vis	Espectroscopia de Absorção na região UV e Visível
ζ	Potencial Zeta

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura de bandas para condutores, semicondutores e isolantes.	21
Figura 2: Estrutura de uma quasi-partícula, chamada éxciton, ilustrando a excitação do elétron por um fóton de energia igual ou superior a E_g , indo da BV para a BC.	22
Figura 3: Redução para escala nanométrica em diferentes dimensões.	23
Figura 4: Efeito do tamanho em diferentes escalas de tamanho em semicondutores: Em (a), a estrutura de bandas para semicondutores na escala macroscópica. (b) Nanocristal de semicondutor com confinamento quântico fraco. (c) Diagrama de energia para um QD (semicondutor de dimensão 0-D), onde é possível visualizar os níveis discretos de energia, assim como em átomos, e suas transições ópticas.	24
Figura 5: QDs de CdSe com emissão na faixa do espectro visível de comprimento de onda. Adaptado de (SMYDER; KRAUSS, 2011).	25
Figura 6: Armadilhas provocadas pelos defeitos de superfície dos QDs, resultando em decaimentos não-radiativos de energia.	26
Figura 7: Estrutura de um QD do tipo caroço-casca.	27
Figura 8: QDs do tipo I e II.	27
Figura 9: Estabilizantes utilizados nas metodologias não-aquosas e aquosas de QDs; 1 - trioctilfosfina (TOP), 2 - óxido de trioctilfosfina (TOPO), 3 - ácido oleico, 4 - trifenilfosfina (TPP), 5 - dodecanotiol, 6 - ácido tioglicólico (TGA), 7 - ácido mercaptopropiônico (AMP), 8 - ácido mercaptoundecanóico (MUA), 9 - ácido mercaptosuccínico (MSA), 10 - glutathione (GLU), 11 - l-cisteína (l-cis), 12 - cisteamina (cys), 13 - ácido dihidrolipídico (DHLLA) (LESNYAK; GAPONIK; EYCHMÜLLER, 2012; SPERLING; PARAK, 2010).	28
Figura 10: Modificação estrutural dos ligantes de QDs com superfície hidrofóbica (esquerda) para solubilização em meio aquoso através de ligantes hidrofílicos (direita).	29
Figura 11: Aparato utilizado para a produção de QDs descrito por Gaponik et al (GAPONIK et al., 2002). Em (a), o processo de redução do Te pelo H_2SO_4 para posterior transferência do gás H_2Te para a solução contendo os precursores metálicos; (b) Nanopartículas formadas são aquecidas para crescimento.	30
Figura 12: Esquema ilustrativo da redução eletroquímica do telúrio por Rogach et al. (ROGACH; FRANZL; KLAR, 2007).	31
Figura 13: Célula eletroquímica convencional utilizada na eletrorredução do telúrio e selênio.	35
Figura 14: Esquema ilustrativo da eletrorredução do telúrio. Em (a), é representado o início da eletrorredução, onde a solução fica escura devido à presença de oxigênio em solução. (b) representa a presença de diteluretos em solução, de cor púrpura. (c) representa o fim da reação, onde são presentes apenas os íons telureto em solução.	35
Figura 15: Esquema ilustrativo da eletrorredução onde: (a) representa o início da eletrorredução, (b) representa a presença de disselenetos em solução aquosa e (c) representa a solução após total eletrorredução do selênio elementar.	36
Figura 16: Esquema ilustrativo do processo de eletrorredução do telúrio elementar.	39
Figura 17: Espectro de absorção das espécies de selênio em 9 minutos de eletrólise (A) e em 26 minutos de eletrólise (B). O gráfico (C) corresponde ao espectro da solução final da eletrólise na presença de oxigênio.	40

Figura 18: Processo espontâneo de oxidação do selênio em solução aquosa na presença de oxigênio.	41
Figura 19: Produto final da síntese dos QDs de CdTe-TGA com proporção de 1:4:9,6.	42
Figura 20: QDs de CdTe após tratamento térmico de 0,5 h a 3 h a luz ambiente e sobre excitação de luz UV ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$)	43
Figura 21: Espectros de absorção dos QDs de CdTe/TGA após tratamento térmico de 0,5 a 3 h.	43
Figura 22: Diâmetro e concentração das partículas em solução vs. tempo de aquecimento para as amostras de CdTe-TGA.	44
Figura 23: Espectro de emissão para os QDs de CdTe-TGA aquecidos de 30 a 120 minutos.	45
Figura 24: Deslocamento de Stokes para os QDs de CdTe-TGA com 1h de aquecimento.	45
Figura 25: Curva de decaimento de fotoluminescência ($\lambda_{ex} = 339 \text{ nm}$) para os QDs de CdTe/TGA.	46
Figura 26: DRX para a amostra de CdTe/TGA após 30 minutos de aquecimento a 90°C.	47
Figura 27: Imagens de campo claro para os QDs de CdTe/TGA (a) e histogramas de distribuição para uma quantidade representativa de partículas para determinação do tamanho médio (b).	48
Figura 28: QDs de CdSe/TGA na proporção 1:4:9,6 recém preparados.	49
Figura 29: Gráficos de Absorção, de diâmetro e concentração dos QDs vs. tempo de aquecimento para as reações R1 (a) e (b), R2 (c) e (d), R3 (e) e (f), R4 (g) e (h), ver Tabela 3.	50
Figura 30: Espectros de Emissão das amostras de 0 a 60 minutos de tratamento térmico para os QDs de CdSe/TGA correspondentes a R1 (a), R2 (b), R3 (c) e R4 (d).	52
Figura 31: Relação entre as intensidades das emissões dos QDs de CdSe/TGA sintetizados eletroquimicamente com tratamento térmico de 60 minutos.	53
Figura 32: Curva de decaimento de fotoluminescência ($\lambda_{ex} = 339 \text{ nm}$) para os quantum dots de CdTe sintetizados eletroquimicamente.	54
Figura 33: Deslocamento de Stokes para os QDs de CdSe/TGA com 60 minutos de tratamento térmico.	55
Figura 34: Difratograma de Raios-X para a amostra de CdSe/TGA após 30 minutos de aquecimento.	56
Figura 35: Microscopia Eletrônica de Transmissão de campo claro para os QDs de CdSe-TGA (a). Histograma de uma quantidade representativa de partículas, onde o tamanho médio foi estabelecido em 2,6 nm (b).	57
Figura 36: Efeito Quenching de QDs de CdSe-TGA com concentração em solução de 0,17 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (a) e de QDs de CdTe-TGA com concentração de 9,78 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (b) na presença de mercúrio nas seguintes concentrações: 0,0, 1,25, 2,50, 3,75, 5,0, 10,0, 20,0, 30,0, 40,0 e 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reações de redução do Se a Se^{2-} e as condições necessárias para a obtenção de cada espécie.	19
Tabela 2: E_g , massa efetiva do elétron, massa efetiva do buraco e o a_B de alguns semicondutores do tipo II-VI.	21
Tabela 3: Razões molares e proporções utilizadas na síntese dos QDs de CdSe.	36
Tabela 4: Amplitudes (A_1 e A_2), constantes de tempo (τ_1 e τ_2) e tempo de meia vida médio (τ) para nanocristais de CdTe/TGA.	47
Tabela 6: Amplitudes (A_1 e A_2), constantes de tempo (τ_1 e τ_2) e tempo de meia vida médio (τ) para nanocristais de CdSe/TGA.	54

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. Eletroquímica dos Calcogênios	17
2.1.1. Eletroquímica do Telúrio	17
2.1.2. Eletroquímica do Selênio	18
2.2. Reduzindo a escala dos semicondutores: <i>Quantum Dots</i>	20
2.3. Propriedades dos <i>Quantum dots</i>	25
2.4. Histórico da Síntese de Quantum dots	28
2.4.1. Sínteses Não-Aquosas e Aquosas via Química	28
2.4.2. Sínteses Eletroquímicas de Quantum dots	31
3.1. Objetivo Geral	33
3.2. Objetivos Específicos	33
4. METODOLOGIA	34
4.1. Materiais e Equipamentos Utilizados	34
4.2. Preparação Eletroquímica dos Íons Telureto e Seleneto	34
4.3. Síntese de CdX-TGA	36
4.3.1. X = Te	36
4.3.2. X = Se	36
4.4. Caracterização Óptica e Estrutural dos QDs de CdTe e CdSe	37
4.5. Caracterização Estrutural dos QDs de CdTe e CdSe	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1. Obtenção do Precursor de Telúrio para a síntese dos QDs de CdTe-TGA	39
5.2. Obtenção do Precursor de Selênio para a síntese dos QDs de CdSe-TGA	40
5.3. Síntese de QDs de CdTe e CdSe	41
5.3.1. Síntese dos QDs de CdTe-TGA	42
5.3.1.1. Caracterização Óptica dos QDs de CdTe-TGA	43
5.3.1.2. Caracterização Estrutural dos QDs de CdTe-TGA	47
5.3.2. Síntese dos QDs de CdSe-TGA	48
5.3.2.1. Caracterização Óptica dos QDs de CdSe-TGA	49
5.3.2.2. Caracterização Estrutural dos QDs de CdSe/TGA	55
5.4. Estudo da fotoluminescência dos QDs de CdTe e CdSe na presença de Hg^{2+}	57
6. CONCLUSÕES	59

7. PERSPECTIVAS	60
REFERÊNCIAS.....	61
Anexo 1: Diagrama de Pourbaix do Telúrio.....	67
Anexo II: Diagrama de Pourbaix do Selênio.....	68
Anexo III: Artigo Publicado	69

1. INTRODUÇÃO

Quantum Dots (QDs), também conhecidos como pontos quânticos, são nanocristais de semicondutores com tamanho médio entre 1 – 10 nm. Os QDs, assim como fluoróforos orgânicos, funcionam como cromóforos, aliados a propriedades eletrônicas semelhantes a de átomos. Essa combinação possibilita um número maior de aplicações quando comparados com fluoróforos orgânicos. Os QDs possuem grande fotoestabilidade, valores de tempo de vida (10 – 100 ns), grande deslocamento de Stokes (> 50 nm) e valores de rendimento quântico que chegam à 80% (SILVA *et al.*, 2010; SMYDER; KRAUSS, 2011). Devido à essas propriedades ópticas, esse material vem chamando a atenção de diversos grupos de pesquisa nos últimos anos devido ao elevado número de aplicações (ESTEVE-TURRILLAS; ABAD-FUENTES, 2013; FRIGERIO *et al.*, 2012; JIN *et al.*, 2011).

Desde o primeiro trabalho publicado na área em 1982, diversos tipos de metodologias foram desenvolvidas com o objetivo de obter nanopartículas com menor polidispersividade e com melhores propriedades ópticas. As metodologias de síntese desenvolvidas podem ser divididas em dois tipos: metodologias não-aquosas e aquosas. Murray *et al.* desenvolveram em 1993 a metodologia não-aquosa de síntese, que produzia QDs com baixa dispersividade e valores de rendimento quântico que chegam a 80%. Entretanto, a metodologia não-aquosa de síntese possui como precursores organometálicos muito tóxicos, como o dimetilcádmio ($\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$), além de que, as nanopartículas para aplicações biológicas necessitam de modificação estrutural, acarretando na diminuição de seu rendimento quântico (MURRAY; NORRIS; BAWENDI, 1993).

Para diminuir a toxicidade e simplificar o procedimento de síntese, foram desenvolvidas metodologias em meio aquoso. As metodologias em meio aquoso são uma vantajosa alternativa por utilizar o solvente mais biocompatível, por não ser restrito à atmosfera inerte e pode ser funcionalizado por ligação covalente ou eletrostática. Em 1996, Rogach *et al.* realizaram a síntese de QDs em meio aquoso utilizando tióis de cadeia curta como estabilizantes. Essa metodologia apresentou baixa dispersividade, e apesar dos valores de rendimento quântico serem tipicamente mais baixos, a metodologia de síntese é muito interessante do ponto de vista das aplicações. Desde o desenvolvimento da metodologia por Rogach *et al.*, diversas metodologias em meio aquoso foram descritas na literatura, variando apenas a forma de obtenção dos precursores calcogenados (NaHTe , H_2Te ou o Na_2TeO_3) (GAPONIK *et al.*, 2002; ROGACH; KATSIKAS, 1996; TRINDADE; O'BRIEN; PICKETT, 2001; ZHANG *et al.*, 2003).

Nas metodologias aquosas mais utilizadas são aplicados agentes redutores a fim de reduzir a quantidade dos precursores calcogenados. Os agentes redutores são tóxicos e permanecem em

solução após o fim da síntese dos QDs, sendo necessários procedimentos que eliminem esses compostos para aplicações biológicas. Também são utilizados os ácidos de calcogenados (H_2X , onde $X = S, Se, Te$), que produzem nanopartículas mais limpas, porém os precursores calcogenados são muito tóxicos quando inalados e são pirofóricos (ROGACH; KATSIKAS, 1996).

De modo a desenvolver metodologias alternativas de síntese, foram desenvolvidas metodologias eletroquímicas de síntese para os QDs. As metodologias eletroquímicas mais comuns consistem na formação do H_2X ($X = S, Se, Te$) via eletroquímica, baseado no procedimento eletroquímico de redução do enxofre e do selênio em meio aquoso, descrito por Bastide *et al.* (BASTIDE; HÜGEL, 2005) Em 2007, Rogach *et al.* utilizaram desse procedimento eletroquímico para realizar a síntese dos primeiros QDs via eletroquímica, utilizando H_2Te eletroquimicamente gerado como precursor, obtendo QDs em sua forma coloidal (ROGACH; FRANZL; KLAR, 2007).

Aliando a eletroquímica à síntese de QDs, nosso grupo de trabalho desenvolveu uma metodologia de eletrorredução do telúrio elementar em meio alcalino, evitando a utilização de agentes redutores químicos e também a formação do gás H_2Te , através da formação do Te^{2-} em solução. A síntese produz QDs de alta qualidade, apresentando alta estabilidade em solução, boas propriedades ópticas quando comparadas com outras metodologias aquosas descritas na literatura, além de demonstrar promissora aplicação como marcador biológico (RIBEIRO *et al.*, 2013).

Neste trabalho, é proposta uma nova metodologia de redução eletroquímica para o selênio elementar, baseado no trabalho desenvolvido pelo grupo de pesquisa e sua aplicação na síntese de QDs de CdSe estabilizados pelo ácido tioglicólico (TGA). Além disso, QDs de CdTe também foram sintetizados e estabilizados pelo TGA. Os QDs sintetizados foram caracterizados por via espectroscópica e estrutural, além de serem avaliados como prováveis detectores do íon mercúrio (Hg^{2+}) em solução aquosa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Eletroquímica dos Calcogênios

2.1.1. Eletroquímica do Telúrio

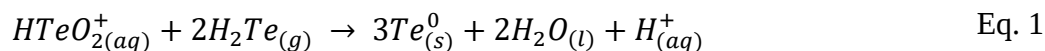
O telúrio é um elemento químico localizado na família 6A da tabela periódica. É um elemento raro, encontrado geralmente combinado com outros elementos, como por exemplo, na forma de cavalerita (AuTe_2), silvanita (AgAuTe_4) e telurita (TeO_2). É comercializado em sua maior parte como um pó cinza, puramente constituído de telúrio, derivado da redução eletrolítica, a partir de soluções de telureto de sódio (Na_2Te). É bastante investigado por suas propriedades químicas, sendo a principal delas o fato do telúrio ser um elemento anfótero, ou seja, pode ficar em solução como ânions ou cátions. No que diz respeito aos seus cátions (Te^{4+} e HTeO^+), o telúrio é considerado um metal, ocupando uma posição entre o cobre e o mercúrio. Como ânion (HTe^- , Te^{2-} , Te_2^{2-} , HTeO_3^- , TeO_3^{2-} , HTeO_4^- , TeO_4^{2-}) o telúrio está posicionado após o selênio na série eletroquímica de ânions ((+)F, Cl, Br, I, S, Se, Te(-)) (BOUROUSHIAN, 2010).

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

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

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

Em 2009, Dergacheva *et al.* realizam a deposição de CdTe em eletrodo de carbono vítreo e meio de etileno-glicol, usando os sais de TeCl_4 e o CdCl_2 em solução para realizar a deposição. Além da deposição, foi realizado Difrátograma de Raios X (DRX) para caracterização estrutural das partículas formadas no filme, sendo determinada a faixa de tamanhos das partículas sintetizadas, que foi entre 2,5 – 5,0 nm (DERGACHEVA; PEN'KOVA; KIM, 2010). Mais recentemente, em 2013, Gu *et al.* realizaram um estudo eletroquímico a partir de $\text{TeO}_2\text{-SiO}_2$ e TiO_2 em diferentes eletrólitos, e observaram que a eletrodeposição do telúrio em um eletrodo de carbono vítreo ocorre em uma reação de duas etapas: ($\text{Te}^{4+} \rightarrow \text{Te}^0 \rightarrow \text{Te}^{2-}$), em que o Te^{2-} produzido reage com o Te^{4+} presente formando o Te^0 , como descrito na Eq. 1 (FENG; GU, 2013).



2.1.2. Eletroquímica do Selênio

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

estados de oxidação de -2, 0, +2, +4 e +6, sendo os estados -2 (seleneto), 0 (selênio elementar), +4 (selenito) e +6 (selenato) os mais encontrados (ALEKPEROV, 1974)(SAJI; LEE, 2013).

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

Tabela 1: Reações de redução do Se a Se^{2-} e as condições necessárias para a obtenção de cada espécie.

Reação	Potencial de Redução (V)	Faixa de pH
$\text{Se}_{(s)}^0 + 2\text{H}_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{Se}_{(g)}$	-0,369 V	-2 a 3,8
$\text{Se}_{(s)}^0 + \text{H}_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HSe}_{(g)}^-$	-0,60 V	3,8 a 14
$\text{Se}_{(s)}^0 + 2e^- \rightarrow \text{Se}_{(aq)}^{2-}$	-0,920 V	14 a 16

Os primeiros estudos sobre a eletroquímica do Se foram realizados a partir de Polarogramas, sendo o foco de boa parte dos estudos a redução do Se^{4+} em meio ácido (SAJI; LEE, 2013). Em 1935, Schwaer e Suchy descrevem os estudos polarográficos da eletrorredução de selenitos e telluritos para posteriormente, com o auxílio da polarografia, determinar o Se e o Te entre metais pesados como chumbo e bismuto. Foram observados nos polarogramas do Se^{4+} e do Te^{4+} três sinais intensos, sendo atribuídos pelos autores aos estados de oxidação +2, 0 e -2, porém os estudos realizados não eram suficientes para confirmar as hipóteses (SCHWAER; SUCHÝ, 1935). Posteriormente, em 1949, Lingane e Niedrach realizaram um estudo mais aprofundado sobre a polarografia do selênio e do telúrio, alcançando uma grande faixa de pH, onde os estudos realizados foram considerados bastante conclusivos, sendo confirmados através de análises coulométricas. Através desse estudo, foi observado que os estados +6 do Se e do Te não sofreram redução nas condições utilizadas, sendo a principal conclusão que em soluções tampão com pH igual ou maior a 8, a redução leva a espécie Se^{2-} , enquanto que com soluções tampão com pH entre 3 e 7 a redução produz Se elementar (LINGANE; NIEDRACH, 1949).

Foram realizados outros estudos com pequenas variações experimentais ao decorrer dos anos, complementando cada vez mais os dados existentes sobre a cinética, os mecanismos e os complexos formados sobre a eletrorredução do selênio (ALEKPEROV, 1974; CAMPANELLA; FERRI, 1984; CHRISTIAN; BUFFLE; HAERDI, 1980; SAHU; LAVALE, 2002). Mais recentemente, foram obtidas eletroquimicamente estruturas nanométricas a base de Se. É relatado

que estruturas nanométricas a base de Se podem ser utilizadas para a fabricação de dispositivos optoeletrônicos em nanoescala com melhores propriedades optoeletrônicas (GATES; MAYERS, 2002). Em 2014, Guo descreveu a aplicação mais recente do Se em eletroquímica, que é baseada no armazenamento de energia utilizando Se elementar. A bateria de Li-Se mostrou grande performance eletroquímica com eletrólitos baseados em carbonatos. Além disso o estudo indica que realizando uma combinação entre S e Se, é possível formar um ótimo material para a utilização como catodo. A desvantagem do Se para a aplicação no armazenamento de energia fica no custo devido ao alto valor do Se. Entretanto o valor da energia gerada utilizando o Se pode ser reduzida a valores acessíveis (GUO, 2014).

2.2. Reduzindo a escala dos semicondutores: *Quantum Dots*

Quando uma molécula é formada, devido ao compartilhamento de elétrons entre os átomos, são formados orbitais moleculares que determinam a natureza química e física da molécula em questão. Quando ocorre a formação de um material através do empacotamento de várias moléculas em uma rede ordenada, é dito que esse material forma uma rede cristalina. Em uma rede cristalina, os orbitais moleculares são sobrepostos, forçando-os a se rearranjarem energeticamente. O rearranjo faz com que surja uma nova estrutura eletrônica correspondente ao material cristalino como todo, não mais referente às moléculas individuais. Essa nova estrutura assemelha-se com aos orbitais moleculares precursores, chamando-se de estrutura de bandas (figura 1). A banda de menor energia é chamada de Banda de Valência (BV) enquanto a banda de maior energia é chamada de Banda de Condução (BC). Em uma rede cristalina ideal, ou seja, sem defeitos, as bandas são separadas por um nível energético em que nenhum elétron presente na BV pode transitar. Esse nível energético, definido pela diferença entre a energia da BC e a energia da BV é chamado de energia de gap (E_g), ou lacuna de energia. Os materiais cristalinos são classificados de acordo com a E_g . Quando não há diferença de energia entre as bandas, estando os elétrons nesta condição se movimentando livremente pela BC, o material é dito condutor ou metálico. Quando existe uma diferença de E_g superior a 4 eV, impedindo a transferência dos elétrons entre a BV e a BC, o material é dito isolante (Figura 1). O último material a ser classificado são os semicondutores, situados entre metais e isolantes (IBACH; LÜTH, 2003).

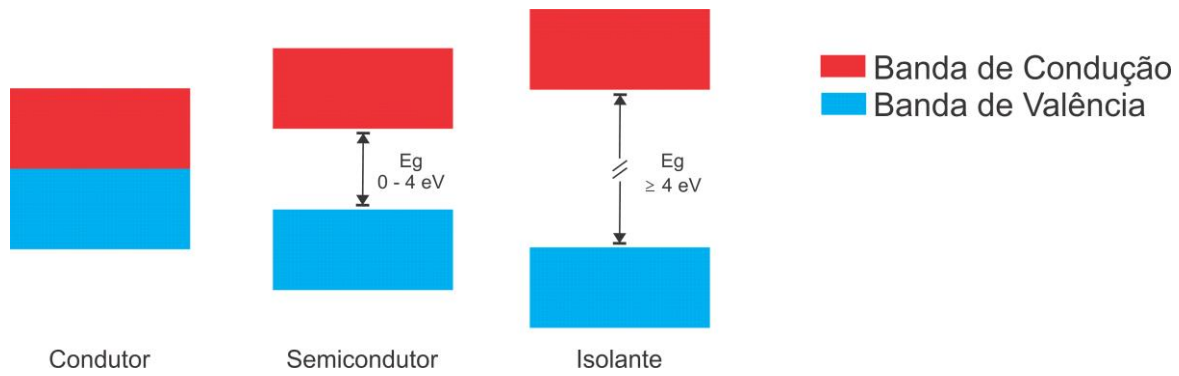


Figura 1: Estrutura de bandas para condutores, semicondutores e isolantes.

Existem duas definições utilizadas para semicondutores. A principal, é que um material é considerado semicondutor se sua resistência elétrica está no intervalo entre $10^{-2} - 10^9 \Omega \text{ cm}^{-1}$. Alternativamente, semicondutores são definidos como materiais que possuem E_g entre 0 e 4 eV. Entretanto, existem materiais que são exceções a esta definição alternativa para semicondutores, como diamante considerado semicondutor ($E_g = 6 \text{ eV}$) e o arseneto de gálio (GaAs) considerado um semi-isolante ($E_g = 1,5 \text{ eV}$). O semicondutor mais conhecido é o Silício (Si), elemento muito abundante com aplicações em diversas áreas, sobretudo como semicondutor na área de eletrônica. É possível encontrar semicondutores com diversas composições químicas e com larga variedade de estruturas cristalinas, como o poliacetileno $(\text{CH})_n$, como C_{60} ou nanotubos, na forma elementar como o Se e na forma binária como o GaAs. Na natureza, alguns dos semicondutores binários encontrados são a Blenda de Zinco (ZnS), Cuprita (Cu_2O) e a Galena (PbS). (YU; CARDONA, 1999) Os semicondutores podem ser divididos em diferentes tipos de acordo com sua posição na tabela periódica, podendo ser II-VI (CdS), III-V (GaAs) ou IV-VI (PbS), sendo esse último tipo alvo de poucos estudos pela dificuldade sintética a que lhe é atribuída. Na tabela 2, é possível observar as propriedades de alguns semicondutores do tipo II-VI, alvo deste trabalho.

Tabela 2: E_g , massa efetiva do elétron, massa efetiva do buraco e o a_B de alguns semicondutores do tipo II-VI.

Material	Energia de Gap (eV)	Massa efetiva do elétron m_e/m_0	Massa efetiva do buraco m_h/m_0	Raio de Bohr do Éxciton (a_B)
ZnSe	2,69	0,15	0,8	3,8 nm
CdS	2,49	-	0,7	2,8 nm
CdSe	1,74	0,13	0,45	4,9 nm
CdTe	1,43	0,1	0,4	-

Os elétrons, após absorver a energia de um fóton, podem se deslocar para a BC deixando um buraco na BV (figura 2). O elétron possui como propriedades principais na BC a carga $-e$, spin $1/2$ e massa m_e^* . Juntos, o par elétron-buraco produz uma quasi-partícula, onde seus elementos são

mantidos juntos por forças de Coulomb, assim como no átomo de hidrogênio. Essa quasi-partícula é chamada de éxciton (Figura 2).

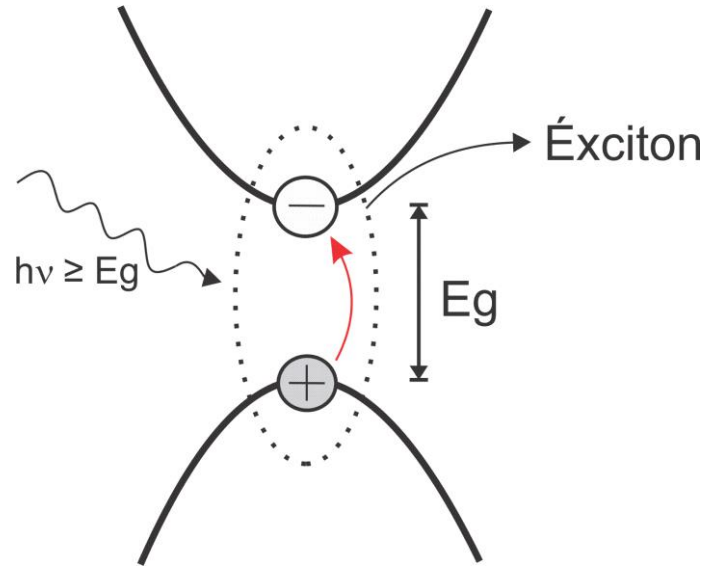


Figura 2: Estrutura de uma quasi-partícula, chamada éxciton, ilustrando a excitação do elétron por um fóton de energia igual ou superior a E_g , indo da BV para a BC.

O buraco possui propriedades de carga $+e$, spin $1/2$ e massa m_h^* . O éxciton pode se recombinar através de fluorescência, reemitindo um fóton com energia de aproximadamente E_g ou através de processos não radiativos (como calor). Caso fosse possível fotografar o modelo de Bohr para o éxciton, seria possível observar o elétron em órbita do buraco, numa distância chamada de Raio de Bohr (a_B) que varia de acordo com o material, Eq. 2:

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

onde h é a constante de Planck, m_0 é a massa do elétron, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, m_e^* e m_h^* são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente e ϵ_∞ é a alta frequência relativa da constante dielétrica do meio. O resultado para o raio de Bohr é muito maior que o átomo de hidrogênio, sendo as massas efetivas consideradas pequenas quando comparadas com a massa do elétron, com raio de Bohr chegando a dezenas de nanômetros (10^{-9} m) (BAKKERS, 2001; GAPONENKO, 1998; SMYDER; KRAUSS, 2011).

Em semicondutores na escala macroscópica, dificilmente são observados éxcitons à temperatura ambiente, devido à energia de ligação do elétron ao buraco ser baixa, estando os portadores de carga tipicamente livres (SMYDER; KRAUSS, 2011). Indo para a escala nanométrica, não só o tamanho dos semicondutores é alterado mas também suas propriedades. Os semicondutores são definidos como “*bulk*” quando possui as 3 dimensões na escala macroscópica. Quando alguma das dimensões é reduzida a um tamanho inferior a 100 nm, os semicondutores são classificados como nanomateriais. Nesta nova classificação, podem ser classificados como

nanofilmes, ao apresentar duas dimensões na escala macroscópica (2-D), nanobastões ou nanofios com apenas 1 dimensão na escala macroscópica (1-D) ou pontos quânticos, definidos a partir do semiconductor que possui todas dimensões em escala nanométrica (0-D) (Figura 3) (ASHBY; FERREIRA; SCHODEK, 2009). Enquanto em semicondutores *bulk* as propriedades não dependem do tamanho, em nanomateriais existem dois efeitos principais que ocorrem com a variação de tamanho. O primeiro é que, em nanomateriais, o número de átomos presentes na superfície é uma larga fração do total. O segundo efeito refere-se às propriedades intrínsecas do interior dos nanocristais que mudam devido a efeitos quânticos ligados ao tamanho (ALIVISATOS, 1996; GAPONENKO, 1998).

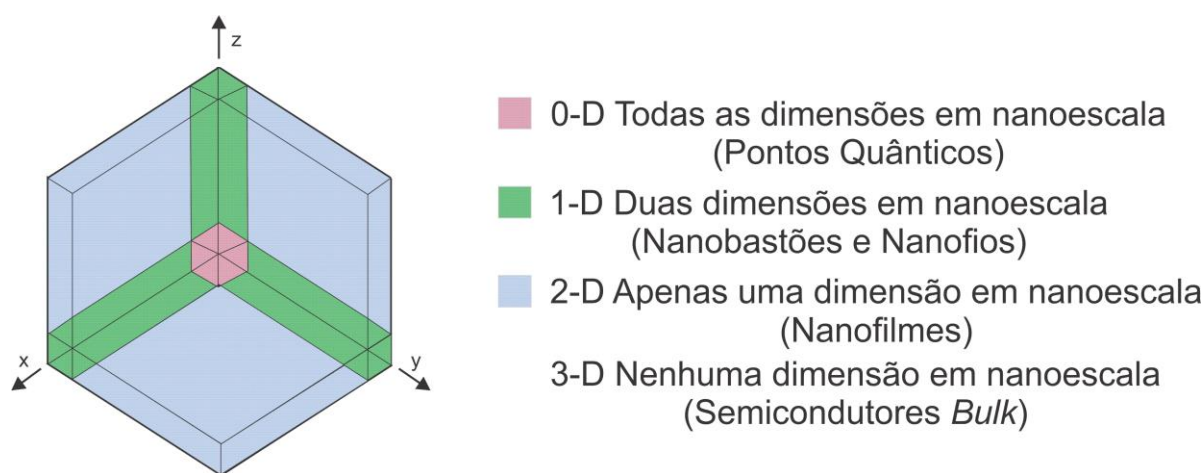


Figura 3: Redução para escala nanométrica em diferentes dimensões.

Esses efeitos quânticos são mais facilmente observados em semicondutores 0-D, os chamados de *quantum dots* (QDs), que são nanocristais de semicondutores. Os efeitos quânticos ligados ao tamanho referem-se ao fenômeno de confinamento quântico. O confinamento quântico foi um modelo descrito por Brus na década de 1980 utilizando uma caixa esférica e a aproximação da massa efetiva. Quando o tamanho do nanocristal (R) é muito maior que o raio de Bohr (a_B) ($R \gg a_B$), o elétron e o buraco não estão ligados como no conceito de éxciton que foi citado acima e a interação coulômbica pode ser desprezada em uma primeira aproximação (Figura 4a).

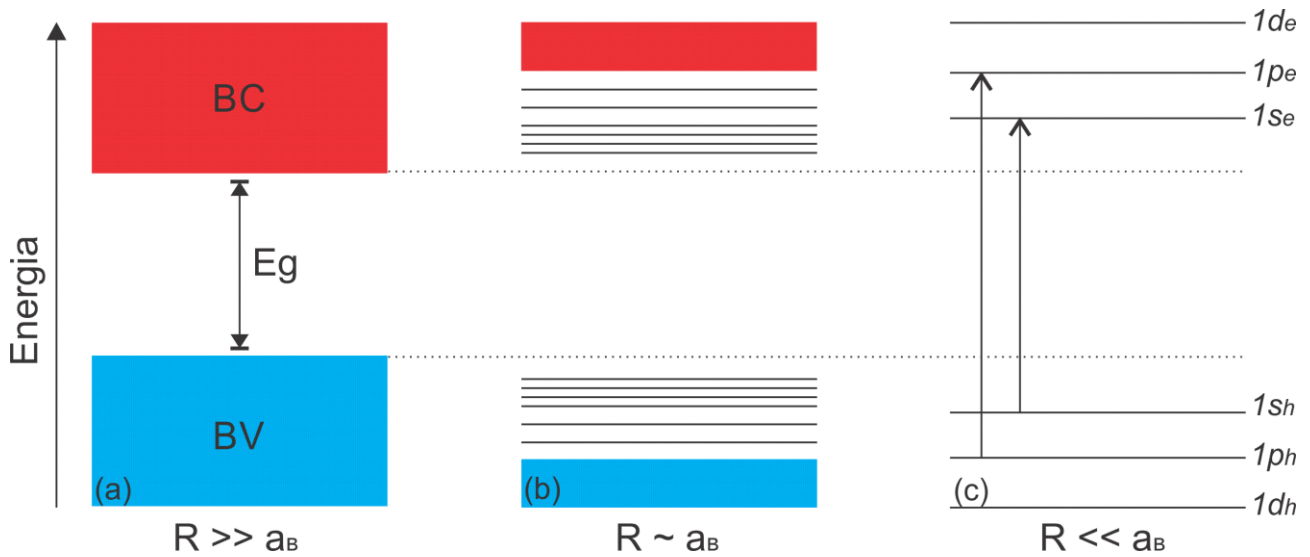


Figura 4: Efeito do tamanho em diferentes escalas de tamanho em semicondutores: Em (a), a estrutura de bandas para semicondutores na escala macroscópica. (b) Nanocrystal de semiconductor com confinamento quântico fraco. (c) Diagrama de energia para um QD (semiconductor de dimensão 0-D), onde é possível visualizar os níveis discretos de energia, assim como em átomos, e suas transições ópticas.

Quando existe um estado de confinamento quântico fraco ($R \sim a_B$), os cristais contêm um largo numero de átomos e de células unitárias, dessa forma sendo formadas bandas de energia contínuas na estrutura. Apenas no topo da BV e na parte inferior da BC ocorrerá a existência de níveis discretos de energia, exatamente na região correspondente ao elétron mais deslocalizado, como é possível observar na figura 4b. Já quando há um forte estado de confinamento quântico ($R \ll a_B$), os QDs são comumente chamados de átomos artificiais devido ao seu espectro que exhibe níveis discretos de energia, dependentes do seu tamanho. O elétron e o buraco, quando confinados em um espaço menor que o do raio de Bohr, não podem ser considerados partículas independentes (figura 4c) (BAKKERS, 2001). A expressão para a energia do estado fundamental para o par elétron-buraco está descrita na Eq. 3:

$$E(1s_e 1s_h) = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_0 R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - A \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty R} \quad \text{Eq. 3}$$

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

2.3. Propriedades dos *Quantum dots*

Em muitos aspectos, os QDs podem combinar as melhores propriedades de pequenas moléculas cromóforas com semicondutores. Em fluorescência, quando as nanopartículas são de qualidade, os QDs apresentam elevados valores de rendimento quântico. Em termos de fotoestabilidade, moléculas orgânicas perdem sua luminescência em questão de segundos ou minutos, enquanto os QDs podem suportar horas sob excitação constante. Corantes orgânicos possuem pequeno deslocamento de Stokes (dS) < 50 nm, que é o deslocamento do máximo de absorção para o máximo de emissão, enquanto QDs possuem dS maiores > 50 nm, propiciando a esses materiais uma maior gama de aplicações devido a diminuição da reabsorção de fótons ocasionada pela proximidade do comprimento de onda de absorção e de emissão; e de ferramentas menos específicas, como filtros, que para alguns corantes é fundamental devido ao baixo valor de dS (SMYDER; KRAUSS, 2011).

Os QDs possuem uma grande área superficial carregada e diâmetro variando entre 1 a 10 nm, podendo ser funcionalizado em sua superfície com a adição de ligantes com propriedades específicas para sensores e imagem. Como propriedades ópticas são observadas a dependência do tamanho da partícula com o *band-gap*, grande intensidade de luminescência e um largo espectro de excitação, o que possibilita a luminescência em diversos comprimentos de onda de excitação. Nas últimas décadas QDs opticamente ativos foram fabricados do ultravioleta ao infravermelho próximo. Os QDs de CdTe e CdSe possuem larga janela espectral no visível, enquanto CdS, ZnS e ZnSe emitem próximo ao infravermelho e os QDs de PbS, PbSe e PbTe emitem no infravermelho próximo (AUER; FRENKEL, 2004; MANSUR, 2010; SILVA et al., 2010)(SMYDER; KRAUSS, 2011). Na Figura 5 é possível observar QDs de CdSe abrangendo todo o espectro visível e sua relação com o tamanho da nanopartícula.

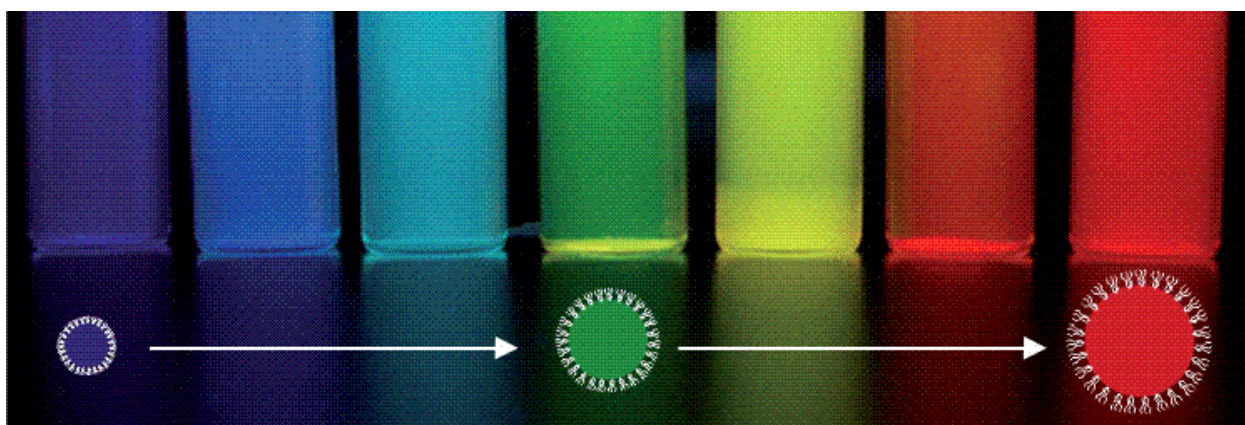


Figura 5: QDs de CdSe com emissão na faixa do espectro visível de comprimento de onda. Adaptado de (SMYDER; KRAUSS, 2011).

Como consequência das propriedades ópticas que são únicas para esse material, diversos trabalhos são relatados na literatura sobre a aplicação dos QDs em diferentes sistemas, confirmando assim seu alto potencial para aplicações em bioimagem e em biomedicina, diagnóstico, dispositivos fotovoltaicos, lasers, light emitting diodes (LEDs), detecção de metais, como mercúrio e cobre, entre outras aplicações (ASHLEY et al., 2011; KAZES; LEWIS; EBENSTEIN, 2002; ROSENTHAL et al., 2011; SHEN et al., 2012; TAN et al., 2011; WANG et al., 2009a; WU et al., 2012; ZEWDU et al., 2011).

A superfície dos QDs é determinante para suas propriedades ópticas. Os modelos de estrutura de bandas são representações simplificadas dos sistemas atuais de QDs; a razão entre a área de superfície e o volume do QD é alta e isso resulta em muitas imperfeições na superfície, além de ligações pendentes. Essas imperfeições provocam o aparecimento de armadilhas (Figura 6) na estrutura de bandas dos QDs, situados geralmente na região onde é proibida a presença de elétrons, resultando em decaimentos não-radiativos e diminuição no rendimento quântico dos QDs e largo espectro de emissão (MANSUR, 2010).

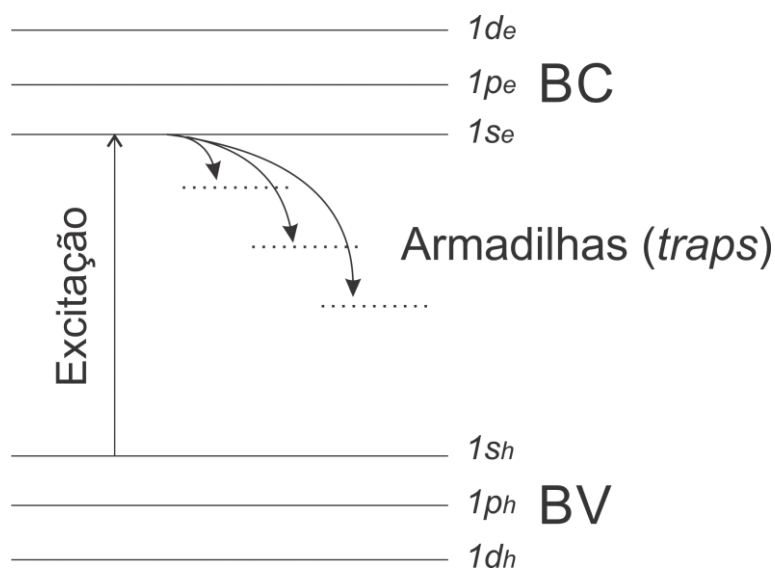


Figura 6: Armadilhas provocadas pelos defeitos de superfície dos QDs, resultando em decaimentos não-radiativos de energia.

Uma forma de minimizar esses defeitos na superfície é com a combinação de semicondutores, formando heterojunções, que para QDs são chamadas de caroço-casca, representados na Figura 7, aumentando na maioria dos casos a intensidade de luminescência. Os QDs são estruturados como representado na Figura 7, onde o interior da nanopartícula é chamado de caroço, principal responsável pelas propriedades ópticas associadas às nanopartículas. A casca é formada através de um processo chamado de passivação. Dependendo do tipo de semicondutor a formar a heterojunção, os QDs do tipo caroço-casca (comumente chamados do tipo *Core-Shell*) são classificados em tipo I e tipo II. A diferença entre os QDs do tipo I e do tipo II está no

posicionamento da E_g do agente passivante. Quando a BC da casca possui nível energético maior que a do caroço, o elétron permanece confinado no caroço e os QDs são denominados do tipo I. Nessa configuração o elétron está mais isolado do meio reacional e os QDs apresentam melhores resultados de rendimento quântico. Já na situação em que a BC da casca possui maior proximidade da BV do caroço, o QD é classificado como do tipo II (Figura 8). Os elétrons nesta configuração estão aprisionados na casca, que é a estrutura mais próxima do meio reacional e que possui defeitos em sua superfície. Os QDs desse tipo são menos estudados por possuir menores valores de rendimento quântico (MANSUR, 2010; SILVA et al., 2010).

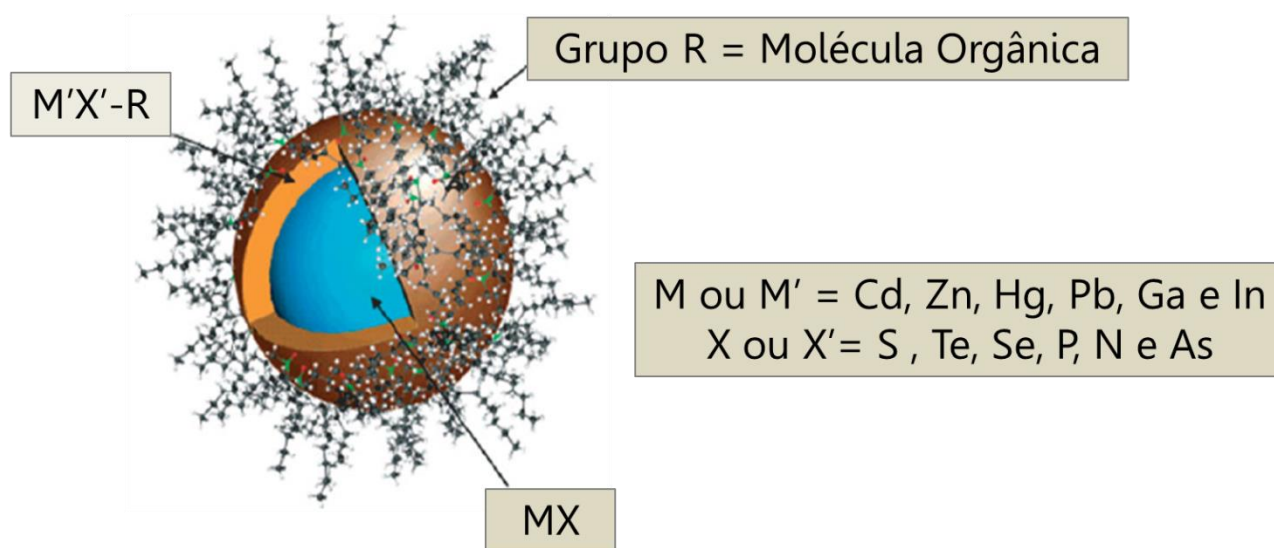


Figura 7: Estrutura de um QD do tipo caroço-casca.

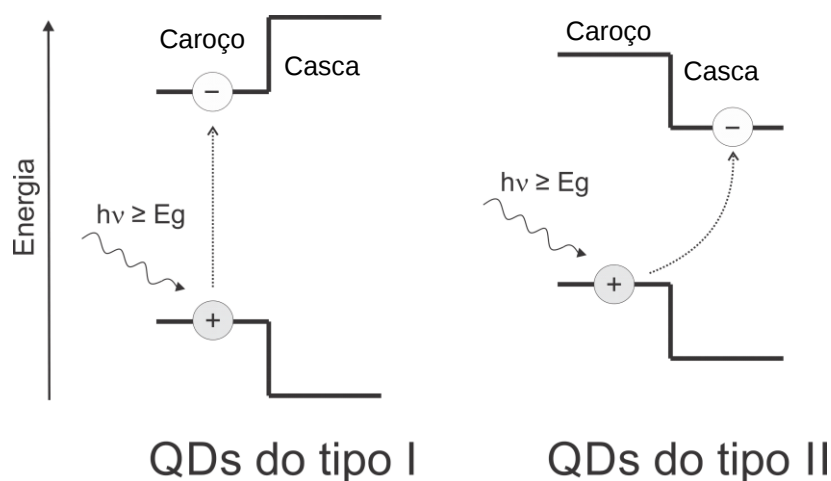


Figura 8: QDs do tipo I e II.

Além do caroço e da casca, a última estrutura presente nos QDs são os estabilizantes. Os estabilizantes são moléculas orgânicas (Figura 9) e têm como principal função o aumento da estabilidade, controlar a cinética da síntese, a dispersividade no meio reacional e funcionalizar a

superfície das nanopartículas (ROGACH et al., 1999). De acordo com a natureza química da molécula orgânica utilizada para estabilizar os QDs em solução, é possível definir as metodologias de síntese como aquosas e não aquosas. As primeiras metodologias de síntese utilizavam estabilizantes que proporcionam apenas nanopartículas dispersas em meio orgânico, como o trioctilfosfina (TOP) e o óxido de trioctilfosfina (TOPO). Posteriormente, foram adotados outros tipos de estabilizantes, as mercaptanas, onde um tiol funcionalizado com ácidos carboxílicos e/ou aminas é utilizado proporcionando nanopartículas dispersas em meio aquoso. Mais detalhes sobre o desenvolvimento destas metodologias serão descritos nos próximos tópicos. Na Figura 9, é possível observar as moléculas mais comumente utilizadas como estabilizantes em meio orgânico e em meio aquoso.

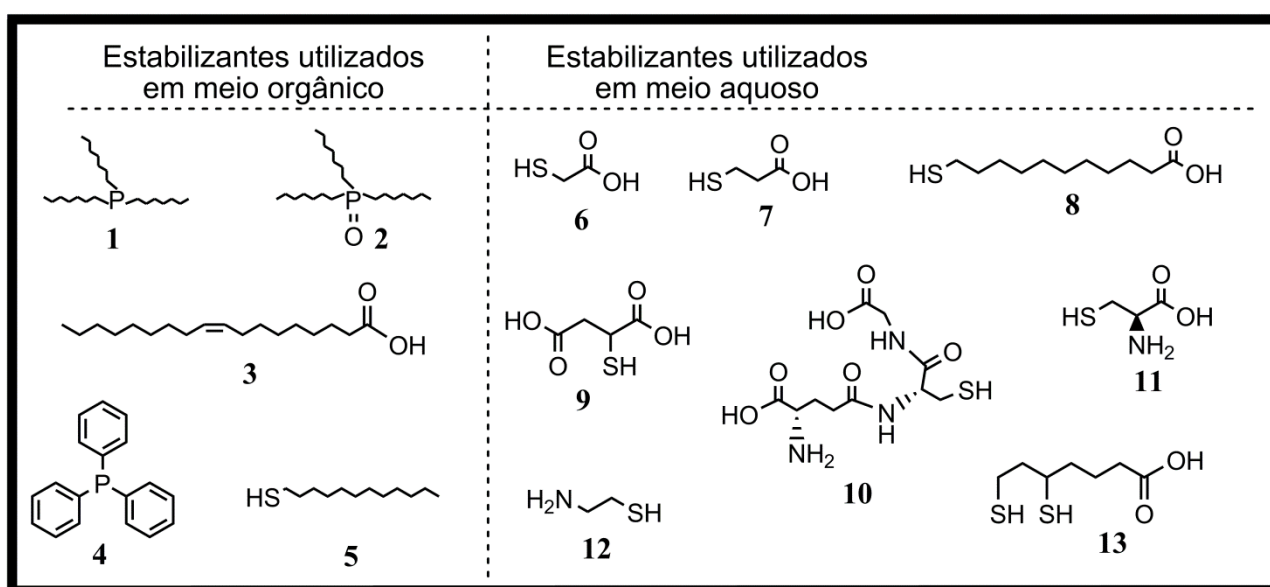


Figura 9: Estabilizantes utilizados nas metodologias não-aquosas e aquosas de QDs; 1 - trioctilfosfina (TOP), 2 - óxido de trioctilfosfina (TOPO), 3 - ácido oleico, 4 - trifenilfosfina (TPP), 5 - dodecanotiol, 6 - ácido tioglicólico (TGA), 7 - ácido mercaptopropiônico (AMP), 8 - ácido mercaptoundecanóico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

2.4. Histórico da Síntese de Quantum dots

2.4.1. Sínteses Não-Aquosas e Aquosas via Química

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

usando radiação laser (ALFASSI; BAHNEMANN; HENGLEIN, 1982). Durante vários anos, houve uma evolução significativa dos métodos de síntese visando controlar o tamanho das mesmas e melhorar o rendimento quântico através da aplicação de matrizes sol-gel, de micelas para o controle do tamanho ou de metodologias do tipo *co-sputtering* para a otimização do processo de síntese de QDs (GE *et al.*, 2006; PILENI, 1997; ZELAYA-ANGEL; PICOS-VEGA, 1999). Porém, o maior avanço na síntese de QDs ocorreu na década de 1990, quando Murray *et al.* desenvolveram um método onde precursores organometálicos, como o $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ foram rapidamente injetados em um solvente coordenante a temperaturas elevadas, provocando uma nucleação homogênea. Nessa metodologia de síntese, a primeira etapa é gerida pela nucleação das partículas, até que ocorre o crescimento das partículas em baixas temperaturas (MURRAY; MURRAY, C.B.; KAGAN, C.R.; BAWENDI; HEIGHTS, 2000).

A metodologia não-aquosa desenvolvida por Murray *et al.* em 1993, produz nanopartículas com rendimentos quânticos que chegam a 80%, porém as nanopartículas não são solúveis em água. Para solubilizar as nanopartículas foram necessárias modificações estruturais (Figura 10), que provocam um decréscimo da luminescência do material, além de que seus precursores são tóxicos e bastante pirofóricos (PENG; PENG, 2001; SILVA *et al.*, 2010). Foram realizados estudos visando melhorar a síntese e aumentar o rendimento quântico depois das modificações para a solubilização do QD em água, entretanto o procedimento não era usual para aplicações biológicas, por exemplo (QU; PENG; PENG, 2001; YU; PENG, 2002).

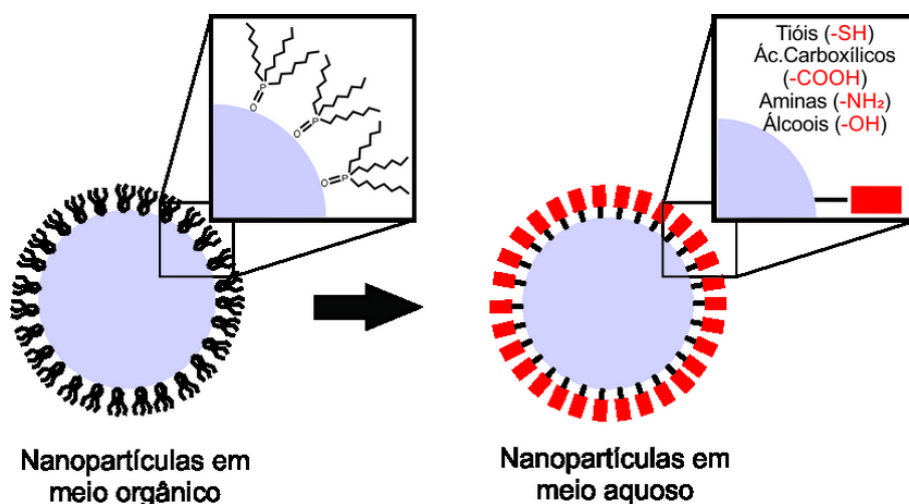


Figura 10: Modificação estrutural dos ligantes de QDs com superfície hidrofóbica (esquerda) para solubilização em meio aquoso através de ligantes hidrofílicos (direita).

A síntese por organometálicos fornece QDs com alto rendimento quântico e baixa dispersão de tamanho, porém as novas metodologias de síntese vêm buscando a diminuição da toxicidade dos reagentes para aumentar a gama de aplicações (MA; SU, 2011). Uma rota alternativa a de Murray foi descrita em 1993 por Rajh *et al.* onde os mesmos realizaram a primeira síntese de QDs em meio

aquoso, usando do 3-mercaptop-1,2-propano-diol e o hexametáfosfato como estabilizantes (RAJH; MICIC; NOZIK, 1993). Em 1996, Rogach *et al.* utilizaram em sua síntese, moléculas de baixo peso molecular que continham grupos tióis como estabilizantes, o 1-tioglicerol e o 2-mercaptoetanol, sendo esse tipo de estabilizante o mais usado desde então na preparação de QDs em meio aquoso (ROGACH; KATSIKAS, 1996). A síntese consistiu na adição do precursor calcogenado (NaHTe) ao precursor metálico (sal de cádmio) na presença de um composto dito estabilizante, que mantinha o QD disperso em solução na forma de um colóide. A produção do NaHTe foi realizada a partir da produção do H_2Te e de sua transferência para uma solução de NaOH . Após a síntese da nanopartícula, a mesma foi aquecida para acelerar o processo de nucleação dos QDs. A síntese de Rogach foi amplamente estudada, sendo reproduzida com vários outros estabilizantes, metais e calcogenados.

Uma nova metodologia foi desenvolvida seis anos depois por Gaponik *et al.* (GAPONIK *et al.*, 2002). O H_2Te foi produzido usando o sal Al_2Te_3 em meio ácido, sendo esse o precursor de telúrio diretamente injetado na reação. Após a produção do gás o mesmo é arrastado para o compartimento que contém o precursor de cádmio na presença do tiol estabilizante utilizado na síntese pelo gás nitrogênio. Um esquema experimental da metodologia desenvolvida por Gaponik está descrito na Figura 11.

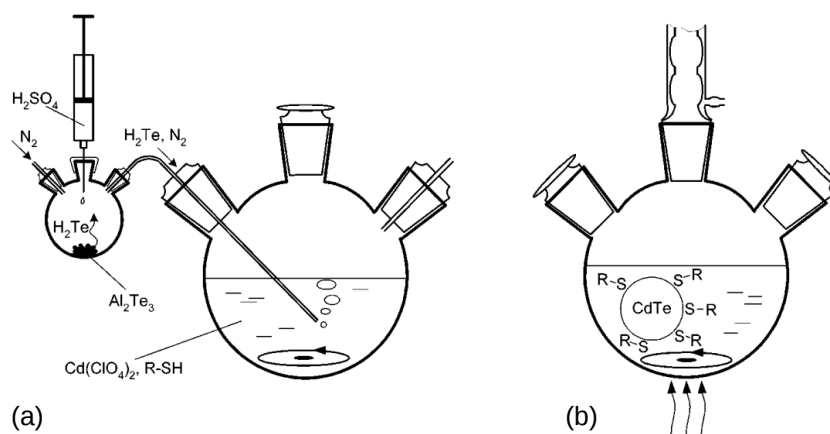


Figura 11: Aparato utilizado para a produção de QDs descrito por Gaponik *et al.* (GAPONIK *et al.*, 2002). Em (a), o processo de redução do Te pelo H_2SO_4 para posterior transferência do gás H_2Te para a solução contendo os precursores metálicos; (b) Nanopartículas formadas são aquecidas para crescimento.

As duas metodologias desenvolvidas tanto por Rogach como por Gaponik utilizam o gás H_2Te . De acordo com o SAFETY DATA SHEET (SDS), o H_2Te além de ser um gás inflamável ele é extremamente tóxico quando inalado e também é muito tóxico para organismos aquáticos, fazendo com que seja necessário muito cuidado nas sínteses. Zhang *et al.* desenvolveram também uma nova metodologia de síntese de CdTe , sendo esta baseada na redução do telúrio elementar por

um agente redutor, o NaBH_4 , obtendo o NaHTe como o precursor de telúrio utilizado nas sínteses. Os agentes redutores permanecem em solução mesmo após a síntese, impossibilitando sua direta aplicação biológica, sendo necessários processos de purificação para o uso após a síntese (ZHANG et al., 2003). A metodologia desenvolvida por Rogach et al. é caracterizada por produzir QDs de grande reprodutibilidade, sendo melhor que a desenvolvida por Zhang por não haver a presença de agentes redutores nos produtos pós-síntese.

2.4.2. Sínteses Eletroquímicas de Quantum dots

Métodos eletroquímicos para formação desses semicondutores vêm sendo estudados por vários pesquisadores nas últimas décadas. Foram desenvolvidas metodologias eletroquímicas de síntese desses QDs com o conhecimento da eletroquímica dos compostos calcogenados. A metodologia eletroquímica de síntese mais utilizada é baseada na injeção dos precursores calcogenados na forma de gás, como o H_2S , H_2Se ou H_2Te , sendo o calcogenado em questão reduzido em meio ácido e o gás transferido para o sistema, como ilustrado na figura 12 (BASTIDE; HÜGEL, 2005; ROGACH; FRANZL; KLAR, 2007).

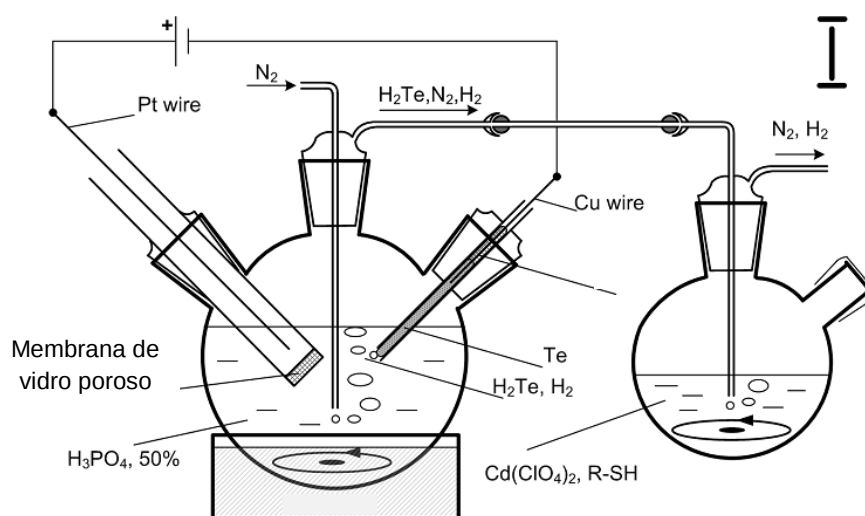


Figura 12: Esquema ilustrativo da redução eletroquímica do telúrio por Rogach et al. (ROGACH; FRANZL; KLAR, 2007).

Utilizando dessa metodologia, são descritas as sínteses de nanopartículas de CdSe e CdTe e HgTe . As nanopartículas apresentam boa estabilidade em solução e bons valores de rendimento quântico em solução. Os métodos eletroquímicos dispensam agentes redutores, favorecendo uma reação mais limpa e biocompatível (GE et al., 2008; KOVALENKO et al., 2006, 2004; LI; ZHAO; TIAN, 2013). Uma outra forma utilizada para obter QDs via eletroquímica é na forma de filmes finos. Em 2000, Penner descreveu a formação de CuI , CdS e ZnO , onde os QDs foram formados e suportados em uma superfície de grafite. Apesar de formados em forma de filmes, os QDs

sintetizados por Penner possuem as mesmas características que os sintetizados na forma coloidal, sendo possível sua aplicação em diversos tipos de materiais (PENNER, 2000). Ham *et al.* utilizaram um eletrodo de Se modificado em uma solução de eletrólito contendo TGA e íons Cd^{2+} para sintetizar nanopartículas de CdSe em solução (HAM et al., 2009). Quando comparados com os QDs sintetizados via química, os QDs sintetizados pela metodologia eletroquímica apresentam uma melhor formação das partículas devido ao maior controle na eletrorredução dos calcogenados, que são totalmente reduzidos antes da reação de síntese dos QDs (RIBEIRO et al., 2013).

A metodologia eletroquímica para a síntese de QDs mais recente é baseada na produção de íons Te^{2-} em solução. Navarro *et al.* desenvolveram uma metodologia de eletrorredução do telúrio, onde o telúrio em solução alcalina é reduzido em um eletrodo de rede de aço inox. A metodologia é inédita em síntese dos QDs via eletroquímica utilizando o precursor calcogenado como Te^{2-} em meio aquoso, e apresenta como principais vantagens o apelo à química verde, onde não são utilizados agentes redutores químicos, a possibilidade de utilização da metodologia em larga escala e a formação dos íons Te^{2-} em meio alcalino, evitando a formação do gás H_2Te , que é pirofórico e também tóxico quando inalado (RIBEIRO et al., 2013).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

O trabalho possui como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia eletroquímica de redução do selênio elementar para posterior aplicação na síntese de QDs de CdSe-TGA, e usar a metodologia desenvolvida para a eletrorredução do telúrio elementar na síntese de QDs de CdTe-TGA.

3.2. Objetivos Específicos

- Estudar a eletrorredução do selênio, estudando as espécies geradas para maior controle do processo eletroquímico;
- Aplicar o processo de eletrorredução do selênio na síntese de QDs de CdSe-TGA;
- Determinar a melhor condição reacional para obtenção de QDs com boas propriedades ópticas;
- Realizar a síntese de CdTe-TGA utilizando a metodologia descrita em trabalhos anteriores;
- Caracterização espectroscópica e estrutural dos QDs de CdSe-TGA e CdTe-TGA;
- Avaliar a possibilidade de aplicação dos QDs de CdSe-TGA e de CdTe-TGA na detecção do íon mercúrio (Hg^{2+}).

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais e Equipamentos Utilizados

Os reagentes utilizados na eletrorredução e na síntese dos QDs foram: telúrio em pó (99,8%, 200 mesh, Aldrich), selênio em pó (99,9%, 100 mesh, Aldrich), cloreto de cádmio (CdCl_2 , 99%, Aldrich), ácido mercaptoacético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$, TGA, 99+%, Aldrich), NaOH (97,0%, Quimex).

As eletrólises a corrente constante do telúrio e do selênio em pó ocorreram utilizando uma célula eletroquímica adaptada a uma fonte DC simples. O catodo (-) foi construído a partir de uma rede de aço inox de dimensões 2,0 x 5,0 cm, e o anodo foi construído com uma rede de aço inox de dimensões 0,5 x 4,0 cm. O anodo foi colocado em um compartimento separado contendo uma solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹, separado do restante da cela por uma membrana de Nafion® (figura 13). A distribuição de tamanhos das nanopartículas (QDs) foi investigada por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM), através de um microscópio JEOL JEM 3010 operando com 300 kV. As imagens foram adquiridas observando diferentes áreas das amostras, sendo descritas imagens que correspondem ao que é visualizado em toda a amostra. A distribuição de tamanho das nanopartículas foi calculada através das imagens de HRTEM usando o software Image-Pro Plus 6.0. Os espectros de absorção (UV-Vis) foram registrados a partir do espectrofotômetro Cary 50/Varian (Lâmpada de Xenônio). Emissão e medidas de rendimento quântico foram realizados através do Shimadzu RF-5301PC (lâmpada de Xenônio) e as medidas de tempo de vida foram realizadas com o espectrofluorímetro Jobin Yvon Fluorolog (lâmpada de Deutério). O tamanho médio das partículas foi calculado a partir do espectro de absorção usando uma aproximação empírica descrita por Yu et al (YU et al., 2003). Os difratogramas de raios-x (DRX) foram adquiridos através do Bruker de modelo D8 Advance com uma fonte de $\text{CuK}\alpha$. As amostras para DRX são preparadas 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 medidas de potencial zeta foram realizadas utilizando o Zeta Sizer Nano (Malvern Equipment).

4.2. Preparação Eletroquímica dos Íons Telureto e Seleneto

A célula eletroquímica utilizada na eletrorredução do telúrio e do selênio está representada na figura 13. Foi utilizado meio aquoso e atmosfera inerte. Para eletrorredução do telúrio, 30 mL de uma solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹ foi adicionada numa célula eletroquímica convencional (figura 13) contendo 6,5 mg (0,05 mmol) de telúrio em pó. Redes de aço inox foram utilizadas como anodo e catodo, estando o compartimento anódico separado da célula por uma membrana de Nafion®, não permitindo assim a passagem de oxigênio para o compartimento catódico. A eletrorredução ocorreu

a corrente constante ($I = -70 \text{ mA}$) e com atmosfera de argônio. Conforme ocorreu o consumo do telúrio em pó, a solução apresentou cor púrpura, característica de diteluretos. A eletrorredução é dita finalizada quando a solução está incolor, como observado no esquema da figura 14.

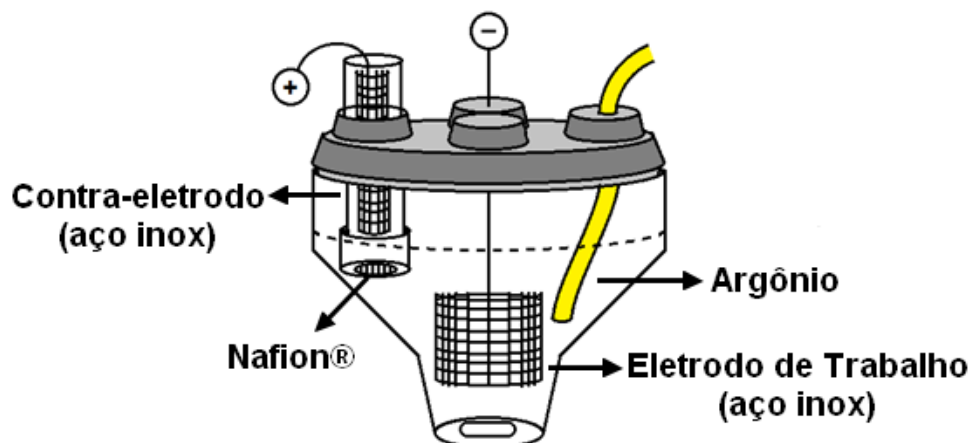


Figura 13: Célula eletroquímica convencional utilizada na eletrorredução do telúrio e selênio.

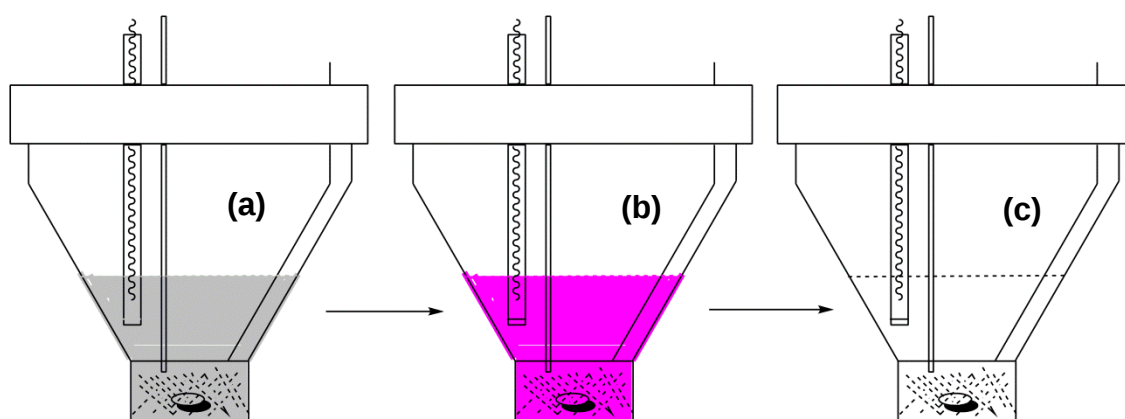


Figura 14: Esquema ilustrativo da eletrorredução do telúrio. Em (a), é representado o início da eletrorredução, onde a solução fica escura devido à presença de oxigênio em solução. (b) representa a presença de diteluretos em solução, de cor púrpura. (c) representa o fim da reação, onde são presentes apenas os íons telureto em solução.

Na eletrorredução do selênio, 5 mL de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ é adicionado a uma célula eletroquímica convencional contendo 5 mg de selênio em pó. Redes de aço inox foram utilizadas como anodo e catodo, estando o compartimento anódico separado da célula por uma membrana de Nafion. A eletrorredução ocorreu a corrente constante ($I = -70 \text{ mA}$) e com atmosfera de argônio. Com o consumo total do selênio em pó presente em solução, a solução apresentou cor amarela, característica de diselenetos. Ao fim da eletrorredução é obtida uma solução incolor (figura 15), característica da presença de apenas selenetos em solução, numa concentração em massa de 1 mg mL^{-1} de selênio.

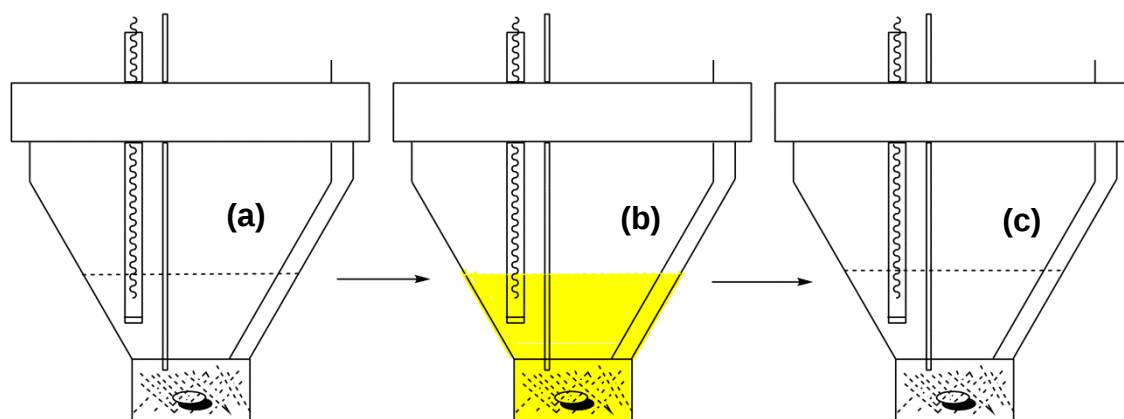


Figura 15: Esquema ilustrativo da eletrorredução onde: (a) representa o início da eletrorredução, (b) representa a presença de disselenetos em solução aquosa e (c) representa a solução após total eletrorredução do selênio elementar.

4.3. Síntese de CdX-TGA

4.3.1. X = Te

A síntese do CdTe-TGA foi realizada utilizando da razão molar 1.0:0.25:2.4 ($\text{Cd}^{2+}/\text{Te}^{2-}/\text{TGA}$). Para a síntese de CdTe, após total eletrorredução do telúrio elementar, 10 mL de uma solução contendo 37,6 mg (0.20 mmol) de CdCl_2 e 34,3 mL (0.49 mmol) de TGA foi purgada com argônio por 10 minutos (para remoção do oxigênio presente em solução) e adicionada na célula eletroquímica contendo uma solução 1,71 mmol L^{-1} de Te^{2-} em NaOH 0,2 mol L^{-1} , obtendo nanopartículas em uma suspensão coloidal. As nanopartículas, após síntese, são submetidas a um tratamento térmico a 90°C, de onde são retiradas alíquotas a cada 30 minutos de aquecimento.

4.3.2. X = Se

Após total eletrorredução do selênio elementar, 1 mL da solução 12.7 mmol L^{-1} Se^{2-} em NaOH 0.2 mol L^{-1} foi adicionado para 50 mL de uma solução de CdCl_2/TGA (pH = 10) previamente purgada com argônio. Foram utilizadas as razões molares como descritas na tabela 3. Uma solução coloidal amarela é formada após a adição dos íons seleneto, característicos dos cristais de CdTe. As nanopartículas obtidas de CdSe (pH = 11) foram aquecidas sobre refluxo a 90°C e alíquotas de 5 mL foram recolhidas a cada 30 minutos de reação.

Tabela 3: Razões molares e proporções utilizadas na síntese dos QDs de CdSe.

Reação	$\text{Te}^{2-}:\text{Cd}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}/\text{TGA}$	$\text{Te}^{2-}/\text{Cd}^{2+}/\text{TGA}$
R1	1:2	1:2	1:2:4
R2	1:2	1:2,4	1:2:4,8
R3	1:4	1:2	1:4:8
R4	1:4	1:2,4	1:4:9,6

4.4. Caracterização Óptica e Estrutural dos QDs de CdTe e CdSe

As alíquotas recolhidas foram submetidas às caracterizações ópticas de absorção e de emissão em sua concentração pós-síntese. As caracterizações por espectroscopia de absorção foram realizadas após o fim dos experimentos, enquanto as caracterizações por espectroscopia de fluorescência ocorreram após 3 dias de realização dos experimentos. As medidas de absorção foram realizadas utilizando 2 mL de QD (concentração de síntese) em uma cubeta de quartzo de 1 cm de largura e velocidade média de varredura. Através dos gráficos de absorção, foram adquiridos os máximos de absorção para cada amostra e a partir destes foram calculados os diâmetros médios estimados segundo Yu et al (YU et al., 2003). A equação utilizada para o cálculo do diâmetro médio está ilustrada na Eq. 4 para o CdTe e na Eq. 5 para o CdSe:

$$D = (9,8127 \times 10^{-7})\lambda^3 - (1,7147 \times 10^{-3})\lambda^2 + (1,0064)\lambda - (194,84) \quad \text{Eq. 4}$$

$$D = (1,6122 \times 10^{-9})\lambda^4 - (2,6575 \times 10^{-6})\lambda^3 + (1,6242)\lambda^2 - (0,4277)\lambda - (194,84) \quad \text{Eq. 5}$$

Onde λ é o comprimento máximo de absorção. O coeficiente de extinção molar (ε) das nanopartículas foi calculado através da equação empírica determinada nos estudos realizados por Yu et al. segundo as Eqs. 6 (CdTe) e 7 (CdSe) (YU et al., 2003). Com isso, foi aplicado o ε na equação de Lambert-Beer, para encontrar a concentração em mols de partículas por litro de solução.

$$\varepsilon = 10043 (D)^{2,12} \quad \text{Eq. 6}$$

$$\varepsilon = 5857 (D)^{2,65} \quad \text{Eq. 7}$$

$$A = \varepsilon lc \quad \text{Eq. 8}$$

onde, nas Eqs. 6 e 7, D é o diâmetro médio das partículas e na Eq. 8, A é a absorbância, l é o caminho ótico da cubeta e c é a concentração dos QDs.

As medidas de emissão foram realizadas sobre um comprimento de excitação fixo ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) para cada alíquota. Para isso, 2 mL de amostra foi utilizado em uma cubeta de quatro faces lisas, estando os QDs na mesma concentração que quando realizada a absorção.

4.5. Caracterização Estrutural dos QDs de CdTe e CdSe

A caracterização estrutural das nanopartículas formadas foi realizada através das medidas de Potencial Zeta, difratograma de raios-x (DRX) e de microscopia eletrônica de transmissão (MET). As medidas de potencial zeta e as imagens de MET foram adquiridas através de uma colaboração com o pesquisador Érico Teixeira Neto (LNNano), onde as amostras para MET foram preparadas

gotejando a solução em um *grid* de carbono, para posterior análise. O DR-X foi realizado no CETENE, onde o preparo da amostra consiste na deposição de QDs na sua forma sólida em uma superfície de uma placa de vidro sobre vácuo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Obtenção do Precursor de Telúrio para a síntese dos QDs de CdTe-TGA

Os precursores calcogenados necessários para a obtenção dos QDs em meio aquoso foram obtidos por meio de uma redução eletroquímica, não sendo necessária a utilização de agentes redutores em solução, contribuindo com a química verde e viabilizando uma menor toxicidade dos QDs pós-síntese.

Para obter o precursor de telúrio, foi utilizada a metodologia de eletrorredução de telúrio descrita pelo nosso grupo de pesquisa, onde 0.05 mmol (6.5 mg) de telúrio elemental (Te^0), disperso em 30 mL de uma solução de NaOH 0.2 mol L⁻¹, é eletrorreduzido para íons telureto (Te^{2-}) sobre corrente constante (-70 mA) e atmosfera inerte. Inicialmente, o telúrio disperso em solução aquosa recebe dois elétrons (Eq. 9) formando o íon Te^{2-} . Durante a eletrorredução a solução precursora de telúrio apresenta cor vinho, característica de diteluretos (Te_2^{2-}), resultado da oxidação do íon Te^{2-} quando em contato com o telúrio elemental formando o íon Te_2^{2-} , como apresentado na Eq. 10., cujo mecanismo é denominado de comproporcionamento (BRETT; BRETT; HEINZE, 1993).

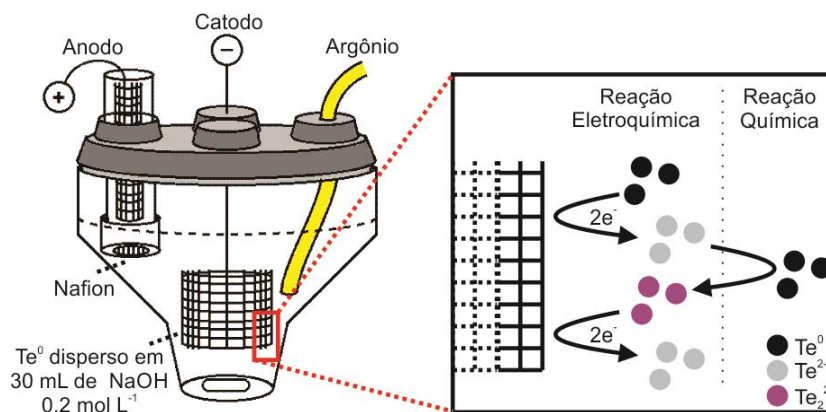


Figura 16: Esquema ilustrativo do processo de eletrorredução do telúrio elemental.

Um esquema da eletrorredução do telúrio elemental é apresentado na figura 16. Após o consumo total do pó presente em solução, seja pela redução no eletrodo de trabalho, ou na reação química com os teluretos em solução, a solução tende a ficar transparente, que é o estado final da eletrorredução do telúrio. Os íons diteluretos presentes em solução sofrem um novo processo de redução, recebendo 2e⁻, formando assim íons Te^{2-} que são incolores na faixa do visível (Eq 11).



5.2. Obtenção do Precursor de Selênio para a síntese dos QDs de CdSe-TGA

Para o desenvolvimento de uma metodologia de síntese de QDs eficiente utilizando como precursor calcogenado o Se, é necessário conhecer os processos eletroquímicos que envolvem sua eletrorredução. Inicialmente foi utilizado o mesmo procedimento para a eletrorredução do selênio, com pequenas modificações. O pó de selênio elementar (Se^0 , 5.0 mg, 0.063 mmol) disperso em 5 mL de uma solução de NaOH em pH 14 foi eletrorreduzido sobre corrente constante de -70 mA e atmosfera inerte com o objetivo da produção de íons seleneto (Se^{2-}). Para acompanhar as espécies formadas e verificar a existência de produtos secundários da eletrorredução foram realizados espectros de absorção durante o processo eletroquímico. Inicialmente, o selênio disperso em solução recebe dois elétrons, formando o íon seleneto como descrito na Eq. 12.



A reação química de comproporcionamento entre o selênio elementar e os íons seleneto é praticamente instantânea, não sendo possível observar o pico referente ao íon Se^{2-} com 9 minutos de reação. Neste momento da reação, é possível observar uma coloração amarelada, característica de disselenetos (Eq. 13). A presença dos disselenetos é confirmada através do espectro de absorção, ilustrado na Figura 17(A).



Com 26 minutos do início da eletrorredução, é possível observar um clareamento da solução, tendendo a tornar-se incolor. Isso ocorre devido a diminuição da concentração de disselenetos, observado no espectro de absorção, onde é possível observar o aparecimento de uma banda em 274 nm com alta absorbância (figura 17(B)), referente ao Se^{2-} .

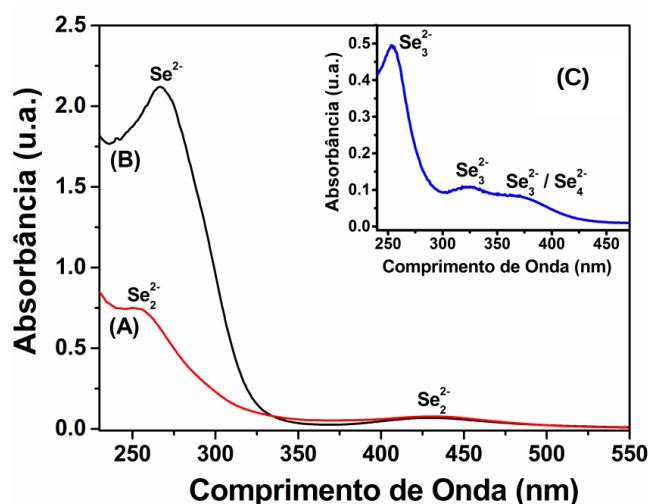


Figura 17: Espectro de absorção das espécies de selênio em 9 minutos de eletrólise (A) e em 26 minutos de eletrólise (B). O gráfico (C) corresponde ao espectro da solução final da eletrólise na presença de oxigênio.

O processo espontâneo de oxidação do selênio em solução aquosa na presença de oxigênio está representado na Figura 18. A solução final da eletrólise está representada na Figura 18(a), onde conforme com o passar do tempo (Figuras 18(b) e 18(c)) a solução escurece até chegar a cor marrom (Figura 18(d)) depois de 25 minutos de exposição, seguida da formação de um precipitado laranja, característico dos óxidos de selênio. Quando realizado o espectro de absorção da amostra para a amostra referente a Figura 18(d), foram constatadas bandas na região de 250 a 450 nm não observadas nos espectros anteriores como observado na figura 17(C); essas bandas são referentes à oxidação das espécies em solução, resultando na formação de poliselenetos (Se_2^{2-} , Se_3^{2-} e Se_4^{2-}), como representado nas Eqs. 14 e 15.

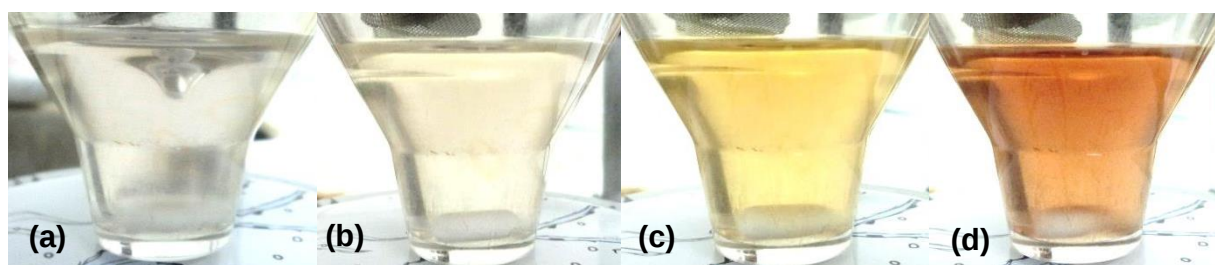


Figura 18: Processo espontâneo de oxidação do selênio em solução aquosa na presença de oxigênio.



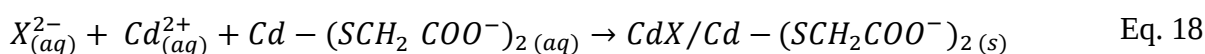
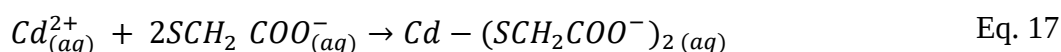
As bandas de absorção observadas para os íons poliselenetos são descritas através de cálculos teóricos e equivalem a Se_4^{2-} ($\lambda_{\text{abs}} = 219, 282, 377$ e 469 nm), Se_3^{2-} ($\lambda_{\text{abs}} = 253, 328, 379$ e 529 nm), Se_2^{2-} ($\lambda_{\text{abs}} = 251$ e 431 nm) e Se^{2-} ($\lambda_{\text{abs}} = 274$ nm). (LICHT; FOROUZAN, 1995) Os íons poliselenetos formados durante a reação eletroquímica são rapidamente consumidos, e a solução ao fim da reação é predominantemente incolor, onde os diselenetos são reduzidos, formando os íons Se^{2-} (Eq. 16). Durante a eletrólise, é possível observar bolhas sendo geradas no compartimento anódico devido a formação de oxigênio, resultado da oxidação da água. O estudo permitiu confirmar experimentalmente os estudos teóricos descritos por Licht et al. (LICHT; FOROUZAN, 1995).



5.3. Síntese de QDs de CdTe e CdSe

Com a metodologia de eletrorredução definida, foram iniciados os estudos para a síntese dos QDs de CdTe e CdSe. Inicialmente, é necessário definir o precursor metálico e o estabilizante a ser utilizado. Para todos os experimentos foi utilizado como fonte de cádmio o sal $CdCl_2$ e como

estabilizante foi utilizado o ácido tioglicólico (TGA), também chamado de ácido mercaptoacético. Os QDs estabilizados por esse estabilizante apresentam como características principais fácil bioconjugação, por se tratar de uma molécula pequena, e também boa estabilidade, sendo este estabilizante um dos mais relatados na literatura para síntese de QDs, ideal para testar a nova metodologia. O pK_a do grupo SH do TGA é 10,05, por isso o pH da solução utilizada nas sínteses de QDs foi superior ao pK_a do grupamento tiol do TGA, próximo de 13 para desprotonação do grupo SH, permitindo assim a formação da ligação Cd^{2+} -TGA (Eq. 17). A reação química decorrente das sínteses de QDs está representada na Eq. 18.



5.3.1. Síntese dos QDs de CdTe-TGA

Após estabelecer o processo de eletrorredução e definir o precursor metálico a ser usado, é possível realizar a síntese dos QDs de CdTe. Em um trabalho anterior, foi definido que a proporção molar ideal de síntese seria de 1:4 (Te^{2-} :Cd) e 1:2,4 (Cd^{2+} :TGA), resultando numa proporção molar entre os reagentes de 1:4:9,6 (Te^{2-} : Cd^{2+} :TGA) (FREITAS, 2013). Utilizando desta proporção, a solução precursora de Cd^{2+} foi preparada dissolvendo o sal $CdCl_2$, em 10 mL de H_2O , para em seguida ocorrer a adição do TGA. Após o ajuste do pH para 11 com NaOH 1,0 mol L^{-1} , a solução precursora de Cd^{2+} é purgada com argônio, a fim de eliminar o oxigênio presente em solução. Após total eletrorredução, a solução precursora de Cd^{2+} é adicionada rapidamente na solução precursora de Te^{2-} , promovendo a síntese dos QDs, que possuem concentração molar final de 1,28 mmol L^{-1} de Te^0 , como ilustrado na Figura 19.



Figura 19: Produto final da síntese dos QDs de CdTe-TGA com proporção de 1:4:9,6.

Durante a injeção, a solução possui cor acastanhada, característica do semicondutor CdTe (RIBEIRO et al., 2013). Os QDs sintetizados foram aquecidos a 90°C e foram retiradas alíquotas a cada 30 minutos de aquecimento (Figura 20). A partir das alíquotas foram realizadas as caracterizações ópticas, e as caracterizações estruturais foram realizadas a partir de amostras com 1 hora de aquecimento. O tratamento térmico é necessário para acelerar o processo de crescimento das partículas (ANDRADE *et al.*, 2009).



Figura 20: QDs de CdTe após tratamento térmico de 0,5 h a 3 h a luz ambiente e sobre excitação de luz UV ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$)

5.3.1.1. Caracterização Óptica dos QDs de CdTe-TGA

O estudo das propriedades ópticas das nanopartículas foi realizado empregando a espectroscopia de absorção, a fim de observar o tamanho das nanopartículas e também a concentração dos QDs em meio aquoso, usando o método empírico desenvolvido por Yu et al. (YU et al., 2003). Os espectros de absorção das nanopartículas sintetizadas estão apresentados na figura 21.

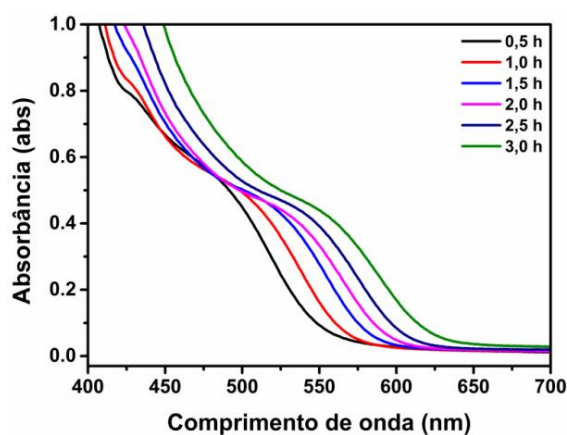


Figura 21: Espectros de absorção dos QDs de CdTe/TGA após tratamento térmico de 0,5 a 3 h.

O diâmetro das nanopartículas foi calculado, assim como a concentração das partículas vs. tempo de aquecimento e ambos estão esquematizados na Figura 22. É possível observar no gráfico

um grande crescimento no tamanho das partículas no intervalo entre 30 a 90 minutos, estabilizando a partir de 120 minutos de aquecimento. O aumento no tamanho inicial deve-se à grande concentração de nanopartículas, que proporcionam uma elevada taxa de nucleação. Acredita-se que após o fim da etapa de nucleação, ocorre a etapa de crescimento das nanopartículas, onde as partículas menores juntam-se às maiores, diminuindo a taxa de crescimento e mantendo constante a taxa de variação na concentração das nanopartículas, sendo necessárias mais caracterizações para a confirmação do mecanismo de crescimento das partículas.

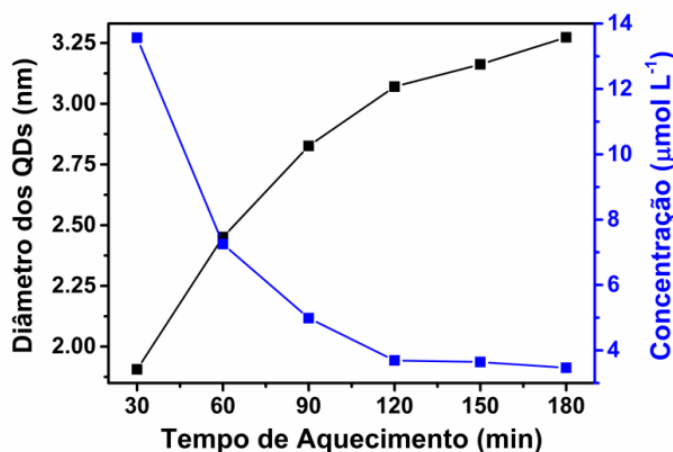


Figura 22: Diâmetro e concentração das partículas (μmol de partículas por litro) em solução vs. tempo de aquecimento para as amostras de CdTe-TGA.

O estudo das propriedades ópticas de emissão das nanopartículas sintetizadas, foi realizado através da técnica de espectroscopia de fluorescência, para as alíquotas recolhidas entre 30 a 180 minutos de aquecimento. O espectro de emissão normalizado ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) para estas alíquotas está ilustrado na figura 23, onde é possível observar inicialmente um deslocamento batocrômico (deslocamento para a região do vermelho), também chamado de *redshift*, que significa a evolução do máximo de emissão para comprimentos de onda superiores. Esse deslocamento ocorre devido aos efeitos de confinamento quântico. As nanopartículas crescem quando aquecidas e de acordo com o modelo descrito por Brus et al., o diâmetro da nanopartícula interfere diretamente na E_g do QD, alterando na equação o termo que descreve o confinamento quântico e também o termo que descreve a atração coulombiana do par elétron-buraco. Com a alteração na E_g do QD, seu comprimento de onda de emissão sofre o deslocamento, proporcional ao crescimento da partícula (BRUS, 1991).

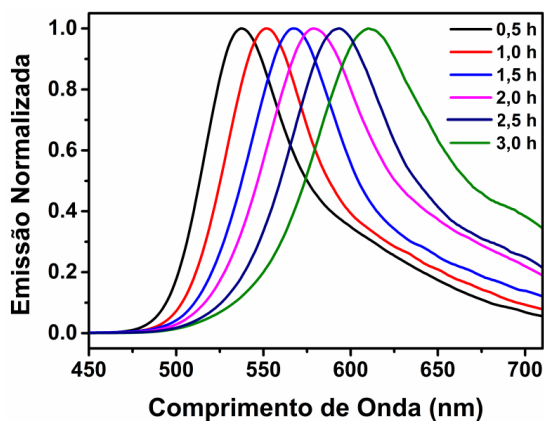


Figura 23: Espectro de emissão para os QDs de CdTe-TGA aquecidos de 30 a 120 minutos.

A partir do espectro de emissão foi possível realizar uma triagem sobre a distribuição de tamanhos da amostra. Essa informação foi obtida através da largura a meia altura (FWHM) dos espectros. A FWHM quando baixa, indica baixa polidispersividade dos QDs sintetizados. Para as amostras de CdTe sintetizadas, foram obtidas FWHM de 59 nm (0.5 h) chegando a 93 nm com 3 h de aquecimento. O aumento da FWHM dos QDs de CdTe indica aumento da polidispersividade, decorrente do aumento de nanopartículas de diferentes tamanhos durante a etapa de crescimento. Os QDs de CdTe possuem espectro pouco simétrico, como é possível observar na figura 23, indicando que há a presença de defeitos (*traps*) na superfície desses QDs, confirmando a tendência observada com a FWHM dos espectros. Esses defeitos de superfície diminuem a intensidade de luminescência e provocam o alargamento do espectro, fazendo com que os fótons absorvidos retornem do seu estado excitado em um decaimento não-radiativo (MANSUR, 2010).

O deslocamento de Stokes (dS) também foi analisado para as amostras de CdTe, a partir dos espectros de absorção e de emissão. O dS é a diferença entre o comprimento de onda máximo de absorção para o primeiro éxciton e o comprimento de onda de emissão máximo. Os QDs de CdTe/TGA apresentaram dS de 40 nm, após 1h de aquecimento, como é possível observar na figura 24, estando bem próximo dos valores de dS relatados na literatura (RESCH-GENGER *et al.*, 2008).

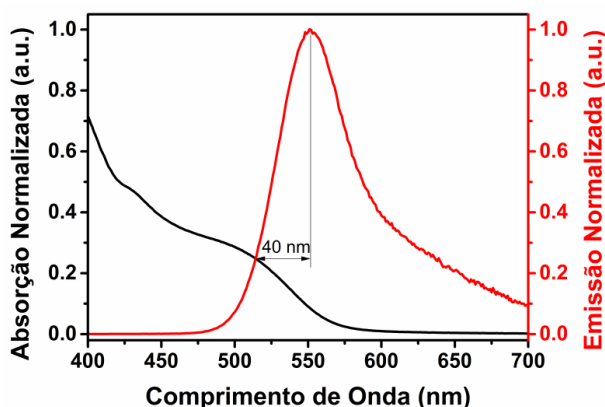


Figura 24: Deslocamento de Stokes para os QDs de CdTe-TGA com 1h de aquecimento.

Ainda no âmbito das caracterizações ópticas, foi realizada uma curva de decaimento de fotoluminescência (figura 25) para o CdTe/TGA, onde o máximo de emissão da amostra foi em 538 nm (60 minutos de aquecimento). A curva de decaimento para o CdTe/TGA mostra uma função bi-exponencial, como é descrito na Eq. 19.

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad \text{Eq. 19}$$

onde, τ_1 e τ_2 representam constantes de tempo; A_1 e A_2 representam as amplitudes dos componentes de rápido e lento decaimento, respectivamente (ZENG et al., 2008). O tempo de vida médio ($t(s)$) foi determinado segundo a Eq. 20:

$$\tau = \left(\frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \right) \quad \text{Eq. 20}$$

Na tabela 4 estão listados os parâmetros do ajuste e o tempo de vida médio (τ) para a amostra de CdTe/TGA. Observando os valores obtidos a partir do ajuste bi-exponencial da curva de decaimento da figura 25, A_1 contribui com aproximadamente 30%, enquanto A_2 contribui com 70% da luminescência total.

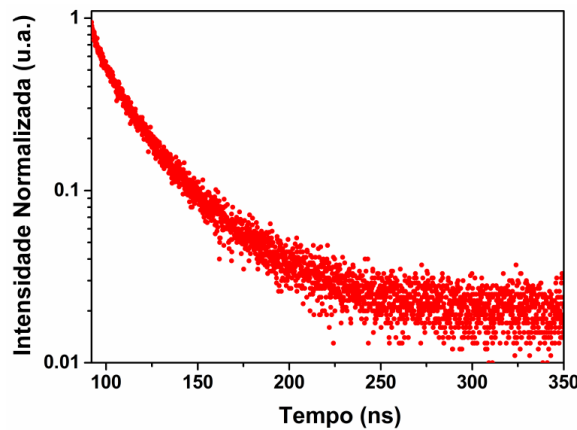


Figura 25: Curva de decaimento de fotoluminescência ($\lambda_{\text{ex}} = 339$ nm) para os QDs de CdTe/TGA.

A componente rápida (A_1) pode ser relacionada com a recombinação excitônica, porém o aumento da contribuição da componente lenta (A_2) tem origem nas emissões atribuídas aos estados de superfície e resultados das falhas estruturas dos nanocristais, porém esses efeitos ainda não foram completamente elucidados (YUAN et al., 2012). O resultado observado de τ para os nanocristais de CdTe foi de 34,2 ns, estando entre os valores encontrados na literatura de 10-50 ns, o que fornece uma grande vantagem em aplicações envolvendo detecção de alta sensibilidade (LIU; YU, 2009; YUAN et al., 2012).

Tabela 4: Amplitudes (A_1 e A_2), constantes de tempo (τ_1 e τ_2) e tempo de meia vida médio (τ) para nanocristais de CdTe/TGA.

A_1 (%)	τ_1 (ns)	A_2 (%)	τ_2 (ns)	τ (ns)
29,28	10,04	70,72	36,95	34,2

5.3.1.2. Caracterização Estrutural dos QDs de CdTe-TGA

Os QDs de CdTe-TGA também foram caracterizados estruturalmente. Primeiro foi realizado um difratograma de raio-x (DRX) para os QDs com 30 minutos de aquecimento e as bandas foram comparadas com as bandas presentes na literatura para confirmação da estrutura cristalina do material obtido.

É possível realizar o DRX do pó ou de filmes finos obtidos das amostras de QDs. No nosso caso o substrato foi seco em uma placa de vidro formando um filme. A amostra em forma de filme foi escolhida devido à pequena quantidade de QDs sintetizada, além de que a preparação na forma de filme é mais simples.

O DRX para as amostras de CdTe (Figura 26) confirma a cristalinidade da amostra e através deste difratograma foi possível determinar a estrutura cristalina. Foram observados picos em 24.6° , 40.7° e 47.6° , referentes aos planos (111), (200) e (311), que caracterizam a estrutura como blenda de zinco, estrutura comum para QDs de CdTe (LIU; YU, 2009). Não foi possível calcular o diâmetro dos QDs pela equação descrita por Debye-Scherrer, devido ao aumento da linha de base, impossibilitando uma medida confiável da largura a meia altura da banda difratográfica.

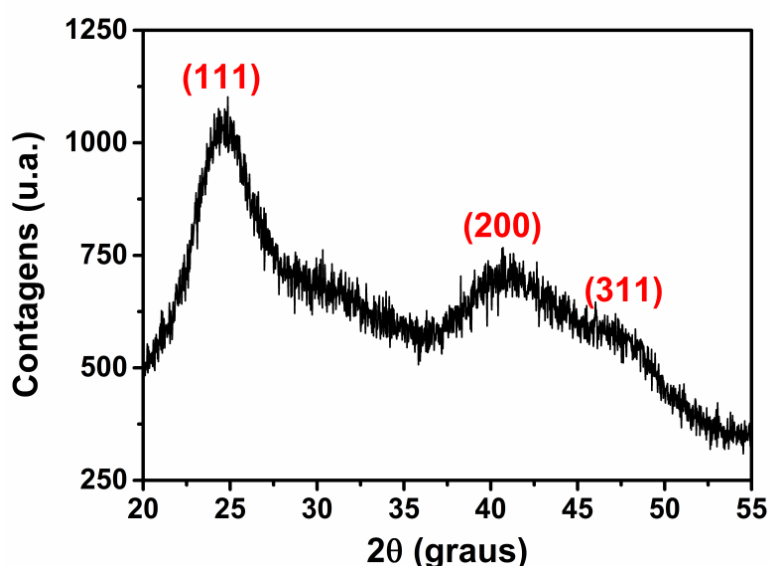


Figura 26: DRX para a amostra de CdTe/TGA após 30 minutos de aquecimento a 90°C .

Para a confirmação da carga superficial das nanopartículas, foi realizada a caracterização através do potencial zeta (ζ). Para o estabilizante TGA ($\text{pH} = 13$), é esperado que a carga das

nanopartículas seja negativa, pois o grupo tiol está ligado ao Cd^{2+} e o ácido carboxílico ($\text{pK}_a = 3,8$) está desprotonado, fazendo com que haja uma carga negativa na superfície dos QDs. Os valores de ζ descritos para QDs estabilizados por grupos carboxilato são encontrados entre -15 e -55 mV (HAN *et al.*, 2013; NOH *et al.*, 2010). No caso dos QDs de CdTe/TGA sintetizados por via eletroquímica, o valor de ζ foi de -30,6 mV, se enquadrando entre os valores descritos na literatura. Além disso, o valor do ζ também é interpretado como uma medida indireta de estabilidade. Valores de ζ maiores que ± 30 mV são considerados elevados e indicam longa estabilidade térmica, indicando que os QDs de CdTe sintetizados são bastante estáveis (NAGY *et al.*, 2012).

Para observar a morfologia, o tamanho e a distribuição das nanopartículas de CdTe, foram realizadas microscopias eletrônicas de transmissão de alta resolução (HRTEM) para as amostras de CdTe com 1 h de aquecimento em um substrato de carbono. A Figura 27 (a) mostra nanocristais de CdTe em alta resolução, ou seja, com seus planos atômicos resolvidos na imagem. As formas geométricas marcadas em branco definem as fronteiras de cristais individuais vistos. O tamanho de cada nanocristal foi determinado como sendo o comprimento médio medido através do objecto centróide. Uma quantidade representativa de partículas, a partir de diferentes regiões da amostra, foi medida para construir o histograma de distribuição de tamanho de CdTe, mostrado na Figura 27 (b). A maioria das partículas tem tamanho entre 2,5 - 4,5 nm e o tamanho médio de toda a população é de 3,9 nm.

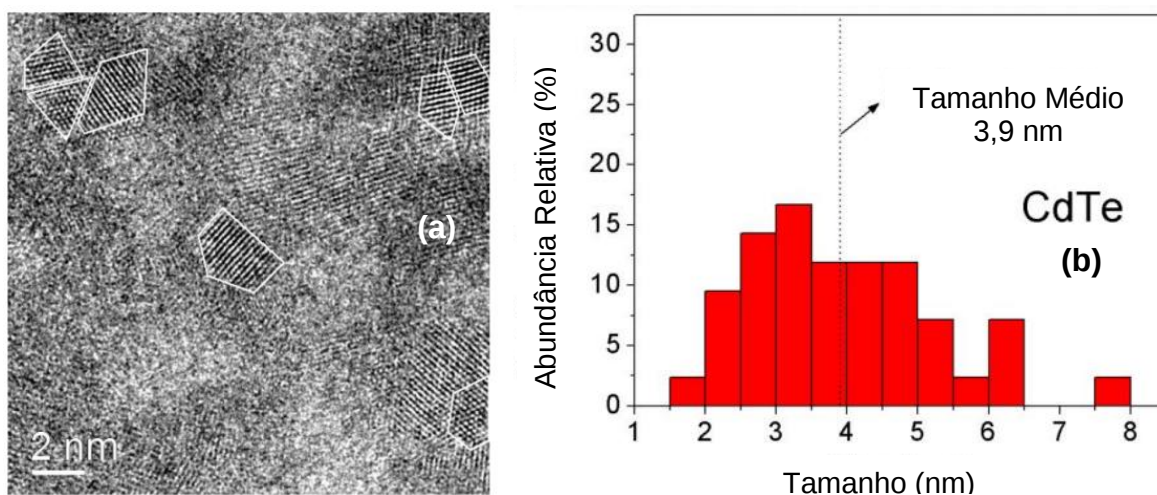


Figura 27: Imagens de campo claro para os QDs de CdTe/TGA (a) e histogramas de distribuição para uma quantidade representativa de partículas para determinação do tamanho médio (b).

5.3.2. Síntese dos QDs de CdSe-TGA

Ao contrário do telúrio, o selênio apresenta maior estabilidade após a eletrorredução. Isso possibilitou o estudo das espécies geradas durante a eletrorredução, descritas no tópico 5.2, e em termos de síntese foi possível adicionar o Se^{2-} no precursor de Cd^{2+} . Após a eletrorredução do Se^0 , 1 mL de solução de Se^{2-} ($0.013 \text{ mmol L}^{-1}$), é adicionada a solução precursora de cádmio, preparada

seguindo as proporções descritas na tabela 3 (procedimento seção 4.3.2). Com a adição, é formada uma solução coloidal amarelada, amarelo característico para QDs de CdSe (Figura 28).

Para melhor aplicação das nanopartículas sintetizadas, são necessárias modificações nos processos de síntese visando minimizar níveis eletrônicos entre as bandas de valência e de condução. Esses níveis são resultantes de defeitos, tanto internos como de superfície, acarretando em decaimentos não radiativos de energia, suprimindo a luminescência, que é a principal propriedade óptica apresentada pelas nanopartículas (SPANHEL *et al.*, 1987; WELLER, 1993).

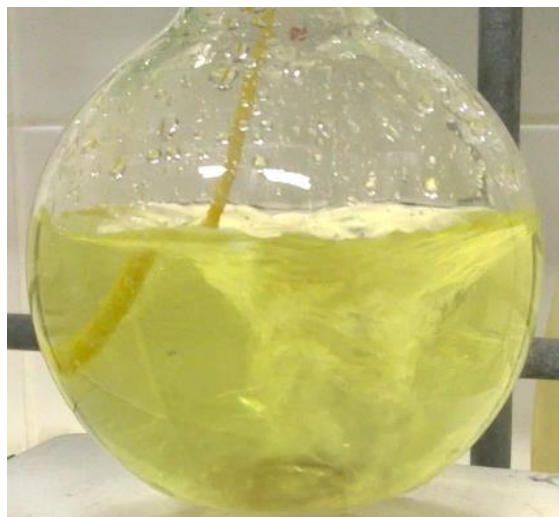


Figura 28: QDs de CdSe/TGA na proporção 1:4:9,6 recém preparados.

Com isso, o estudo de proporções ($\text{Se}^{2-}:\text{Cd}^{2+}:\text{TGA}$) foi realizado com o objetivo de avaliar qual condição apresenta nanopartículas menos defeituosas, com maior intensidade e menor FWHM. As sínteses foram realizadas utilizando a concentração de Se^{2-} constante, sendo variado apenas as concentrações de Cd^{2+} e TGA em solução. A avaliação é realizada a partir dos parâmetros observados na caracterização óptica, discutidos no próximo tópico.

5.3.2.1. Caracterização Óptica dos QDs de CdSe-TGA

A caracterização óptica das nanopartículas de CdSe/TGA sintetizadas por via eletroquímica inicialmente ocorreu por espectroscopia de absorção. Os resultados de absorção estão esquematizados na figura 29 (a, c, e, g), de onde foram extraídos os máximos de absorção e os mesmos foram utilizados no cálculo do tamanho das nanopartículas, além de sua concentração em mol de partículas por litro, ilustrados na figura 29 (b, d, f, h).

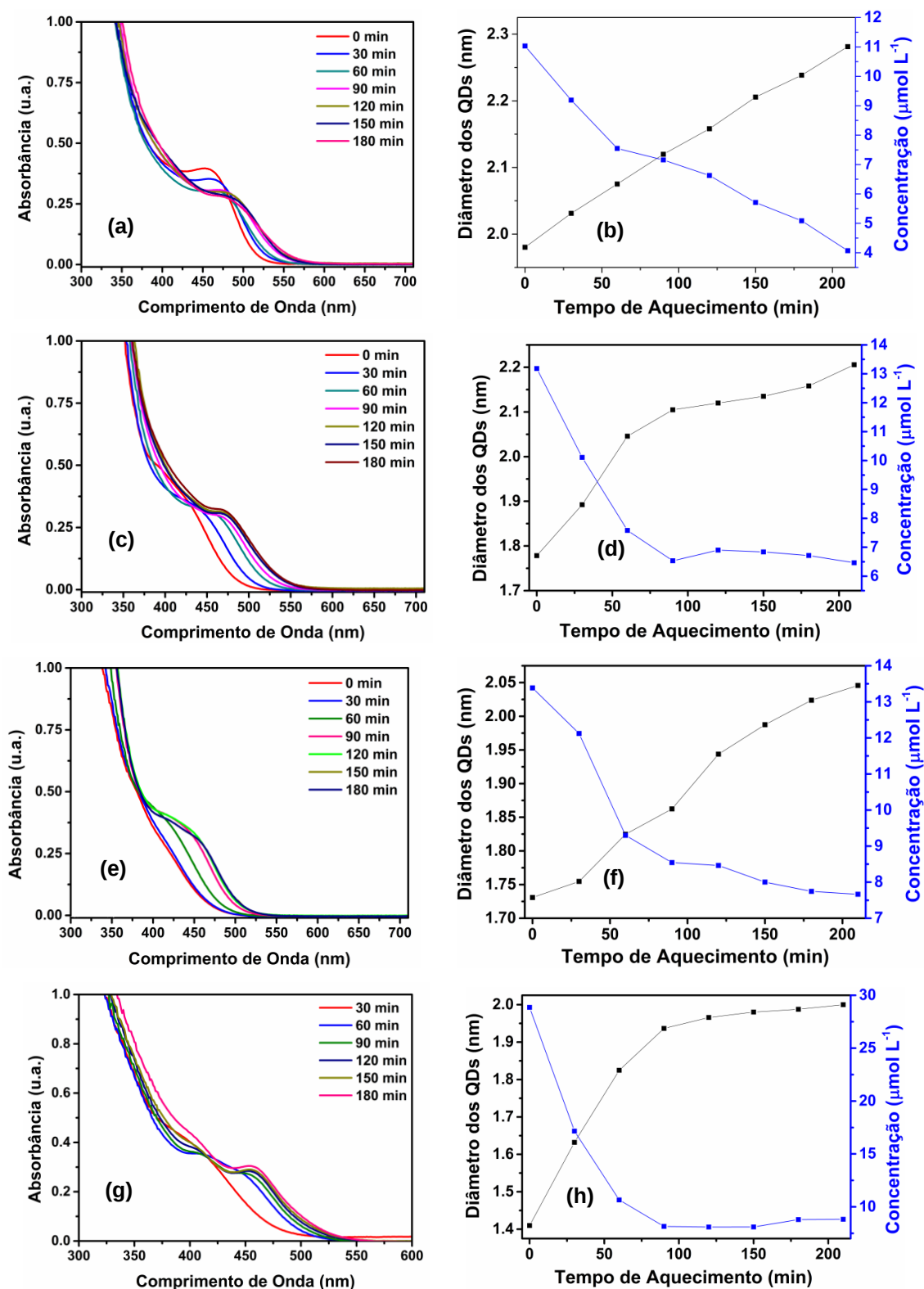


Figura 29: Gráficos de Absorção, de diâmetro e concentração dos QDs (μmol de partículas por litro) vs. tempo de aquecimento para as para as reações R1 (a) e (b), R2 (c) e (d), R3 (e) e (f), R4 (g) e (h), ver Tabela 3.

Observando os gráficos da figura 29, é possível observar uma correlação entre os gráficos, em relação ao diâmetro e a concentração de QDs, de mesma razão molar entre o Cd e o TGA. A partir destes resultados, é possível tirar algumas conclusões:

- 1- Independente da razão de Se/Cd, seja ela 1:2 (figs. 29b e 29f) ou 1:4 (figs. 29d e 29h), podemos observar que o aumento da razão Cd:TGA de 1:2 (figs. 29b e 29f) para 1:2,4 (figs. 29d e 29h), faz com que o crescimento das nanopartículas seja mais ordenado, sendo que na maior proporção de selênio e estabilizante TGA (Se:Cd:TGA 1:4:9,6, fig. 29h) ocorreu os melhores resultados de crescimento ordenado das partículas de CdSe;
- 2- A proporção Se/Cd de 1:2, utilizada para a síntese dos QDs de CdSe, não produz nanopartículas estáveis em solução, apresentando um crescimento desordenado (figs. 29b e 29f), fato comprovado através da observação experimental de que as nanopartículas apresentam diminuição da luminescência em poucos dias, devido ao processo de aglomeração;
- 3- Quando a proporção de Cd/TGA aumenta de 1:2 (figs. 29b e 29f) para 1:2,4 (figs. 29d e 29h), é possível observar nanopartículas com dimensões iniciais menores, resultado de QDs melhor estabilizados, que apresentam menor agregação entre si. Esse fato é comprovado quando verificada a concentração de partículas, que aumenta de R1 (figs. 29b) para R2 (figs. 29d) e também de R3 (figs. 29f) para R4 (figs. 29h);
- 4- É possível observar nos gráficos de absorção das figuras 29e e 29g, correspondentes às reações R3 e R4, o aparecimento de uma segunda população de partículas conforme a evolução do tratamento térmico dos QDs. Sendo necessária a observação da FWHM da banda do espectro de emissão dessas nanopartículas para uma melhor avaliação sobre a dispersão de tamanhos das nanopartículas.

O crescimento das nanopartículas de CdSe sintetizadas via eletroquímica é menos intenso que o crescimento das nanopartículas de CdTe já descritas no tópico 5.3.1.1, alcançando um *plateau* em 1,5 h de aquecimento quando utilizada a proporção de 1:2,4 de Cd/TGA. O baixo crescimento de QDs de CdSe frente aos QDs de CdTe já foi relatado na literatura, sendo uma propriedade intrínseca do material quando preparado em meio aquoso. Também é típico do material a obtenção de nanopartículas de tamanho muito reduzidos. Os resultados ilustrados na Figura 29 indicam que a proporção referente à reação R4, que utiliza as maiores razões, possui nanopartículas com crescimento mais ordenado em comparação com as outras razões descritas. Experimentalmente, é possível observar que as nanopartículas produzidas pela R4 possuem maior estabilidade, determinante para a aplicação destas nanopartículas. Para obter mais informações sobre o sistema, é necessário realizar espectros de emissão para observar se os parâmetros de intensidade e de dispersão são correspondentes ao que é apresentado no espectro de emissão.

Para avaliar a propriedade óptica de luminescência, foram obtidos espectros de emissão das reações R1 a R4. Para excitação das amostras, foi utilizado o comprimento de onda fixo de 365 nm

e fenda de 3 nm (excitação) e 5 nm (emissão). Os espectros foram realizados 4 dias após a síntese, após este período foi possível observar que algumas amostras (Se/Cd 1:2) com tratamento térmico acima de 120 minutos estavam precipitando e interferindo no seu espectro de emissão. Dessa maneira, podemos observar na figura 30 apenas os espectros de emissão de 0 a 60 minutos de aquecimento para melhor avaliação do perfil das curvas e a evolução da FWHM.

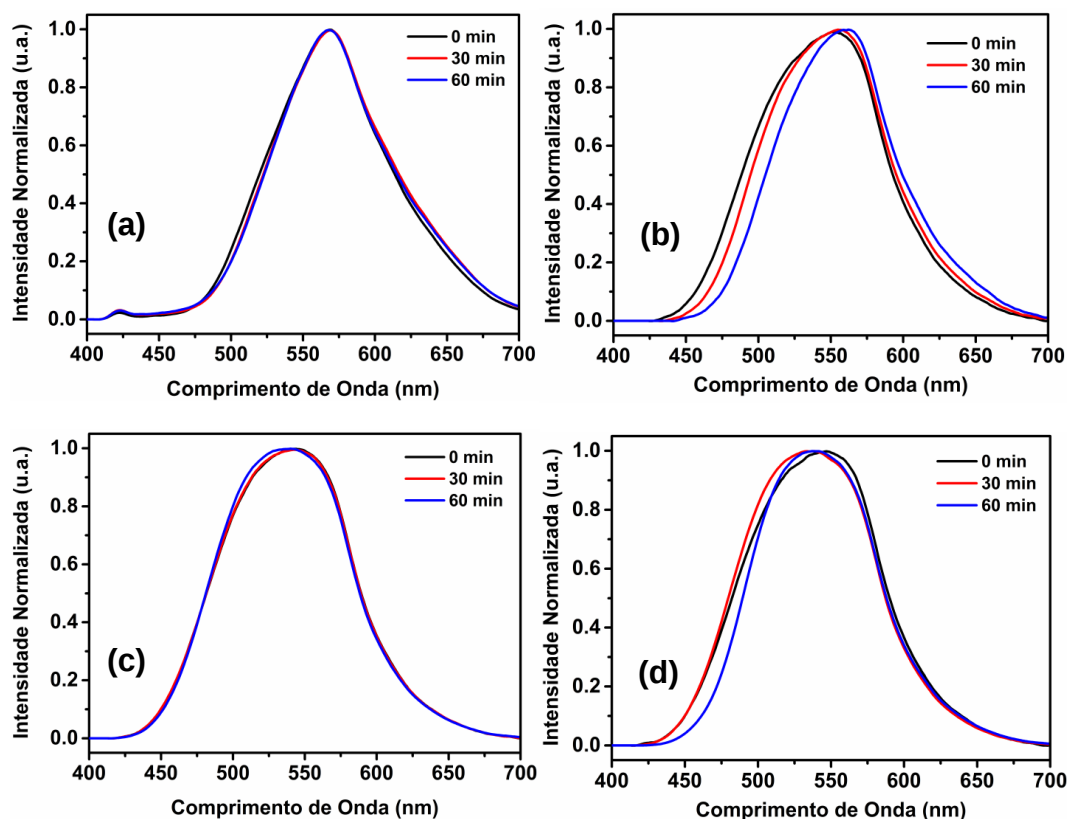


Figura 30: Espectros de Emissão das amostras de 0 a 60 minutos de tratamento térmico para os QDs de CdSe/TGA correspondentes a R1 (a), R2 (b), R3 (c) e R4 (d).

Como é possível observar nos espectros de emissão da figura 29, nas reações R1 (fig. 30a) e R3 (fig. 30c), praticamente não há deslocamento do comprimento de onda, assim como não há alteração na FWHM das amostras, fator associado a razão de 1:2 entre o Cd/TGA. Já nas reações R2 (fig. 30b) e R4 (fig. 30d) é possível observar um pequeno deslocamento no comprimento de onda. Na reação R4, o espectro da amostra em 0 minuto possui uma largura de 108 nm, sendo reduzido para 98 nm após 60 minutos de aquecimento, provavelmente devido ao equilíbrio entre as populações de partículas presentes em solução observadas no espectro de emissão. Com o tratamento térmico há uma diminuição da quantidade de defeitos devido ao preenchimento, pelas nanopartículas em solução, das vacâncias e das ligações pendentes que existem nos pontos de nucleação. Nos gráficos de tamanho das partículas (fig. 29), é possível observar que as amostras que possuem menor crescimento mediante tratamento térmico são aquelas referentes às reações R1 e R3, como é possível observar também nos espectros de emissão, confirmando assim a baixa

tendência de deslocamento destas amostras e uma maior taxa de deslocamento para as reações R2 e R4, cujos QDs possuem maior taxa de crescimento com tratamento térmico.

Para efeito de comparação entre as proporções das reações R1, R2, R3 e R4, foi fixado um tempo de aquecimento de 1 hora para avaliar a FWHM dos nanocristais e sua intensidade relativa. O espectro de emissão não-normalizado está representado na figura 31.

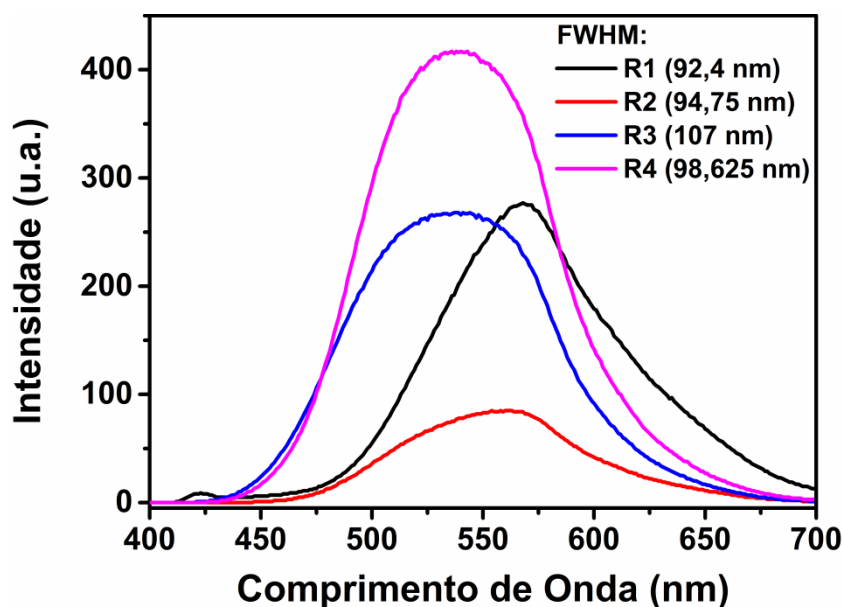


Figura 31: Relação entre as intensidades das emissões dos QDs de CdSe/TGA sintetizados eletroquimicamente com tratamento térmico de 60 minutos.

Assim, os QDs de CdSe sintetizados na reação R4 possuem maior intensidade de luminescência, como é possível observar na figura 31. Assim como as nanopartículas da amostra R3 são as mais dispersas, com largura de banda maior; enquanto a reação R1 é a que possui uma onda com menor largura a meia altura (FWHM). A FWHM para as amostras estão na mesma faixa, e a intensidade favorece a reação R4, porém, o fator determinante para a escolha da reação que possui o melhor conjunto de propriedades está relacionado com a estabilidade das nanopartículas em solução. Enquanto as amostras das reações R1 e R2, que possuem proporção Te/Cd 1:2, não passaram mais do que uma semana em solução, perdendo sua luminescência, as amostras R3 e R4 passaram mais de um mês com a solução coloidal apresentando a mesma coloração e não apresentaram diminuição na sua luminescência. A reação R4 apresentou, além da maior intensidade relativa de luminescência e maior estabilidade, menor FWHM quando comparada com a reação R3, e crescimento mais ordenado, sendo escolhida para a continuação das caracterizações ópticas e estruturais.

Aldeek *et al.* realizaram um estudo baseado em ligantes com diferentes tamanhos de cadeia com grupos carboxílicos utilizados como estabilizantes na síntese de QDs de CdTe e CdSe. Foi observada uma relação direta entre o crescimento das nanopartículas e o comprimento da cadeia do

estabilizante, isto é, pequenas cadeias levam à nanopartículas menores (ALDEEK *et al.*, 2008). Esse comportamento também foi observado na síntese eletroquímica de QDs, como pode ser observada na figura 29 (b, d, f e h), onde são produzidas nanopartículas extremamente pequenas ($< 3,0$ nm). Da mesma forma a FWHM do espectro de emissão dessas nanopartículas também é elevada devido ao seu tamanho reduzido. Quanto menor o tamanho nanopartícula, maior será a proporção de átomos que fazem parte da sua superfície. Sendo assim, os defeitos na superfície das nanopartículas poderão ocasionar um maior número de decaimentos não radiativos, desviando a emissão para maiores comprimentos de onda (*redshift*). Como as partículas sintetizadas são muito pequenas ($< 3,0$ nm), essas partículas possuem maior densidade de defeitos, justificando o fato da FWHM estar entre 90 e 110 nm para as nanopartículas de CdSe sintetizadas (II; MCBRIDE; ROSENTHAL, 2005)(LANDES; BRAUN; EL-SAYED, 2001).

Foram realizadas para a alíquota de 1 h todas as caracterizações ópticas e estruturais da reação R4, que foi determinada como a que produz as melhores nanopartículas. Foi realizada uma curva de decaimento para as amostras de CdSe, ilustrada na figura 32. Esta curva apresenta comportamento bi-exponencial, representado aa Eq. 19. A partir do ajuste da curva foi possível extrair os valores das constantes de tempo e o tempo de vida médio para as nanopartículas de CdSe-TGA, representados na tabela 6.

Tabela 5: Amplitudes (A_1 e A_2), constantes de tempo (τ_1 e τ_2) e tempo de meia vida médio (τ) para nanocristais de CdSe/TGA.

A_1 (%)	τ_1 (ns)	A_2 (%)	τ_2 (ns)	τ (ns)
25,39	16,80	74,61	11,76	13,3

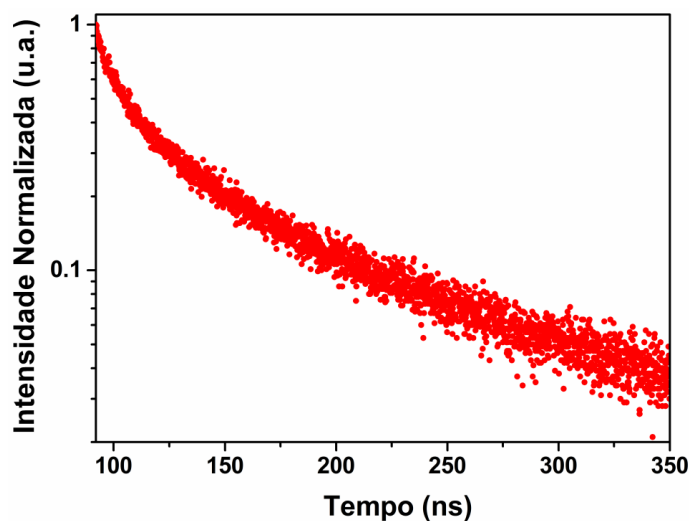


Figura 32: Curva de decaimento de fotoluminescência ($\lambda_{ex} = 339$ nm) para os quantum dots de CdTe sintetizados eletroquimicamente.

Assim como no caso do CdTe, o τ de 13,3 ns apresentado pelas nanopartículas de CdSe é bastante satisfatório, estando no intervalo de 10-50 μ s, que caracteriza a amostra com elevado tempo de meia vida e com promissora aplicação na detecção de sistemas que necessitem de alta sensibilidade (RESCH-GENGER *et al.*, 2008). O menor valor de tempo de meia vida observado para as nanopartículas de CdSe/TGA, com relação às nanopartículas de CdTe/TGA, pode estar relacionado com os defeitos de superfície, que podem ser observados através da FWHM (62 nm para o CdTe e 99 nm para o CdSe). O CdSe possui maior FWHM, indicando maior densidade de defeitos, diminuindo seu tempo de vida, além de seu menor tamanho, que também implica em mais defeitos. Foi observado também um valor de dS para a amostra de CdSe/TGA de 105 nm (figura 33), concedendo a esse material uma possível aplicação em sistemas biológicos sensíveis.

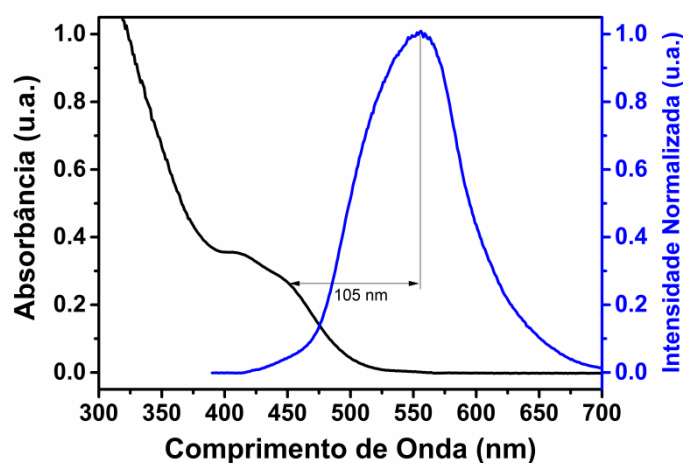


Figura 33: Deslocamento de Stokes para os QDs de CdSe/TGA com 60 minutos de tratamento térmico.

5.3.2.2. Caracterização Estrutural dos QDs de CdSe/TGA

Nas caracterizações estruturais realizadas para as nanopartículas de CdSe-TGA, inicialmente foi realizada uma investigação para determinar a estrutura cristalina e o tamanho das nanopartículas sintetizadas por DRX. Os QDs foram caracterizados através de uma amostra sintetizada com 0,5 hora de aquecimento a 90°C. Na preparação das amostras foi utilizado o método de preparação de filmes finos, onde o substrato é seco em uma placa de vidro formando o filme. O DRX para as amostras de CdSe (figura 26) confirmou a cristalinidade da amostra através dos picos em 26,5°, 44,3° e 51,1°, referentes à estrutura de blenda de zinco (planos (111), (220) e (311)). A estrutura comumente encontrada para semicondutores de CdSe na forma de bulk é do tipo Wurdzita, porém na forma de nanocristais em metodologias aquosas geralmente são observadas estruturas do tipo blenda de zinco (KALASAD; RABINAL; MULIMANI, 2009; KIPPENY; SWAFFORD; ROSENTHAL, 2002).

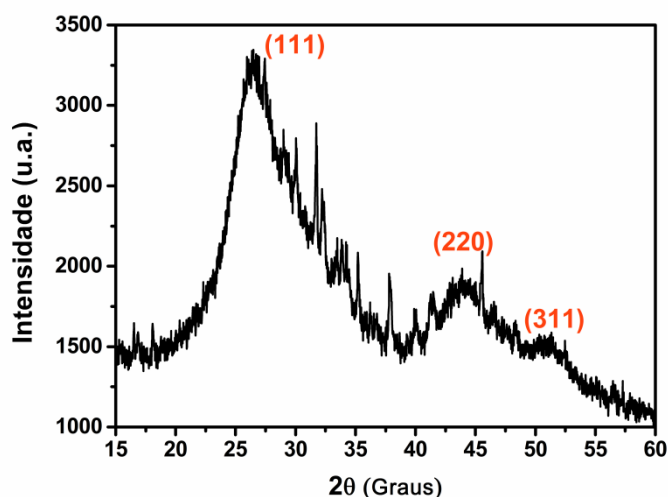


Figura 34: Difratoograma de Raios-X para a amostra de CdSe/TGA após 30 minutos de aquecimento.

Para a confirmação da carga superficial das nanopartículas, foi realizada uma caracterização estrutural por potencial zeta (ζ). Como citado no tópico 5.3.1.2., para o estabilizante TGA (pH = 13), é esperado que a carga das nanopartículas seja negativa, pois o grupo tiol está ligado ao Cd^{2+} e o ácido carboxílico ($\text{pK}_a = 3,8$) está desprotonado, fazendo com que haja carga negativa na superfície dos QDs. Os valores de ζ descritos para QDs estabilizados por grupos carbonílicos são encontrados entre -15 e -55 mV (HAN et al., 2013; NOH et al., 2010). No caso dos QDs de CdSe/TGA sintetizados eletroquimicamente, o valor de ζ foi de -51,2 mV, se enquadrando entre os altos valores descritos na literatura. Além disso, o valor elevado de ζ também é interpretado como uma medida indireta de estabilidade, indicando que as nanopartículas de CdSe obtidas apresentam alta estabilidade em solução, tal como foi empiricamente observado. Valores de ζ maiores que 30 mV são considerados elevados e também indicam longa estabilidade térmica (NAGY et al., 2012).

Comparativamente, as nanopartículas de CdSe apresentaram maiores valores de ζ que as nanopartículas de CdTe. As nanopartículas de CdSe possuem taxas de crescimento menores que as do CdTe, tendendo menos a aglomerar. Isso proporciona as nanopartículas de CdSe maior estabilidade em solução, fato confirmado pelos valores de ζ , que indiretamente também indicam estabilidade.

Para observar a morfologia, o tamanho e a distribuição das nanopartículas de CdSe, foram realizadas microscopias eletrônicas de transmissão de alta resolução (HRTEM) com 1 h de tratamento térmico sobre um substrato de carbono. A Figura 35(a) mostra nanocristais de CdTe com seus planos atômicos resolvidos na imagem. As formas geométricas marcadas em branco definem as fronteiras de cristais individuais vistos. O tamanho de cada nanocristal foi determinado como sendo o comprimento médio medido através do objeto central. Uma quantidade representativa de partículas, a partir de diferentes regiões da amostra, foi medida para construir o histograma de distribuição de tamanho de CdTe, mostrado na Figura 35b. A maioria das partículas tem tamanho

entre 1,5 - 4,0 nm, aparecendo também QDs com diâmetros médios entre 4,5 - 6,5 nm, em menor proporção. O tamanho médio de toda a população é de 2,6 nm.

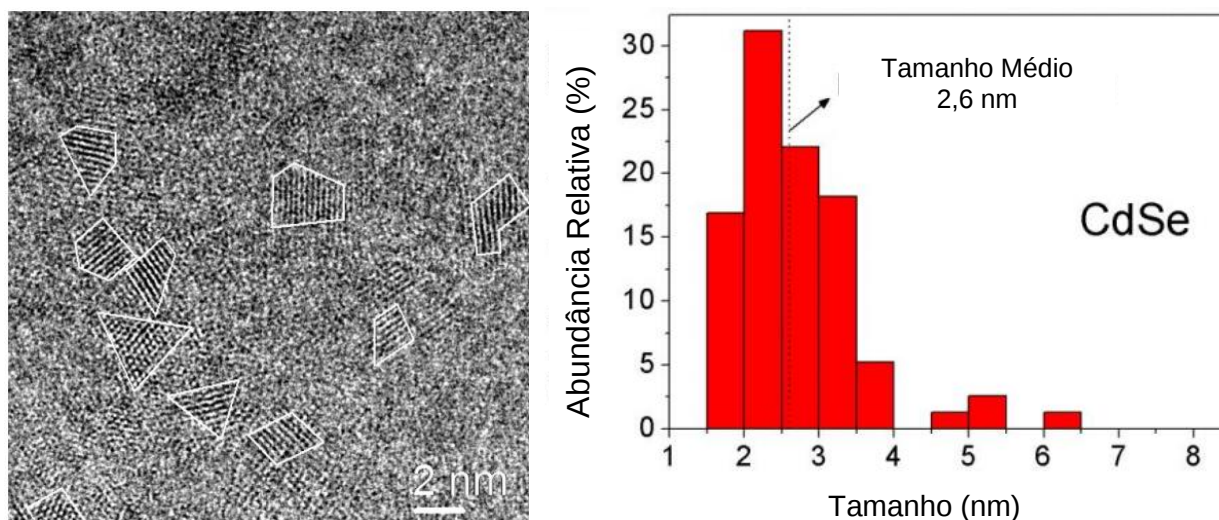


Figura 35: Microscopia Eletrônica de Transmissão de campo claro para os QDs de CdSe-TGA (a). Histograma de uma quantidade representativa de partículas, onde o tamanho médio foi estabelecido em 2,6 nm (b).

5.4. Estudo da fotoluminescência dos QDs de CdTe e CdSe na presença de Hg^{2+}

Os QDs de CdTe e CdSe estabilizados pelo TGA se mostraram promissores para detecção envolvendo alta sensibilidade. Para demonstrar isso, foi estudado o comportamento dos QDs sintetizados nesta metodologia na presença de Hg^{2+} em solução. O Hg^{2+} é considerado um contaminante altamente tóxico e a sua determinação é amplamente estudada. (WANG *et al.*, 2009b) Com isso, a interação dos QDs sintetizados eletroquimicamente com os íons Hg^{2+} foi avaliado como um promissor sensor químico para a determinação do Hg^{2+} . Uma solução padrão de mercúrio para espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS) foi utilizada como fonte de Hg^{2+} para realização dos testes de fotoluminescência.

Diferentes volumes da solução estoque correspondente as concentrações de 0,0, 1,25, 2,50, 3,75, 5,0, 10,0, 20,0, 30,0, 40,0 e 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ foram adicionados em 1 mL de soluções de QDs de CdTe-TGA e CdSe-TGA com concentração de síntese. Após 2 minutos de incubação, a intensidade relativa para os QDs de CdTe-TGA e CdSe-TGA foi adquirida com $\lambda_{\text{ex/em}} = 365/546 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{ex/em}} = 365/544 \text{ nm}$, respectivamente. Foram utilizadas larguras de 3 nm e 5 nm para as fendas de excitação e de emissão, respectivamente. As curvas de emissão das amostras de CdTe-TGA e CdSe-TGA na presença de Hg^{2+} estão representadas na figura 36.

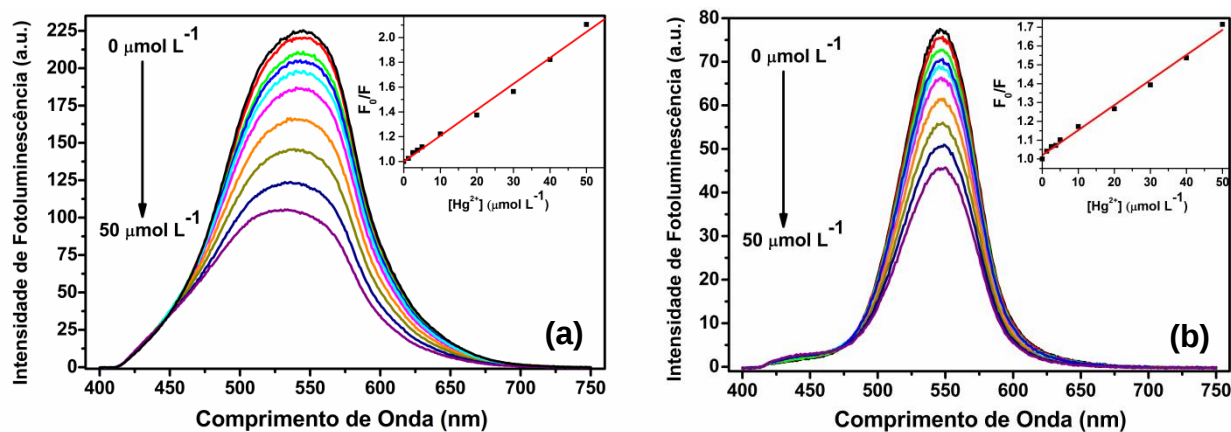


Figura 36: Efeito Quenching de QDs de CdSe-TGA com concentração em solução de $0,17 \mu\text{mol L}^{-1}$ (a) e de QDs de CdTe-TGA com concentração de $9,78 \mu\text{mol L}^{-1}$ (b) na presença de mercúrio nas seguintes concentrações: 0,0, 1,25, 2,50, 3,75, 5,0, 10,0, 20,0, 30,0, 40,0 e $50 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Como é possível observar nas figuras 36(a) e 36(b), a fluorescência decresce significativamente com o acréscimo da concentração de íons Hg^{2+} em solução. Os gráficos inseridos nas figuras 36(a) e 36(b) mostram uma relação linear entre F_0/F e a concentração de Hg^{2+} , onde F_0 é a intensidade de fluorescência dos QDs na ausência e F é a intensidade de fluorescência na presença do Hg^{2+} . A curva analítica do F_0/F vs. $[\text{Hg}^{2+}]$ mostrou uma relação linear no intervalo de $0,0 - 50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ para o CdTe-TGA ($R = 0.996$) e também para o CdSe-TGA ($R = 0.995$), com equações $Y = 0.01331x + 1.02033$ e $Y = 0.02091x + 0.99921$, respectivamente. Os QDs de CdSe-TGA se mostraram mais sensíveis ao Hg^{2+} , como é possível observar na concentração utilizada de QDs, que chega a ser 57 vezes menor para o CdSe nos ensaios realizados.

Estudos recentes têm mostrado que a fotoluminescência dos QDs é derivada da recombinação dos éxcitons (elétrons e buracos) devido a mudanças na superfície ou aos componentes ligados aos QDs, que interferem diretamente na eficiência de luminescência. Se ocorrer alguma alteração na superfície ou nos componentes diretamente ligados aos QDs, pode ser observada uma diminuição (*quenching*) ou aumento da fluorescência dos QDs. A fluorescência dos QDs na presença do Hg^{2+} foi testada e nos experimentos, observou-se uma diminuição na sua intensidade de luminescência. Esse efeito causado pelo Hg^{2+} ocorre devido a processos de transferência de elétrons entre os íons Hg^{2+} e os ligantes, sem que haja um processo de deslocamento batocrômico (*red shift*) (TAO et al., 2014). De acordo com as observações experimentais, pode-se concluir que a interação entre os QDs de CdSe/TGA e os íons Hg^{2+} ocorrem pelo mesmo mecanismo que os QDs de CdTe/TGA e os íons Hg^{2+} (SHANG; WANG; JIN, 2009).

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, uma nova metodologia de eletrorredução do selênio elementar foi desenvolvida. A partir dos estudos sobre as espécies formadas por UV-Vis, foi possível observar a formação dos íons Se^{2-} e Se_2^{2-} durante o processo de eletrorredução. Foi possível observar também a formação de polisselenetos quando há a presença de oxigênio, fruto da oxidação do selênio. Como consequência do estudo, foi possível confirmar estudos teóricos relatados na literatura sobre a obtenção desses íons em meio aquoso.

Com a metodologia de eletrorredução do telúrio já desenvolvida, e também com a nova metodologia de eletrorredução do selênio, foi possível sintetizar QDs de CdTe e CdSe estabilizados pelo ácido tioglicólico (TGA) em meio aquoso com boas altos valores de tempo de vida, deslocamento de Stokes entre os altos valores encontrados na literatura e com baixa FWHM. Foi realizado um estudo de proporção para determinar as melhores condições experimentais de síntese das nanopartículas de CdSe, sendo que a proporção ideal determinada para Se/Cd/TGA foi a mesma para Te/Cd/TGA, ou seja, 1:4:9,6 (Calcogênio: Cd^{2+} :TGA).

Foram realizadas as caracterizações ópticas (espectroscopia de absorção, fluorescência e tempo de vida) além das estruturais (MET, potencial Zeta e DRX) das nanopartículas sintetizadas. Os QDs de CdTe e CdSe apresentaram diâmetro médio calculado por MET de 3,9 e 2,6 nm, respectivamente. Os QDs sintetizados apresentaram elevados valores de potencial Zeta, concordando com a alta estabilidade observada no laboratório, onde as amostras sintetizadas permaneceram por meses estáveis em solução.

As propriedades dos QDs obtidos são comparáveis a outros métodos convencionais de síntese, confirmando o potencial do método eletroquímico. A metodologia apresenta como pontos principais a simplicidade, versatilidade e boa reprodutibilidade. O estudo da fluorescência dos QDs na presença do íon Hg^{2+} demonstrou que os QDs sintetizados são altamente promissores como um sensor químico.

7. PERSPECTIVAS

Os QDs eletroquimicamente sintetizados são promissores ferramentas para aplicações em analítica e em biologia pela baixa toxicidade dos reagentes utilizados quando comparados com as outras metodologias encontradas na literatura e pela luminescência que apresenta características para aplicação em sistemas que necessitam de alta sensibilidade. Como perspectivas principais ao trabalho, estão:

- Avaliar a citotoxicidade dos QDs sintetizados e comparar com outras metodologias de síntese;
- Realizar o estudo completo da interação dos QDs com íons Hg^{2+} e avaliar também para outros metais;
- Realizar mais estudos para determinação do mecanismo de crescimento das partículas eletroquimicamente.

REFERÊNCIAS

- ALDEEK, F. et al. The influence of capping thioalkyl acid on the growth and photoluminescence efficiency of CdTe and CdSe quantum dots. **Nanotechnology**, v. 19, p. 475401, 2008.
- ALEKPEROV, A. I. Electrochemistry of Selenium and Tellurium. **Russian Chemical Reviews**, v. 43, p. 235–250, 1974.
- ALFASSI, Z.; BAHNEMANN, D.; HENGLEIN, A. Photochemistry of colloidal metal sulfides. 3. Photoelectron emission from cadmium sulfide and cadmium sulfide-zinc sulfide cocolloids. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, p. 4656–4657, 1982.
- ALIVISATOS, A. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 3654, p. 13226–13239, 1996.
- ANDRADE, J. J. et al. Synthesis and characterization of blue emitting ZnSe quantum dots. **Microelectronics Journal**, v. 40, p. 641–643, 2009.
- AREIAS, M. C. C. et al. A novel electrosynthesis cell with a compressed graphite powder cathode and minimal organic solvent content: Application to the Reformatsky reaction. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 6477–6483, 2008.
- ASHBY, M. F.; FERREIRA, P. J.; SCHODEK, D. L. **Nanomaterials, Nanotechnologies and Design**. Elsevier Ltd., 2009.
- ASHLEY, C. E. et al. The targeted delivery of multicomponent cargos to cancer cells by nanoporous particle-supported lipid bilayers. **Nature Materials**, v. 10, p. 389–97, 2011.
- AUER, S.; FRENKEL, D. Quantitative prediction of crystal-nucleation rates for spherical colloids: a computational approach. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 55, p. 333–61, 2004.
- BAKKERS, E. **Charge Transfer Between Semiconductor Nanocrystals and a Metals**. Universiteit Utrecht, 2001.
- BARBIER, M.; BECDELIEVRE, A.-M.; BECDELIEVRE, J. Electrochemical study of tellurium oxido-reduction in aqueous solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 94, p. 47–57, 1978.
- BASTIDE, S.; HÜGEL, P. Electrochemical Preparation of H₂S and H₂Se. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, p. D35–D41, 2005.
- BOUROUSHIAN, M. Electrochemistry of the Chalcogens. **Electrochemistry of Metal Chalcogenides**, p. 57–76, 2010.
- BRETT, C.; BRETT, A.; HEINZE, J. **Electrochemistry: principles, methods, and applications**. Oxford University Press, 1993.
- BRUS, L. Electron–electron and electron hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. **The Journal of Chemical Physics**, v. 07974, p 4403–4409, 1984.

- BRUS, L. Quantum crystallites and nonlinear optics. **Applied Physics A**, v. 74, p. 465–474, 1991.
- CAMPANELLA, L.; FERRI, T. Voltammetric behaviour of selenium (IV) at hanging mercury drop electrodes in acetate buffer. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 165, p. 241 – 249, 1984.
- CHRISTIAN, G.; BUFFLE, J.; HAERDI, W. Study of selenium (IV) at a dropping mercury electrode by cyclic voltammetry with triangle polarization. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 109, p. 187 – 194, 1980.
- DERGACHEVA, M. B.; PEN'KOVA, N. V.; KIM, I. E. Electrodeposition of cadmium telluride from electrolytes based on ethylene glycol. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 83, n. 3, p. 430–433, 2010.
- ESTEVE-TURRILLAS, F. A; ABAD-FUENTES, A. Applications of quantum dots as probes in immunosensing of small-sized analytes. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 41, p. 12–29, 2013.
- FENG, Y.; GU, M. The electrochemical behavior of tellurium on GCE in sol and solutions. **Electrochimica Acta**, v. 90, p. 416–420, 2013.
- FREITAS, D. V. **Metodologia de Eletrorredução de Telúrio Visando a Obtenção de QDs**. Universidade Federal de Pernambuco, 2013.
- FREITAS, D. V. et al. Electrochemical synthesis of TGA-capped CdTe and CdSe quantum dots. **Green Chemistry**, v. 16, p. 3247, 2014.
- FRIGERIO, C. et al. Application of quantum dots as analytical tools in automated chemical analysis: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 735, p. 9–22, 2012.
- GAPONENKO, S. **Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals**. Cambridge University Press, 1998.
- GAPONIK, N. et al. Thiol-Capping of CdTe Nanocrystals: An Alternative to Organometallic Synthetic Routes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 7177–7185, 2002.
- GATES, B.; MAYERS, B. Synthesis and characterization of uniform nanowires of trigonal selenium. **Advanced Functional Materials**, v. 12, p. 219 – 227, 2002.
- GE, C. et al. Facile synthesis and application of highly luminescent CdTe quantum dots with an electrogenerated precursor. **Chemical Communications (Cambridge, England)**, p. 450–2, 2008.
- GE, J.-P. et al. Formation of disperse nanoparticles at the oil/water interface in normal microemulsions. **Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 12, p. 6552–8, 2006.
- GUO, Y.-G. Elemental Selenium for Electrochemical Energy Storage. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, p. 256–266, 2014.
- HAM, S. et al. Electrochemical Synthesis of CdSe Nanoparticles Using a Se-modified RVC Electrode and Mercaptoacetic Acid as a Stabilizer. **Bull. Korean Chemical Society**, v. 30, p. 1201–1203, 2009.

HAN, J. et al. Employing aqueous CdTe quantum dots with diversified surface functionalities to discriminate between heme (Fe(II)) and hemin (Fe(III)). **The Analyst**, v. 138, p. 3402–8, 2013.

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

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

II, M. J. B.; MCBRIDE, J. R.; ROSENTHAL, S. J. White-Light Emission from Magic-Sized Cadmium Selenide Nanocrystals. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 127, p. 15378–15379, 2005.

JIN, S. et al. Application of Quantum Dots in Biological Imaging. **Journal of Nanomaterials**, v. 2011, p. 1–13, 2011.

KALASAD, M. N.; RABINAL, M. K.; MULIMANI, B. G. Ambient synthesis and characterization of high-quality CdSe quantum dots by an aqueous route. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 25, p. 12729–35, 2009.

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

KIPPENY, T.; SWAFFORD, L. A.; ROSENTHAL, S. J. Semiconductor Nanocrystals: A Powerful Visual Aid for Introducing the Particle in a Box. **Journal of Chemical Education**, v. 79, p. 1094, 2002.

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

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

LANDES, C. F.; BRAUN, M.; EL-SAYED, M. A. On the Nanoparticle to Molecular Size Transition : Fluorescence Quenching Studies. **J. Phys. Chem. B**, v. 105, p. 10554–10558, 2001.

LESNYAK, V.; GAPONIK, N.; EYCHMÜLLER, A. Colloidal semiconductor nanocrystals: the aqueous approach. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 2905–2929, 2012.

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

LICHT, S.; FOROUZAN, F. Speciation analysis of aqueous polyselenide solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 142, p. 1546–1551, 1995.

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

LIU, Y.-F.; YU, J.-S. Selective synthesis of CdTe and high luminescence CdTe/CdS quantum dots: the effect of ligands. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 333, p. 690–8, 2009.

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

MANSUR, H. S. Quantum dots and nanocomposites. **Wiley Interdisciplinary Reviews. Nanomedicine and Nanobiotechnology**, v. 2, p. 113–129, 2010.

MANSUR, H. S. et al. Bioconjugation of quantum-dots with chitosan and N,N,N-trimethyl chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 189–96, 1 set. 2012.

MURRAY, C.; MURRAY, C.B.; KAGAN, C.R.; BAWENDI, M. G.; HEIGHTS, Y. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. **Annual Review of Materials Research**, v. 30, p. 545–610, 2000.

MURRAY, C.; NORRIS, D.; BAWENDI, M. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, p. 8706–8715, 1993.

NAGY, A. et al. Comprehensive analysis of the effects of CdSe quantum dot size, surface charge, and functionalization on primary human lung cells. **ACS Nano**, v. 6, p. 4748–62, 2012.

NOH, M. et al. Fluorescence quenching caused by aggregation of water-soluble CdSe quantum dots. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 359, p. 39–44, 2010.

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

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

PILENI, M. Nanosized particles made in colloidal assemblies. **Langmuir**, v. 7463, p. 3266–3276, 1997.

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

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

RAMANERY, F. P. et al. Green and facile synthesis of water-soluble ZnS quantum dots nanohybrids using chitosan derivative ligands. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 16, p. 2504, 2014.

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

RIBEIRO, R. T. et al. Electrochemical synthetic route for preparation of CdTe quantum-dots stabilized by positively or negatively charged ligands. **Green Chemistry**, v. 15, p. 1061-1066, 2013.

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

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

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

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

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

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

SARALA, Y.; REDDY, S. J. Electrochemical reduction of tellurium (IV). **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 214, p. 179–190, 1986.

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

SHANG, Z. BIN; WANG, Y.; JIN, W. J. Triethanolamine-capped CdSe quantum dots as fluorescent sensors for reciprocal recognition of mercury (II) and iodide in aqueous solution. **Talanta**, v. 78, p. 364–9, 2009.

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

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

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

SPANHEL, L. et al. Photochemistry of Colloidal Semiconductors. 20. Surface Modification and Stability of Strong Luminescing CdS Particles. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 109, p. 5649–5655, 1987.

SPERLING, R. A; PARAK, W. J. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles. **Philosophical Transactions. Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences**, v. 368, p. 1333–83, 2010.

TAN, Z. et al. Near-band-edge electroluminescence from heavy-metal-free colloidal quantum dots. **Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)**, v. 23, p. 3553–8, 2011.

TAO, H. et al. Determination of trace Hg²⁺ ions based on the fluorescence resonance energy transfer between fluorescent brightener and CdTe quantum dots. **Journal of Luminescence**, v. 146, p. 376–381, 2014.

TRINDADE, T.; O'BRIEN, P.; PICKETT, N. Nanocrystalline semiconductors: synthesis, properties, and perspectives. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 3843–3858, 2001.

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

WANG, F. et al. Relationship between proline and Hg²⁺-induced oxidative stress in a tolerant rice mutant. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 56, p. 723–31, 2009.

WELLER, H. Colloidal Semiconductor Q-Particles : Chemistry in the Transition Region Between Solid State and Molecules. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 32, p. 41–53, 1993.

WU, C. et al. New strategy of efficient inhibition of cancer cells by carborane carboxylic acid–CdTe nanocomposites. **Nanomedicine : Nanotechnology, Biology, and Medicine**, v. 8, p. 860–9, 2012.

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

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

YU, W. W. et al. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe , CdSe , and CdS Nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 125, p. 2854–2860, 2003.

YUAN, Z. et al. Effect of mercaptocarboxylic acids on luminescent properties of CdTe quantum dots. **Journal of Fluorescence**, v. 22, p. 121–7, 2012.

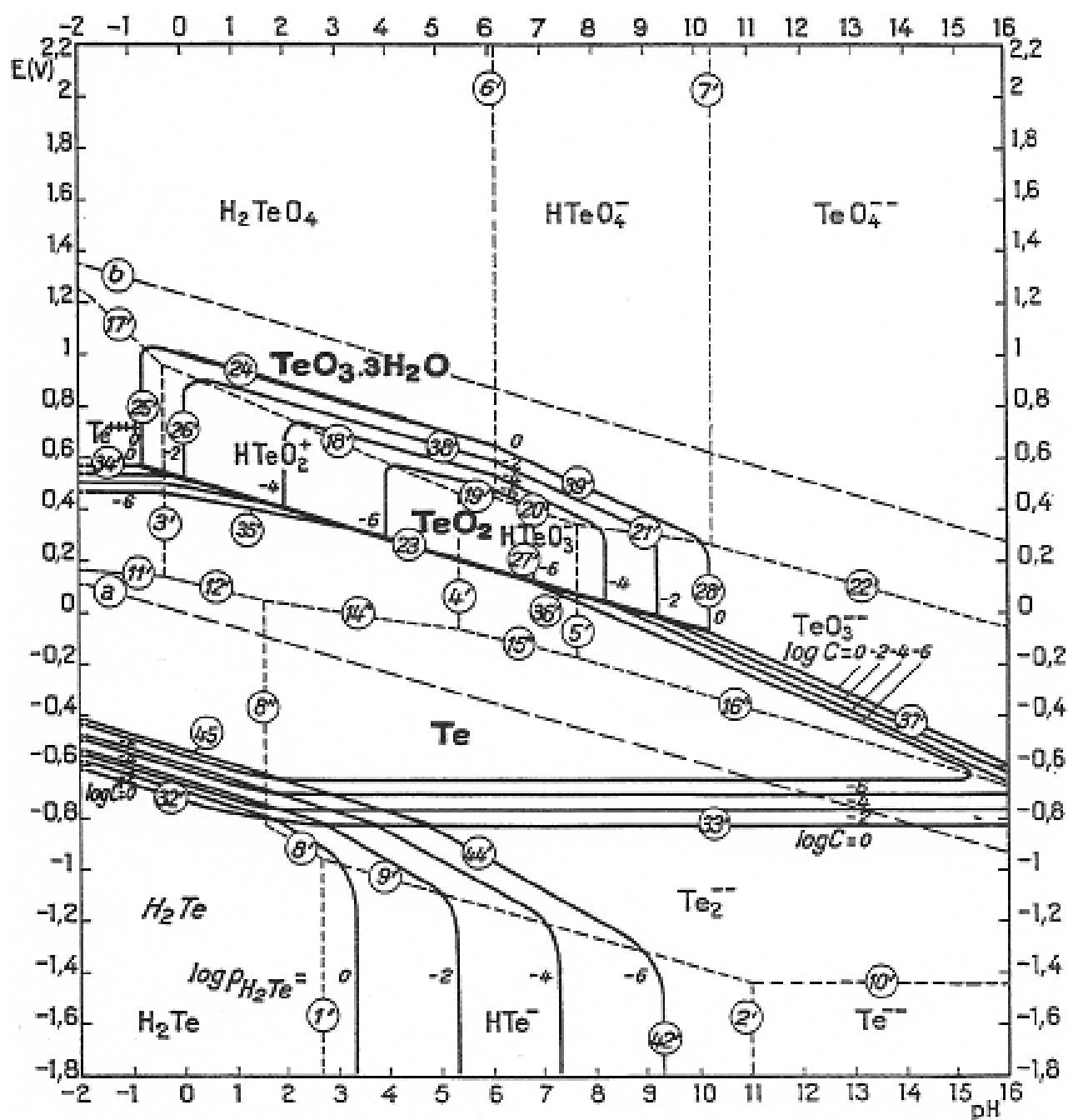
ZELAYA-ANGEL, O.; PICOS-VEGA, A. Interstitial Cd doping CdTe films by co-sputtering. **Vacuum**, v. 52, p. 99–102, 1999.

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**, v. 112, p. 8587–8593, 2008.

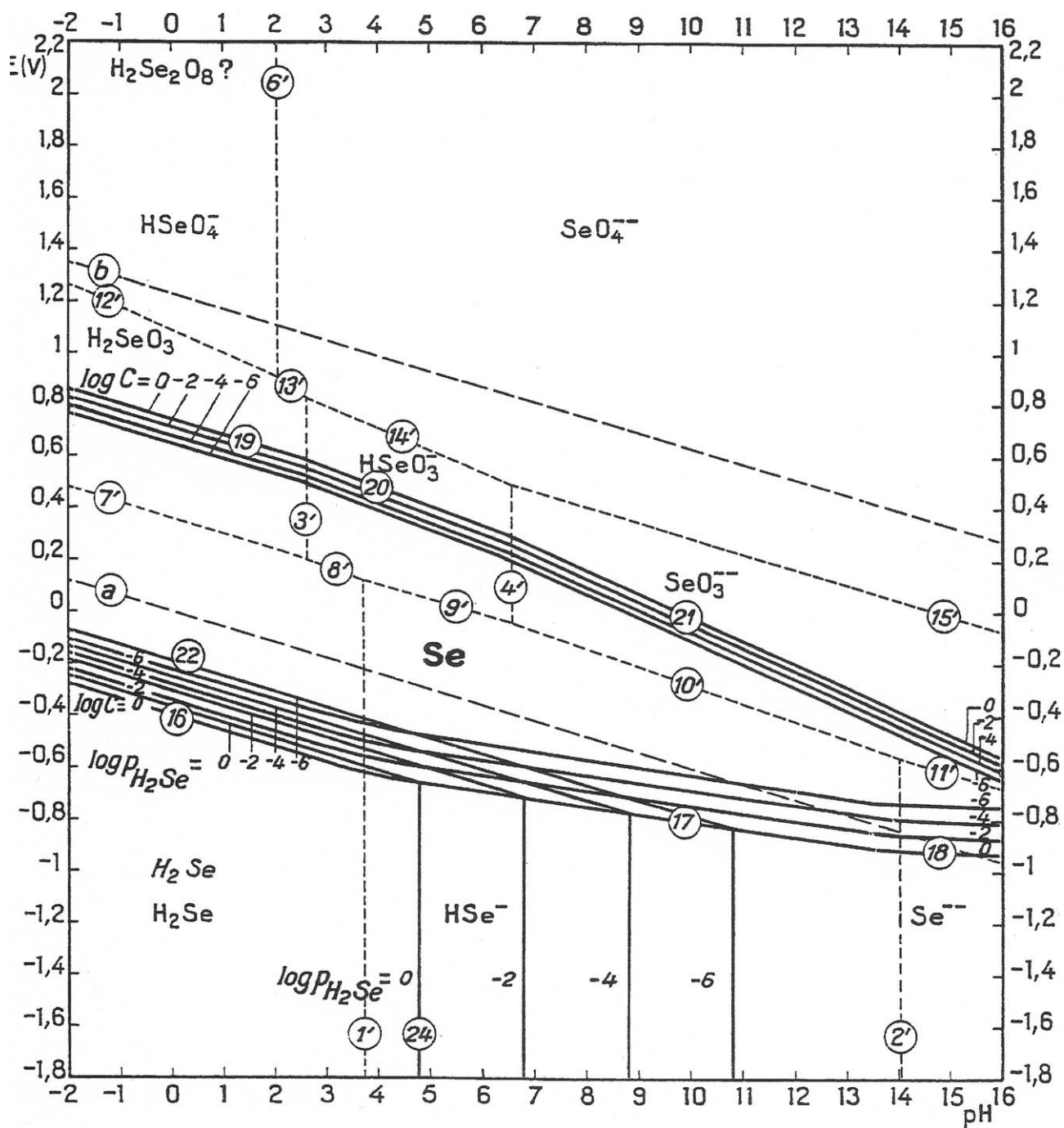
ZEWDU, T. et al. Photo-induced charge transfer dynamics in efficient TiO₂/CdS/CdSe sensitized solar cells. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 4633, 2011.

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

Anexo 1: Diagrama de Pourbaix do Telúrio



Anexo II: Diagrama de Pourbaix do Selênio



Anexo III: Artigo Publicado

Green Chemistry



PAPER

[View Article Online](#)
[View Journal](#) | [View Issue](#)

Electrochemical synthesis of TGA-capped CdTe and CdSe quantum dots

Cite this: *Green Chem.*, 2014, **16**, 3247

Denilson V. Freitas,^a Jéssica M. M. Dias,^a Sérgio G. B. Passos,^a
Gustavo C. S. de Souza,^a Erico Teixeira Neto^b and Marcelo Navarro^{*a}

The electrochemical preparation of Te^{2-} and Se^{2-} ions was carried out in NaOH aqueous solution, with high yield and good stability, and applied in the preparation of negatively charged CdTe and CdSe quantum dots (QDs). A CdCl_2 aqueous solution containing thioglycolic acid (TGA) stabilizer was mixed with the electrochemically generated Te^{2-} or Se^{2-} ions in a quite reproducible and clean one pot process, without the use of chemical reducing agents. The CdTe and CdSe QDs had good stability and high luminescence with an average size of $d = 3.9$ nm and 2.6 nm, respectively, the quantum yields and lifetimes were also determined. Hg^{2+} was efficiently quantified in the presence of the synthesized TGA-capped CdTe and CdSe, making possible the application of these QDs as chemical sensors.

Received 19th February 2014,
Accepted 14th March 2014

DOI: 10.1039/c4gc00300d

www.rsc.org/greenchem