

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

AMANDA GISELE DA SILVA

SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE PONTOS QUÂNTICOS DE CdS
ESTABILIZADOS PELO ÓLEO VEGETAL EXTRAÍDO DA SEMENTE
DE MELÃO

Recife

2018

AMANDA GISELE DA SILVA

**SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE PONTOS QUÂNTICOS DE CdS
ESTABILIZADOS PELO ÓLEO VEGETAL EXTRAÍDO DA SEMENTE
DE MELÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Pernambuco, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais para a obtenção do título de Mestre.

Área de concentração: Materiais
Semicondutores

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Navarro

Segunda Orientadora: Prof^a. Dr^a Daniela Maria do Amaral Ferraz Navarro

Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a Jéssica Maria Monteiro Dias

Recife

2018

Catalogação na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

S586s Silva, Amanda Gisele da
Síntese eletroquímica de pontos quânticos de CdS estabilizados pelo óleo vegetal extraído da semente de melão / Amanda Gisele da Silva. – 2018
79 f.: fig., tab.

Orientadores: Marcelo Navarro, Daniela Maria do Amaral Ferraz Navarro
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2018.
Inclui referências e apêndice.

1. Materiais semicondutores. 2. Cucumis melão. 3. Óleo vegetal. I. Navarro, Marcelo (orientador). II. Navarro, Daniela Maria do Amaral Ferraz (orientadora). III. Título.

620.11 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2019-48

AMANDA GISELE DA SILVA

**SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE PONTOS QUÂNTICOS DE CdS
ESTABILIZADOS PELO ÓLEO VEGETAL EXTRAÍDO DA SEMENTE
DE MELÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Pernambuco, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais para a obtenção do título de Mestre. Área de concentração: Materiais Semicondutores

Data da aprovação: 30/07/2018

BANCA EXAMINADORA

Profº Dr. Marcelo Navarro (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº Dr. Severino Alves Junior (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profª Dra. Juliana Angeiras Batista da Silva (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico esse trabalho a minha mãe, Avanir,
pelo apoio e incentivo durante toda a
trajetória.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me dar forças e coragem durante toda essa caminhada em busca dos meus objetivos.

Aos meus pais, Avanir Alves Silva e Luiz José da Silva, e a toda minha família por toda a dedicação, amor e apoio sempre.

Ao meu amor, Elton, por todo, carinho, paciência, dedicação, compreensão e incentivo, e por me ajudar a enfrentar os problemas que apareceram no caminho.

A todas amigas, em especial Bruna, Evanily, Izabel, Jeice, Jéssica, Kamila, Karen e Simone, por toda a ajuda, pelo apoio nos momentos mais difíceis... Faltam-me palavras para agradecer, muito obrigada.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Navarro, por toda paciência, pelos ensinamentos, atenção, e apoio sempre. Não poderia ter escolhido orientador melhor.

A Jéssica, por toda amizade, ajuda, companheirismo, disponibilidade e atenção no decorrer do processo, muito obrigada.

Aos amigos do Laboratório de Eletrossíntese, especialmente à Brennand e Felipe por toda disposição e ajuda a mim dispensada.

Ao Laboratório de Química, e ao laboratório de Ecologia Química pela disponibilidade na realização de algumas análises.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho foi realizada a extração do óleo da semente de *Cucumis Melo L.* (melão) através de uma metodologia simples, utilizando solventes de baixo custo: etanol, hexano e cicloexano; variando o tempo de agitação (1 e 2 horas) e a temperatura (ambiente e à 40 °C). O melhor resultado de extração do óleo da semente de melão (OSM) foi obtido com etanol, 1 hora de agitação a temperatura ambiente. A composição de ácidos graxos do óleo obtido foi determinada por GC/MS (ácidos palmítico 9,0%, linoleico 67%, oleico 19,5% e esteárico 4,5%) após transesterificação e obtenção dos respectivos ésteres metílicos. Além da composição do OSM, também foi determinada a porcentagem de ácidos graxos livres (3,8%). Este óleo foi utilizado como estabilizante do ponto quântico CdS, sintetizado por uma rota eletroquímica, eliminando, assim, a necessidade de agentes redutores altamente tóxicos usados comumente nas metodologias tradicionais. Em comparação com os métodos tradicionais, este se mostrou bastante eficiente, os pontos quânticos obtidos apresentaram uma boa estabilidade e diâmetro médio de 4,7 nm. O ponto quântico CdS-OSM apresentou estabilidade em solução de quatro semanas, mantido à temperatura ambiente. O sistema coloidal (CdS-OSM em DMSO) foi utilizado como tinta fotônica e os CdS-OFB foram depositados em lâminas de sílica via impressão. No entanto, os pontos quânticos não preservaram a luminescência após a impressão.

Palavras-chave: *Cucumis Melo L.* Óleo vegetal. Pontos Quânticos.

ABSTRACT

The oil extraction of the *Cucumis Melo L.* (melon) seed was carried out through a simple methodology, using low cost solvents: ethanol, hexane and cyclohexane; the stirring time (1 and 2 hours) and the temperature (ambient and 40 °C) were varied. The best extraction result of melon seed oil (OSM) was obtained with ethanol, 1 hour stirring at room temperature. The fatty acid composition of the obtained oil was determined by GC/MS (9.0% palmitic, 67% linoleic, 19.5% oleic and 4.5% stearic acids), after transesterification reaction and obtaining of the respective methyl esters. In addition to the OSM composition, the percentage of free fatty acids (3.8%) was also determined. This oil was used as stabilizer of CdS quantum dots, synthesized by an electrochemical route, thus eliminating the need for highly toxic reducing agents commonly used in traditional methodologies. Compared to traditional methods, the electrochemical method was very efficient; the nanoparticles showed good stability and average diameter of 4.7 nm. The CdS-OSM quantum dots presented a four weeks stability in DMSO solution at ambient temperature. The colloidal system (CdS-OSM in DMSO) was tested as photonic ink and deposited on silica sheets via printing. However, quantum dots did not preserve luminescence after printing.

Key Words: *Cucumis Melo L.* Vegetable Oil. Quantum Dots.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imagem ilustrativa mostrando a variação do comprimento de onda e da cor com o aumento do tamanho do ponto quântico.....	15
Figura 2 - Exemplificação da estrutura de bandas para um condutor, isolante e um semiconductor	17
Figura 3 - Exemplificação da estrutura de bandas para um semiconductor, mostrando a banda de condução, banda de valência, o band gap, o par elétron-buraco e o <i>éxciton</i>	19
Figura 4 - Confinamento das hetero-estruturas em relação à dimensionalidade, de um material: (a) <i>bulk</i> , 3-D; (b) poço quântico, 2-D; (c) fio quântico, 1-D; (d) ponto quântico, 0-D.	20
Figura 5 - Aumento dos níveis de energia com a diminuição do tamanho das partículas e a variação da cor com o tamanho da partícula	21
Figura 6 - Etapas envolvidas na síntese de semicondutores nanocristalinos de acordo com o método desenvolvido por Murray.....	23
Figura 7 - Método eletroquímico para geração de CdTe	26
Figura 8 - Ilustração de um ponto quântico com grupos estabilizantes.....	27
Figura 9 - Ilustração de ponto quântico semiconductor com diferentes possibilidades de ligantes hidrofóbicos.....	28
Figura 10 - Ponto quântico com possibilidades de diferentes ligantes hidrofílicos	29
Figura 11 - Esquema da célula eletroquímica, composta por: (1) barra de cádmio ou zinco, (2) gás argônio, (3) cátodo de grafite em pó, (4) barra de grafite, (5) compartimento intermediário, (6) vidro sinterizado.	33
Figura 12 - Percentual médio da extração do OSM à temperatura ambiente.	43

Figura 13 - Resultado das extrações mantidas à temperatura de 40°C.	44
Figura 14 - Óleo extraído da semente de melão	45
Figura 15 - (a) Espectro de absorção UV/Vis e (b) Espectro de emissão de fluorescência para o óleo vegetal extraído da semente do melão.....	47
Figura 16 - Cromatograma do OSM.	48
Figura 17 - Espectro FTIR do óleo da semente de melão.	51
Figura 18 - Esquema exemplificando a estabilização das nanopartículas de CdS pelo OSM onde R= C ₁₈ H ₃₇ , C ₁₈ H ₃₅ , C ₁₈ H ₃₃ , C ₁₈ H ₃₁ , C ₁₆ H ₃₃	53
Figura 19 - Espectros de absorção UV-Vis de nanopartículas de CdS sintetizadas em diferentes concentrações do estabilizante OSM. Reação 1 = 50 µL de OSM; Reação 2 = 25 µL; Reação 3 = 13 µL; Reação 4 = 6 µL; Reação 5 = 3 µL.	55
Figura 20 - Efeito do tratamento térmico na síntese dos pontos quânticos de CdS. Reação com 50uL do estabilizante (a); reação com 25uL do estabilizante (b); reação com 13uL do estabilizante (c); reação com 6uL do estabilizante (d); reação com 3µL do estabilizante.....	58
Figura 21 - Espectro de absorção da mesma amostra de CdS (reação 3) ao longo de 6 semanas.	60
Figura 22 - Espectro de absorção e emissão dos PQs de CdS.	61
Figura 23 - Difratometria de Raios X para os nanocristais de CdS.	62
Figura 24 - Espectro FTIR do OSM (—) e das nanopartículas de CdS (—)	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de energia de bandgap para alguns semicondutores (Gran, 1999)	18
Tabela 2 - Condições reacionais para a extração do OSM	34
Tabela 3 - Condições reacionais para a síntese dos Pontos Quânticos	38
Tabela.4 - Dados da titulação do OSM com solução NaOH 0,09 mol.L	37
Tabela 5 - Dados da titulação do OSM com solução NaOH 0,0937 mol.L ⁻¹	44
Tabela 6 - Composição química do OSM determinada através dos respectivos ésteres metílicos	50
Tabela 7 - Condições reacionais para a síntese dos PQs de CdS	540
Tabela 8 - Valores de comprimento de onda da primeira absorção excitônica ($\lambda_{\max}$), diâmetro médio dos nanocristais (D), absortividade molar (ϵ), absorbância (A) e concentração (c) dos PQs CdS-OSM	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difratometria de raios X,
Eg	Energia de band gap do ponto quântico
FWHM	Full Width at Half Height (Largura à meia altura)
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
OSM	Óleo da semente de melão
PQs	Pontos quânticos
TBABF₄	tetrafluoroborato de tetrabutilamônio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	Semicondutores Nanocristalinos Coloidais: Ponto Quântico	17
2.2	Síntese de Pontos Quânticos Coloidais	21
2.3	Estabilizantes de Pontos Quânticos	27
3	OBJETIVOS	31
3.1	Objetivo Geral	31
3.2	Objetivos Específicos	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1	Equipamentos, Materiais e Reagentes	32
4.2	Métodos	33
4.2.1	Extração do óleo vegetal da semente de melão (OSM).	33
4.2.2	Transesterificação do óleo das sementes de melão (OSM).....	34
4.2.3	Separação dos componentes do óleo da semente de melão transesterificado por cromatografia em coluna.....	35
4.2.4	Identificação e quantificação de ácidos graxos presentes no óleo de semente de melão (OSM) por GC/MS e GC (DIC)	36
4.3	Síntese de pontos quânticos	39
4.4	Caracterização dos PQs CdS-OSM.....	38
4.5	Determinação dos parâmetros de impressão – (impressora dimatix materials printer - DMP 2831)	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	Extração e caracterização do OSM.....	43
5.2	Síntese e caracterização de nanopartículas de CdS estabilizados pelo óleo vegetal do <i>Cucumis Melo L</i> (melão).	51
5.3	Impressão	64

6	CONCLUSÃO.....	67
7	PERSPECTIVAS.....	68
	REFERÊNCIAS	69
	APÊNDICE A - Espectroscopias de massa do óleo vegetal.....	74

1 INTRODUÇÃO

Os pontos quânticos (PQs), ou do inglês *quantum dots* (QDs), são nanocristais coloidais com diâmetro de partícula que pode variar entre 1 a 10 nm, pertencem à classe dos materiais semicondutores e apresentam propriedades luminescentes bastante atrativas, tanto na área de eletrônica como biológica (YAMASAKY *et al.*, 2003).

Devido às propriedades ópticas, os PQs têm sido aplicados em diversas áreas, como na fabricação de dispositivos eletrônicos; em diodos emissores de luz (*light emitting diode*, LED) e telas para exibição de imagens (*displays*); no campo de energias renováveis, com o uso de PQs em células solares; na bionanotecnologia, com a implementação de PQs como agentes de interação com sistemas biológicos, que compreende desde marcadores biológicos até biossensores (MARONESI *et al.*, 2016).

Os PQs apresentam portadores de cargas que, em virtude de seu tamanho, encontram-se em um estado de forte confinamento quântico. Quanto menor o tamanho das nanopartículas, maior é o confinamento quântico (PENG *et al.*, 2005).

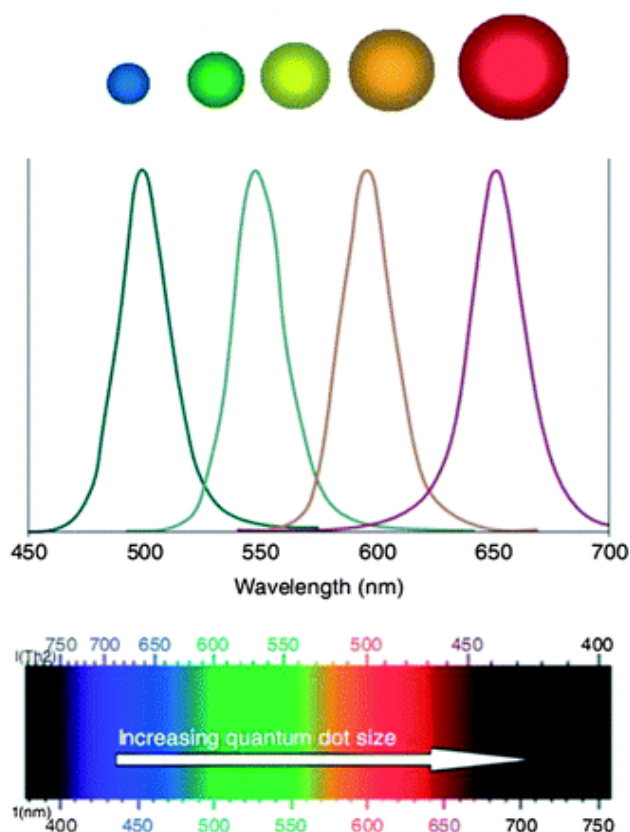
As propriedades ópticas dos PQs são alteradas de acordo com o grau de confinamento. A propriedade mais aparente resultante desse efeito é a fluorescência, no qual a cor emitida é determinada pelo tamanho da partícula (PARKIN *et al.*, 1996), como mostrado na figura 1.

O tamanho das partículas pode ser alcançado através de alterações no processo de síntese. Esses processos podem ocorrer através de técnicas epitaxiais avançadas ou por meio de química coloidal. No entanto, esta última é mais

acessível, porque evita a necessidade da utilização de suportes, substratos ou equipamentos altamente avançados (MENDONÇA *et al.*, 2008).

Na preparação dos PQs, é indispensável o uso de surfactantes ou estabilizantes. Normalmente, eles são adsorvidos à superfície do ponto quântico, garantindo uma boa flexibilidade à partícula e impedindo a agregação dos nanocristais. Dentre os estabilizantes mais utilizados, podendo-se citar: alquil tióis, fosfinas, fosfatos, fosfonatos, amidas ou aminas, ácidos carboxílicos e compostos aromáticos contendo nitrogênio (CHAVES *et al.*, 2011).

Figura 1 - Imagem ilustrativa mostrando a variação do comprimento de onda e da cor com o aumento do tamanho do ponto quântico.



Fonte: Adaptado de MIRZAEI *et al.*, 2012.

Do ponto de vista da química verde, grandes avanços ocorreram para a síntese de nanopartículas, como a substituição de precursores, ligantes e solventes por outros mais econômicos e verdes (PENG *et al.*, 2005). Na síntese de PQs semicondutores, estabilizantes orgânicos caros e tóxicos foram substituídos por materiais baseados em biocombustíveis naturais, como o azeite, por exemplo, (KYOBE *et al.*, 2016).

Na mesma perspectiva da química verde, a síntese por via eletroquímica vem ganhando destaque, uma vez que apresenta o baixo custo de eletricidade, se comparado a outros métodos que utilizam oxidantes e redutores químicos, além de que possui um caráter ambiental mais recomendável (FERREIRA *et al.*, 2014).

Neste trabalho, foram realizadas as sínteses de pontos quânticos CdS, por via eletroquímica, usando óleo da semente melão como agente estabilizante.

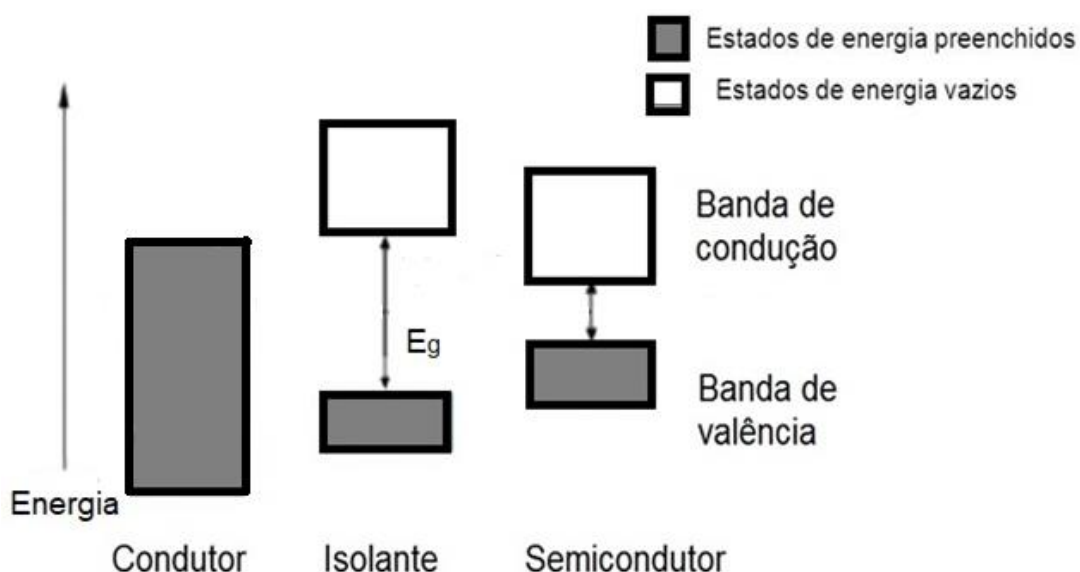
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Semicondutores Nanocristalinos Coloidais: Ponto Quântico

Semicondutores são sólidos cristalinos que podem variar sua condutividade entre isolantes e condutores com grande facilidade. Em seu estado fundamental são considerados materiais isolantes, no entanto em temperaturas diferentes de 0 K podem ser condutores (REZENDE *et al.*, 2004).

Isso se dá porque a condução de um sólido depende da distribuição de seus níveis de energia, esses níveis se agrupam em bandas permitidas, separadas por intervalos de energia onde os elétrons não transitam, sendo chamada, banda proibida, (ou do inglês *band gap*). A banda de menor energia é chamada banda de valência, e a banda de maior energia, é dita banda de condução, como ilustra a figura 2.

Figura 2 - Exemplificação da estrutura de bandas para um condutor, isolante e um semicondutor.



A diferença de energia entre a banda de condução e a banda de valência, Energia de Gap (E_g), é determinante para classificar o tipo de material. Quando $E_g = 0$, os elétrons transitam livremente entre as bandas, assim, o material é classificado como condutor. Quando o valor de E_g ultrapassa 4 eV, os elétrons não têm energia suficiente para transitar entre as bandas, sendo, assim, classificado como material isolante (VALADARES *et al*, 2005).

No entanto, em alguns materiais o valor de E_g está entre 0 e 4 eV, assim alguns elétrons podem ser excitados para a banda de condução, sendo esses materiais classificados como semicondutores. A tabela 1 mostra o valor de E_g para alguns semicondutores.

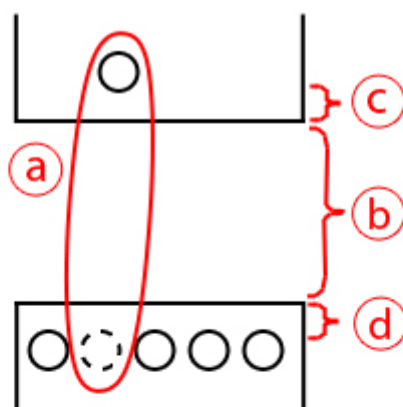
Tabela 1 - Valores de energia de *band gap* para alguns semicondutores (Gran, 1999).

Semicondutor	E_g (eV)
ZnS	3,61
ZnSe	2,29
ZnTe	2,39
CdS	2,49
CdSe	1,74
CdTe	1,43

Quando os elétrons são excitados para a banda de condução e deixam alguns buracos na banda de valência, a interação desses pares, elétron-buraco, forma um *éxciton* (figura 3), uma “quasipartícula”, que possui energia menor que a de um elétron e ligeiramente maior que a E_g e se comporta praticamente como um átomo de hidrogênio. Esse arranjo dos níveis eletrônicos em bandas, e o *éxciton*

determinam as propriedades desses materiais. No entanto, quando os semicondutores são reduzidos à escala nanométrica, os elétrons e buracos sofrem confinamento quântico, e o comportamento do *éxciton* sofre alterações que modificam significativamente suas propriedades físicas, químicas, eletrônicas e ópticas (SCHATKOSKI *et al.*, 2011).

Figura 3 - Exemplificação da estrutura de bandas para um semicondutor, mostrando a banda de condução, banda de valência, o *band gap*, o par elétron-buraco e o *éxciton*.



(a) **Éxciton (par elétron-buraco)**

(b) **Band gap**

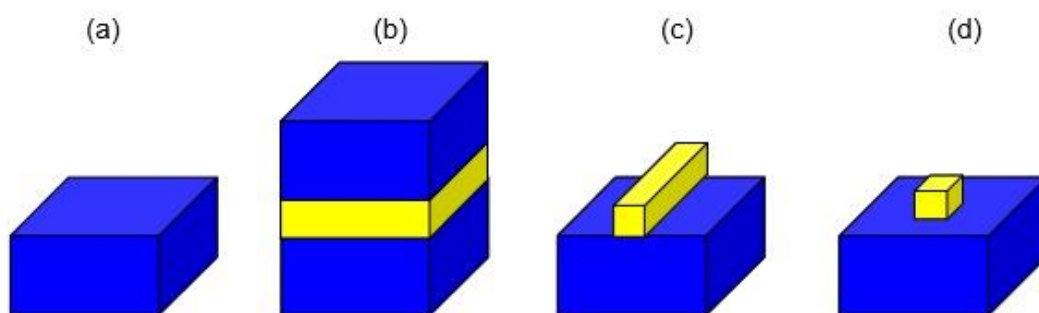
(c) **Energia vibracional de ponto zero do elétron excitado**

(d) **Energia vibracional de ponto zero do buraco.**

Sistemas submetidos a um confinamento quântico (figura 4) são àqueles nos quais existem barreiras de potencial que limitam o movimento dos elétrons em uma, duas ou todas as dimensões. Os materiais em escala macroscópica que apresentam

todas as dimensões (3-D) são chamados de *Bulk*, quando reduzido a duas dimensões, temos os poços quânticos (2-D), progredindo para uma redução a uma dimensão, temos o fio quântico (1-D) e por fim, com o confinamento em todas as dimensões espaciais, temos os chamados pontos quânticos (0-D), (OLIVEIRA, 2009).

Figura 4 - Confinamento das heteroestruturas em relação à dimensionalidade, de um material: (a) *bulk*, 3-D; (b) poço quântico, 2-D; (c) fio quântico, 1-D; (d) ponto quântico, 0-D.



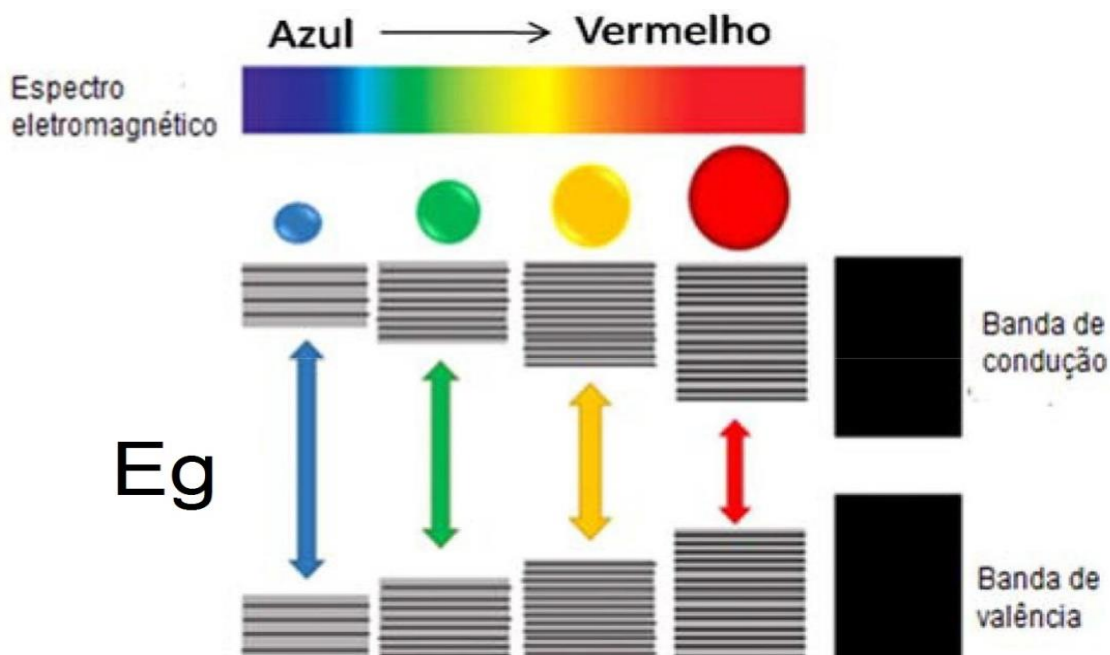
Fonte: Adaptado de SILVA *et al.*, 2008.

Os semicondutores nanocristalinos, têm se tornado muito interessantes e atrativos do ponto de vista científico, principalmente devido a sua capacidade de emitir luz após excitação. O comprimento de onda da luz visível emitida (cor) depende substancialmente do tamanho do cristal. Portanto, à medida que ele diminui, a energia de gap aumenta, como ilustrado na figura 5.

Assim, uma maior quantidade de energia é requerida para excitar os elétrons de nanopartículas menores, da mesma forma que uma maior energia é liberada quando ele retorna ao seu estado fundamental. Para nanopartículas maiores, uma menor energia é necessária para excitação dos elétrons, resultando, assim, em um

deslocamento da cor da luz emitida para comprimentos de onda maiores (deslocamento batocrômico) (MAGALHÃES, 2014).

Figura 5 - Aumento dos níveis de energia com a diminuição do tamanho das partículas e a variação da cor com o tamanho da partícula.



Fonte: adaptado de VITORETI *et al.*, 2017.

3.1 Síntese de Pontos Quânticos Coloidais

As sínteses dos pontos quânticos podem ser realizadas através de dois métodos distintos: o *top-down*, que emprega técnicas físicas; e pelo método *bottom-up*, que emprega técnicas da química coloidal.

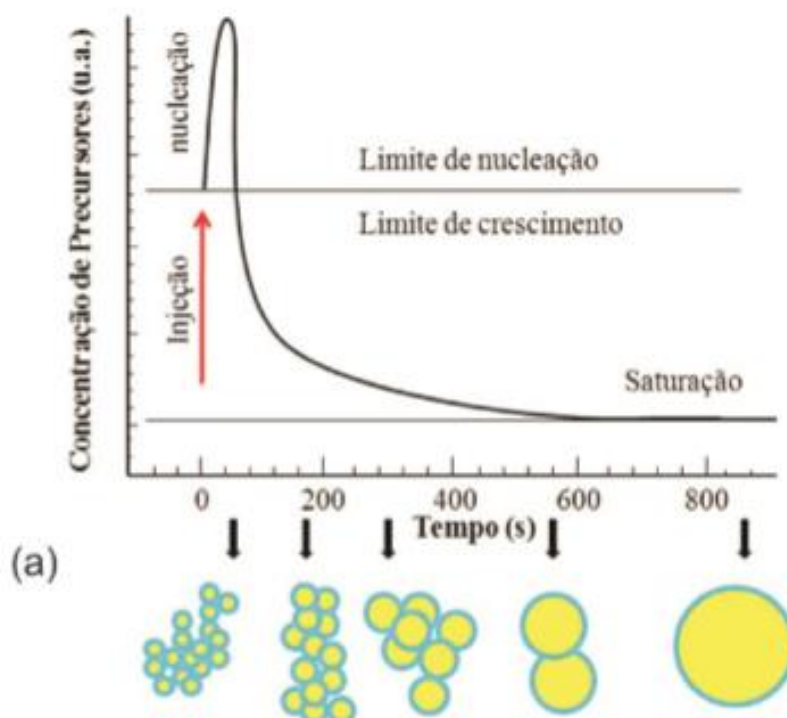
Discutiremos aqui os métodos e avanços da síntese utilizando a química coloidal. Estes métodos são os preferidos por serem mais eficazes e possibilitarem um maior controle sobre o processo, eles são baseados em reações químicas e utilizam precursores moleculares ou atômicos (BRYDSON *et al.*, 2005).

Um dos primeiros trabalhos da síntese de PQs surgiu em 1982, quando Ekimov e Onuschenko sintetizaram pontos quânticos de CdTe e CdSe. Nessa síntese eles imergiram uma determinada quantidade de precursor metálico (cádmio), em um material vítreo. No entanto, com este método foi possível produzir um material com baixa densidade de nanocristais e sem o controle do tamanho (EKIMOV *et al.*, 1982).

Mais tarde, em 1989, Arai e colaboradores conseguiram controlar o tamanho e a distribuição dos nanocristais utilizando o processo sol-gel. Nesse processo foram utilizados poros umedecidos com géis, onde os reagentes eram difundidos e o tamanho dos poros determinava o tamanho máximo que o cristal poderia ter (ARAI, T, *et al.* 1989).

Um grande avanço ocorreu já na década de 90, quando Murray *et al.* conseguiram sintetizar PQs de CdS, CdSe e CdTe com alta cristalinidade, distribuição estreita de tamanhos, e quimicamente estáveis, por um novo método de síntese, o organometálico (MURRAY, *et al.*, 1993). Este método é baseado em uma injeção rápida de precursores organometálicos, como o dimetilcádmio em um solvente coordenante, como o óxido de trioctilfosfina (TOPO), a temperaturas elevadas. A primeira etapa deste método é a nucleação das partículas, está ilustrada na figura 6, posteriormente, à medida que a concentração dos precursores diminui, ocorre a etapa de crescimento das partículas.

Figura 6 - Etapas envolvidas na síntese de semicondutores nanocristalinos de acordo com o método desenvolvido por Murray.



Fonte: Adaptado de SILVA *et al.*, 2010.

Neste caso o óxido de trioctilfosfina (TOPO) envolve a superfície dos nanocristais formando uma camada hidrofóbica, estabilizando, assim, os nanocristais, e atuando como uma barreira irreversível, mantendo-os, assim, em uma escala nanométrica (MARTINS *et al.*, 2012). Desta forma, as micelas começaram a ser utilizadas para controlar o tamanho dos nanocristais. Com base nesta técnica, Pileni *et al.* conseguiram obter nanocristais com tamanhos entre 3 e 4 nm (Pileni, *et al.*, 1997).

Em 2003, Peng *et al.*, buscando tornar a síntese organometálica mais eficiente, propuseram outros precursores, como acetato de cádmio ($\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$), óxido de cádmio (CdO), cloreto de cádmio (CdCl_2) e sulfato de cádmio (CdSO_4) outra

modificação proposta foi a substituição do solvente coordenante por um solvente não coordenante, de menor custo e baixa toxicidade, como o 1-octadeceno ($C_{18}H_{36}$) e a octadecilamina ($CH_3(CH_2)_{17}NH_2$).

O comportamento do solvente não coordenante, ou agente passivador, na superfície dos nanocristais ainda vem sendo estudado. Inicialmente a octadecilamina foi utilizada com o intuito de diminuir os defeitos de superfície e evitar sua agregação. Atualmente sabe-se que eles apresentam um comportamento do tipo *on/off*, em que estado *on* eles atuam bloqueando o crescimento dos nanocristais, e no estado *off* permitindo seu crescimento (SAPRA, et al 2006).

Recentemente, foi descoberto que esse comportamento *on/off* de agentes passivadores com grupo amina, está relacionado diretamente com a temperatura da reação, solvente, concentração e o tamanho da cadeia carbônica. (XIAOHUI *et al.*, 2008 e PRADHAN *et al.*, 2007)

Posteriormente, com uma adaptação do método de Murray, Hines *et al.* conseguiram obter nanocristais de ZnSe, estáveis e com excelentes propriedades de emissão (HINES *et al.*, 2008).

O desenvolvimento desta síntese foi muito importante, pela substituição do cádmio pelo zinco, uma vez que o cádmio apresenta uma toxicidade elevada e também em comparação com os pontos quânticos de CdS e CdSe, o ZnSe forma mais facilmente nanocristais que emitem na região azul do espectro visível, tornando-se um material com potencial de aplicação em biomarcadores (ANDRADE *et al.*, 2009).

Em geral, os métodos baseados em precursores organometálicos geram pontos quânticos de boa qualidade, com pouca dispersão de tamanho, elevados rendimentos quânticos e boa estabilidade química.

2.2.1 Síntese de pontos quânticos por via eletroquímica

O desenvolvimento das pesquisas de PQs tem buscado encontrar rotas de síntese de baixo custo e sem produtos tóxicos, que obtenha PQs com boa distribuição de tamanho, alta cristalinidade e um bom rendimento quântico. Portanto, a rota de síntese por via eletroquímica se enquadra perfeitamente dentro dessa perspectiva.

A rota de síntese eletroquímica apresenta diversas vantagens, principalmente em relação às demandas da química verde. Também se pode destacar o baixo custo, eficiência em energia, diminuição de resíduos e diminuição de toxicidade dos reagentes e solventes, uma vez que não há necessidade de agentes oxidantes ou redutores (SCHAFFER *et al.*, 2011).

Os primeiros PQs sintetizados por via eletroquímica surgiram em 2006, quando Kovalenko *et al.* produziram semicondutores de HgTe através da redução de telúrio em meio ácido. A primeira etapa deste método consistiu na preparação do eletrodo de selênio ou de telúrio (cátodo) misturado ao grafite, seguido do aquecimento em 50° C acima de seu ponto de fusão sob pressão de 10⁻¹ mbar. A segunda etapa consistiu na redução dos calcogênios em meio ácido, gerando H₂Te (Eq. 1), que foi borbulhado na solução contendo Cd²⁺ e estabilizante, formando, assim, as nanopartículas, (figura 7).

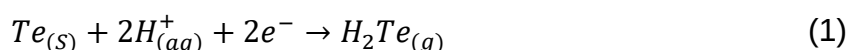
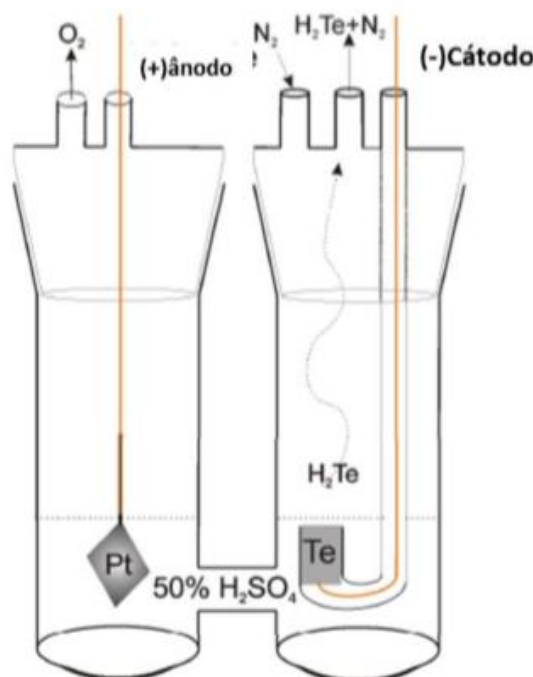


Figura 7 - Método eletroquímico para geração de CdTe.



Fonte: adaptado de LI *et al.*, 2013.

Este método, apesar de ser reprodutível e gerar nanocristais de boa qualidade, apresenta a desvantagem de ser necessário condições muito específicas, como, temperatura, pressão e eletrodos específicos, o que dificulta a produção em grande escala.

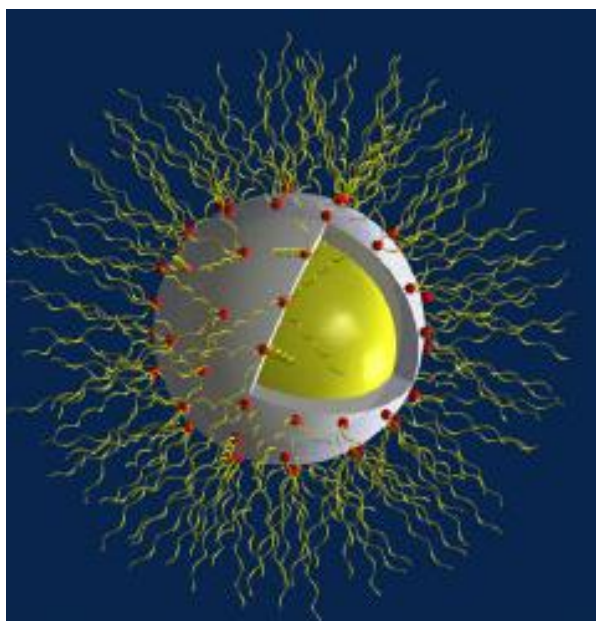
Em 2008, Ge *et al.*, propuseram uma metodologia simplificada. Nanocristais de CdTe foram sintetizados utilizando um eletrodo de telúrio sólido, construído para gerar os íons Te^{2-} em uma solução de Cd^{2+} e ácido 3-mercaptopropiônico, usado como estabilizante (GE, *et al.*, 2008). Em 2009, Ham *et al.* sintetizaram nanopartículas de CdSe partindo da redução eletroquímica de um eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de selênio em uma solução eletrolítica de KCl com o precursor CdSO_4 e o estabilizante ácido 3-mercaptopropiônico (HAM, *et al.*, 2010).

Recentemente, em 2014, FREITAS *et al.*, apresentaram um método de síntese eletroquímica no qual foi utilizado pó de selênio ou telúrio em solução de NaOH formando Na₂Se (ou Na₂Te), que foi injetada em uma solução com Cd²⁺ e ácido tioglicólico como estabilizante. Após o tratamento térmico, as nanopartículas obtidas apresentaram baixa dispersão de tamanhos e rendimentos quânticos de até 66% (FREITAS, et al, 2014).

4.1 Estabilizantes de Pontos Quânticos

Os PQs apresentam em sua superfície moléculas chamadas de estabilizantes, como ilustrado na Figura 8. Elas fornecem estabilidade química e luminescente aos PQs e atuam impedindo a formação de agregados, fato que tende a ocorrer naturalmente nesses sistemas. Também são capazes de funcionalizar a superfície dos nanocristais através da introdução de grupos funcionais.

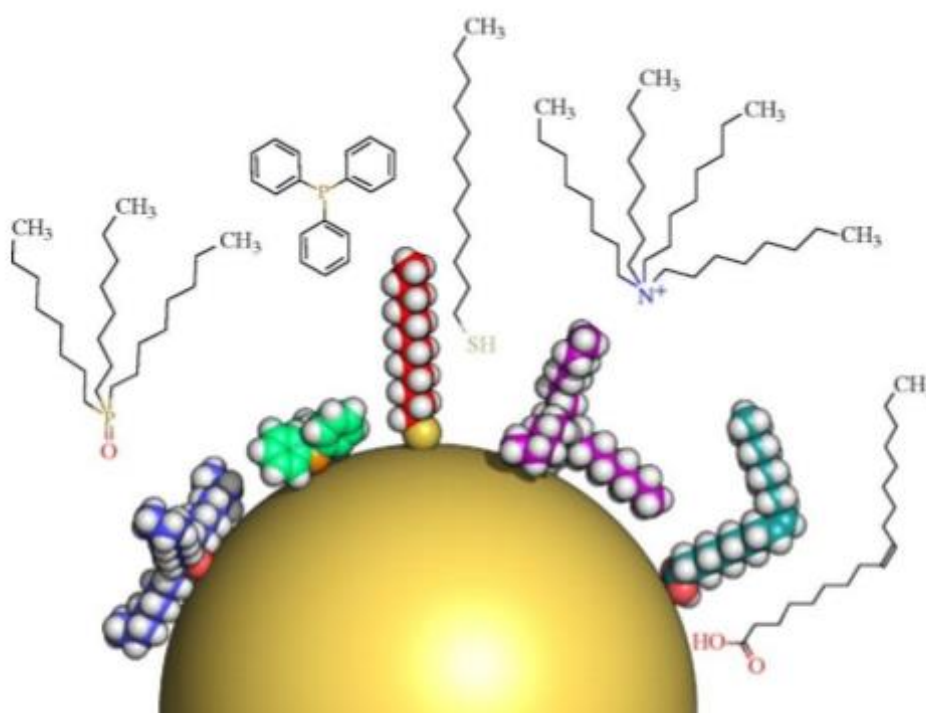
Figura 8 - Ilustração de um ponto quântico com grupos estabilizantes.



Fonte: MARTINS *et al.*, 2012.

A finalidade da aplicação dos PQs é muito importante para a escolha dos ligantes, por exemplo, para o uso em sistemas fluorescentes, LEDs ou integrar um sistema fotovoltaico, um ligante do tipo hidrofóbico, é mais apto, como, por exemplo, o óxido de trioctilfosfina (TOPO), trifenilfosfina (TPP), dodecanotiol (DDT), brometo de tetraoctilamônia (TOAB) e ácido oleico (OA), ilustrados na figura 9.

Figura 9 - Ilustração de ponto quântico semiconductor com diferentes possibilidades de ligantes hidrofóbicos.



Fonte: SANTOS *et al.*, 2016.

No entanto, se o intuito for utilizar os PQs em sistemas vivos, como, por exemplo, marcadores fluorescentes em sistemas biológicos, na área de diagnósticos clínicos, ou em sistemas de monitorização de interesse biotecnológico; é indispensável o uso de ligantes hidrofílicos. Sendo muito utilizados, o ácido mercaptoacético (MAA), ácido mercaptopropiônico (MPA), ácido

Em 2006, SAPRA *et al.*, sintetizaram nanocristais de CdSe baseado no método de síntese de Rogach, no entanto, foi utilizado azeite como solvente coordenador, eliminando a necessidade da trioctilfosfina (TOP) que é sensível ao ar e demasiadamente tóxica. Com este método foram obtidos nanocristais altamente monodispersos, com diâmetros entre 2 e 6 nm (SAPRA, *et al.*, 2006).

Em 2010, AKHTAR *et al.* sintetizaram nanopartículas de PbS em um método ecológico utilizando azeite à 60° C e obtiveram nanopartículas de tamanhos bem definidos e fotoquimicamente ativas (AKHTAR *et al.*, 2010).

Mais recentemente, em 2016, Kyobe *et al.* sintetizaram pontos quânticos de CdS utilizando o óleo de rícino como agente tamponante, obtendo nanopartículas altamente monodispersas com tamanho médio de 4 nm. (KYOBE *et al.*, 2016)

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo sintetizar pontos quânticos de CdS, em meio orgânico (DMSO), por via eletroquímica em célula de cavidade, e promover a sua estabilização pela adição do óleo vegetal da semente de melão.

3.2 Objetivos Específicos

- Realizar a extração do óleo vegetal da semente de melão;
- Otimização das condições experimentais para extração do óleo vegetal;
- Caracterização do óleo obtido;
- Sintetizar os nanocristais de CdS em meio de DMSO/TBABF₄;
- Determinar os melhores parâmetros reacionais para obtenção dos pontos quânticos;
- Realizar caracterização espectroscópica e estrutural dos PQs sintetizados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

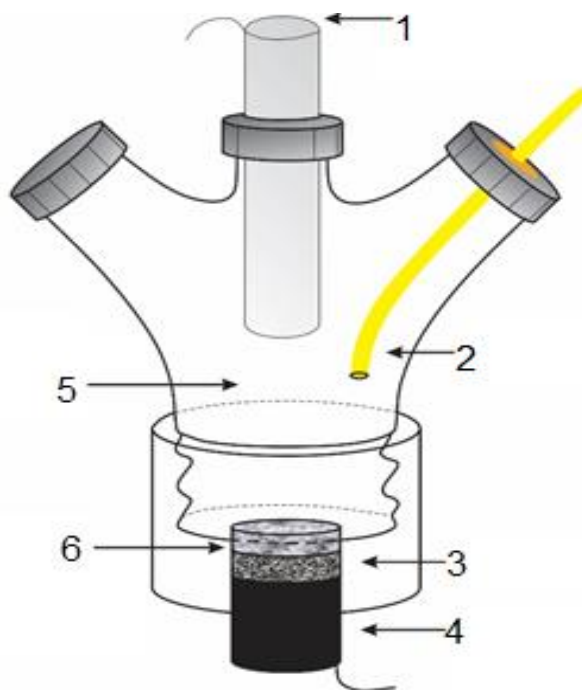
4.1 Equipamentos, Materiais e Reagentes

Para a extração do óleo vegetal da semente de melão (OSM), foram recolhidas sementes de descarte de frutos de melão saudáveis e maduros. Elas foram secas numa estufa de secagem e esterilização, da marca Gehaka modelo G402-3D, e trituradas em um multiprocessador da marca Arno. Como reagentes, foram testados cicloexano (99,5%, Fmaia), hexano (99%, Vetec) e etanol absoluto (99,3°, Ciclofarma).

Para a síntese dos pontos quânticos, foi utilizado gás argônio, grafite sintético ($< 20 \mu\text{m}$, Sigma Aldrich), enxofre elementar (S^0) em pó (99%, Sigma Aldrich), dimetilsulfóxido (DMSO) (99,7%, Vetec), tetrafluoroborato de tetrabutilamônio (TBABF_4) (99,0%, Sigma Aldrich), barra de cádmio (Goodfellow).

Todas as sínteses de pontos quânticos foram realizadas utilizando a célula eletroquímica de cavidade, esquematizada na figura 11.

Figura 11 - Esquema da célula eletroquímica, composta por: (1) barra de cádmio ou zinco, (2) gás argônio, (3) cátodo de grafite em pó, (4) barra de grafite, (5) compartimento intermediário, (6) vidro sinterizado.



Fonte: PASSOS, S.G.B, 2015

Todas as eletrólises foram realizadas sob corrente constante 30 mA, utilizando o potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT30 (Autolab), *software* General Purpose Electrochemical System (GPES) versão 4.9 (Eco Chemie).

4.2 Métodos

4.2.1 Extração do óleo vegetal da semente de melão (OSM).

Foi utilizada uma relação de 100 mL de solvente para cada 5 gramas de sementes de melão. As sementes trituradas e secas foram imersas no solvente com agitação magnética e constante com aquecimento. Algumas variáveis foram testadas para atingir as condições de extração ideais e, assim, a obtenção de um maior rendimento do óleo. Foram testados três diferentes solventes (etanol, hexano

e cicloexano), em tempos de extração variados de 1 e 2 horas, mantidos à temperatura ambiente e à 40° C. E posteriormente foi realizado um planejamento 2². Os rendimentos de extração do OSM, de acordo com os parâmetros combinados, estão descritos na tabela 2.

Tabela 2 - Condições reacionais para a extração do OSM.

Entrada	Solvente	Tempo	Temperatura
1	Etanol	1 h	Ambiente
2	Etanol	1 h	40 °C
3	Etanol	2 h	Ambiente
4	Etanol	2 h	40 °C
5	Hexano	1 h	Ambiente
6	Hexano	1 h	40 °C
7	Hexano	2 h	Ambiente
8	Hexano	2 h	40 °C
9	Cicloexano	1 h	Ambiente
10	Cicloexano	1 h	40 °C
11	Cicloexano	2 h	Ambiente
12	Cicloexano	2 h	40 °C

Ao término da agitação, o OSM extraído em cada experimento foi separado da massa restante das sementes por meio de filtração, seguido de evaporação rotativa, para eliminação do solvente e isolamento do óleo, que, em seguida, foi pesado para a determinação do rendimento. A identificação da melhor amostra foi avaliada de acordo com o maior rendimento.

4.2.2 Transesterificação do óleo das sementes de melão (OSM)

Foi realizado o procedimento de transesterificação do OSM, pois no procedimento de identificação dos ácidos graxos, que compõem o óleo, por

cromatografia gasosa é necessário aumentar a volatilidade dos ácidos graxos convertendo-os em derivados metil éster (EDER, 1995).

Cerca de 0,5 mL do OSM extraído foi transesterificado utilizando o método de catálise básica, no qual foram adicionados 2 mL de hidróxido de sódio em uma solução aquosa $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de metanol. Em seguida, o material foi submetido ao aquecimento em banho maria à temperatura de 90°C , durante 5 minutos. Posteriormente, foram adicionados 2 mL de BF_3 (10% em metanol) e a solução foi mantida sob refluxo durante 30 minutos. Após resfriar a solução, 0,5 mL de uma solução saturada de NaCl foi adicionado à mistura.

Os ésteres metílicos dos ácidos graxos foram extraídos em um funil de separação, após a adição de 4 mL de heptano, coletando-se a fase orgânica. A água remanescente foi retirada pela adição de sulfato de sódio anidro.

4.2.3 Separação dos componentes do óleo da semente de melão transesterificado por cromatografia em coluna

O processo de separação dos componentes do OSM para posterior caracterização cromatográfica gasosa foi realizado em uma coluna de vidro cromatográfica. Para o empacotamento da coluna, sílica gel (0,063 - 0,2 mm / 70-230 mesh) foi suspensa em um béquer com hexano, formando uma mistura espessa e livre de bolhas de ar. Posteriormente, essa mistura foi vertida para o interior da coluna, evitando a formação de bolhas e mantendo-se o adsorvente (sílica) sempre coberto pelo eluente (hexano). Para promover a separação dos componentes do material obtido após a esterificação, foram utilizados solventes em ordem crescente de polaridade, sendo a ordem de eluição: 5 mL de hexano, seguido de uma mistura

de 10 mL na proporção de 1:1 (v/v) de hexano e diclorometano e, por fim, 15 mL de diclorometano. Foram coletados 3 frascos, isto é, três repetições de 5 mL de cada solvente, seguindo a ordem crescente de polaridade. Em seguida, as amostras foram concentradas pela evaporação do solvente utilizando-se um fluxo de nitrogênio.

4.2.4 Identificação e quantificação de ácidos graxos presentes no óleo de semente de melão (OSM) por GC/MS e GC (DIC)

As amostras do OSM foram analisadas em um cromatógrafo à gás acoplado a um espectrômetro de massa Agilent 5975C Series (Agilent Technologies, Palo Alto, USA) equipado com coluna apolar HP-5 (Agilent J&W, 60 m comprimento $\times$ 0.25 mm diâmetro interno $\times$ 0.25 μ m espessura de filme). Programação de temperatura: temperatura inicial de 150 °C (mantida por 2 min), aumento de 5 °C.min⁻¹ até 230 °C (mantida por 7 min); aumento de 4 °C.min⁻¹ até 260 °C (mantida por 7,5 min). Gás de arraste: hélio, a fluxo constante de 1 mL.min⁻¹. A temperatura do injetor foi mantida a 230 °C. Ionização por impacto de elétrons a 70 eV.

Os espectros de massa foram obtidos no modo *scan*, com velocidade de 0,5 *scan.s*⁻¹, com faixa de varredura de *m/z* de 35 a 550. Os compostos foram identificados por meio da análise dos espectros de massa de cada pico cromatográfico e comparação com padrões autênticos de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME Mix C4-C24, Supelco).

A análise quantitativa do OSM esterificado foi realizada em um cromatógrafo a gás (Thermo TRACE ULTRA, detector FID) equipado com uma coluna não polar HP-5 (Agilent J & W; 30 m comprimento $\times$ 0,25 mm diâmetro interno $\times$ 0,25 μ m de espessura de filme) nas mesmas condições de análise GC-MS. Os componentes do

OSM foram quantificados por normalização das áreas de pico dos ácidos graxos e ésteres metílicos de ácidos graxos, versus a área combinada de todos os picos. Os espectros de massa abaixo estão listados.

Palmitato de metila ($C_{17}H_{34}O_2$): GC-MS: m/z (intensidade relativa): 270 ($[M^+]$, 6), 239 ($[C_{16}H_{31}O^+]$, 4), 143 ($[C_8H_{15}O_2^+]$, 11), 87 ($[C_4H_7O_2^+]$, 60), 74 ($[C_3H_6O_2^+]$, 100), 69 ($[C_5H_9^+]$, 12), 57 ($[C_4H_9^+]$, 20), 55 ($[C_4H_7^+]$, 19), 43 ($[C_3H_7^+]$, 28), 41 ($[C_3H_5^+]$, 21), 29 ($[C_2H_5^+]$, 11).

Linoleato de metila ($C_{19}H_{34}O_2$): GC-MS: m/z (intensidade relativa): 294 ($[M^+]$, 12), 263 ($[C_{18}H_{31}O^+]$, 9), 150 ($[C_{11}H_{18}^+]$, 9), 136 ($[C_{10}H_{16}^+]$, 9), 123 ($[C_9H_{15}^+]$, 13), 109 ($[C_8H_{13}^+]$, 26), 95 ($[C_7H_{11}^+]$, 57), 81 ($[C_6H_9^+]$, 87), 74 ($[C_3H_6O_2^+]$, 12), 67 ($[C_5H_7^+]$, 100), 55 ($[C_4H_7^+]$, 60), 41 ($[C_3H_5^+]$, 56), 29 ($[C_2H_5^+]$, 20).

Oleato de metila ($C_{19}H_{36}O_2$): GC-MS: m/z (intensidade relativa): 296 ($[M^+]$, 11), 265 ($[C_{18}H_{33}O^+]$, 19), 264 ($[C_{18}H_{32}O^+]$, 42), 222 ($[C_{16}H_{30}^+]$, 16), 180 ($[C_{13}H_{24}^+]$, 13), 152 ($[C_{11}H_{20}^+]$, 12), 143 ($[C_8H_{15}O_2^+]$, 15), 137 ($[C_{10}H_{17}^+]$, 11), 124 ($[C_9H_{16}^+]$, 14), 110 ($[C_8H_{14}^+]$, 24), 97 ($[C_7H_{13}^+]$, 45), 87 ($[C_4H_7O_2^+]$, 68), 83 ($[C_6H_{11}^+]$, 50), 74 ($[C_3H_6O_2^+]$, 100), 69 ($[C_5H_9^+]$, 60), 55 ($[C_4H_7^+]$, 80), 43 ($[C_3H_7^+]$, 43), 41 ($[C_3H_5^+]$, 66), 29 ($[C_2H_5^+]$, 18).

Estearato de metila ($C_{19}H_{38}O_2$): GC-MS: m/z (intensidade relativa): 298 ($[M^+]$, 18), 255 ($[C_{16}H_{31}O_2^+]$, 8), 199 ($[C_{12}H_{23}O_2^+]$, 5), 143 ($[C_8H_{15}O_2^+]$, 15), 87 ($[C_4H_7O_2^+]$, 63), 74 ($[C_3H_6O_2^+]$, 100), 69 ($[C_5H_9^+]$, 10), 57 ($[C_4H_9^+]$, 14), 43 ($[C_3H_7^+]$, 22), 41 ($[C_3H_5^+]$, 21).

4.2.5 Determinação de ácidos graxos livres no óleo de semente de melão (OSM)

O percentual de ácidos graxos livres presentes no óleo da semente de melão foi obtido via titulação com solução aquosa de NaOH. Foram coletados 4,0 g do OSM e disperso em 25 mL do sistema de solventes etanol:éter etílico (1:2), em seguida foram adicionadas 2 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína. Utilizou-se como titulante a solução aquosa de NaOH 0,0937 mol.L⁻¹, padronizada com biftalato de potássio.

O procedimento de titulação foi realizado em triplicata e os resultados estão descritos na tabela 4. Os cálculos efetuados para obtenção do percentual estão de acordo com a equação 2:

$$\% \text{ em termos do ác. oleico} = \frac{v \times M \times 282}{\text{massa de óleo}} \times 100 \quad (2)$$

Em que, v = volume de solução NaOH, M = concentração de solução NaOH e massa molecular do ácido oleico = 282 g.mol⁻¹.

Tabela 3 - Dados da titulação do OSM com solução NaOH 0,0937 mol.L⁻¹.

Titulação	Massa OSM (g)	Volume NaOH (mL)
1	4,0027	2,20
2	4,0017	2,20
3	4,0143	2,15
Média	-	-

Referência: Instituto Adolfo Lutz. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz; métodos físicos e químicos para análise de alimentos. São Paulo; 2005.

4.3 Síntese de pontos quânticos

As sínteses de pontos quânticos foram realizadas na célula eletroquímica esquematizada na figura 11. As eletrólises foram todas realizadas sob corrente constante de 30 mA em um potenciostato/galvanostato da Metrohm PGSTAT 30.

O cátodo foi preparado misturando 40 mg de grafite em pó misturado ao enxofre em pó (1,6 mg, 0,05 mmol). A mistura foi adicionada à cavidade da célula eletroquímica e prensada com um peso de 3,4 Kg por um tempo de 10 minutos. Após a prensagem, foi adicionado um vidro sinterizado de diâmetro igual ao da cavidade da célula, ajustando os possíveis desníveis do vidro envolvendo-o com Teflon. O vidro sinterizado serve para permitir a migração dos íons de enxofre formados durante a eletrorredução.

Como ânodo de sacrifício, foi utilizada uma barra de cádmio, para geração de íons Cd^{2+} em solução, como esquematizado na figura 11, em contato com a solução do compartimento central. Esta solução continha o OSM de sementes (3 a 50 μL) diluído em 25 mL de DMSO, e 0,54 g (0,0016 mol) do sal TBABF_4 , usado como eletrólito de suporte. Durante a eletrorredução, foi mantida a atmosfera de argônio, como descrito na figura 11, para que o oxigênio não entrasse em contato com a solução, evitando a oxidação do sulfeto produzido na reação e ajudando na homogeneização do sistema.

Foram realizadas algumas sínteses de PQs, em diferentes condições, em todas elas a proporção de íons sulfeto, S^{2-} , produzidos no cátodo e de Cd^{2+} , produzido no ânodo foi mantida constante em 1:3 equivalentes, respectivamente. A

proporção do OSM foi variada, de acordo com a tabela 4, com o intuito de verificar em quais proporções os PQs apresentariam os melhores resultados.

Tabela 4 - Condições reacionais para a síntese dos PQs de CdS-OSM.

Reação	Enxofre	Cádmio	Estabilizante
1	1 eq	3 eq	50 μL
2	1 eq	3 eq	25 μL
3	1 eq	3 eq	13 μL
4	1 eq	3 eq	6 μL
5	1 eq	3 eq	3 μL

eq = equivalente molar. n° mols de enxofre = 0,05 mmol.

Para aglomeração das partículas, as soluções coloidais foram filtradas e deixadas à temperatura ambiente por quatro semanas.

4.4 Caracterização dos PQs CdS-OSM

Os PQs foram caracterizados por espectroscopia de absorção, emissão, na região do infravermelho e difratogramas de raio-X. Os espectros de absorção foram obtidos em um espectrofotômetro UV-Vis Cary 50 da Varian, com lâmpada de Xenon.

Os espectros de emissão foram obtidos à temperatura ambiente com um fluorímetro de multifrequência ISS K2, excitado com comprimento de onda de 365 nm.

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um IRPrestuge-21 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (Shimadzu) em pastilhas de KBr prensadas. O KBr utilizado passou por um processo de secagem em aparelho BUCHI, modelo-B585, sob vácuo, a uma temperatura de 150 °C por um período de 2 horas. Posteriormente foi colocado em uma estufa a uma temperatura de 130 °C por 3 horas.

Os difratogramas de raios-x (DRX) foram adquiridos através do Bruker de modelo D8 Advance com uma fonte de CuK α . As amostras foram preparadas adicionando 25 mL de éter etílico, e centrifugadas em uma centrífuga Scilogex (modelo DM0412E) COM 6000 rpm durante 5 min. Após a centrifugação, os precipitados foram depositados em uma placa de vidro e secos sob vácuo.

4.5 Determinação dos parâmetros de impressão – (impressora dimatix materials printer - DMP 2831)

Para o sistema CdS-OSM foram determinados parâmetros de controle adequados para a correta utilização da impressora DMP 2831. Com o algoritmo de controle padrão (de fábrica), iniciou-se a determinação dos parâmetros adequados para o sistema, de forma a se trabalhar no domínio imprimível. O fluido utilizado apresentou viscosidade e tensão superficial menores do que as do fluido padrão (DMSO), sendo a viscosidade adequada: entre 10 - 12 centipoise e tensão superficial de 28-33 dynes). Dessa forma, os tempos utilizados para cada patamar (tempo vs. potencial cte), parâmetro que é associado ao tempo em que determinada diferença de potencial é aplicada aos atuadores piezoelétrico - PZT, para cada etapa foram aumentados e os declives ajustados individualmente.

O fluido impresso foi avaliado pelas imagens obtidas com a ferramenta *Fiducial Camera*, onde são avaliados o espaçamento entre as linhas jateadas e a largura do material impresso. Tais parâmetros convergirão para bons jateamentos quando os espaçamentos estiverem próximos aos definidos na resolução da imagem utilizada como padrão de impressão.

O fluido foi jateado com padrão de impressão de resolução 1.016 dpi, com espaçamento de 25 μm entre os 16 bicos de jateamento.

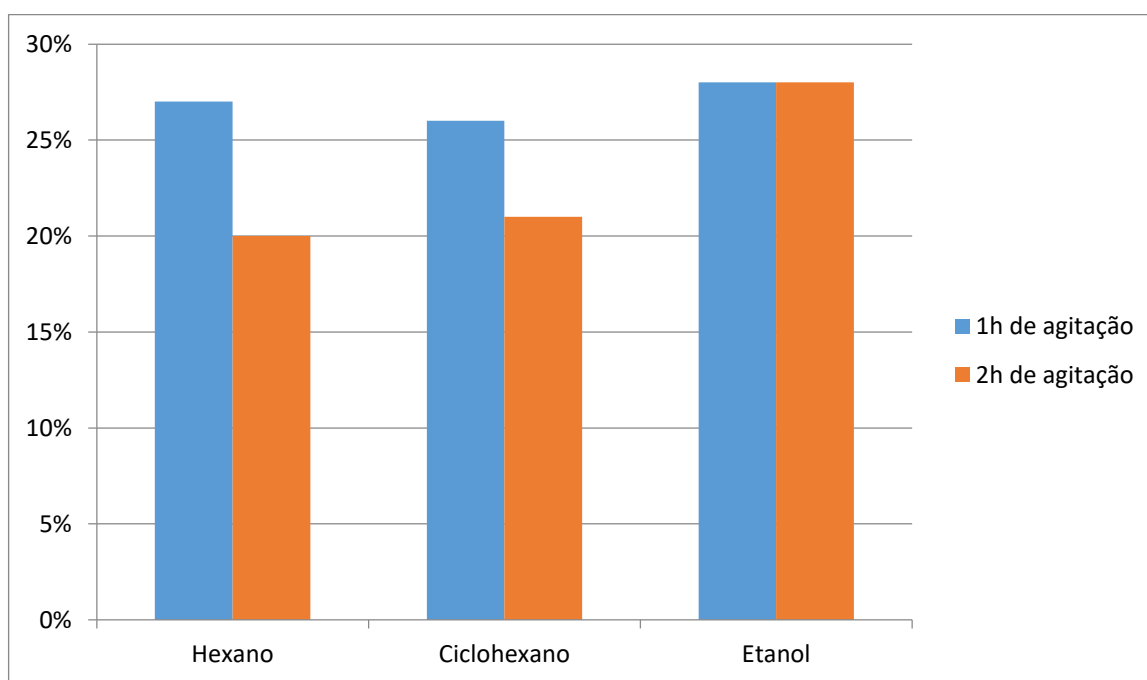
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Extração e caracterização do OSM

As extrações do OSM foram realizadas no laboratório de Química da UFPE/CAA, foram feitas em triplicata, para minimizar o erro. Com os dados obtidos, fez-se um estudo quimiométrico, com planejamento de 2^2 para saber a influência e a interação do tempo e da temperatura no rendimento da extração.

O gráfico na figura 12 mostra o percentual médio de rendimento obtido com as extrações em temperatura ambiente.

Figura 12 - Percentual médio da extração do OSM à temperatura ambiente.



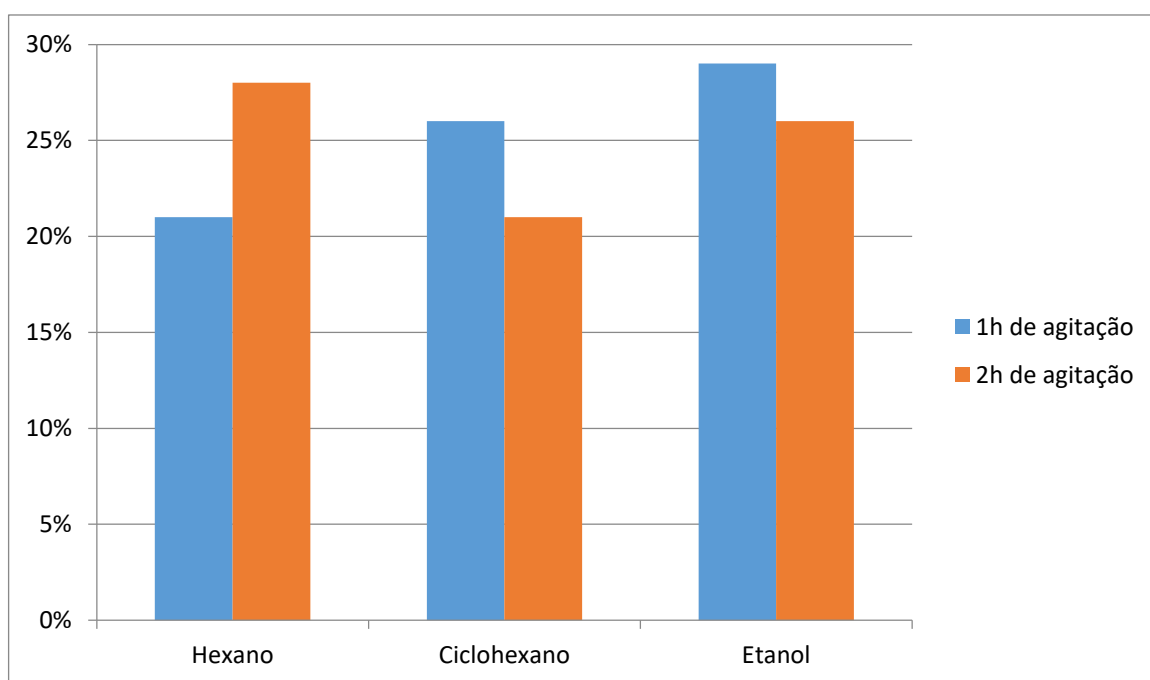
É possível notar que à temperatura ambiente, os melhores percentuais de rendimentos da extração foram obtidos respectivamente com etanol (28%), hexano (27%) e ciclohexano (26%).

Ao se fazer o cálculo dos efeitos para o hexano, observa-se que o aumento do tempo de extração influencia negativamente no rendimento da reação, levando a

uma queda de 7%. Para o solvente ciclohexano, quando o tempo de extração é aumentado, temos uma diminuição no rendimento de 4,62%. E para o etanol o efeito principal calculado para esse solvente não existe, mostrando que o rendimento não varia com o aumento do tempo.

A figura 13 mostra os resultados obtidos para extrações à temperatura de 40 °C, o melhor resultado em termos de percentual obtido foi novamente da extração com etanol (29%), no entanto, desta vez foi observada uma queda no rendimento de extração quando aumentado o tempo de agitação.

Figura 13 - Resultado das extrações mantidas à temperatura de 40 °C.



Ao se fazer o cálculo de efeitos para o hexano, nota-se que ao aumentar o tempo de extração ocorreu um aumento de 7% no rendimento. Comparando os resultados para esse solvente à temperatura ambiente e a 40 °C, expressos nas figuras 12 e 13, vemos que o efeito do aumento da temperatura influencia positivamente na reação em 1%.

Para o cicloexano, observamos que o aumento do tempo de extração leva à queda no rendimento de 4,58%.

Assim sendo, os dados nos mostram que em termos de combinação das condições de extração, o solvente com melhor resultado foi o etanol e a temperatura não exerceu influência sobre o rendimento no tempo de extração de 1 h. No entanto, ao se combinar o aumento da temperatura e do tempo, houve uma queda relativa de 2% no rendimento da extração. Portanto, podemos considerar que o melhor resultado de extração proporcionou 29% de rendimento, em 1 h de agitação a 40 °C. Dessa forma, continuamos a realizar as extrações nessas condições para dar prosseguimento ao trabalho.

O OSM extraído do *Cucumis Melo L.* (figura 14) apresentou coloração alaranjada e densidade similar a de outros óleos vegetais, de $0,8543 \text{ g.cm}^{-3}$ e apresentou um pH aparente igual a 7.

Figura 14 - Óleo extraído da semente de melão.



O resultado da titulação o OSM está expresso tabela 5 abaixo:

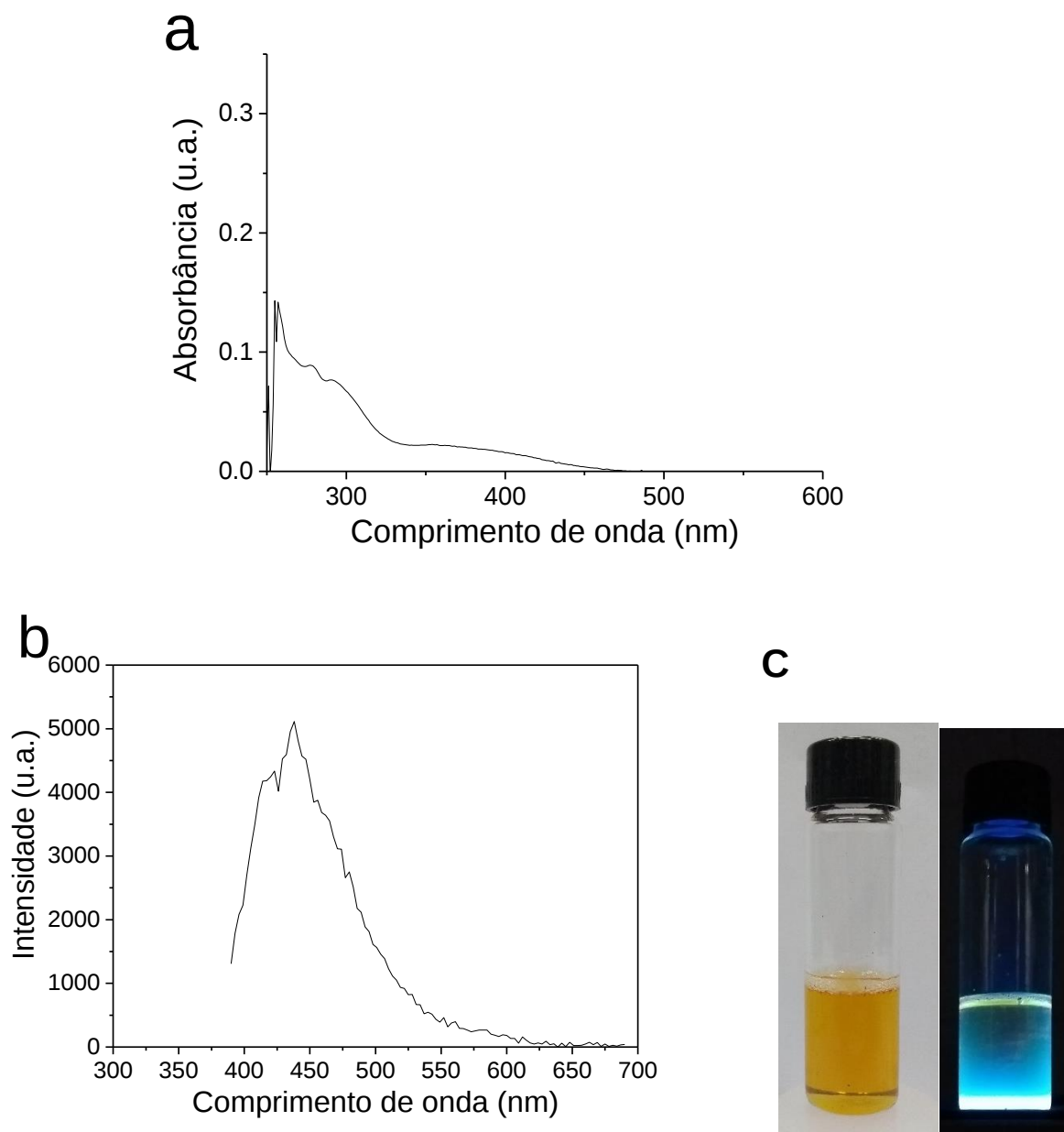
Tabela 5 - Dados da titulação do OSM com solução NaOH 0,0937 mol.L⁻¹. Porcentagem de acidez determinado em relação ao ácido oleico.

Titulação	Massa OSM (g)	Volume NaOH (mL)	Ácidos livres (mmol)	Acidez (% em termos ác. oleico)
1	4,0027	2,20	0,2068	1,46
2	4,0017	2,20	0,2068	1,46
3	4,0143	2,15	0,2021	1,42
Média	-	-	0,2052 ± 0,0027	1,45 ± 0,02

A caracterização óptica foi realizada por espectroscopia de UV/Vis e fluorescência, os espectros estão representados na figura 15. No espectro de UV/Vis foi possível observar um pico de absorção na região do visível com $\lambda_{\text{max}} = 437$ nm (figura 15a), que pode estar associado a presença de tocoferóis e de pigmentos de grupos de clorofila no OSM. Também podemos observar bandas de absorção de intensidade maior com $\lambda_{\text{max}} = 290$ nm e 277 nm na região do ultravioleta, correspondentes à absorção de grupos carbonila e duplas ligações não conjugadas presentes nas substâncias componentes do OSM.

O espectro de emissão de luz da solução de OSM em DMSO foi realizado com excitação em 365 nm, sendo observada uma banda de emissão com $\lambda_{\text{em}} = 450$ nm (figuras 15b e 15c). Essa emissão é característica da presença de tocoferóis e de pigmentos de grupos de clorofila (DUPUY, 2005).

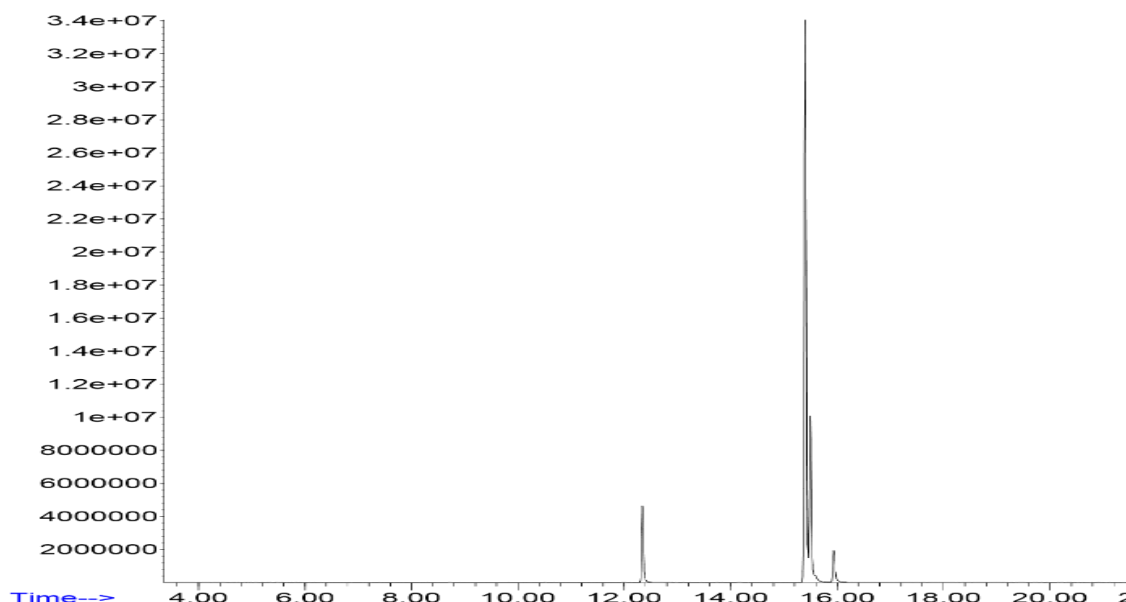
Figura 15 - (a) Espectro de absorção UV/Vis, (b) Espectro de fluorescência para o óleo vegetal extraído da semente do melão. (c) Solução OSM em DMSO não irradiada e irradiada com luz UV.



A caracterização do OSM também foi realizada por cromatografia gasosa, após o procedimento de transesterificação ácida (BF_3) em presença de metanol, conforme descrito no procedimento experimental. Para separação e quantificação

dos ésteres obtidos, foi utilizada uma coluna cromatográfica específica para óleos vegetais (coluna não polar HP-5 Agilent J & W; 30 m comprimento x 0,25 mm diâmetro interno x 0,25 μm de espessura de filme), no Laboratório de Ecologia Química da UFPE. A figura 16 mostra o cromatograma gasoso obtido, no qual podemos observar que o OSM apresenta uma composição de 13,5% de ácidos graxos saturados e 86,5% de ácidos graxos insaturados, descritos detalhadamente na tabela 5.

Figura 16 - Cromatograma do OSM, analisado com detector por ionização de chama.

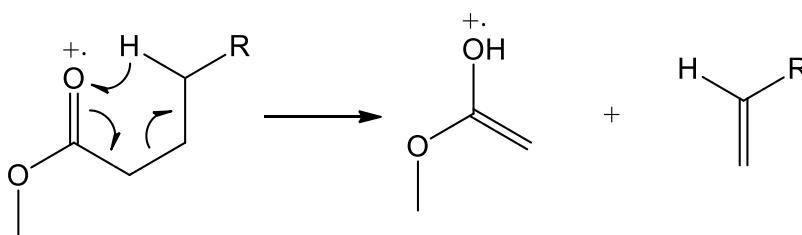


A quantificação dos ésteres dos ácidos graxos foi feita por cromatografia gasosa em detector DIC (detector por ionização de chama). O éster do ácido palmítico foi determinado com tempo de retenção de 12,5 minutos e percentual relativo de 9,0%. O éster do ácido linoleico foi identificado com tempo de retenção 15,5 min. e percentual total de 67,0%. O pico referente ao oleato de metila foi observado com tempo de retenção também próximo, 15,6 min., e percentual 19,5%.

O estereato de metila pode ser observado com tempo de retenção de 15,9 min. e percentual relativo de 4,5%.

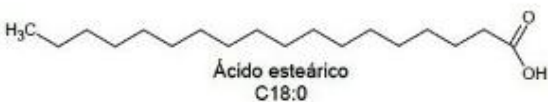
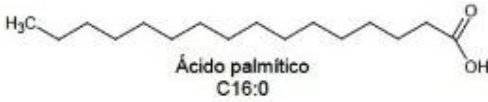
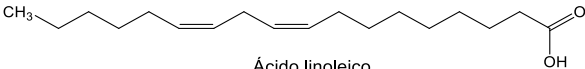
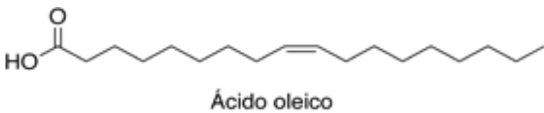
Os ácidos graxos que compõem o OSM foram identificados através da técnica de espectrometria de massa acoplada ao cromatógrafo a gás, tendo como coluna apolar HP-5 (Agilent J&W, 60 m comprimento $\times$ 0.25 mm diâmetro interno $\times$ 0.25 μ m espessura de filme). Os respectivos espectros estão apresentados no apêndice e a identificação foi realizada por comparação com os dados da biblioteca do software (NIST). O detalhamento das quebras do espectro de massa que caracterizam os ésteres dos ácidos identificados está descrito na parte experimental. Na análise dos espectros de massa dos ésteres obtidos, foi possível identificar o pico do íon molecular $[M^+]$ de todos os ésteres identificados: palmitato de metila ($m/z = 270$), linoleato de metila ($m/z = 294$), oleato de metila ($m/z = 296$) e estearato de metila ($m/z = 298$) que estão de acordo com os respectivos valores massa molecular. O pico do fragmento principal (intensidade relativa = 100) dos ésteres palmítico, esteárico e oleico são derivados do rearranjo de McLafferty, de acordo com o esquema 1.

Esquema 1- Rearranjo de McLafferty para o éster metílico após fragmentação no espectrômetro de massa.



O éster linoleato de metila apresenta um íon molecular abundante ($m/z = 294$), no entanto, o íon derivado do rearranjo de McLafferty ($m/z = 74$) apresentou intensidade pequena. No caso do linoleato de metila os íons de hidrocarbonetos de fórmula geral $[C_nH_{2n-3}]$, derivados das duplas ligações conjugadas, foram predominantes na faixa de massa mais baixa ($m/z = 67, 81, 95, 109, 123$, etc).

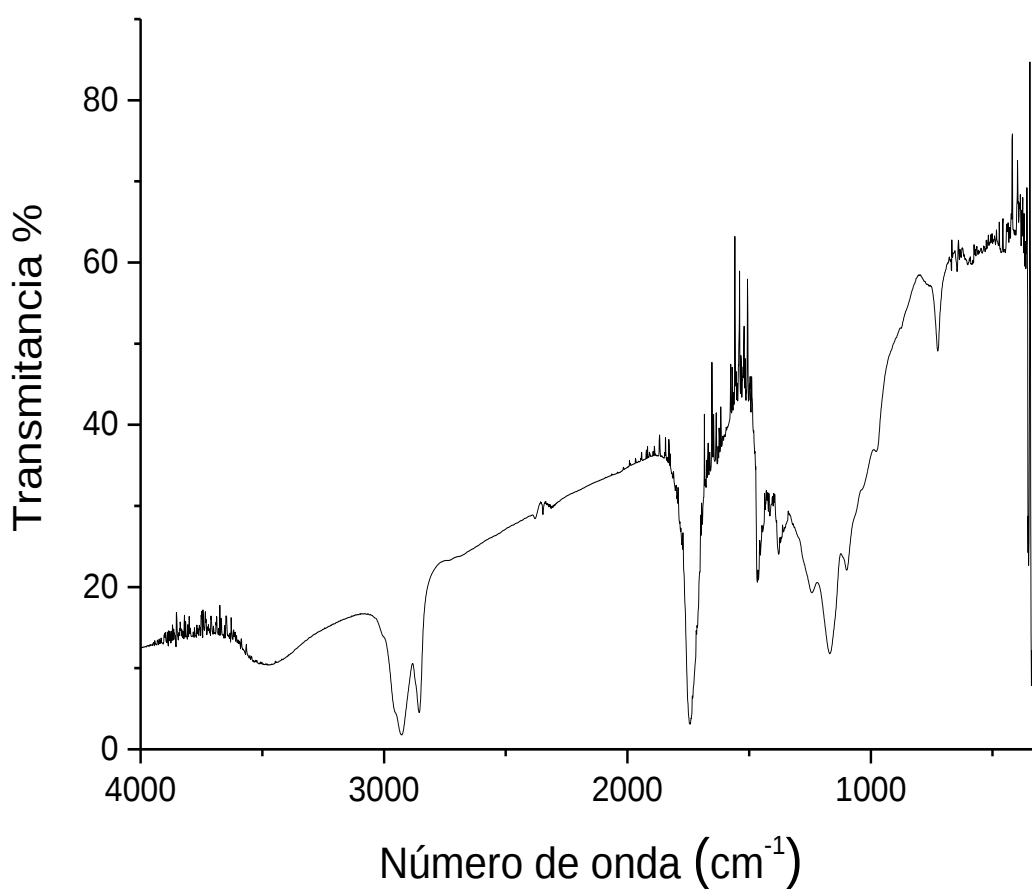
Tabela 6 - Composição química do OSM determinada através dos respectivos ésteres metílicos.

Ácido graxo	Percentual	Fórmula estrutural
Estearico	4,5%	
Palmítico	9,0%	
Linoleico	67,0%	
Oleico	19,5%	
Total	100%	

O espectro de FTIR (Infravermelho por transformada de Fourier) do OSM representado na figura 17 apresentou bandas de absorção características de ésteres de cadeia longa: em 3.508 cm^{-1} , estiramento de grupo hidroxila, provavelmente proveniente de álcoois ou glicerol livres no OSM. Absorções em 2.940 e 2.841 cm^{-1} , estiramento de ligação C-H de grupo alquil. Absorção 1.747 cm^{-1} correspondente ao estiramento da carbonila (C=O) de ésteres, 1.463 e 725 cm^{-1} vibrações de

deformação angular de grupos CH_2 e CH_3 , em 1.378 cm^{-1} vibrações de flexão de CH_2 e 1.165 cm^{-1} o estiramento da ligação C-O do grupo éster.

Figura 17 - Espectro FTIR do óleo da semente de melão em partilha de KBr.



5.2 Síntese e caracterização de nanopartículas de CdS estabilizados pelo óleo vegetal do *Cucumis Melo L* (melão).

A síntese dos nanocristais de CdS foi realizada pelo método eletroquímico em uma célula de cavidade (figura 11), foi testado o ânodo de sacrifício composto por barra de cádmio, colocado em contato direto com a solução do compartimento

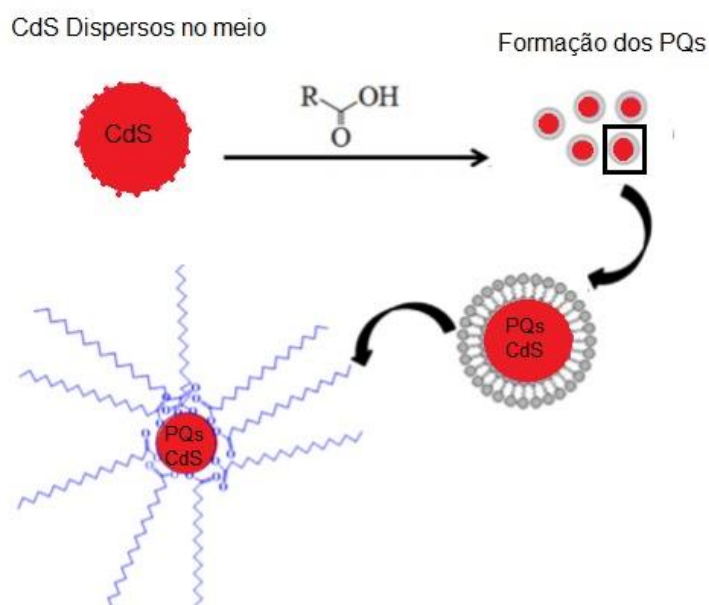
intermediário. Esta solução contém o eletrólito de suporte, (TBABF₄ 0.1 mol.L⁻¹), o estabilizante (3 - 50 µL de OSM de melão) e o solvente (25 mL de DMSO), funcionando como solução eletrolítica + estabilizador.

Dado o início do processo eletroquímico, os elétrons são transferidos para o compartimento catódico, composto pelo grafite em pó + enxofre elementar disperso, o qual é reduzido para gerar o respectivo ânion S²⁻, Eq. 6. Os ânions gerados são expulsos do compartimento catódico por repulsão eletrostática, migrando para o compartimento intermediário, onde interagem com íons cádmio gerados pela oxidação simultânea do ânodo de sacrifício, Eq. 7, que na presença do estabilizante formam os nanocristais esperados, Eq. 8.



O OSM consiste em uma mistura de ésteres triglicérides e ácidos graxos saturados e insaturados livres, contendo compostos orgânicos de cadeia longa (C16 a C18), com grupos funcionais carboxilato, duplas conjugadas e carbonilas de ésteres, capazes de interagir e estabilizar a superfície das nanopartículas (PQs), impedindo que ocorra a aglomeração das nanopartículas. A figura 18 exemplifica a estabilização com o grupo carboxilato.

Figura 18 - Esquema exemplificando a estabilização das nanopartículas de CdS pelo OSM onde $R = C_{18}H_{37}, C_{18}H_{35}, C_{18}H_{33}, C_{18}H_{31}, C_{16}H_{33}$.



As nanopartículas de CdS entram em contato com o OSM que promovem a estabilização da superfície. Como discutido por KYOBE *et al.*, 2016, acreditamos que o processo de passivação ocorra com o grupo carboxilato dos ácidos carboxílicos livres, presentes no OSM em baixa concentração (1,45%, tabela 4), que podem ser desprotonados em DMSO e se comportam como base de Lewis. Outra possibilidade é a interação do próprio óleo (OSM) através das duplas ligações conjugadas e dos grupos carbonila presentes na estrutura do glicerídeo.

Várias eletrossínteses foram realizadas buscando encontrar a melhor proporção para obtenção dos pontos quânticos de CdS, de acordo com os dados descritos na tabela 6 abaixo.

Tabela 6 - Condições reacionais para a síntese dos Pontos Quânticos.

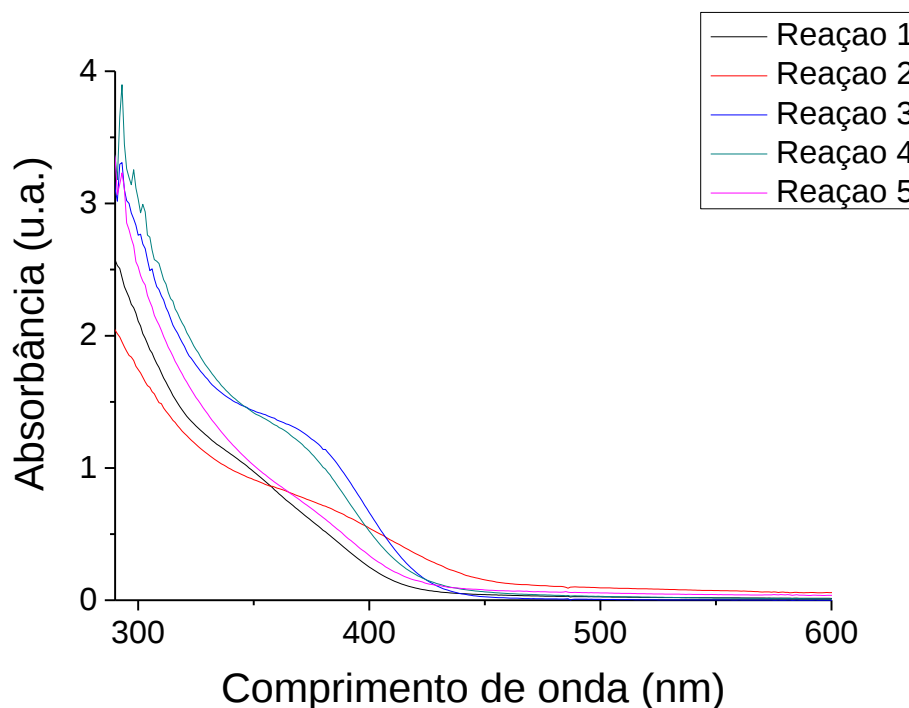
Ânodo (3 equivalentes)	Cátodo (1 equivalente)	Volume (μL)/ n° mols
Cd^{2+}	S^{2-}	50 μL (40,0 mg)
$1,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$	$0,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$	$1,36 \times 10^{-4} \text{ mol}$
Cd^{2+}	S^{2-}	25 μL (20,0 mg)
$1,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$	$0,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$	$0,68 \times 10^{-4} \text{ mol}$
Cd^{2+}	S^{2-}	13 μL (10,4 mg)
$1,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$	$0,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$	$0,35 \times 10^{-4} \text{ mol}$
Cd^{2+}	S^{2-}	6 μL (4,8 mg)
$1,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$	$0,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$	$0,16 \times 10^{-4} \text{ mol}$
Cd^{2+}	S^{2-}	3 μL (2,4 mg)
$1,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$	$0,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$	$0,08 \times 10^{-4} \text{ mol}$

*O número de mols do estabilizante foi estimado a partir do ácido linoleico (MM = 294).

Em todas as eletrólises realizadas, as proporções de enxofre e cádmio foram mantidas constantes em 1:3 equivalentes. Para realizar a adição de cádmio em excesso, a eletrólise foi executada com o triplo de carga ($Q = 29,52 \text{ C}$) necessária para redução total do enxofre elementar ($Q = 9,84 \text{ C}$). De acordo com estudos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Eletrossíntese da UFPE, essas proporções foram escolhidas porque os PQs foram obtidos com maior rendimento e estabilidade. Já a proporção do estabilizante foi variada de 3 μL a 50 μL, afim de investigar o efeito causado pela quantidade do estabilizante na síntese dos PQs. Esse processo foi acompanhado por espectroscopia no UV/Vis, em que os gráficos com os respectivos espectros, obtidos ao final do experimento, estão representados na figura 19. Nesses espectros é possível observar o pico de

absorção característico da formação do PQ de CdS, com comprimento de onda máximo (λ_{max}) em 370 nm e λ_{onset} = 430 nm.

Figura 19 - Espectros de absorção UV-Vis de nanopartículas de CdS sintetizadas em diferentes concentrações do estabilizante OSM. Reação 1 = 50 μL de OSM; Reação 2 = 25 μL ; Reação 3 = 13 μL ; Reação 4 = 6 μL ; Reação 5 = 3 μL .



Podemos notar um aumento na intensidade da absorção dos PQs à medida que a quantidade do estabilizante aumenta, atingindo um valor de absorção máxima na quantidade de estabilizante adicionado de 13 μL . A absorção diminuiu com o aumento da quantidade de estabilizante para valores de 25 e 50 μL , atingindo, assim, o seu valor de absorção mínimo. Desta forma, podemos observar que o efeito da concentração do OSM segue uma curva em que o máximo de concentração de nanopartículas de CdS obtido foi com a adição de 13 μL de OSM.

Com base no espectro de absorção da figura 19, foi possível calcular o diâmetro médio das nanopartículas obtidas, utilizando a equação desenvolvida por Yu (YU *et al.*, 2003), Eq. 9; a absortividade molar do material (RESS *et al.*, 2009),

através da Eq. 10; e a concentração dos nanocristais utilizando a lei de Lambert-Beer, Eq. 11. Os resultados obtidos estão expressos na tabela 7.

$$D(CdS) = (-6,6521 \times 10^{-9})\lambda^3 + (1,9557 \times 10^{-4})\lambda^2 - (9,2352 \times 10^{-2})\lambda + 13,29 \quad (9)$$

Em que, $\underline{D}$ é o diâmetro médio dos nanocristais (nm) e $\underline{\lambda}$ é o comprimento de onda da primeira absorção excitônica dos nanocristais de CdS (nm).

$$\varepsilon = 21536(D)^{2,3} \quad (10)$$

Em que, $\underline{\varepsilon}$ é a absortividade molar do material ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$) e $\underline{D}$ é o diâmetro médio dos nanocristais (nm).

$$A = \varepsilon . c . l \quad (11)$$

Em que, $\underline{A}$ é o valor de absorbância correspondente ao valor máximo da banda de absorção, $\underline{\varepsilon}$ é a absortividade molar do material ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$), $\underline{c}$ é a concentração de nanocristais presentes na solução ($mol.L^{-1}$) e $\underline{l}$ é o caminho óptico da cubeta (cm)= (1 cm).

Como mostrado na tabela 7, comparando o tamanho médio do diâmetro do nanocristal obtido com a quantidade de estabilizante adicionado na síntese, vemos que ao utilizar 50 μL de estabilizante na solução de DMSO obtivemos partículas menores, esse resultado é esperado uma vez que uma maior concentração de

estabilizante diminui a interação entre os nanocristais, dificultando a aglomeração das nanopartículas e o seu crescimento.

Dessa forma, podemos observar uma tendência de aumento do tamanho das nanopartículas com a diminuição da quantidade de estabilizante adicionado até a quantidade de 13 μL . A partir daí, prosseguindo com a diminuição da quantidade de estabilizante para 6 e 3 μL o tamanho da nanopartícula começa a diminuir novamente, provavelmente porque a quantidade de estabilizante foi insuficiente para garantir o crescimento.

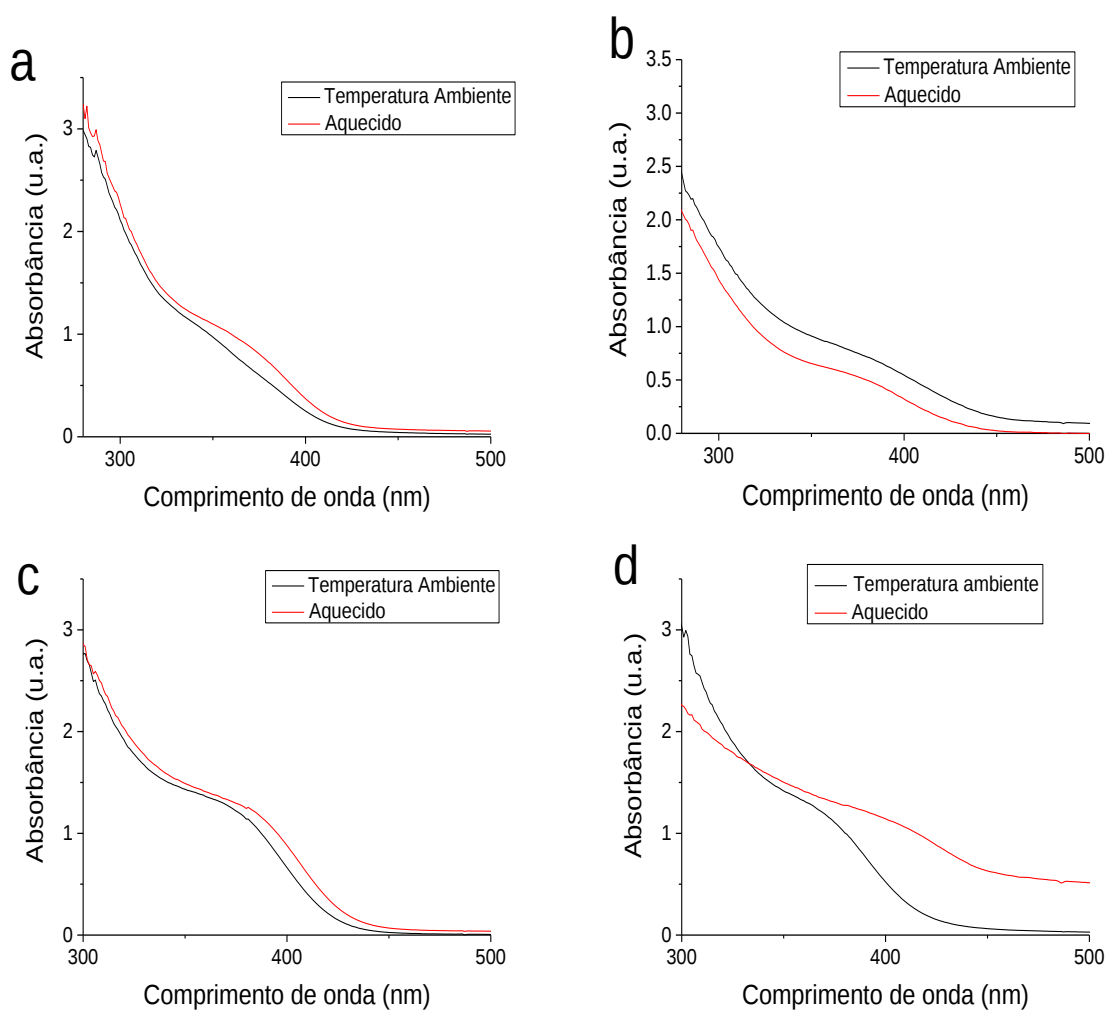
Tabela 7 - Valores de comprimento de onda de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$), diâmetro médio nanocristais (D), absortividade molar (ϵ), absorbância (A) e concentração (c) dos PQs CdS-OSM.

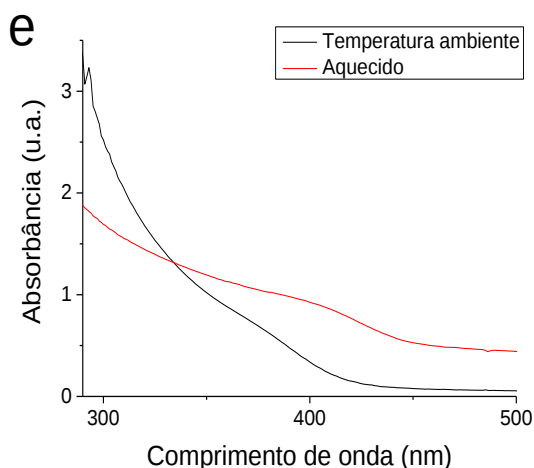
Amostra	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	D (nm)	ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	A (u.a.)	C (mol.L^{-1})
Reação 1 (50 μL)	345	4,71	760521	1,03	$1,35 \times 10^{-6}$
Reação 2 (25 μL)	363	5,53	1100101	0,82	$7,45 \times 10^{-7}$
Reação 3 (13 μL)	376	6,21	1436401	1,22	$8,49 \times 10^{-7}$
Reação 4 (6 μL)	370	5,89	1271833	1,18	$9,28 \times 10^{-7}$
Reação 5 (3 μL)	364	4,75	775461	0,82	$1,06 \times 10^{-6}$

Também foi investigado o efeito do tratamento térmico após os procedimentos de síntese eletroquímica, em que todas as amostras foram aquecidas a 90 °C por 1 h. O acompanhamento foi realizado através dos espectros de absorção no UV/Vis, figura 20. Foi possível observar que o efeito do tratamento térmico não é reproduzível para os PQs sintetizados nessas condições. Cada uma das amostras apresentou um comportamento diferente. Para as amostras com adição de 50 μL do

OSM como estabilizante (figura 20a) e 13 μL (figura 20c), o efeito do aquecimento proporcionou um aumento da intensidade da absorção, no entanto para a amostra com adição de 25 μL (figura 20b) o tratamento térmico diminuiu a intensidade da absorção. E, por fim, para as amostras com 6 μL e 3 μL (figura 20d e 20e) o aquecimento ocasionou a formação de precipitado, indicado pelo aumento da linha de base no UV/Vis. Desta forma, optamos por dar prosseguimento às sínteses de CdS sem o tratamento térmico.

Figura 20 - Efeito do tratamento térmico na síntese dos pontos quânticos de CdS. (a) Reação com 50 μL do estabilizante; (b) reação com 25 μL do estabilizante; (c) reação com 13 μL do estabilizante; (d) reação com 6 μL do estabilizante; (e) reação com 3 μL do estabilizante.





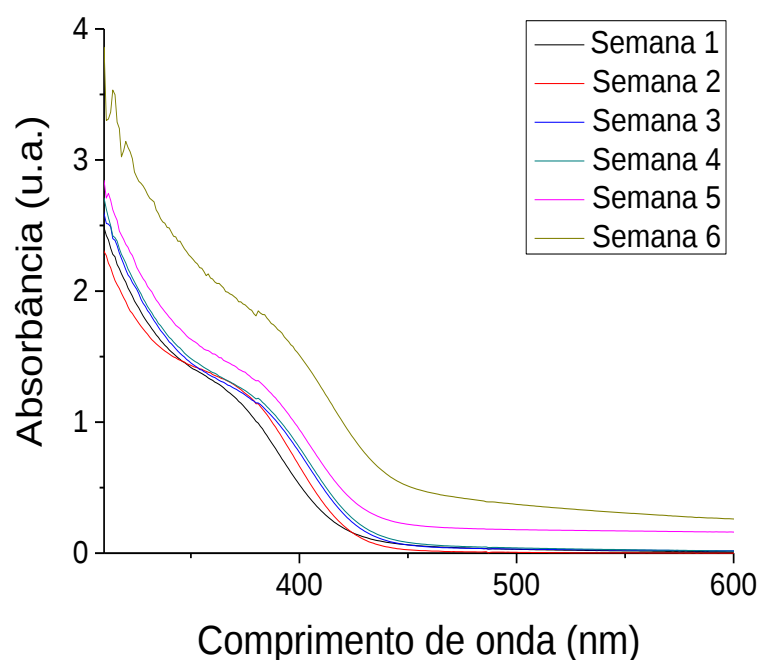
Com base nos resultados da figura 20 e tabela 7 observamos que os melhores resultados foram obtidos na síntese da reação 3, com 13 μL de estabilizante, uma vez que partículas maiores são mais estáveis e energeticamente mais favoráveis.

A partir do valor de λ_{onset} do espectro de absorção da amostra de PQs CdS-OSM da reação 3 podemos também calcular o valor aproximado da energia correspondente ao *band gap* relativo às nanopartículas sintetizadas ($E = h\nu/\lambda$, em que h = constante de Planck e ν a velocidade da luz), ou seja, $E_g = 1,239 \text{ eV.nm} / 430 \text{ nm} = 2,88 \text{ eV}$. Este valor de E_g confirma o regime de confinamento quântico das nanopartículas, que é demonstrado através do deslocamento de 0,39 eV com relação à E_g do CdS sólido, que possui energia de *gap* de 2,49 eV.

A amostra da reação 3 foi acompanhada durante algumas semanas por espectroscopia UV/Vis a fim de avaliar a estabilidade das nanopartículas e o efeito da aglomeração dos PQs, (figura 21). Foi possível observar que a intensidade se manteve constante até a semana 4 (cerca de 1 mês). A partir da semana 5, podemos observar o aumento da absorbância da linha de base, que caracteriza a precipitação das nanopartículas, devido ao envelhecimento de Ostwald. Neste

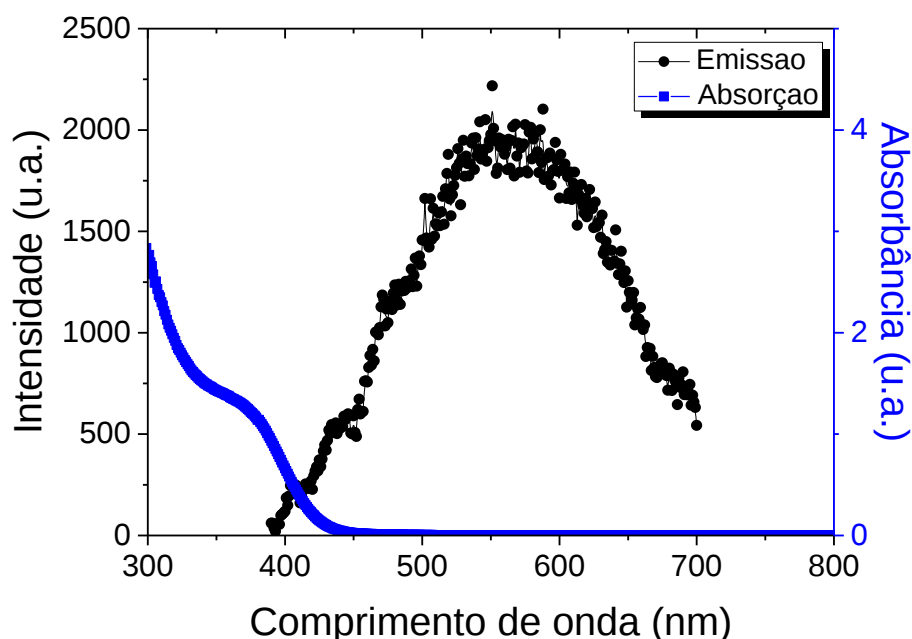
processo os íons migram das nanopartículas menores para as maiores e o resultado é um aumento do tamanho médio dos PQs (MARTINS, L. 2011).

Figura 21 - Espectro de absorção da mesma amostra de CdS (reação 3) ao longo de 6 semanas.



Outra técnica indispensável para caracterização dos PQs é a espectroscopia de emissão. Enquanto o comprimento de onda de absorção está associado à excitação do elétron a um nível de maior energia, a emissão está associada ao retorno desse elétron ao nível de menor energia. A figura 22 apresenta o espectro de emissão e absorção para a amostra de CdS. É possível observar no espectro de emissão um pico de intensidade em $\lambda_{em} = 566$ nm, cor amarela, e outro pico de pequena intensidade em $\lambda_{em} = 435$ nm, correspondente à emissão de luz do estabilizante, na região de cor azul, como mostrado na figura 15b.

Figura 22 - Espectro de absorção e emissão dos PQs de CdS.



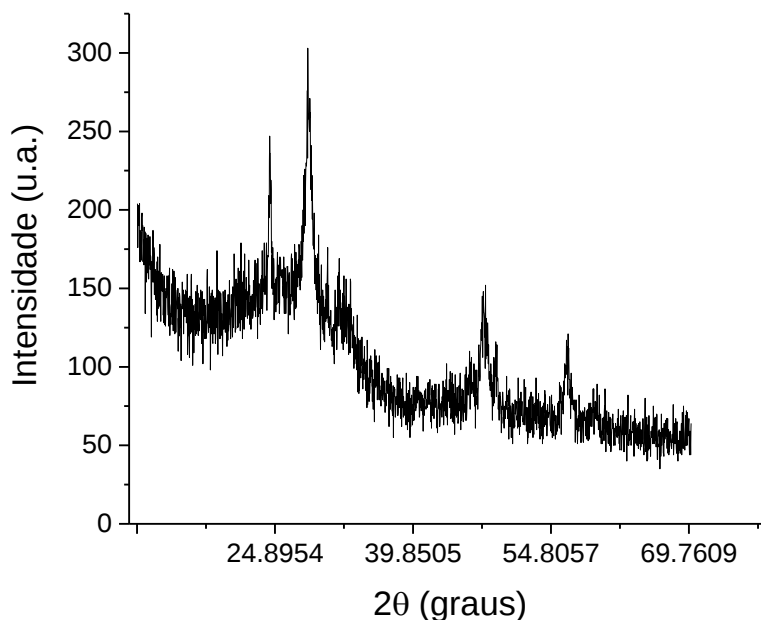
Com os espectros de absorção e emissão da figura 22, é possível observar o deslocamento de Stokes (Δ Stokes). Este deslocamento mede a diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton emitido, ou seja, a perda de energia observada no processo de excitação e emissão. A diferença de energia entre o espectro de absorção (correspondente à maior energia) e o espectro de emissão (correspondente à menor energia) para os PQs de CdS, foi de aproximadamente 180 nm, esse valor é considerado alto e implica na ocorrência de defeitos no nanocristal (MENDONÇA, 2008).

A partir da figura 22 também foi possível calcular o valor de largura da onda à meia altura da banda de emissão (*full width at half maximum*, FWHM) de 180 nm. Normalmente é difícil de isolar um único tamanho de nanocristal a partir da síntese coloidal, ou seja, as medidas do espectro de emissão apresentam simultâneas emissões de QDs de tamanhos muito próximos, o que faz com que ocorra um alargamento na banda de emissão (MENDONÇA, 2008). Também, os QDs de CdS

geralmente apresentam valores elevados de FWHM devido à polidispersividade dessas nanopartículas.

Os PQs de CdS-OSM foram caracterizados estruturalmente através de difratograma de raio-x (DRX). Os PQs foram isolados após sua síntese e precipitados com adição de éter etílico até a formação de duas fases. Em seguida, o substrato foi centrifugado e o precipitado depositado nas paredes do tubo foi transferido para uma placa de vidro e seco sob vácuo, formando um filme de CdS-OSM. O DRX (Figura 23) confirma a cristalinidade da amostra e através deste difratograma foi possível determinar a estrutura cristalina. Foram observados picos em $28,4^\circ$, $47,5^\circ$ e $56,5^\circ$, referentes aos planos (111), (220) e (311), que caracterizam a estrutura como blenda de zinco, estrutura comum para PQs de CdS (LIU; YU, 2009).

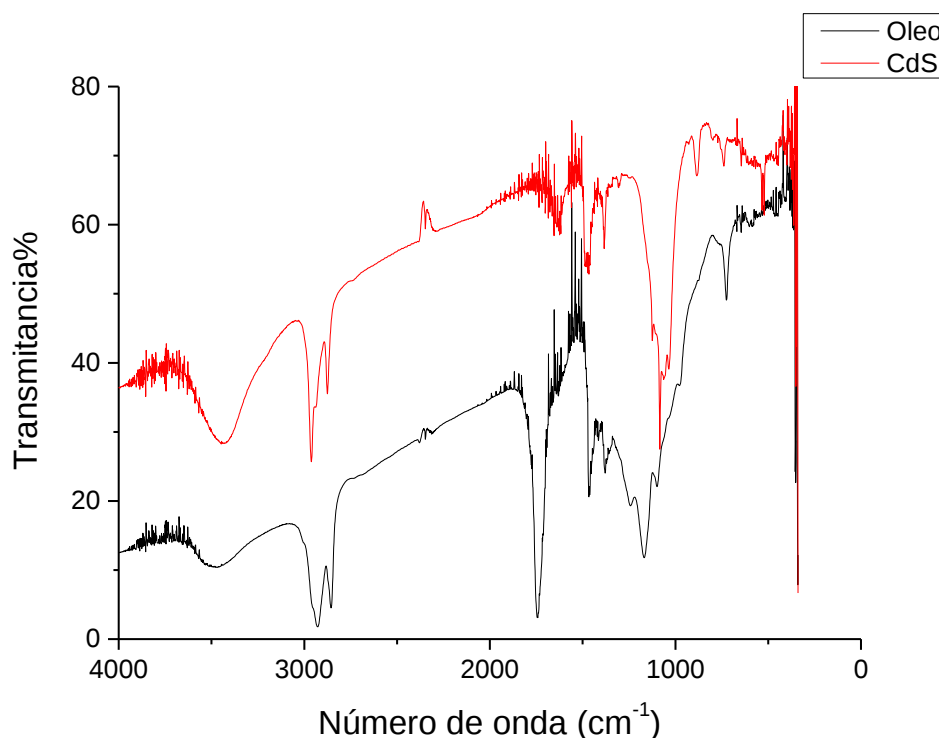
Figura 23 - Difratometria de Raios X para os nanocristais de CdS.



Como suporte para determinação do modo que o OSM pode interagir com a superfície do nanocristal de CdS, foi realizado o espectro de FTIR dos PQs de CdS-

OSM (isolado por precipitação, Figura 24), que foi comparado ao espectro do OSM mostrado na figura 17. É possível observar que a banda em 1.747 cm^{-1} , assim como a banda em 1.165 cm^{-1} , presentes no espectro do OSM, não aparecem no espectro do CdS-OSM. Essas bandas são características da função éster, o que evidencia que o OSM não está presente na estrutura. As bandas de absorção observadas no FTIR do CdS-OSM (3.427 cm^{-1} , 2.967 cm^{-1} , 2.875 cm^{-1} , 1.631 cm^{-1} , 1.465 cm^{-1} , 1.379 cm^{-1} , 1.069 cm^{-1} , 880 cm^{-1} e 745 cm^{-1}) são também características do DMSO (3.434 cm^{-1} , 2.996 cm^{-1} , 2.913 cm^{-1} , 1.659 cm^{-1} , 1.437 cm^{-1} , 1.311 cm^{-1} , 1.050 cm^{-1} , 955 cm^{-1} e 700 cm^{-1}). Portanto, é mais provável que, após a precipitação, a estabilização dos pontos quânticos ocorra através da pequena concentração de ácidos graxos livres no OSM (não identificados no espectro FTIR) e também por moléculas do solvente DMSO. Isso está de acordo com a identificação da baixa concentração de ácidos graxos livres no OSM e também explica a baixa estabilidade das nanopartículas de CdS-OSM obtidas.

Figura 24 - Espectro FTIR do OSM (—) e das nanopartículas de CdS (—).



5.3 Impressão

O DMSO, solvente usado como líquido para suportar o sistema coloidal, tem propriedades físico-químicas como densidade (ρ : 1.10 g/mL), tensão superficial (γ : 43.54 m.Nm⁻¹), viscosidade (η : 2.14 mPas) e ponto de ebulição (189°C); apropriado para aplicações printrônica. Essas propriedades asseguram a formação das gotículas após a ejeção do fluido.

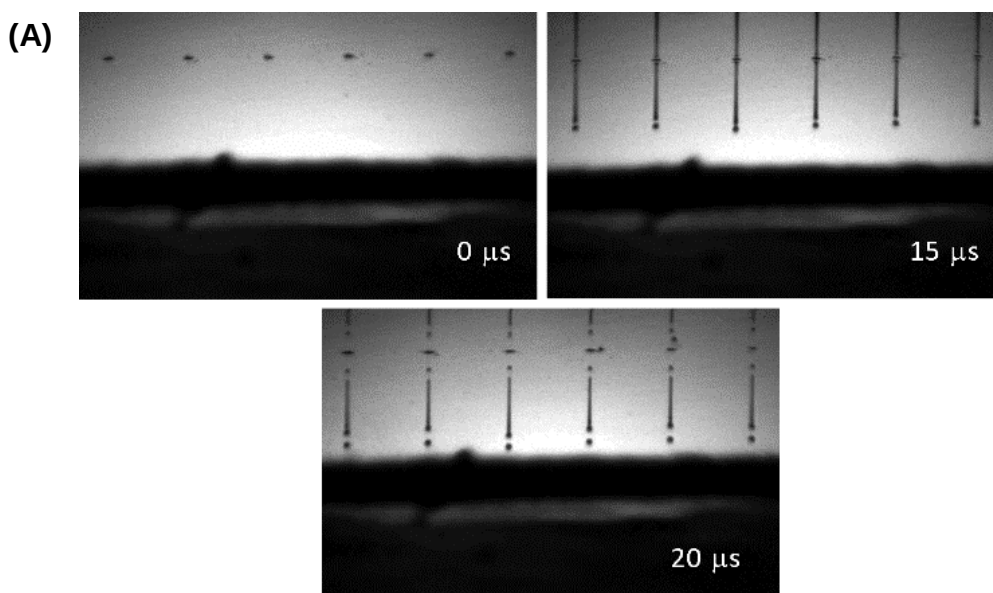
De acordo com (JANG; KIM; MOON, 2009), a melhor condição para a capacidade de impressão das tintas deve ser $4 \leq Z \leq 14$, conhecido como o inverso do número Ohnesorge). O parâmetro Z calculado para um sistema de fluidos como o DMSO tem como valor de $Z = 11$, indicando as condições imprimíveis favoráveis, e com parâmetros ótimos de impressão.

Para otimizar as características da gota à medida que é ejetada do bocal, a câmera estroboscópica interna do observador de gotas atua como um sistema de

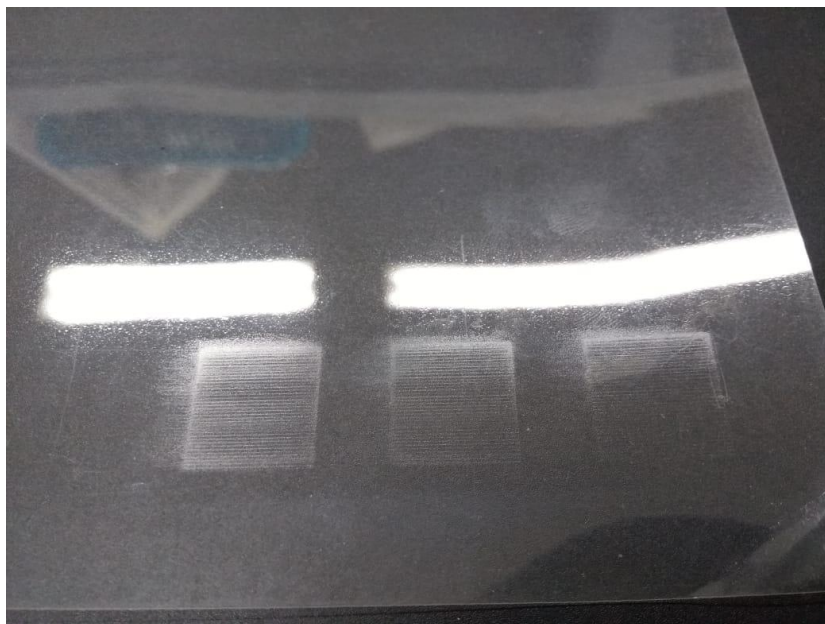
observação de deposição, que permite ao usuário determinar as condições dos patamares. A figura 25A apresenta as imagens estroboscópicas da formação de gotas de fluido fotônico, mostrando as gotas ejetadas da impressora *drop on demand* (DoD) em três estágios de formação de gotas: 0 μs , 15 μs e 20 μs depois do pulso elétrico. A figura 25B mostra o sistema coloidal CdS-OSM em solução sem excitação e sob excitação UV (365 nm) e o CdS-OSM impresso na superfície de com 10 camadas de DoD depositadas em vidro de sílica, sob excitação por UV.

Podemos observar que o sistema coloidal CdS-OSM em solução aquosa apresenta emissão em $\lambda = 566 \text{ nm}$ conforme relatado anteriormente, no entanto, o filme impresso na superfície de vidro de sílica não apresentou emissão de luz sob excitação de luz UV (365 nm).

Figura 25 - (A) Imagens estroboscópicas da formação de gotas do fluido fotônico nos estágios: 0 μs , 15 μs e 20 μs . (B) sistema CdS coloidal sem excitação e sob excitação UV (365 nm) e CdS-OSM impresso com 10 camadas de DoD depositadas em vidro de sílica sob excitação de luz UV (B).



(B)



6 CONCLUSÃO

Neste trabalho apresentamos um método de extração e caracterização do óleo de semente de melão (OSM), de baixo custo, com materiais não tóxicos e renováveis, sendo, assim, capaz de contribuir para um menor impacto ambiental.

Ao realizar a caracterização cromatográfica do OSM, observamos na sua composição 2 ácidos graxos saturados (ácidos palmítico (4,5%) e esteárico, 15%) e 3 ácidos graxos insaturados (ácidos linoleico + linolênico (67%) e oleico, 19,5%), sendo esses últimos provavelmente responsáveis pela ação estabilizante na superfície dos pontos quânticos, uma vez que a quantidade de ácido graxo livre presente no óleo foi muito pequena ($1,45 \pm 0.02\%$).

A síntese dos PQs de CdS-OSM por via eletroquímica mostrou-se eficiente uma vez que produziu nanocristais com qualidades ópticas comparáveis aos PQs obtidos por métodos tradicionais, tendo como vantagem a simplicidade, rapidez, e ausência de agentes redutores tóxicos.

As condições ideais para síntese indicam uma quantidade proporcional de 1:3:~1 de S/Cd/OSM para obtenção dos pontos quânticos CdS-OSM com boa luminescência, mas com baixa estabilidade (cerca de 4 semanas), resultante da baixa concentração de ácidos graxos livres no OSM.

7 PERSPECTIVAS

Realizar a microscopia eletrônica de transmissão da amostra de pontos quânticos de CdS-OSM para elucidação da estrutura e tamanho das partículas.

Ampliar a metodologia para estabilização dos QDs com os ácidos carboxílicos separadamente e comparar com o OSM.

Otimizar a síntese dos PQs com interesse de melhorar o espectro de emissão diminuindo a polidispersividade.

Testar a aplicação PQs de CdS-OSM na impressão das nanopartículas.

REFERÊNCIAS

- AKHTAR, J.; MALIK, M. A.; BRIEN, P.O.; WIJAYANTHA, K. G. U.; DHARMADASA, R. HARDMAN, S. J. O. , GRAHAM, D.M.; SPENCER, B. F. ; STUBBS, S.K.; FLAVELL, W.R, BINKS, D.J.; SIROTTI, F. , KAZZI, M.E.; SILLY, M. A greener route to photoelectrochemically active PbS nanoparticles, **J. Mater. Chem**, 2010, 2336-2344
- ALIVISATOS, A. P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots **Science** 1996, 271, 1996.
- ALIVISATOS, A., P.; Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. **J Phys Chem**, v. 100, p.13226-13239, 1996
- ANDRADE, J. J.; BRASIL, A. G.; FARIAS, P. M. A.; FONTES, A.; SANTOS, B. S.; **Microeletronics Journal** 2009, 40, 641.
- ARAI, T, YOSHIDA, T.; OGAWA, T. **Japanese Journal of Applied Physics** 28 484, 1989
- BAWENDI, M. C.; STEIGERWALD, M. L.; BRUS, L. E. **Annual Review of Physical Chemistry**, 1990.
- BRYDSON, R. M.; HAMMOND, C., Generic methodologies for nanotechnology: Classification and fabrication, In: **Nanoscale Science and Technology**, edited by:
- CHAVES, C.R.; Síntese, Sinalização e caracterização de pontos quânticos de CdTe/CdS e CdS/CdS(OH)₂ para aplicações em sistemas Biológicos, **Tese de Doutorado**, 2011.
- COUSTAL, R., **J. Chim. Phys.**, 38 p277, 1958
- DUPUY, Y.; DRÉAU, D.; OLLIVIER, J.; ARTAUD, C.; PINATEL, J.; KISTER, J. **J. Agric. Food Chem.**, 53, 9361 (2005).
- EDER, K.. Gas chromatography analysis of fatty acid methyl esters. *Journal of chromatography. B, Amsterdam*, v. 671, n. 1, p. 113 131, 1995.
- EFROS, A. L.; **Soviet Physics Semiconductors**, 1982, 16, 772.
- EKIMOV, A. I.; ONUSCHENKO, A. A.; **Sov. Phys. Semicond.** V. 16, 1982.
- FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R.; SILVA, F. C., Química Verde, Economia Sustentável e Qualidade de Vida. **Rev. Virtual Quim.** v. 6, 2014.
- FREITAS, D. V.; DIAS, J. M. M.; PASSOS, S. G. B.; SOUZA, G. C. S.; NETO, E. T.; NAVARRO, M. Electrochemical synthesis of TGA-capped CdTe and CdSe quantum dots. 16, 3247, **Green Chem.**, 2014.

FU, A.; GU, W.; BOUSSERT, B.; KOSKI, K.; GERION, D.; MANNA, L.; LEGROS, M.; LARABELL, C. A.; ALIVISATOS, A. P. Semiconductor Quantum Rods as Single Molecule Fluorescent Biological Labels. **Nano Lett.** 2007, 7, 179.

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

GRAHN, H. T. Introduction to Semiconductor Physics. Berlim: **Wold Scientific Publishing Co.** Pte. Ltd., 1999

HAN, J.; ZHANG, H.; SUN, H.; ZHOU, D.; YANG, D., YANG, B., Manipulating the growth of aqueous semiconductor nanocrystals through amine-promoted kinetic process. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 12, 332–336, 2010

HINES, M. A.; SIONNEST, G.; P.; **J. Phys. Chem**, 1998, 102, 3655

KYOBE, J.W.; MUBOFU, E.B.; MAKAME, Y.M.M.; MLOWE, S.; REVAPRASADU, N. Cadmium sulfide quantum dots stabilized by castor oil and ricinoleic acid. **Physica E**, 2016.

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

Magalhães, M. J. M, Síntese e modificação da superfície de nanocristais semicondutores para aplicação como sondas fluorescentes em meio não-aquoso, **Dissertação de mestrado**, 2014.

MANSUR, A. A. P. Mecanismos Físico-Químicos de Aderência na Interface Argamassa Modificada com Polímeros/Cerâmica de Revestimento, **Tese de Doutorado**, Departamento de Metalurgia e Materiais, UFMG, p. 55, 2007.

MANSUR, H. S., MANSUR, A. A. P., GONZÁLEZ, J. C. Synthesis and Characterization of CdS Quantum Dots with Carboxylic-functionalized Poly (vinyl alcohol) for bioconjugation, **Polymer**, v. 52, p. 1045-1054, 2011.

MANSUR, H. S., Quantum dots and nanocomposites, **WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology**, v.2, p. 113-129, 2010.

MANSUR, H. S.; MANSUR, A. A. P.; GONZÁLEZ, J. C. Enzyme-Polymers Conjugated to Quantum-Dots for Sensing Applications, **Sensors**, v.11, p. 9951-9972, 2011.

MANSUR, H.; MANSUR, A., CdSe quantum dots stabilized by carboxylic-functionalized PVA: Synthesis and UV–vis spectroscopy characterization, **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, p. 709–717, 2011.

MANUEL, A.; MARTINS; T. T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico, **Quím. Nova** vol.35 n°7 São Paulo, 2012

MARONESI, R. N. Nova Técnica Para a Produção de Pontos Quânticos Coloidais de CdS em meio Puramente Aquoso. **Dissertação de mestrado**, 2016.

MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C., Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água, **Quím. Nova**, vol.40 nº.5 , 2017

MARTINS, J. C., HASSINEN, A.; MOREELS, I. NOLF, K. D., SMET, P. F.; HENS. Z. **Journal of the American Chemical Society**, 2012 134 (51), 20705-20712.

MARTINS, L. Outro Sangue. **Escola de Ciência e Tecnologia**, 2011.

MENDONÇA. M. C. M. P. Síntese e Caracterização de Quantum Dots de CdTe, **Tese de doutorado**, 2008

MILLER, R. J. D.; MCLENDON, G. L.; NOZIK, A. J, Ed. **New-York**, 1995.

MIRZAEI, J.; REZNIKOV, M.; HEGMANN, T.; Quantum dots as liquid crystal dopants; **J. Mater. Chem.**v.22, 2012.

MORAIS, S. F. A.; SILVA, M.G. A. da; SILVA, E. C. da.; MELO, A. M. F. de.; PACHECO, L. H.; MENEGHETTI, M. R.; Síntese e Estabilização de Nanopartículas de Ouro em Óleo de Mamona. **Revista virtual de Química**, 2013

MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor nanocrystallites. **Journal of the American Chemical Society**, p.8706–8715, 1993

OLIVEIRA, A. R. F. Caracterização Óptica de Pontos Quânticos Semicondutores de CdS em Matrizes Poliméricas. **Monografia**, 2009.

PAPAVASSILIOU, G. C. **Journal of Solid State Chemistry**, 1981, 40, 330

PARKIN A. J. ., Explorations in Cognitive Neuropsychology, **Psychology Press**, 1996

PASSOS, S.G.B. Desenvolvimento de um método eletroquímico para síntese aquosa de pontos quânticos em célula de cavidade. **Dissertação de mestrado**, 2015.

PENG, X., YU, W. W., QU, L., GUO, W. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. **Chem. Mater.**, v.15, p. 2854-2860, 2003

PENG, X.G.; THESSING J., Controlled Synthesis of high quality semiconductor nanocrystals, **Struc, Bond** 118, 2005.

PILENI, M. P.; **Langmuir** 1997, v13, 3266

PRADHAN, N.; REIFSNEYDER, D.; XIE, R.; ALDANA, J.; PENG, X.; J. **Am. Chem. Soc.** 2007, 129, 9500.

QUINLAN, F. T.; KUTHER, J.; TREMEL, W.; KNOLL, W.; RISBUD, S.; STROEVE, P.; **Langmuir**, 2000, 16, 4049.

REIMANN, S. M.; MANNINEN, M. **Reviews of Modern Physics**, v. 74, n. 4, p. 1283, 2002.

REISS.,P., PROTIÈRE,M., Li, L., Core/shell semiconductor nanocrystals, **Small** **5**, 154-168, 2009

REZENDE, S.M. Materiais e dispositivos eletrônicos. São Paulo: Ed. **Livraria da Física**, 2^a ed. 2004.

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

ROBERT K., IAN, H.; MARK, G.; JHON, W. **England**, Chapter 1, 2005

ROGACH A.L.; KORNOWSKI A.; GAO, M.Y.; EYCHMULLER A.; WELLER, H. Synthesis and characterization of a size series of extremely small thiol-stabilized CdSe nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry**, 1999.

ROGACH, A. L., et al. Organization of matter on different size scales: monodisperse nanonanocrystals and their superstructures. **Advanced Functional Materials**, v.12 n.10, p.653-664, 2002

SAIKIA, K. ; KALITA, E. Sensitive fluorescence response of ZnSe(S) quantum dots: Na eficiente fluorescence probe, **Phys. Scr.** v. 87; 2013

SANTOS, J. A. L. Síntese e Caracterização de Pontos Quânticos de CdS, CdSe e CdTe para aplicação em células solares. **Dissertação de mestrado**; 2016.

SAPRA, S.; ROGACH, A. L.; FELDMANN, J.; J. Phosphine-free synthesis of monodisperse CdSe nanocrystals in olive oil. **J. Mater. Chem.** 2006.

SCHAFER, H. J. Contributions of organic electrosynthesis to green chemistry. *Comptes Rendus Chimie*, v. 14, 2011

SCHATKOSKI, V.M. Síntese e Caracterização de Nanopartículas Semicondutoras com Estrutura tipo “Núcleo/Casca” CdxMn1-xS/CdSe Obtidas por Rota Coloidal Aquosa. **Tese de doutorado**, 2011.

VALADARES, E.C.; CHAVES, A.; ALVES, E.G.; Aplicações da Física Quântica: Do transistor à Nanotecnologia, **Livraria da Física**, São Paulo, 2005

VITORETI, A. B. F.; CORRÊA, L. B.; RAPHAEL, E.; PATROCINIO A. O. T.; NOGUEIRA, A. F.; SCHIAVON, M. A.. Células solares sensibilizadas por pontos quânticos. **Quím. Nova** v.40 nº.4, 2017

XIAOHUI, J.; COPENHAVER, D.; PENG, X.; J. Am. **Chem. Soc.** 2008, 130, 5726.

YAMASAKI, Y.; ASAMI, H.; ISOSHIMA, T.; KAMIYA, I.; HARA, M. Multiwavelength intermittent photoluminescence of single CdSe quantum dots. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 4, n. 6, p. 519–522, 2003.

YANG, Y.; YU, M.; YAN, T.T.; ZHAO, Z. H.; SHA, Y. L.; Li, Z. J. **Bioorganic & medicinal chemistry**, , v. 18, n. 14, p. 5234-5240; 2010

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

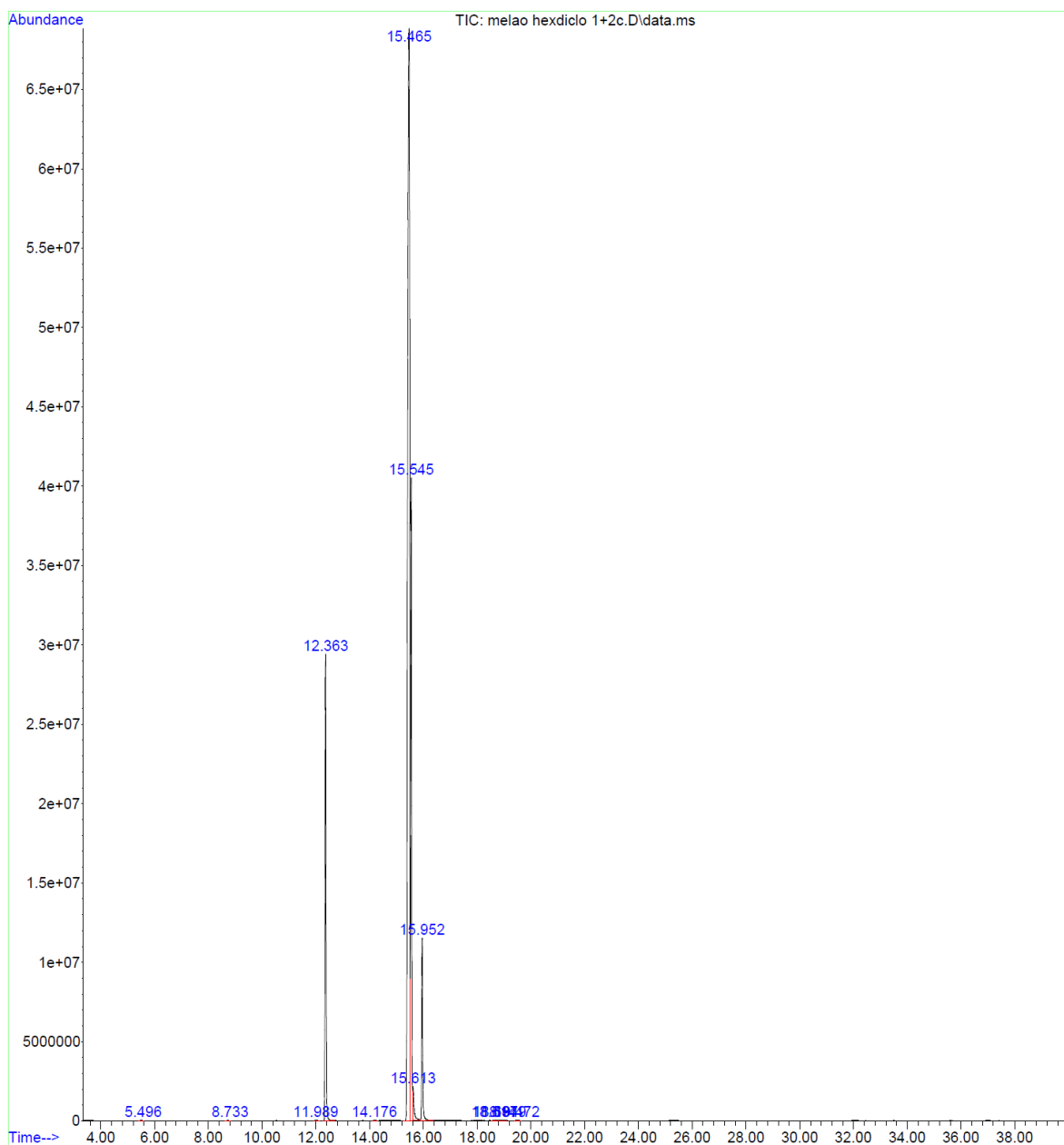
APÊNDICE A - Espectroscopias de massa do óleo vegetal

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\fatty acids\
Data File : melao hexdiclo 1+2c.D
Acq On : 30 Sep 2015 15:18
Operator : geanne
Sample : melao hexdiclo 1+2
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST08.L Minimum Quality: 0
C:\Database\ADAMS.L Minimum Quality: 0
C:\Database\WILEY7N.L

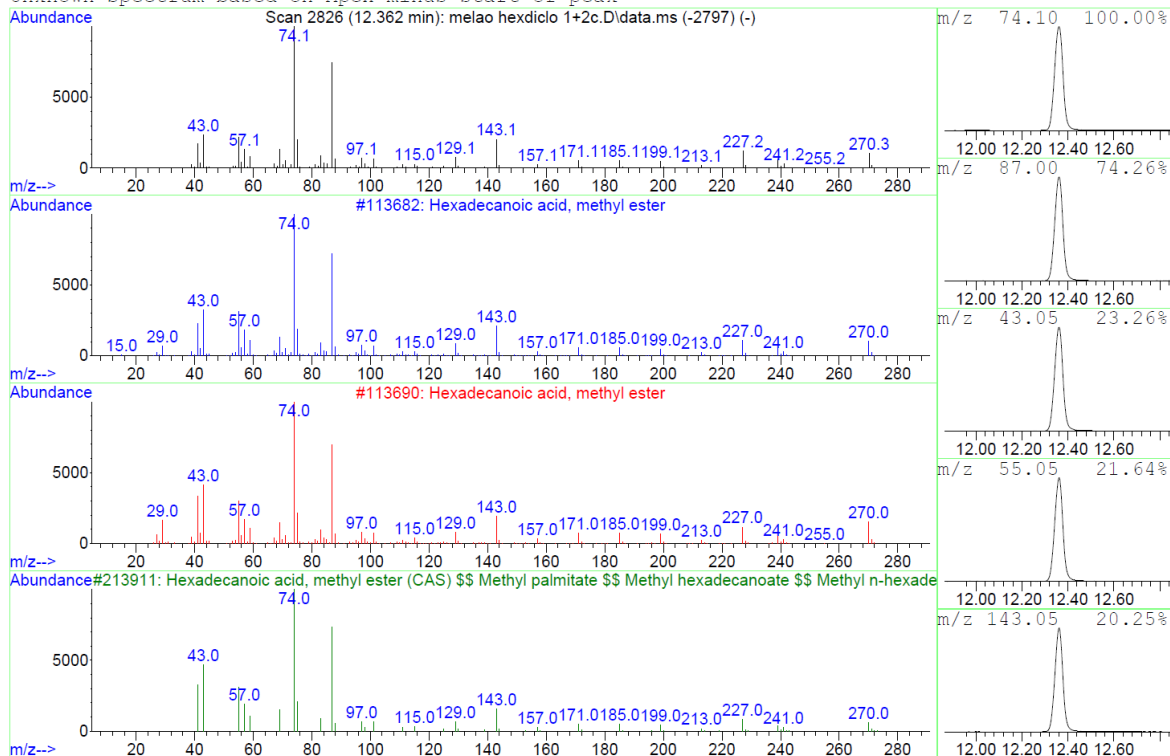
Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e



Palmitato de metila

Library Search Report - ChemStation Integrator

Unknown Spectrum based on Apex minus start of peak



Data File: C:\msdchem\1\data\fatty acids\melao hexdiclo 1+2c.D
Sample : melao hexdiclo 1+2

Peak Number: 4 at 12.362 min Area: 745831506 Area % 12.88

The 3 best hits from each library. Ref\# CAS\# Qual

C:\Database\NIST08.L

1 Hexadecanoic acid, methyl ester	113682	000112-39-0	99
2 Hexadecanoic acid, methyl ester	113690	000112-39-0	98
3 Hexadecanoic acid, methyl ester	113688	000112-39-0	97

C:\Database\ADAMS.L

1 44.64 Methyl hexadecanoate	955	000112-39-0	90
2 21.23 Methyl decanoate	1091	000110-42-9	74
3 25.66 Methyl undecanoate	754	001731-86-8	59

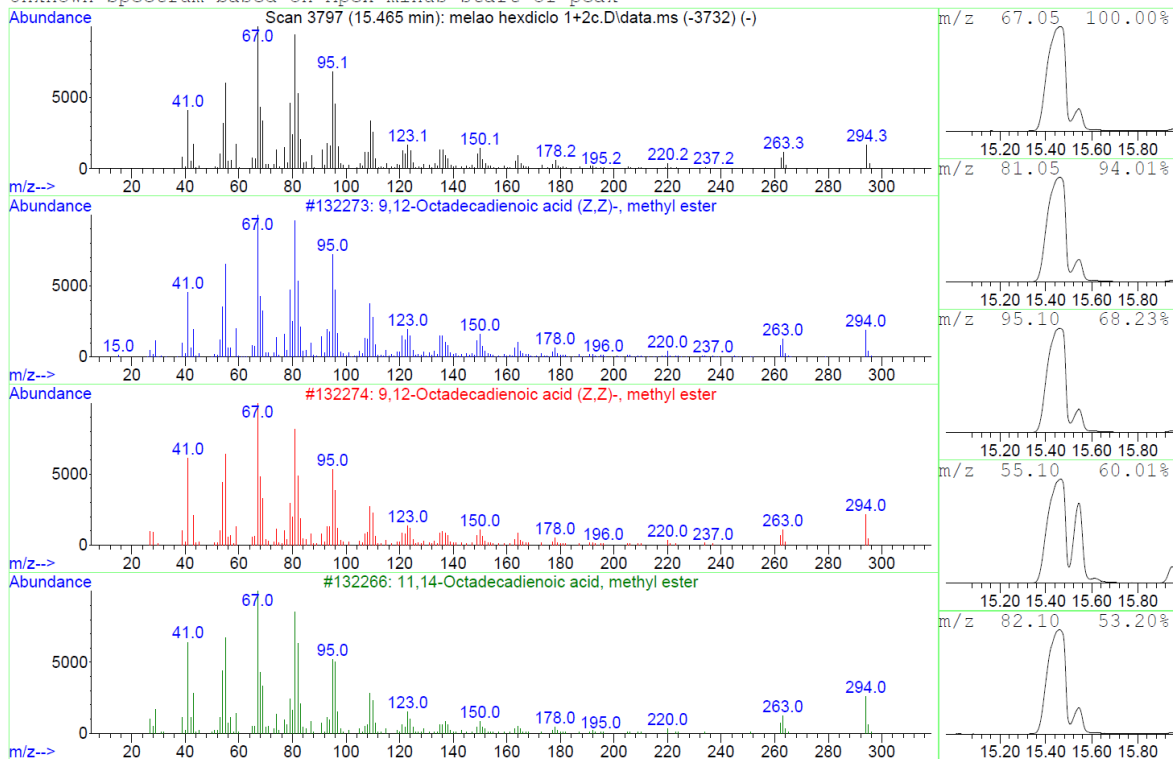
C:\Database\WILEY7N.L

1 Hexadecanoic acid, methyl ester ...	213911	000112-39-0	98
2 Hexadecanoic acid, methyl ester ...	213893	000112-39-0	98
3 Hexadecanoic acid, methyl ester ...	213891	000112-39-0	98

Linoleato de Metila

Library Search Report - ChemStation Integrator

Unknown Spectrum based on Apex minus start of peak



Data File: C:\msdchem\1\data\fatty acids\melao hexdiclo 1+2c.D

Sample : melao hexdiclo 1+2

Peak Number: 6 at 15.465 min Area: 3548443518 Area % 61.28

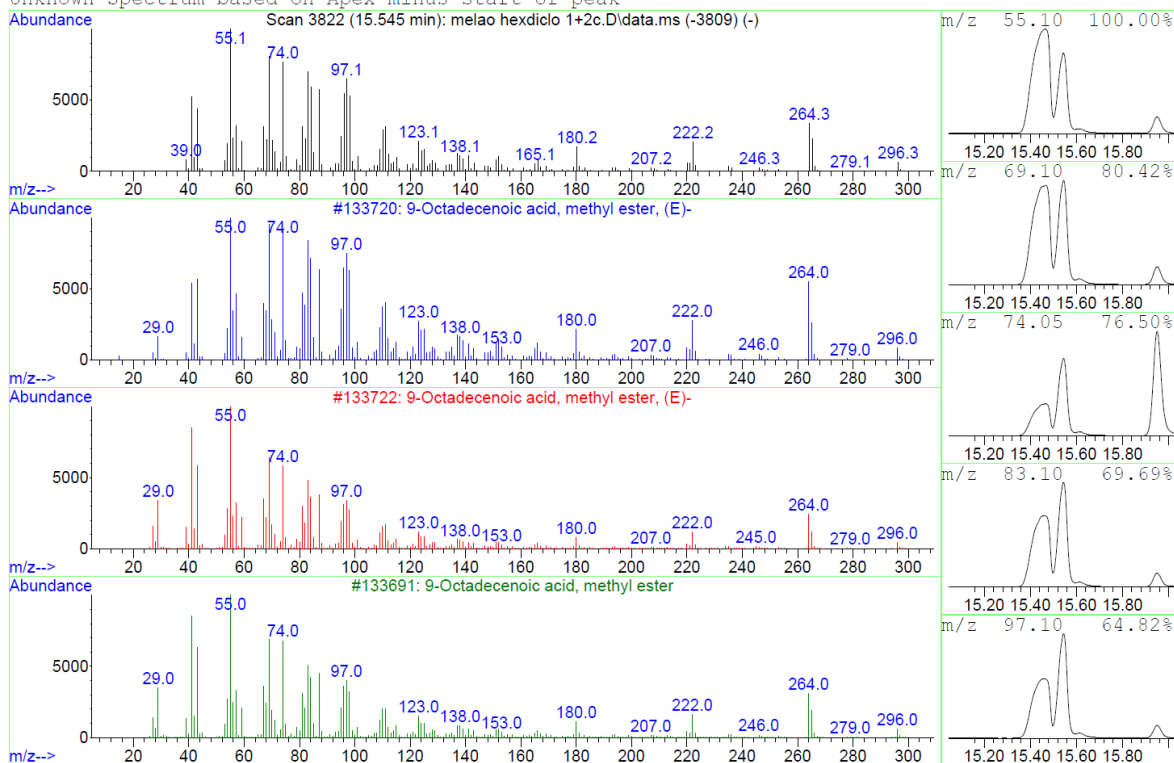
The 3 best hits from each library.

	Ref\#	CAS\#	Qual
C:\Database\NIST08.L			
1 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-...	132273	000112-63-0	99
2 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-...	132274	000112-63-0	99
3 11,14-Octadecadienoic acid, meth...	132266	056554-61-1	99
C:\Database\ADAMS.L			
1 50.33 Methyl linoleate	1102	000112-63-0	99
2 13.83 Sabina ketone	212	000513-20-2	47
3 26.46 Iridolactone<trans-,cis->	1137	128657-97-6	43
C:\Database\WILEY7N.L			
1 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-...	243127	000112-63-0	99
2 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-...	243131	000112-63-0	99
3 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-...	243130	000112-63-0	99

(E)-Oleato de Metila

Library Search Report - ChemStation Integrator

Unknown Spectrum based on Apex minus start of peak



Data File: C:\msdchem\1\data\fatty acids\melao hexdiclo 1+2c.D

Sample : melao hexdiclo 1+2

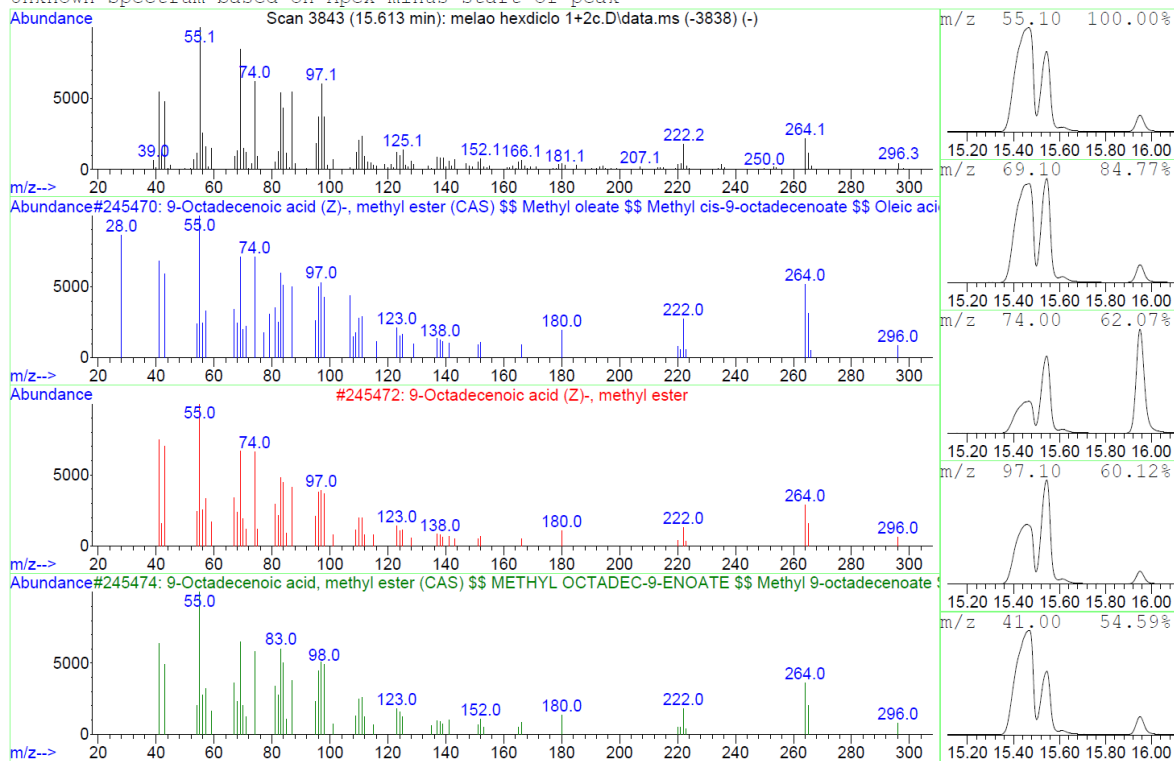
Peak Number: 7 at 15.545 min Area: 1095463030 Area % 18.92

The 3 best hits from each library.	Ref\#	CAS\#	Qual
C:\Database\NIST08.L			
1 9-Octadecenoic acid, methyl este...	133720	001937-62-8	99
2 9-Octadecenoic acid, methyl este...	133722	001937-62-8	99
3 9-Octadecenoic acid, methyl ester	133691	002462-84-2	99
C:\Database\ADAMS.L			
1 19.52 Undecanol<5->	2000	037493-70-2	12
2 43.03 Hexadecanol<n->	29	036653-82-4	12
3 25.66 Methyl undecanoate	754	001731-86-8	11
C:\Database\WILEY7N.L			
1 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl...	245470	000112-62-9	99
2 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl...	245472	000112-62-9	99
3 9-Octadecenoic acid, methyl este...	245474	002462-84-2	99

(Z)-Oleato de Metila

Library Search Report - ChemStation Integrator

Unknown Spectrum based on Apex minus start of peak



Data File: C:\msdchem\1\data\fatty acids\melao hexdiclo 1+2c.D

```
Sample      : melao hexdiclo 1+2
```

Peak Number: 8 at 15.613 min Area: 79402906 Area % 1.37

The 3 best hits from each library.

Ref\#

CAS\#

Qual

C:\Database\NIST08.L

1	9-Octadecenoic acid, methyl este...	133720	001937-62-8	91
2	10-Octadecenoic acid, methyl ester	133702	013481-95-3	90
3	cis-13-Octadecenoic acid, methyl...	133713	1000333-58-3	89

C:\Database\ADAMS.L

1	19.52	Undecanol<5->	2000	037493-70-2	43
2	7.31	Methyl pentanoate<2-hydroxy...	1107	040348-72-9	27
3	8.43	Cyclopentanedione<3-methyl-...	1691	000765-70-8	27

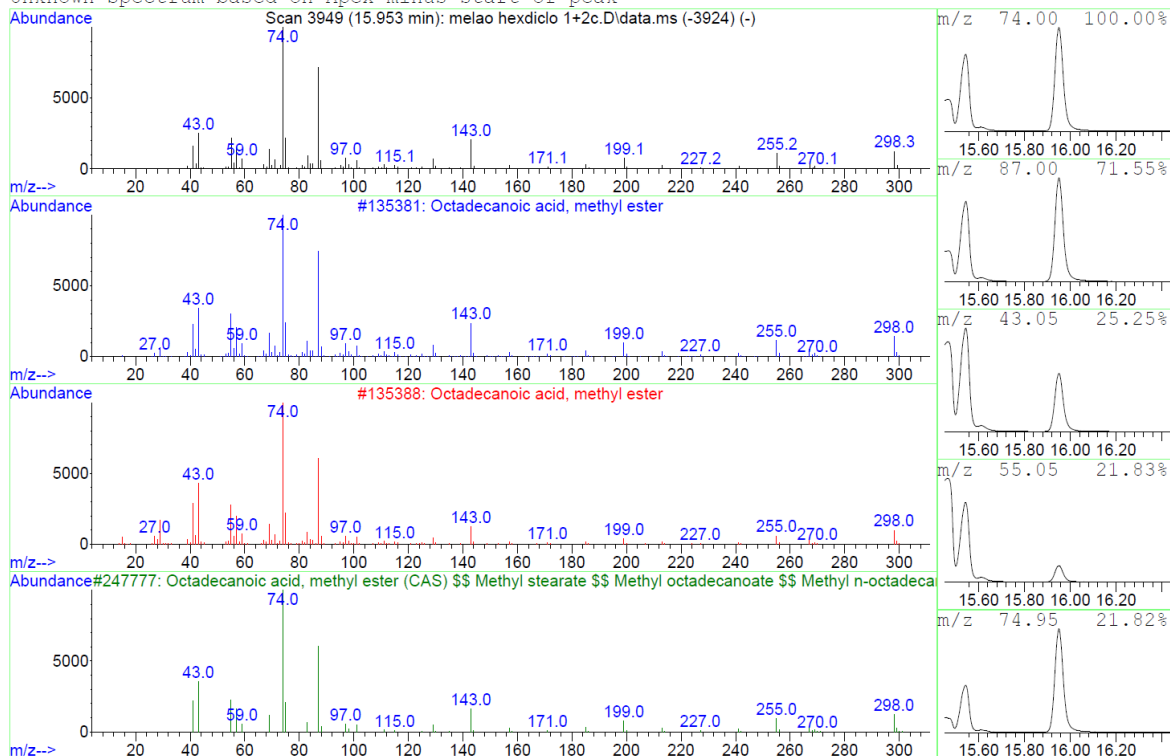
C:\Database\WILEY7N.L

1	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl...	245470	000112-62-9	93
2	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl...	245472	000112-62-9	91
3	9-Octadecenoic acid, methyl este...	245474	002462-84-2	91

Estearato de Metila

Library Search Report - ChemStation Integrator

Unknown Spectrum based on Apex minus start of peak



Data File: C:\msdchem\1\data\fatty acids\melao hexdicio 1+2c.D
Sample : melao hexdicio 1+2

Peak Number: 9 at 15.953 min Area: 308438846 Area % 5.33

The 3 best hits from each library.

	Ref\#	CAS\#	Qual
C:\Database\NIST08.L			
1 Octadecanoic acid, methyl ester	135381	000112-61-8	99
2 Octadecanoic acid, methyl ester	135388	000112-61-8	99
3 Octadecanoic acid, methyl ester	135390	000112-61-8	98
C:\Database\ADAMS.L			
1 51.23 Methyl octadecanoate	1104	000112-61-8	96
2 37.57 Methyl tetradecanoate	1111	000124-10-7	72
3 21.23 Methyl decanoate	1091	000110-42-9	68
C:\Database\WILEY7N.L			
1 Octadecanoic acid, methyl ester ...	247777	000112-61-8	99
2 Octadecanoic acid, methyl ester ...	247761	000112-61-8	99
3 Octadecanoic acid, methyl ester ...	247763	000112-61-8	99