



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

SERGIO GONÇALVES BATISTA PASSOS

**SÍNTESE ELETROQUÍMICA E MODIFICAÇÕES DE PONTOS QUÂNTICOS DE
CALCOGENETOS DE ZINCO AQUOSOS EM CÉLULA DE CAVIDADE**

**Recife
2020**

SERGIO GONÇALVES BATISTA PASSOS

**SÍNTESE ELETROQUÍMICA E MODIFICAÇÕES DE PONTOS QUÂNTICOS DE
CALCOGENETOS DE ZINCO AQUOSOS EM CÉLULA DE CAVIDADE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Química

Área de concentração: físico-química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Navarro

Recife

2020

Catálogo na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

P289s Passos, Sérgio Gonçalves Batista
Síntese eletroquímica e modificações de pontos quânticos de calcogenetos de zinco aquosos em célula de cavidade / Sérgio Gonçalves Batista Passos. – 2020.
153 f.: il. fig., tab.

Orientador: Marcelo Navarro
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CCEN. Química. Recife, 2020.
Inclui referências.

1. Pontos quânticos. 2. Eletrossíntese. 3. Sulfeto de zinco. 4. Seleneto de zinco. I. Navarro, Marcelo (orientador). II. Título.

541.3 CDD (22. ed.) UFPE-CCEN 2020-134

SÉRGIO GONÇALVES BATISTA PASSOS

SÍNTESE ELETROQUÍMICA E MODIFICAÇÕES DE PONTOS QUÂNTICOS DE CALCOGENETOS DE ZINCO AQUOSOS EM CÉLULA DE CAVIDADE

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

Aprovada em: 30/01/2020

BANCA EXAMINADORA

Prof. Marcelo Navarro (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

Prof. Euzébio Skovroinski
Instituto de Tecnologia Edson Mororó Moura

Prof. Ana Paula Silveira Paim
Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

Prof. Vagner Bezerra dos Santos
Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

Prof. Márcio Vilar França Lima
Instituto Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, pela incrível complexidade do mundo, por me tornar capaz de entender tanta coisa e realizar tantas ideias.

Aos meus familiares e amigos, comigo ou no coração, em especial minha mãe.

Aos órgãos CNPQ e FACEPE pelos auxílios financeiros, a CAPES, FINEP e INCT-INAMI/CNPQ pelo suporte financeiro.

A todos os professores do departamento de química fundamental pela confiança, dedicação como professores, cientistas, contribuições e amizade.

Ao Prof. Marcelo Navarro pela orientação, compreensão, paciência e enormes contribuições no meu desenvolvimento pessoal, do trabalho e da ciência.

Ao pessoal da coordenação pela atenção, especialmente Patrícia pela dedicação e motivação.

A todos os técnicos e servidores pelo suporte.

A todos os meus colegas de laboratório e departamento, especialmente Denilson, Emely, Leonis, Stteferson, Brenand, Richardson, Pedro, Sidicléia e Jéssica pela motivação e ajuda na resolução de problemas.

A Taciana, pela ajuda, amizade, compreensão, companheirismo, pela permuta de profundos e valiosos conhecimentos.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), Profs. André Galembeck (UFPE-DQF), André Lavorante (UFRPE), Dr. Érico Teixeira Neto (LNNano-Campinas) Severino Alves Júnior (UPFE-DQF), Valberes Bernardo Nascimento (UFRPE) e Walter Mendes de Azevedo (UFPE-DQF) por concederem o uso de equipamentos e realização de medidas e análises no desenvolvimento deste trabalho.

“A imaginação é mais importante que o conhecimento, pois o conhecimento é limitado, enquanto a imaginação abrange o mundo inteiro, estimulando o progresso, dando origem à evolução.”

(EINSTEIN, 1931, p. 49, tradução nossa)

RESUMO

Apesar dos pontos quânticos (PQs, ou *quantum dots*) com cádmio exibirem boas propriedades, esse metal pesado é tóxico para o ambiente e o ser humano. Dos semicondutores do tipo II-VI, apenas ZnO, ZnS, ZnSe e ZnTe não são tóxicos. Diferentes metodologias de síntese vêm sendo desenvolvidas, para melhorar as propriedades desses materiais, dentre elas, as eletroquímicas, que contemplam pelo menos 8 dos 12 princípios da química verde. Neste trabalho utilizou-se a célula eletroquímica de cavidade como metodologia verde para produção de PQs aquosos de ZnS, ZnSe e ZnTe. Os PQs de ZnS-MPA e ZnS-GSH foram sintetizados na proporção Zn/S/MPA = 2:1:6, exibindo emissão do violeta (437 nm) ao azul (449 nm) após tratamento térmico em 95 °C de 15 a 240 min. A dopagem do ZnS-MPA com cobre II causou emissão na cor verde (505 nm). A melhor proporção dos PQs de ZnSe-MPA foi 2:1:6 e de ZnSe-GSH foi 4:1:10. Esses PQs exibiram dois picos, um referente à emissão do ZnSe e outro aos defeitos dos nanocristais, comuns para síntese em meio aquoso. O rendimento quântico chegou a 4,8% (ZnSe-MPA, t = 240 min). A passivação (ZnSe/ZnS-MPA) aumentou o rendimento quântico até 9,8% (ZnSe/ZnS = 1:1). A dopagem do ZnSe-MPA com Cu²⁺ após a eletrólise, resultou na extinção da banda do ZnSe sem defeitos. A dopagem do ZnSe-MPA com Mn²⁺ antes da eletrólise, fez surgir uma banda de emissão em 590 nm (devida às transições d-d no Mn²⁺). Os nanocristais de ZnS-MPA, ZnS-GSH, ZnSe-MPA, ZnSe/ZnS-MPA e ZnSe-GSH produzidos exibiram estrutura blenda de zinco (DRX). Os potenciais zeta dos PQs de ZnSe-MPA (-28 mV) e ZnSe/ZnS-MPA (-35 mV) revelaram superfícies carregadas negativamente e grande estabilidade. Os PQs produzidos têm morfologia esférica (HRTEM) com distâncias interplanares de 0,23 nm para o ZnSe-MPA e 0,24 nm para o ZnSe/ZnS-MPA (plano (220) do ZnSe), observado também no DRX. Os diâmetros dos PQs foram de 3.2 ± 0.7 nm (ZnSe-MPA) e 4.8 ± 1.0 nm (ZnSe/ZnS-MPA), cuja diferença é devida à passivação. Os PQs de ZnTe não demonstraram estabilidade. A utilização dos PQs de ZnSe/ZnS-MPA como sensor de íons Cu²⁺ foi otimizada, esconhendo-se a banda de defeitos da emissão do ZnSe, o tampão bórax/ác. Bórico, o pH 8 e 5 min de reação. A faixa linear de resposta ao Cu²⁺ foi de 1,57 a 78,7 µmol.L⁻¹ e exibiu R² de 0,997, limite de detecção de 1,36 µmol.L⁻¹ (n = 9) e limite de quantificação de 4,55 µmol.L⁻¹. Esses PQs mostraram sensibilidade ao Ag⁺ (58%), Ni²⁺ (41%), Cu²⁺ (79%), Cd²⁺ (80%), Hg²⁺ (89%) e Pb²⁺ (99%).

Palavras-chave: Pontos quânticos. Eletrossíntese. Sulfeto de zinco. Seleneto de zinco. Luminescência.

ABSTRACT

Quantum dots (QDs, or quantum dots) with cadmium exhibit good properties, but this heavy metal is toxic to the environment and humans. In the II-VI type semiconductors only ZnO, ZnS, ZnSe and ZnTe are non-toxic. Different synthesis methodologies have been developed to improve the properties of these materials, including electrochemical ones, which include at least 8 of the 12 green chemistry principles. In this work, the cavity electrochemical cell was used as a green methodology for the production of aqueous ZnS, ZnSe and ZnTe QDs. The ZnS-MPA and ZnS-GSH QDs were synthesized in the proportion Zn/S/MPA = 2:1:6, showing emission from violet (437 nm) to blue (449 nm) after heat treatment at 95 °C for 15 to 240 min. The doping of ZnS-MPA with copper II caused green emission (505 nm). The best proportion of ZnSe-MPA QDs was 2:1:6 and ZnSe-GSH was 4:1:10. These QDs exhibited two emission peaks, one referring to the emission of ZnSe and the other to the defects of nanocrystals. These defects are common for synthesis in aqueous medium. The quantum yield reached 4.8% (ZnSe-MPA, t = 240 min). Passivation (ZnSe/ZnS-MPA) increased the quantum yield to 9.8% (ZnSe/ZnS = 1:1). The doping of ZnSe-MPA with Cu²⁺ was stable when the addition occurred after electrolysis, resulting in the extinction of the ZnSe emission band. The doping of ZnSe-MPA with Mn²⁺ occurred before electrolysis, causing an emission band to appear at 590 nm (due to the d-d transitions in Mn²⁺). The structure of the ZnS-MPA, ZnS-GSH, ZnSe-MPA, ZnSe/ZnS-MPA and ZnSe-GSH nanocrystals produced were of the zinc blend type (DRX). The zeta potentials of the ZnSe-MPA (-28 mV) and ZnSe / ZnS-MPA (-35 mV) QDs revealed negatively charged surfaces and great stability. The produced nanocrystals have spherical morphology (HRTEM) with interplanar distances of 0.23 nm for ZnSe-MPA and 0.24 nm for ZnSe/ZnS-MPA ((220) plane of ZnSe), also observed in the DRX. The diameters were 3.2 ± 0.7 nm (ZnSe-MPA) and 4.8 ± 1.0 nm (ZnSe / ZnS-MPA), whose size difference is due to passivation. The ZnTe QDs did not demonstrate stability. The use of the ZnSe/ZnS-MPA QDs as a Cu²⁺ ion sensor was optimized by choosing the defect band of the ZnSe emission, the borax/Boric acid buffer, pH 8 and reaction time of 5 min. The linear range of response to Cu²⁺ was 1.57 to 78.7 µmol.L⁻¹ and exhibited R² of 0.997, limit of detection of 1.36 µmol.L⁻¹ (n = 9) and limit of quantification of 4.55 µmol.L⁻¹. These QDs showed sensitivity to Ag⁺ (58%), Ni²⁺ (41%), Cu²⁺ (79%), Cd²⁺ (80%), Hg²⁺ (89%) and Pb²⁺ (99%).

Keywords: Quantum dots. Electrosynthesis. Zinc sulfide. Zinc selenide. Luminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processos de transferência de massa de espécies em reações eletroquímicas.	25
Figura 2 – Diagrama de Pourbaix do zinco em meio aquoso. Eletrodo de trabalho de zinco, eletrodo de referência padrão de hidrogênio.	27
Figura 3 – Diagramas de Pourbaix do zinco em solução aquosa à 25 °C (esquerda) e 300 °C (direita). Eletrodo padrão de hidrogênio usado como referência.	28
Figura 4 – Variação das espécies de zinco em meio aquoso, de acordo com o pH.	29
Figura 5 – Diagrama de Pourbaix do enxofre em meio aquoso. Eletrodo padrão de hidrogênio usado como referência.	29
Figura 6 – Diagrama de Pourbaix do sulfeto de zinco em meio aquoso. Eletrodo padrão de hidrogênio usado como referência.	30
Figura 7 – Diagrama de Pourbaix do selênio em meio aquoso. Eletrodo padrão de hidrogênio usado como referência.	31
Figura 8 – Diagrama de Pourbaix do seleneto de zinco em meio aquoso. Eletrodo padrão de hidrogênio usado como referência.	31
Figura 9 – Diagrama de Pourbaix para telúrio em meio aquoso. Eletrodo padrão de hidrogênio usado como referência.	32
Figura 10 – Estrutura de bandas de um composto sólido.	33
Figura 11 – Estrutura de bandas dos materiais condutores, semicondutores e isolantes.	34
Figura 12 – Tipos comuns de redes cristalinas de semicondutores. Exemplos: Si, GaAs e CdS.	34
Figura 13 – Formação do éxciton em semicondutores.	35
Figura 14 – Relação de densidade de estados $N(E)$ e energia para vários confinamentos.	36
Figura 15 – Seleção de semicondutores, toxicidade e suas faixas de emissão.	37
Figura 16 – Variação do comprimento de onda com o tamanho das nanopartículas de CdSe.	38
Figura 17 – Armadilhas eletrônicas produzidas pelos defeitos estruturais (e superficiais) nos PQs.	39
Figura 18 – Estruturas núcleo-casca de PQs de ZnSe/CdSe (tipo II) e CdSe/ZnSe (tipo I).	39
Figura 19 – Tipos de sistemas de PQs núcleo-casca.	40
Figura 20 – Estruturas coloidais dos PQs com estabilizantes carregados negativamente (esquerda, ác. mercaptopropiônico) e positivamente (direita, cisteamina).	41

Figura 21 – Exemplos de estabilizantes utilizados em meio orgânico. Da esquerda para a direita: óxido de trioctilfosfina, trifenilfosfina, dodecanotiol, tetraoctilamônio, ácido oleico.	42
Figura 22 – Estabilizantes usados em sínteses aquosas de PQs e faixa de pH estável.....	43
Figura 23 – Etapas de formação das partículas coloidais.....	44
Figura 24 – Método aquoso de borbulhamento de H ₂ Te.....	47
Figura 25 – Método eletroquímico com borbulhamento de H ₂ Se para geração de CdSe.	48
Figura 26 – Células eletroquímicas de cavidade com anodo separado por Nafion® (A) e com anodo de sacrifício (B).	49
Figura 27 – Variáveis gerais das metodologias eletroquímicas	51
Figura 28 – Esquema de divisão da célula eletroquímica de cavidade em compartimentos...	52
Figura 29 – Montagem do catodo: (A) barra de grafite, (B) barra com fita Teflon®, (C) base (cavidade de Teflon®), (D) pesagem do calcogênio e grafite, (E) transferência, (F) prensagem.....	57
Figura 30 – Solução de eletrólitos (A), banho do vidro sinterizado (B), envolvimento do vidro sinterizado (C) e sua fixação na cavidade (D).....	57
Figura 31 – Fotografias dos aparelhos usados para as sínteses de PQs. Célula de cavidade montada, com a solução de estabilizante e pH corrigido (A) para procedimento de eletrossíntese, redução do cacogênio e oxidação do zinco; potenciostato (B); e banho térmico (90 °C) da solução de PQs (C).	58
Figura 32 – Fotografia das soluções de PQs de ZnSe-MPA sob luz ambiente (A) e fluorescência sob	68
Figura 33 – Fotografia da fluorescência dos PQs de ZnS-MPA em excitação de 300 nm, irradiado no equipamento fluorímetro. $\lambda_{exc} = 300 \text{ nm}$	69
Figura 34 – Espectros de absorção apresentando os deslocamentos das bandas relacionadas aos PQs de ZnS-MPA e ZnSe-MPA, durante o tempo e aquecimento à 100 °C.	70
Figura 35 – (A) Caracterizações óticas (absorções, excitações e emissões normalizadas) do ZnS-MPA e ZnSe-MPA aquecidos durante 2 horas e (B) detalhes da excitação desses PQs. Exc. de 300 nm e 350 nm.	71
Figura 36 – Espectros de DRX do ZnS-MPA e do ZnSe-MPA com sal de KClO ₄ recristalizado.	72
Figura 37 – (A) Espectros de absorbância e (B) fluorescência normalizadas do ZnSe-MPA, utilizando os eletrólitos K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ e NaClO ₄ na concentração 0,2 mol.L ⁻¹ . $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$	73

Figura 38 – Espectros de DRX das amostras de ZnSe-MPA e ZnS-MPA com picos de Zn(OH) ₂ (1) e ZnO (2).....	74
Figura 39 – Fotografias dos PQs de ZnTe-MPA produzidos e as mudanças de coloração da solução durante a síntese e tratamento térmico.....	75
Figura 40 – (A) Espectros de absorvância das sínteses de ZnTe-MPA com barra de zinco e sal de zinco, e fluorescência (B) da amostra sintetizada com barra e aquecida durante 15 min. $\lambda_{exc} = 350$ nm.	76
Figura 41 – Variáveis presentes nas sínteses eletroquímicas comuns.....	77
Figura 42 – (A) Fotografia da célula eletroquímica de cavidade com solução de HS ⁻ após eletrólise do enxofre elementar em eletrodo de grafite em pó. (B) Acompanhamento da eletrólise do enxofre por espectros absorção da solução com uma sonda UV-vis, em pH 13, em intervalos de carga (6, 8, 10,12,14,16 e 20 C).	81
Figura 43 – Espectros de absorção do acompanhamento da eletrólise em célula eletroquímica de cavidade, durante eletrólise do enxofre elementar em eletrodo de grafite em pó da solução de HS ⁻ , em alíquotas de 0,2 mL diluídas 10 x (volume final 2 mL e pH 7), em intervalos de carga (2, 4, 6, 8, 10,12,14,16, 18 e 20 C).	83
Figura 44 – (A) Fotografia da célula eletroquímica de cavidade contendo a solução de espécies reduzidas de selênio (HSe ⁻ , Se ²⁻ , Se ₂ ²⁻ e Se ₄ ²⁻), após eletrólise do selênio elementar em eletrodo de grafite em pó. (B) Acompanhamento da eletrólise do selênio por espectros absorção da solução com uma sonda UV-vis, em pH 13, em intervalos de carga (2, 4, 5, 6, 7, 10 e 13 C).....	84
Figura 45 – Espectros de absorção do acompanhamento da eletrólise em célula eletroquímica de cavidade, durante eletrólise do selênio elementar em eletrodo de grafite em pó, solução de Hse ⁻ , em alíquotas de 0,2 mL diluídas 10x (volume final 2 mL e pH ~ 7), em intervalos de carga (2, 4, 6, 8, 10,12 e14 C).	86
Figura 46 – (A) Fotografia da célula eletroquímica de cavidade contendo a solução de espécies reduzidas de telúrio (HTe ⁻ , Te ²⁻ e Te ₂ ²⁻), após eletrólise do telúrio elementar em eletrodo de grafite em pó. (B) Acompanhamento da eletrólise do telúrio por espectros de absorção da solução com uma sonda UV-vis, em pH 13, em intervalos de carga (4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 C).....	88
Figura 47 – Espectros do acompanhamento da eletrólise por absorvância dos precursores do telúrio em pH 7.....	89

Figura 48 – Espectros de absorção de alíquotas da síntese de ZnS-MPA, em presença do eletrólito NaClO ₄ e pH 7. (A) Alíquota aquecida seguida de concentração. (B) Alíquota diluída 5x seguida de aquecimento.	91
Figura 49 – Fluorescência do ZnS-MPA aquecidos durante 240 min nas proporções 1:1:2 (esquerda) e 2:1:6 (direita) sob feixe de luz ultravioleta de 300 nm.	91
Figura 50 – (A) Espectros de absorbância e (B) fluorescência das alíquotas das sínteses de ZnS-MPA nas proporções de 1:1:2 e 2:1:6. $\lambda_{exc} = 325$ nm.	92
Figura 51 – Fluorescência das amostras de PQs de ZnS-MPA, ZnS:Cu-MPA e ZnS:Mn-MPA aquecidas durante 240 min. $\lambda_{exc} = 300$ nm.	94
Figura 52 – Espectros de (A) absorbância e (B) fluorescência dos PQs de ZnS-MPA dopados com 1% de íon Cu ²⁺ , após aquecimento durante 0, 15, 60, 120 e 240 min. $\lambda_{exc} = 300$ nm.	94
Figura 53 – (A) Difrátogramas de Raios-X das amostras de ZnS-MPA e ZnS:Cu-MPA. (B) Dados suavizados com 100 pontos do método avançado.	96
Figura 54 – Espectros de fluorescência e dados das amostras de ZnSe:Mn ²⁺ -MPA após aquecimento sob refluxo durante 15 min. (A) Os espectros obtidos em 18 °C, 24 °C e 40 °C. (B) Curva de variação da intensidade dos máximos de emissão (466 nm e 566 nm) com a temperatura. $\lambda_{exc} = 350$ nm.	98
Figura 55 – Espectro de absorbância (A) e fluorescência normalizadas (B) no estudo de variação da porcentagem do manganês como dopante do ZnSe-MPA. $\lambda_{exc} = 325$ nm.	99
Figura 56 – Variação do rendimento quântico com a porcentagem de manganês no ZnSe-MPA. $\lambda_{exc} = 325$ nm.	100
Figura 57 – Espectros de (A) absorbância e (B) fluorescência das alíquotas de PQs de ZnSe:Mn-MPA dopado 5%, após tratamento térmico sob refluxo durante 15, 60, 120 e 240 min. Eletrossíntese em NaClO ₄ 0,05 mol.L ⁻¹ e solução diluída 5x após eletrólise. $\lambda_{exc} = 325$ nm.	100
Figura 58 – Espectros de (A) absorbância e (B) fluorescências das alíquotas da síntese do ZnSe:Cu(II)-MPA dopado 1%, após tratamento térmico sob refluxo durante 15, 60, 120 e 240 min. Eletrossíntese em NaClO ₄ 0,05 mol.L ⁻¹ e solução diluída 5x após eletrólise. $\lambda_{exc} = 325$ nm.	101
Figura 59 – Espectros de (A) absorbância e (B) fluorescência das alíquotas da síntese do ZnSe:Cu(II),Mn(II)-MPA dopado 1% e 5%, respectivamente para cobre e	

	manganês, após tratamento térmico de refluxo durante 15, 60, 120 e 240 min. Eletrossíntese em NaClO_4 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e solução diluída 5x após eletrólise. $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$	102
Figura 60	– Imagens de fluorescência das alíquotas da síntese do ZnSe:Cu(II)-MPA e ZnSe:Mn(II)-MPA dopados 1% e 5%, respectivamente, após tratamento térmico de refluxo durante 15, 60 e 120 min. $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$	103
Figura 61	– Espectros de DRX das amostras de ZnSe:Cu(II)-MPA e ZnSe:Mn(II)-MPA das sínteses aquecidas 60 minutos.....	103
Figura 62	– Absorbâncias (A) e fluorescências (B) das amostras de ZnSe-MPA aquecidas (concentradas) 15, 60, 120, 240 min no estudo de concentração do eletrólito NaClO_4 , em $0,20$ e $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$	105
Figura 63	– (A) Variação do E_g com o aquecimento (15, 60, 120 e 240 min) das amostras de ZnSe-MPA (detalhe em escala linear). (B) Imagem das amostras de ZnSe-MPA aquecidas 15, 60, 120 e 240 min, ($[\text{NaClO}_4] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ (esquerda) e $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (direita)) em luz ambiente (acima) e UV (abaixo, $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$).....	106
Figura 64	– Espectros de (A) absorbância e (B) fluorescência das amostras de ZnSe-MPA no estudo de tipo de eletrólito e diluição para o tratamento térmico. Sintetizadas com $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl , NaClO_4 , NaSO_4 e NaAc . Soluções foram aquecidas sob refluxo sem diluição e diluídas 5x, durante 120 min. $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$	107
Figura 65	– (A) Gráficos de variação da energia de <i>gap</i> e (B) rendimento quântico das amostras do estudo de tipo de eletrólito junto com estudo de diluição (amostras concentradas e diluídas 5x) no tratamento térmico. $\text{Zn}^{2+}/\text{Se}^{2-}/\text{MPA} = 2:1:6$ ($\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$), tempos de aquecimento de 15, 60, 120, 240 min.....	108
Figura 66	– Esquema de ação da metodologia e formação dos PQs de ZnSe-MPA através de eletrólise pareada.....	110
Figura 67	– Fotografia das alíquotas de ZnSe-MPA após o tratamento térmico ($t = 0, 15, 60, 120$ e 240 min), sob luz ambiente (acima) e UV (abaixo, $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$).....	111
Figura 68	– Monitoramento dos espectros de absorbância dos nanocristais de ZnSe-MPA durante a (A) eletrólise e na (B) maturação (aquecimento em refluxo após diluição 5x).....	112
Figura 69	– (A) Gráficos de T_{auc} calculados a partir do acompanhamento dos espectros de absorção durante a eletrólise e tratamento térmico das nanopartículas de ZnSe-	

	MPA. (B) Detalhes dos gráficos de Tauc das amostras no tratamento térmico com bandas de duas estruturas.	113
Figura 70	– (A) Espectros de emissão das alíquotas de ZnSe-MPA aquecidas e (B) deconvolução das bandas da emissão do ZnSe e defeitos de superfície e estruturais. $\lambda_{exc} = 325$ nm.	115
Figura 71	– Relações lineares das propriedades dos nanocristais de ZnSe-MPA com o tempo de aquecimento ou com o log do tempo: (A) absorvância do éxciton e comprimento de onda máximo de emissão, (B) energia de <i>band gap</i> e tamanho calculado pela equação de Brus, (C) rendimento quântico e intensidade de emissão da banda do ZnSe, (D) comprimento de onda de emissão da banda do ZnSe sem defeitos.	116
Figura 72	– Espectros de (A) absorvância e (B) fluorescência das amostras de ZnSe-MPA, ZnSe/ZnS-MPA com proporções $[Se^{2-}]/[S^{2-}] = 1:0,25, 1:0,5$ e $1:1$ ($\lambda_{exc} = 325$ nm.). (C) Imagem de fluorescência das amostras de ZnSe-MPA e ZnSe/ZnS-MPA (1:1) sob UV ($\lambda_{exc} = 365$ nm.).	118
Figura 73	– (A) Espectros de fluorescência do acompanhamento da armazenagem do ZnSe/ZnS-MPA em geladeira (0, 7, 8 e 30 dias). (B) Deconvolução dos picos da amostra armazenada após 30 dias. $\lambda_{exc} = 325$ nm.	120
Figura 74	– Espectros de fluorescência ($\lambda_{exc} = 325$ nm) do estudo de fotoativação do ZnSe-MPA (com UV de $\lambda_{máx} = 365$ nm) por 15 min.	121
Figura 75	– Espectros de DRX das amostras de ZnSe-MPA e ZnSe/ZnS-MPA com dados brutos (A) e suavizados (B) com detalhes sobre os picos.	122
Figura 76	– Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) dos PQs de ZnSe-MPA (A), distribuição dos tamanhos dos PQs de ZnSe-MPA (B), HRTEM dos PQs de ZnSe/ZnS-MPA (C) e a distribuição dos tamanhos dos PQs de ZnSe/ZnS-MPA (D).	125
Figura 77	– Gráficos de absorção e emissão referentes aos efeitos do pH de síntese e de aquecimento (60 min) nas propriedades óticas dos PQs de ZnSe-GSH, $\lambda_{exc}=350$ nm.	127
Figura 78	– Espectros de (A) absorvância e (B) fluorescência das alíquotas do estudo de proporção dos PQs de ZnSe-GSH. $\lambda_{exc} = 325$ nm.	128
Figura 79	– Espectros de (A) absorvância e (B) fluorescência das amostras PQs de ZnSe-GSH sintetizadas na proporção $Zn/Se/GSH = 4:1:10$, $NaClO_4$ $0,05$ mol.L ⁻¹ , com	

alíquotas concentradas aquecidas durante 60, 120 e 240 min e alíquotas diluídas 5x aquecidas durante 60 e 120 min. $\lambda_{exc} = 325$ nm.....	129
Figura 80 – DRX das amostras de ZnSe-GSH concentradas e diluídas (5x), aquecidas durante 120 minutos.	131
Figura 81 – Espectro de fluorescência dos PQs de ZnSe/ZnS-MPA aquecidos durante 240 min com detalhes das bandas de emissão (referentes às energias de <i>gap</i>). $\lambda_{exc} = 325$ nm.....	132
Figura 82 – Resposta da fluorescência dos PQs de ZnSe-MPA e ZnSe/ZnS-MPA ao íon cobre II ($78,7 \mu\text{mol.L}^{-1}$) durante o tempo de 0 a 20 min.	133
Figura 83 – Resposta da fluorescência dos PQs de ZnSe/ZnS-MPA ao íon cobre II ($70 \mu\text{mol.L}^{-1}$) em quatro tampões (TRIS, ácido bórico/bórax, fosfato e TRIS/maleato) em função do tempo (0 a 20 min).	134
Figura 84 – Resposta da fluorescência dos ZnSe/ZnS-MPA ao íon cobre II ($70 \mu\text{mol.L}^{-1}$) em ácido bórico/bórax, nos pH's 8 e 9, em função do tempo (0 a 20 min).	135
Figura 85 – Espectros com a variação da intensidade de emissão (A) e do máximo de emissão (B) do ZnSe/ZnS-MPA em resposta à concentração de cobre (0 a $472 \mu\text{mol.L}^{-1}$) adicionada. $\lambda_{exc} = 325$ nm.	136
Figura 86 – (A) Faixas lineares das curvas de resposta do <i>quenching</i> da fluorescência do ZnSe/ZnS-MPA em função da concentração de cobre II. (B) Regressão linear da faixa com menores valores de concentração do íon cobre II.	137
Figura 87 – <i>Quenching</i> (extinção) de fluorescência do ZnSe/ZnS-MPA em resposta à $78 \mu\text{mol.L}^{-1}$ dos cátions: Cu^{2+} , Ag^{+} , Al^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , K^{+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^{+} , NH_4^{+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} em meio aquoso.....	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições experimentais de redução (durante 650 s) dos calcogênios (prensados com 80 mg de grafite em pó) na célula de cavidade. As medidas com a sonda e com alíquotas foram realizadas em épocas e aparelhos diferentes.	59
Tabela 2 – Condições experimentais para o estudo de mudança de eletrólito de suporte em pH 9. Proporção de 2:1:6 (Zn/Se/MPA)	60
Tabela 3 – Condições experimentais para o estudo da mudança dos eletrólitos e diluição para aquecimento das sínteses do ZnSe-MPA.	60
Tabela 4 – Condições experimentais para os estudos de concentração de eletrólitos e de diluição.	61
Tabela 5 – Condições experimentais para estudos de proporções Zn/X/MPA (X = S, Se, Te).	61
Tabela 6 – Estudo do pH da solução de síntese e de aquecimento do PQ ZnSe-GSH.	62
Tabela 7 – Valores de caracterização ótica dos PQs de ZnS-MPA e ZnSe-MPA, aquecidos 2 horas em pH = 8,5.	71
Tabela 8 – Avaliação das variáveis da metodologia com célula de cavidade	78
Tabela 9 – Propriedades eletroquímicas (E° , ΔE°), termodinâmicas (ΔG), reacionais e os produtos de algumas reações e semirreações importantes na geração dos precursores.	79
Tabela 10 – Propriedades das reações de redução do enxofre.	81
Tabela 11 – Propriedades das reações do selênio	84
Tabela 12 – Reações de redução do selênio com as espécies notadas em solução pelos espectros UV-vis.	87
Tabela 13 – Reações de oxidação e comproporcionamento dos íons Se^{2-} e Hse^{2-} a partir das espécies observadas em solução aquosa, após exposição ao ar atmosférico.	87
Tabela 14 – Propriedades das reações de redução do telúrio.	88
Tabela 15 – FWHM das amostras de PQs de ZnS-MPA preparados nas proporções 1:1:2 e 2:1:6, aquecidos sob refluxo entre 15 min e 240 min.	93
Tabela 16 – Energia de <i>band gap</i> (calculados a partir dos gráficos de Tauc) das amostras de PQs de ZnS-MPA preparados nas proporções 1:1:2 e 2:1:6, aquecidos sob refluxo entre 15 min e 240 min.	93

Tabela 17 – Comparação das propriedades espectroscópicas das amostras dos PQs de ZnS-MPA (1) e ZnS:Cu-MPA 1% (2) durante o aquecimento em refluxo.	95
Tabela 18 – Reações envolvidas na formação do ZnSe	109
Tabela 19 – Reações de interação do Zn ²⁺ com o estabilizante (MPA)	111
Tabela 20 – Propriedades óticas dos PQs de ZnSe-MPA no tratamento térmico.	115
Tabela 21 – Propriedades da passivação do ZnSe-MPA com ZnS.	119
Tabela 22 – Resultados do cálculo do tamanho dos nanocristais pela eq. de Scherrer.	123
Tabela 23 – Diâmetro hidrodinâmico e potencial zeta do ZnSe-MPA e ZnSe/ZnS-MPA....	124

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BSTR	Laboratório de Espectroscopia de Terras Raras do DQF da UFPE
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CHICO	Laboratório de Compostos Híbridos Interfaces e Colóides do DQF da UFPE
DLS	Espalhamento de luz dinâmico (<i>dynamic light scattering</i>)
DQF	Departamento de química fundamental da UFPE
DRX	Difratometria de raios-X
E°	Potencial padrão
E _g	Energia de <i>gap</i> (<i>band gap</i>)
FWHM	Largura em meia altura (<i>full width at half maximum</i>)
GSH	L-glutathione
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (<i>high-resolution transmission electron microscopy</i>)
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
λ_{em}	Comprimento de onda de emissão máxima
λ_{exc}	Comprimento de onda de excitação
LaMTESA	Lab. de Medicamentos, Tecnologias, Energias e Soluções Ambientais (UFRPE)
LES	Laboratório de eletrossíntese do DQF da UFPE
MPA	Ácido 3-mercaptopropiônico (<i>3-mercaptopropionic Acid</i>)
PQs	Pontos quânticos (<i>Quantum dots</i> - QDs)
QY	Rendimento quântico (<i>quantum yield</i>)
SCE	Eletrodo de referência de calomelano (<i>saturated calomel electrode</i>)
TOP	Trioctilfosfina (<i>trioctylphosphine</i>)
TOPO	Óxido de trioctilfosfina (<i>trioctylphosphine oxide</i>)
u.a.	Unidade arbitrária
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UFRPE	Universidade Federal Rural de Pernambuco
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta e visível
ζ	Potencial zeta (medida)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
1.1	ELETROQUÍMICA E QUÍMICA VERDE	21
1.1.1	Células eletrolíticas	22
1.1.2	Transferência de elétrons	23
1.1.3	Potencial de redução e oxidação	23
1.1.4	Técnicas de eletrólise	24
1.1.5	Transferência de massa	25
1.1.6	Parâmetros de controle das reações	26
1.1.7	Diagramas de Pourbaix	26
1.2	SEMICONDUCTORES E PROPRIEDADES.....	32
1.3	PONTOS QUÂNTICOS E LUZ	36
1.4	METODOLOGIAS DE SÍNTESE	45
1.5	DETERMINAÇÃO DE METAIS E TOXICIDADE	50
1.6	FUNDAMENTOS E MÉTODOS ANTERIORES	51
2	OBJETIVOS	54
2.1	OBJETIVO GERAL	54
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	54
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	55
3.1	REAGENTES	55
3.2	MATERIAIS E VIDRARIAS	56
3.3	METODOLOGIA ELETROQUÍMICA E MANIPULAÇÃO DE VARIÁVEIS	56
3.3.1	Célula de cavidade: eletrossíntese aquosa de PQs de ZnS, ZnSe e ZnTe.....	56
3.3.2	Análise dos íons calcogenetos gerados na eletrossíntese	59
3.3.3	Análise das variáveis estruturais e de solução	59
3.3.4	Passivação: Síntese de PQs núcleo/casca (<i>core/shell</i>) de ZnSe/ZnS-MPA.....	62
3.3.5	Fotoativação dos PQs	62
3.3.6	Dopagem dos PQs de ZnS-MPA e ZnSe-MPA.....	63
3.3.7	Aplicação do ZnSe-MPA na detecção de cobre II	63
3.3.8	Limpeza do vidro sinterizado	63
3.4	EQUIPAMENTOS E ANÁLISES	64
3.4.1	Eletrólises (potenciometrias galvanostáticas).....	64
3.4.2	Espectrofotometrias de absorção	64

3.4.3	Espectrofotometrias de emissão	65
3.4.4	Difratometrias de raios-X (DRX)	65
3.4.5	Espalhamento dinâmico de luz (DLS) e potencial zeta (ζ)	66
3.4.6	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1	PRIMEIRAS SÍNTESES DE PQS DE ZNS, ZNSE E ZNTE.....	67
4.1.1	Fluorescência e tratamento térmico do ZnSe-MPA	67
4.1.2	Fluorescência do ZnS-MPA e comparação com ZnSe-MPA.....	69
4.1.3	Escolha do eletrólito e a difratometria de raios-X.....	72
4.1.4	A síntese do ZnTe-MPA	74
4.2	METODOLOGIA DE SÍNTESE DE PQS EM CÉLULA DE CAVIDADE.....	76
4.3	ANÁLISES DOS PRECURSORES (S, SE E TE)	80
4.3.1	Redução do S em pH 13 sem diluição	80
4.3.2	Redução do S em pH 7 com diluição	82
4.3.3	Redução do Se em pH 13 sem diluição.....	83
4.3.4	Redução do Se em pH 7 com diluição	85
4.3.5	Redução do Te em pH 13 sem diluição	87
4.3.6	Redução do Te em pH 7 com diluição.....	89
4.4	DETERMINAÇÃO DE VARIÁVEIS PARA A SÍNTESE DO ZNS-MPA.....	90
4.4.1	A diluição da solução com ZnS-MPA	90
4.4.2	Estudo das proporções Zn/S/MPA estáveis dos PQs de ZnS-MPA	91
4.4.3	A dopagem do ZnS-MPA com Cu^{2+}	93
4.4.4	Propriedades estruturais do ZnS-MPA e ZnS:Cu-MPA	95
4.4.5	As proporções da síntese do ZnSe-MPA.....	96
4.4.6	Primeiras descobertas nas dopagens do ZnSe-MPA	96
4.4.7	Síntese e propriedades do ZnSe:Mn-MPA e do ZnSe:Cu-MPA	98
4.5	ESTUDO DAS VARIÁVEIS DA SOLUÇÃO DE SÍNTESE DO ZNSE-MPA	103
4.5.1	A concentração do eletrólito	104
4.5.2	Tipo do eletrólito e concentração do material.....	106
4.6	ACOMPANHAMENTO DA ELETROSSÍNTESE DO ZNSE-MPA OTIMIZADO	109
4.7	PASSIVAÇÃO DO ZNSE-MPA: SÍNTESE DE ZNSE/ZNS-MPA	117
4.8	FOTOATIVAÇÃO DO ZNSE-MPA E DO ZNSE/ZNS-MPA	120
4.9	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO ZNSE-MPA E ZNSE/ZNS-MPA.....	121
4.9.1	DRX do ZnSe-MPA e ZnSe/ZnS-MPA.....	122

4.9.2	DLS e potencial zeta do ZnSe-MPA e ZnSe/ZnS-MPA	123
4.9.3	HRTEM do ZnSe-MPA e ZnSe/ZnS-MPA	124
4.10	ESTUDO DOS PQS DE ZNSE-GSH.....	125
4.10.1	Efeitos do pH na síntese e aquecimento de ZnSe-GSH	126
4.10.2	Efeitos da proporção Zn/Se/GSH na síntese de ZnSe-GSH.....	128
4.10.3	Efeitos da diluição no aquecimento de ZnSe-GSH	129
4.10.4	Propriedades estruturais do ZnSe-GSH.....	130
4.11	APLICAÇÃO DOS PQS DE ZNSE-MPA NA DETERMINAÇÃO DE COBRE II.	131
4.11.1	Escolha da banda de resposta	131
4.11.2	Escolha dos PQs	132
4.11.3	Escolha do tampão	134
4.11.4	Escolha do pH e tempo reacional	134
4.11.5	Curva de calibração.....	135
4.11.6	Teste de sensibilidade	137
5	CONCLUSÕES.....	139
6	PERSPECTIVAS.....	140
	REFERÊNCIAS.....	141

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia evoluiu através do estudo dos materiais e da compreensão de suas propriedades, primeiro em nível macrométrico e depois micrométrico, chegando nos dias atuais ao nível nanométrico. A nanotecnologia, termo usado para a criação, manipulação e aplicação de estruturas nanométricas, continua avançando e criando relações entre as áreas das ciências que se beneficiam com novos materiais e propriedades que surgem a cada dia (KAWASAKI; PLAYER, 2005). Atualmente, a medicina tenta estudar e compreender o que acontece dentro das células para desenvolver novos medicamentos e tratamentos para o combate de doenças. Estudos em células vivas podem ser facilitados pelo uso de corantes ou sondas luminescentes, tais como as estruturas nanométricas, onde os semicondutores nanométricos têm vantagens como a fotoestabilidade, capazes de penetrar no interior das células e podendo ser projetadas para interagir com moléculas específicas através da biofuncionalização (ALIVISATOS, A. Paul; GU; LARABELL, 2005). Por outro lado, o meio ambiente sofre com a toxicidade de muitas dessas substâncias, usadas em diversas áreas e aparelhos, oferecendo riscos até mesmo aos seres humanos quando descartados sem os devidos tratamentos. Portanto, existe um grande desafio na produção desses materiais com propriedades luminescentes, não-tóxicos e ao mesmo tempo, compatíveis com o meio biológico (DERFUS; CHAN; BHATIA, 2004).

A produção de novos materiais com menor impacto ambiental e maior compatibilidade biológica está em andamento. Na área de pontos quânticos (PQs) fluorescentes, os semicondutores que usam zinco como componente metálico e são sintetizados em meio aquoso são bastante promissores (LI, Hui; SHIH; SHIH, 2007).

1.1 ELETROQUÍMICA E QUÍMICA VERDE

Nas últimas décadas, a eletroquímica tem se destacado como uma importante alternativa na química orgânica e inorgânica como metodologia verde para o desenvolvimento de uma sociedade sustentável. Comparada com as metodologias tradicionais, a eletroquímica tem diversas vantagens, onde se destacam a seletividade, quando controlados os parâmetros reacionais, condições ambientes de pressão e temperatura, baixo custo, segurança operacional, substituição de reagentes oxidantes e redutores por elétrons, facilidade de automação e análises das reações em tempo real. A eletroquímica pode ser usada para atender diversos princípios da química verde (FRONTANA-URIBE *et al.*, 2010). A utilização do zinco como substituinte de outros metais também é uma alternativa para tornar metodologias mais limpas, pois diminui a

toxicidade associada com metais presentes em produtos de semicondutores nanométricos, como o Cd, Hg e Pb. A utilização de água como solvente é importante para as metodologias verdes por não ser tóxica para os organismos biológicos. Por último, o uso de materiais plásticos, como garrafas, pode diminuir ainda mais o custo e o risco de acidentes quando substituem o vidro em metodologias.

Conceitualmente a eletroquímica é a parte da química associada a eletricidade e reações redox, relacionando os fenômenos da transferência de elétrons com reações químicas de redução e oxidação. É apenas com a eletroquímica que diversos fenômenos, dispositivos e tecnologias são devidamente compreendidos e aplicados, como por exemplo, eletroforese, corrosão, telas eletrocromáticas, sensores eletro-analíticos, baterias, células a combustível, galvanização, produção em larga escala de alumínio e cloro (BARD; FAULKNER, 2001).

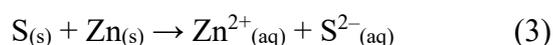
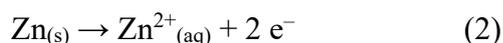
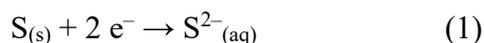
Uma parte da eletroquímica se vale de fenômenos espontâneos onde, em uma célula eletroquímica chamada *galvânica*, a energia química é convertida em energia elétrica para uso como fonte de eletricidade (pilhas e baterias). Outra parte da eletroquímica usa uma fonte de energia elétrica para aplicar potencial em eletrodos para direcionar elétrons em reações de redução e oxidação, convertendo energia elétrica em energia química num processo não espontâneo que ocorre em células eletroquímicas chamadas *eletrolíticas* (usadas para eletrossíntese, por exemplo). Uma terceira parte da eletroquímica, a eletroanalítica, utiliza técnicas de monitoramento através dos potenciais de oxidação, redução e transferência de cargas de espécies químicas em solução para análise de reações químicas, condutividade, pH de soluções, pK_a de ácidos etc. (BRETT; BRETT, 1994).

As reações eletroquímicas utilizam eletrodos em suas células e por isso as reações geralmente são heterogêneas (com o eletrodo sólido em uma solução líquida), e ocorrem na interface entre o eletrodo e a solução, essa região possui uma distribuição de cargas diferente do meio da solução e sua estrutura e dimensões afetam o processo no eletrodo (BRETT; BRETT, 1994).

1.1.1 Células eletrolíticas

Nas células eletrolíticas, os eletrodos são condutores de eletricidade que atuam como fornecedores ou receptores de elétrons, ambos fenômenos ocorrem simultaneamente nos eletrodos chamados *catodo*, onde o potencial negativo fornece elétrons para as espécies em solução, e, *anodo*, onde o potencial positivo recebe elétrons que são retirados das espécies em solução. Mas os eletrodos também podem ser reagentes, como é o caso dos anodos de sacrifício

(metais que se oxidam, gerando cátions que são liberados para a solução). Os fenômenos de transferência de elétrons podem ser descritos, separadamente, através da semirreação de redução (Eq. 1), onde, por exemplo, o enxofre se reduz para sulfeto ao receber dois elétrons. Na semirreação de oxidação, o zinco, por exemplo, se oxida para o cátion Zn^{2+} , liberando dois elétrons (Eq. 2), simultaneamente. A reação total, ou seja, a soma das semirreações 1 e 2, é descrita na Eq. 3 (BRETT; BRETT, 1994).



1.1.2 Transferência de elétrons

Os processos eletroquímicos podem ser entendidos com ajuda da teoria dos orbitais. O potencial elétrico no anodo é positivo. Por isso, os elétrons são atraídos pelo anodo através de uma força elétrica positiva, retirados das espécies que estão na interface entre o anodo e a solução, que possuem elétrons (HOMO) com energia maior que dos orbitais desocupados do anodo, ocorrendo assim a oxidação. Apenas os elétrons com energia menor que a energia do potencial aplicado permanecem na espécie oxidada. No outro lado da célula eletroquímica, no catodo, é aplicado um potencial negativo, que disponibiliza elétrons nos orbitais do eletrodo (mais energéticos). Quando os elétrons do catodo estiverem em níveis maiores que os orbitais (LUMO) das espécies presentes na interface do eletrodo, ocorre a transferência eletrônica do eletrodo para espécie, ou seja, a redução. Naturalmente, nos dois casos (oxidação e redução), a transferência de elétrons é sempre dos orbitais de maior energia para os de menor energia. Podendo a energia entre os eletrodos ser controlada através de um potenciostato/galvanostato (BARD; FAULKNER, 2001).

1.1.3 Potencial de redução e oxidação

Esse nível energético crítico para transferência eletrônica é conceituado como o potencial (E) de redução ou oxidação das espécies. Como consequência da corrente elétrica (princípio da neutralidade) é necessária a ocorrência simultânea da oxidação no anodo e redução no catodo. Esse valor de potencial é adotado com relação a um eletrodo de referência. O

hidrogênio foi escolhido como referência para calcular esses potenciais, denominando esses valores de potenciais de redução padrão (E°) (BARD; FAULKNER, 2001).

1.1.4 Técnicas de eletrólise

Para a realização de uma eletrólise (ou eletrossíntese) é necessário utilizar dois ou três eletrodos, dependendo do método. Duas técnicas são bastante utilizadas como metodologias, a potenciometria (amperostática), onde se fixa a intensidade de corrente elétrica e mede-se a variação do potencial ao longo do tempo, e, a amperometria (potenciostática), onde se fixa o potencial elétrico e mede-se a variação da intensidade de corrente elétrica ao longo do tempo. Na técnica de potenciometria, ou cronopotenciometria, o potencial e a corrente são medidos entre os eletrodos catodo e anodo. Já na técnica de amperometria, ou cronoamperometria, são necessários três eletrodos, trabalho, auxiliar e referência. Nela, o potencial é mantido constante, medindo-se o valor da corrente (entre trabalho e auxiliar) em função do tempo de eletrólise. O eletrodo escolhido para o acompanhamento do potencial é chamado de eletrodo de trabalho. A medida do potencial do eletrodo de trabalho é feita em relação ao eletrodo chamado de referência, tal como o Ag/AgCl, SCE (eletrodo de calomelano saturado) etc. O eletrodo auxiliar é utilizado para manter o fluxo de elétrons entre esse e o eletrodo de trabalho (BARD; FAULKNER, 2001).

A potenciometria (em corrente constante) precisa apenas de dois eletrodos e por isso é considerada mais simples, mas nessa técnica o controle do potencial entre os eletrodos (trabalho e auxiliar) é limitado, ajustado para manter a corrente constante, podendo gerar subprodutos (se não controladas as condições) (BARD; FAULKNER, 2001).

Em uma reação de eletrossíntese em célula eletrolítica a quantidade de produtos é proporcional à carga, que pode ser calculada através da carga teórica (Q_t em coulomb) utilizada para reduzir ou oxidar certa quantidade de mols de uma determinada substância, Eq. 4 (BARD; FAULKNER, 2001).

$$Q_t = n \cdot z \cdot F \quad (4)$$

onde, n é o número de mols de reagente, z é o número de elétrons envolvidos por unidade da substância e F é a constante de Faraday (96.485 C).

Com o devido controle das condições, espera-se que esse valor teórico de carga esteja bem próximo do correspondente ao produto alcançado. Pode-se comparar o valor de carga

teórica como o valor da carga experimental (Q_{exp}) usada no processo através do cálculo da expressão da Eq. 5:

$$Q_{exp} = i \cdot \Delta t \quad (5)$$

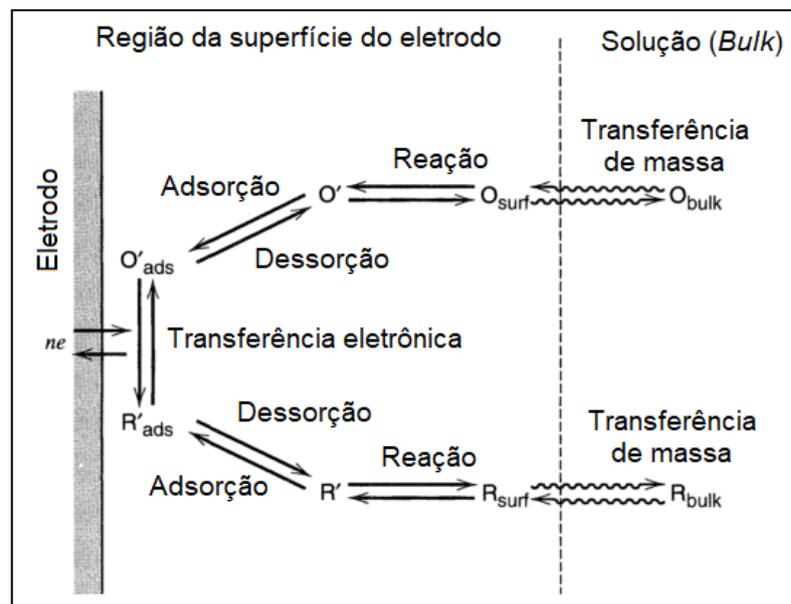
onde, i é a corrente (A) e Δt o intervalo de tempo (s).

A relação entre os valores das cargas teórica e experimental (Q_t/Q_{exp}) é chamada eficiência eletroquímica, que também pode ser calculada pela relação entre as quantidades de produto obtido e de reagente usados (n_p/n_r).

1.1.5 Transferência de massa

O controle de parâmetros eletroquímicos e reacionais pode melhorar a eficiência eletroquímica. Esse controle envolve o conhecimento de uma série de fatores que afetam os processos eletroquímicos para favorecer as possíveis espécies em solução que irão sofrer a oxidação ou redução. O caminho de uma reação eletroquímica envolve geralmente a transferência de massa de espécies entre o seio da solução e a superfície do eletrodo, como mostra a **Figura 1**.

Figura 1 – Processos de transferência de massa de espécies em reações eletroquímicas.



Fonte: (BARD; FAULKNER, 2001)

As dificuldades nos processos para obtenção do produto da reação são amenizadas quando algumas dessas etapas são eliminadas, como é o caso em que o anodo é consumido (como, por exemplo, um anodo de sacrifício metálico), eliminando as etapas de transferência de massa do seio da solução para o eletrodo, dessolvatação e adsorção, diminuindo o tempo de duração da eletrólise, ou, no caso em que há deposição de material no eletrodo. Também pode ocorrer a diminuição do tempo de eletrólise, quando uma espécie é previamente adsorvida no eletrodo (como, por exemplo, na preparação de eletrodo com deposição de material sob sua superfície, ou em seu interior, se for poroso). Essas duas propriedades (consumo e deposição) tornam as metodologias de eletrossínteses envolvidas mais rápidas, diminuindo o tempo para obtenção dos produtos (BARD; FAULKNER, 2001).

1.1.6 Parâmetros de controle das reações

São vários os parâmetros de controle de um processo eletroquímico. Podem envolver o eletrodo (material, área, geometria), a transferência de massa (difusão, convecção, adsorção), a solução (concentração dos reagentes, dos eletrólitos, polaridade do solvente, pH), as medidas elétricas (potencial, corrente, carga), o ambiente externo (temperatura, pressão e tempo) e outros (BARD; FAULKNER, 2001).

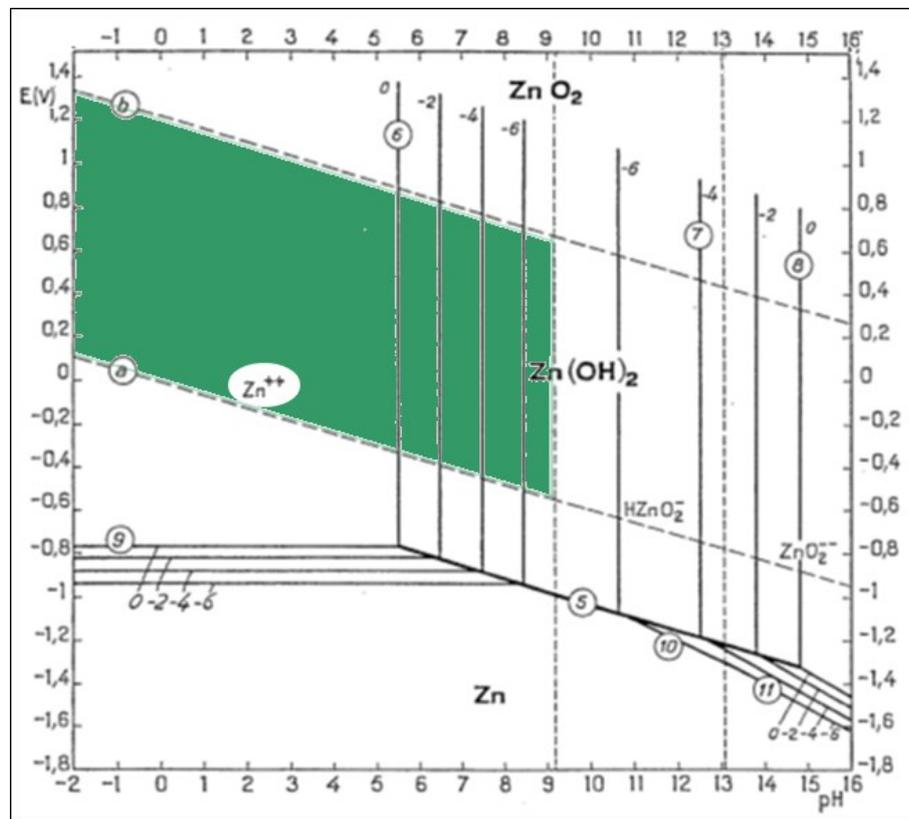
1.1.7 Diagramas de Pourbaix

Na oxidação ou redução de uma substância em meio aquoso, o produto gerado, comumente não é um único composto, mas uma série de espécies em solução, cujas condições como o potencial e o pH determinam qual espécie será predominante, ou termodinamicamente favorável. A disposição dessas espécies favorecidas em gráficos leva aos diagramas do tipo E vs pH, que também são conhecidos como diagramas de Pourbaix. Na **Figura 2** é mostrado, como exemplo, o diagrama de Pourbaix para o zinco em meio aquoso, onde o eixo vertical apresenta os valores de potencial e o eixo horizontal exibe os valores de pH. Basicamente, esses diagramas permitem a previsão das espécies formada nas condições experimentais tabeladas. As linhas horizontais indicam transferência eletrônica, e por isso são referentes às reações que só dependem do potencial. As linhas verticais indicam reações com a água, desprotonação, assim, referem-se às reações que dependem apenas do pH. E as linhas oblíquas indicam transferência eletrônica e reação com a água, cujas reações dependem simultaneamente do

potencial e do pH. As linhas oblíquas tracejadas (a e b) indicam os potenciais de redução e oxidação da água respectivamente. Esse diagrama mostra duas linhas verticais tracejadas (pH 9 e 13) para os valores de pKa do hidróxido de zinco ($\text{Zn}(\text{OH})_2 / \text{HZnO}_2^- / \text{ZnO}_2^{2-}$). Por último, os números nas linhas paralelas cheias são os valores logarítmicos da concentração da espécie expressa próxima da linha “0” (ATKINS *et al.*, 2010).

O diagrama de Pourbaix para o zinco em meio aquoso, **Figura 2**, mostra que o zinco sólido ($\text{Zn}_{(s)}$) é oxidado para $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ na faixa de pH 0 a 5,5 e em potencial maior que -0,76 V. Do pH 5,5 a 9 em potenciais superiores aos valores que variam de -0,76 a -0,95V gera espécies $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ e $\text{Zn}(\text{OH})_{2(aq)}$ coexistentes. Entretanto, do pH 9 a 10,5 a oxidação produz exclusivamente $\text{Zn}(\text{OH})_{2(aq)}$. Em pH maior que 10,5 o hidróxido de zinco coexiste com espécies de caráter básico ($\text{HZnO}_2^-_{(aq)}$), e do pH 13 em diante fica totalmente na forma básica, $\text{ZnO}_2^{2-}_{(aq)}$. Observa-se também nesse diagrama que há uma região entre o zinco sólido e o limite de redução da água, ou seja, uma diferença de potencial entre a oxidação do zinco a redução da água, assim, a água reage com zinco sólido espontaneamente ($2 \text{H}^+_{(aq)} + \text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{H}_{2(g)} + \text{Zn}^+_{(aq)}$) (BEVERSKOG; PUIGDOMENECH, 1997) (HARRIS, 2006) (HUNTER, 1989).

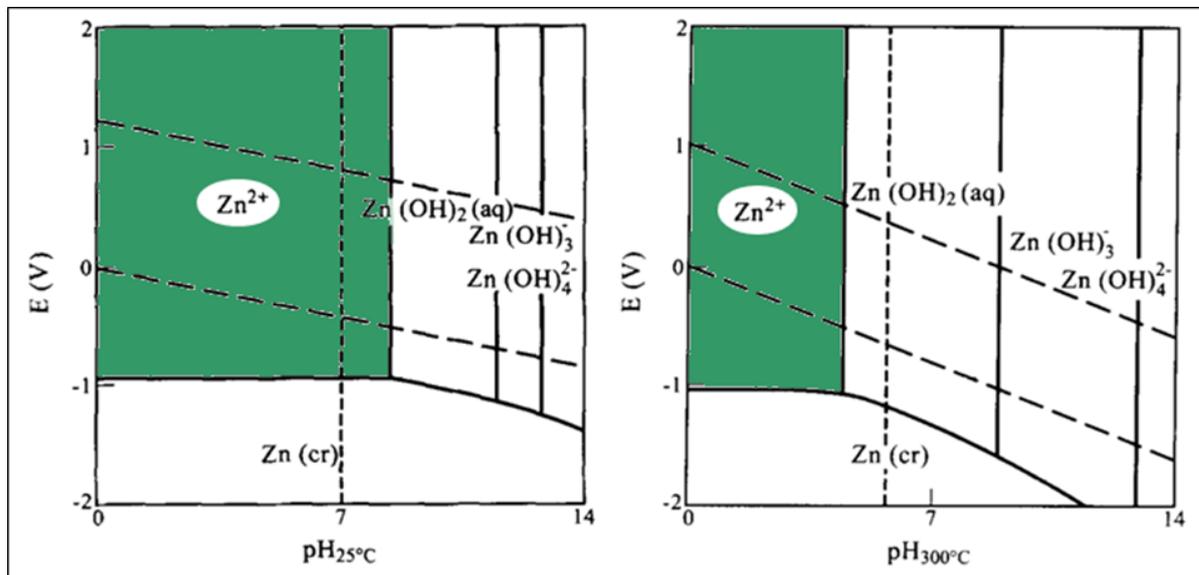
Figura 2 – Diagrama de Pourbaix do zinco em meio aquoso. Eletrodo de trabalho de zinco, eletrodo de referência padrão de hidrogênio.



Fonte: (HUNTER, 1989)

Na **Figura 3** observa-se a mudança nos diagramas de Pourbaix do zinco, de acordo com a variação da temperatura de 25 °C para 300 °C. As linhas verticais desses diagramas se deslocam para a esquerda na escala de pH, com o aumento de temperatura. Indicando que temperaturas mais elevadas favorecem a reação no sentido de formação de $\text{Zn(OH)}_{2(\text{aq})}$. As linhas horizontais apresentam um pequeno deslocamento para menores valores de potencial de redução. As linhas oblíquas apresentam uma maior inclinação, indicando um maior fator de correlação entre o pH e o potencial ($\Delta E/\Delta \text{pH}$), que é de -59 mV/z à 25 °C (onde $z = \text{número de elétrons envolvidos no processo}$) (BEVERSKOG; PUIGDOMENECH, 1997).

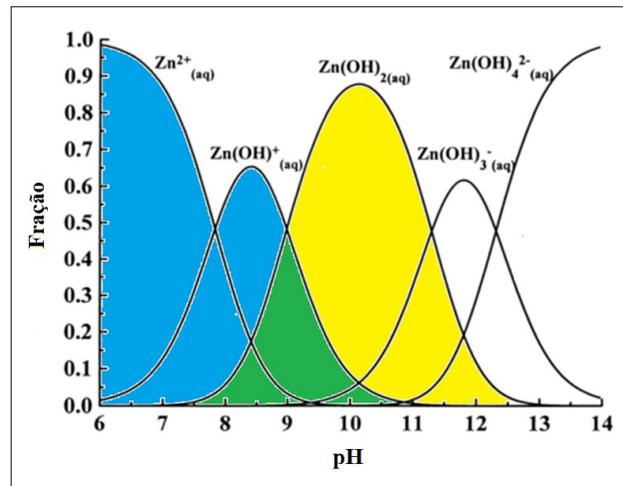
Figura 3 – Diagramas de Pourbaix do zinco em solução aquosa à 25 °C (esquerda) e 300 °C (direita). Eletrodo padrão de hidrogênio usado como referência.



Fonte: (BEVERSKOG; PUIGDOMENECH, 1997)

A variedade (ou fração) de espécies de zinco dissolvidas em meio aquoso na faixa de pH que vai de 6 a 14 pode ser visualizada na **Figura 4**. Nela nota-se que as espécies que possuem carga positiva são estáveis em pH menor que 10, predominando em pH menor que 9. Enquanto as negativas se estabilizam em pH maior que 10 e predominam em pH maior que 11 (DEGEN; KOSEC, 2000).

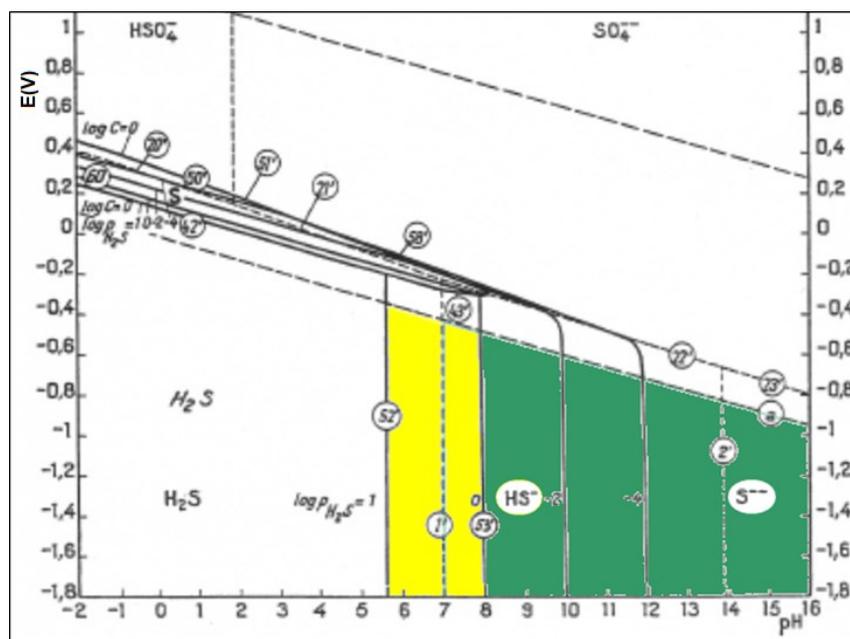
Figura 4 – Variação das espécies de zinco em meio aquoso, de acordo com o pH.



Fonte: (DEGEN; KOSEC, 2000)

Conforme pode ser observado no diagrama de Pourbaix para o elemento enxofre em meio aquoso na **Figura 5**, mostra que a redução do enxofre gera sulfeto (S^{2-}) somente em pH acima de 14, gerando o íon hidrogenossulfeto (HS^-) na faixa de pH entre 8 e 14, num intervalo de potencial entre -0,5 e -0,8 V. Abaixo do pH 7, é gerado o gás H_2S em pequenas concentrações, que apesar de perigoso, reage rapidamente com íons metálicos, como o zinco. No pH 7 o é vista uma linha tracejada que representa o pKa1 do H_2S (H_2S / HS^-) e outra em pH 14 referente ao pKa2 (HS^- / S^{2-}) (BOUROUSHIAN, 2010).

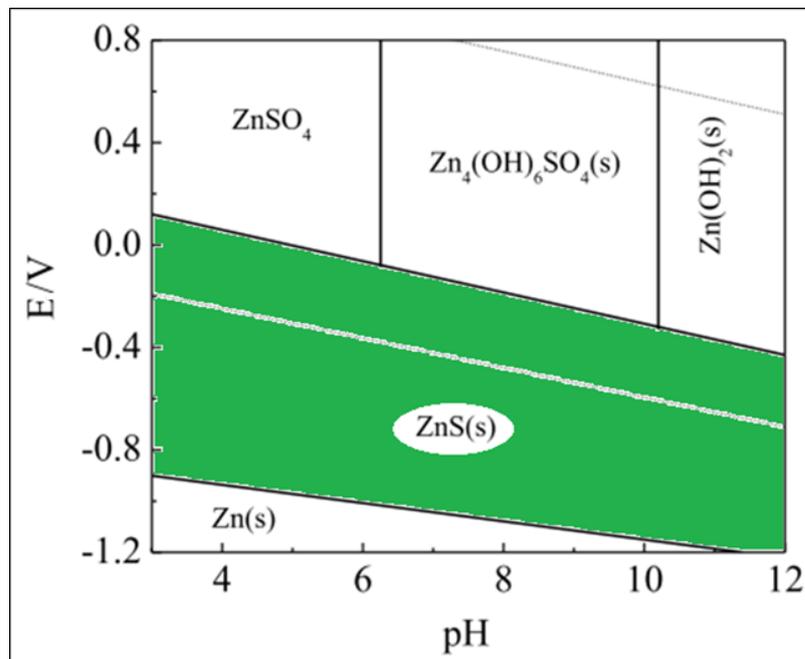
Figura 5 – Diagrama de Pourbaix do enxofre em meio aquoso. Eletrodo padrão de hidrogênio usado como referência.



Fonte: (BOUROUSHIAN, 2010)

A estabilidade dos cristais de ZnS em meio aquoso também pode ser avaliada pelo uso de diagramas de Pourbaix que contenham esse composto, como pode ser visto na **Figura 6**. Esse diagrama mostra a região de potencial e pH em meio aquoso no qual o ZnS é estável, ocorrendo apenas em potenciais negativos. O ZnS é estável de pH 3 a 12, mas em potenciais positivos o sulfeto (na forma hidrogenosulfeto, HS^-) se oxida para sulfato (hidrogeno sulfato, HSO_4^-), dando origem ao sulfato de zinco aquoso em pH menor que 6. A oxidação do ZnS (mais especificamente do HS^-), leva à formação do hidróxido de zinco sólido em pH maior que 10. E na faixa de pH entre 6 e 10, a oxidação do ZnS, produz o sólido sulfato de hexahidróxido de zinco sólido. (WANG, Meng *et al.*, 2011).

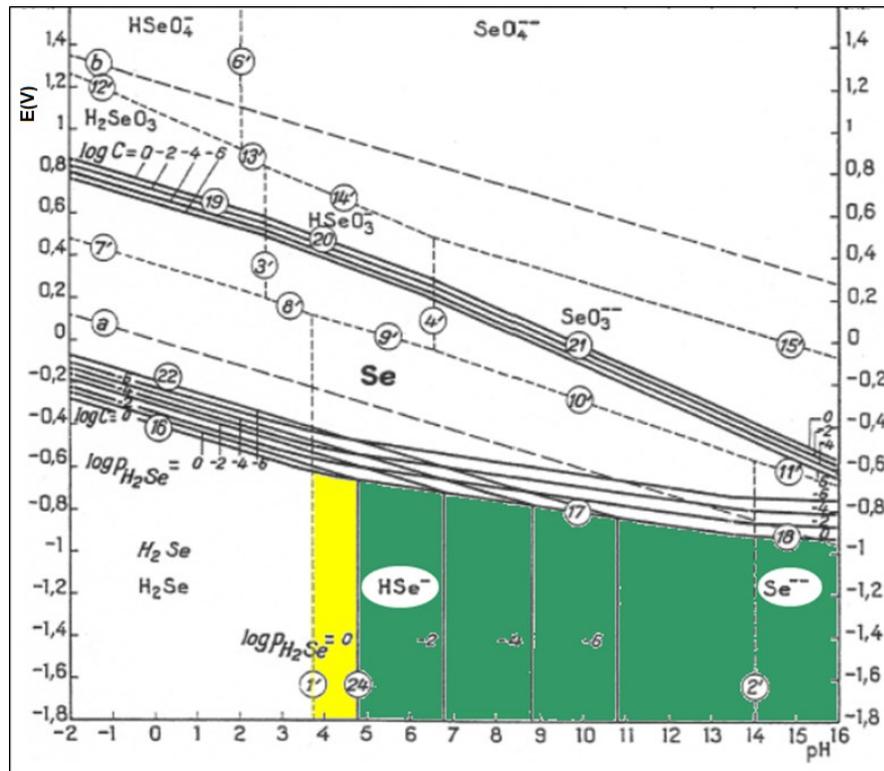
Figura 6 – Diagrama de Pourbaix do sulfeto de zinco em meio aquoso. Eletrodo padrão de hidrogênio usado como referência.



Fonte: (WANG, Meng *et al.*, 2011)

De modo similar ao enxofre, há o diagrama de Pourbaix para o elemento selênio em meio aquoso, **Figura 7**, que apresenta a possibilidade de se obter o hidrogenoseleneto (HSe^-) a partir da redução do selênio em potenciais menores que os valores de -0,7 a -0,9 V na faixa de pH que de 5 a 14 (BOUROUSHIAN, 2010).

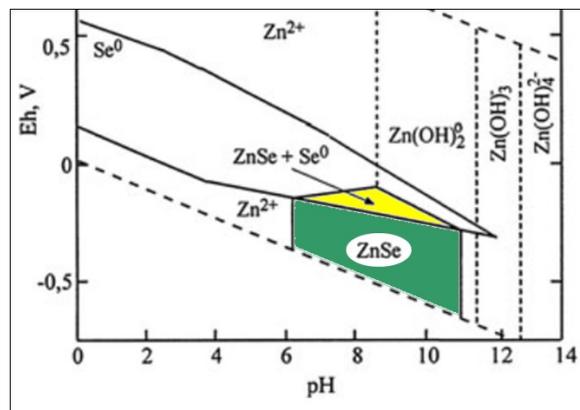
Figura 7 – Diagrama de Pourbaix do selênio em meio aquoso. Eletrodo padrão de hidrogênio usado como referência.



Fonte: (BOUROUSHIAN, 2010)

Os cristais de seleneto de zinco ($ZnSe$) em meio aquoso se mantêm estáveis na faixa de pH entre 6 e 11, como mostra o diagrama de Pourbaix na **Figura 8**. O $ZnSe$ fica, como visto na área verde da figura, permanece estável apenas em potenciais negativos. No topo da região, área amarela da **Figura 8**, em potenciais próximos de 0,0 V, observa-se a formação do Se^0 espontaneamente, que passa a coexistir com o $ZnSe$ (CHARYKOVA; KRIVOVICHEV, 2016).

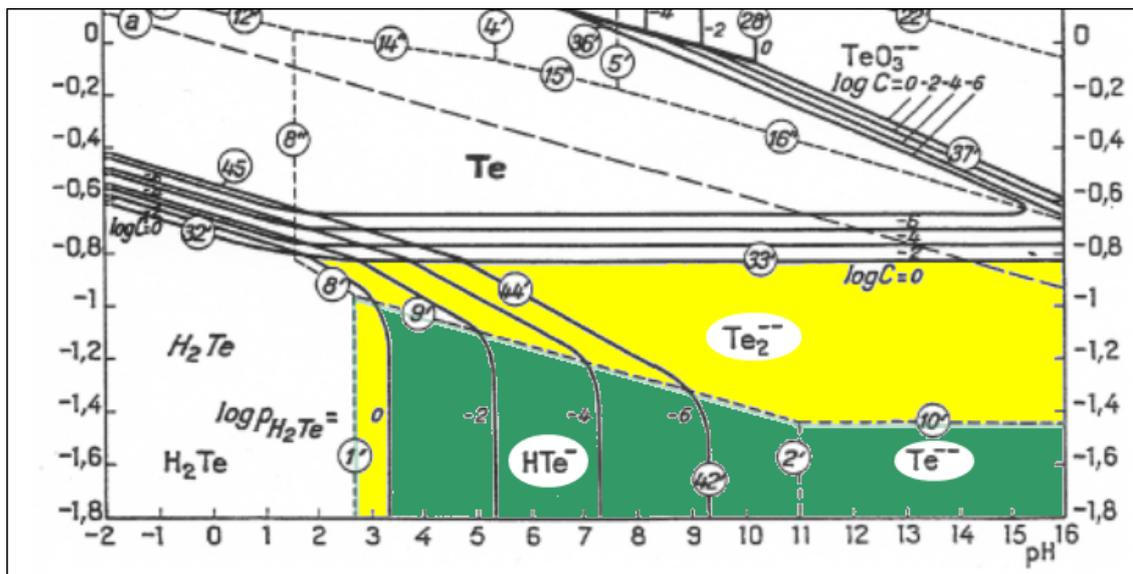
Figura 8 – Diagrama de Pourbaix do seleneto de zinco em meio aquoso. Eletrodo padrão de hidrogênio usado como referência.



Fonte: (CHARYKOVA; KRIVOVICHEV, 2016)

O diagrama de Pourbaix para o elemento telúrio em meio aquoso (**Figura 9**) mostra que o telúrio (Te) é reduzido telureto (Te^{2-}) em pH maior que 11 em potenciais abaixo de -1,5 V. Na faixa de pH entre 3 e 11, o HTe^- pode ser obtido com aplicação de potenciais entre -1,0 V e -1,5 V. Nesses dois casos o telúrio é reduzido inicialmente para ditelureto (Te_2^{2-}) e posteriormente é reduzido para Te^{2-} ou HTe^- , dependendo do pH (BOUROUSHIAN, 2010). O diagrama de Pourbaix para o composto ZnTe em meio aquoso não foi encontrado na literatura.

Figura 9 – Diagrama de Pourbaix para telúrio em meio aquoso. Eletrodo padrão de hidrogênio usado como referência.



Fonte: (BOUROUSHIAN, 2010)

1.2 SEMICONDUTORES E PROPRIEDADES

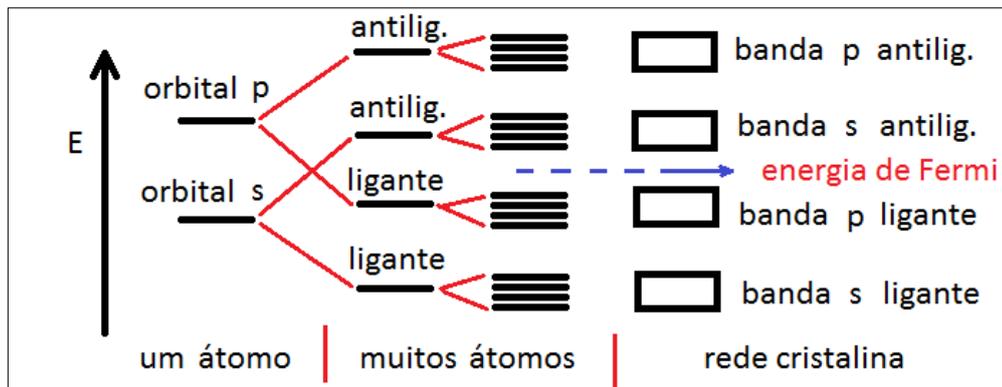
A maioria dos compostos inorgânicos são sólidos. Esses sólidos são formados por átomos, íons ou moléculas que ordenadamente preenchem o espaço com uma estrutura simétrica (cristalina), ou amorfa, mantidas rígidas por forças eletrostáticas de atração e repulsão. As estruturas cristalinas compostas por íons são mantidas rígidas pela mesma atração eletrostática entre as cargas elétricas que se ordenam alternadamente formando ligação iônica.

Os sólidos são classificados em condutores (como zinco), semicondutores (como silício) ou isolantes (como enxofre) (ATKINS *et al.*, 2010).

Em uma rede cristalina, as camadas eletrônicas mais energéticas e externas dos átomos sofrem influência dos seus átomos vizinhos, rearranjando energeticamente os orbitais em uma nova estrutura de níveis energéticos muito próximos, chamada banda, que pertence ao material como um todo. A teoria quântica permite dois tipos de bandas: uma formada por orbitais

ligantes, de menor energia, e ocupada por elétrons, denominada banda de valência; e a banda de orbitais antiligantes, de maior energia, (geralmente) desocupada e denominada banda de condução (**Figura 10**). O comportamento dos elétrons nos sólidos é melhor compreendido através dessa estrutura de bandas, onde a teoria de grupos é uma ferramenta para simplificação dos cálculos, levando em consideração a grande quantidade de átomos (YU; CARDONA, 2005).

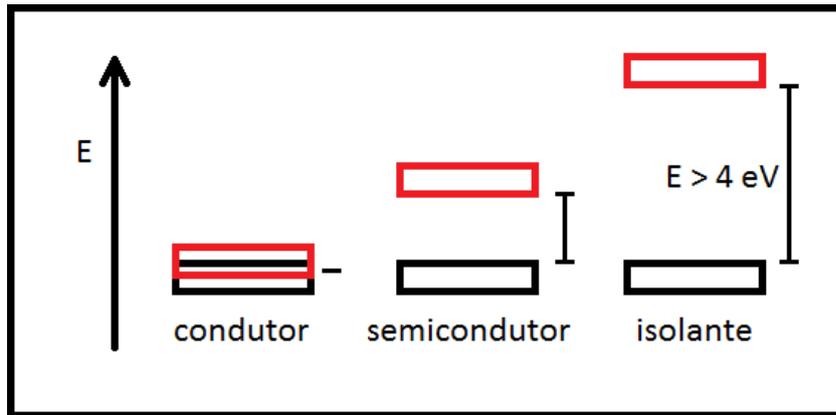
Figura 10 – Estrutura de bandas de um composto sólido.



Fonte: (YU; CARDONA, 2005)

Os semicondutores são os materiais cuja resistividade está entre 10^{-2} e $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, cujo *band gap* está entre 0 e 4 eV (**Figura 11**). Materiais em que a diferença de energia entre as bandas de valência e condução (*band gap*, ou *energia de gap*, E_g) é maior que 4 eV são chamados isolantes. Materiais que não possuem diferença entre as bandas, ou essas são sobrepostas são ditos condutores, como metais por exemplo. A **Figura 11** exemplifica a distribuição das bandas de energia (valência e condução) dos materiais condutores, semicondutores e isolantes. Devido a sua variedade estrutural, os semicondutores são classificados em elementares (Si, S, Se, Te, P), binários (GaAs, ZnS, HgTe, PbS), óxidos (Cu_2O , ZnO), em camadas (PbI_2 , MoS_2 , GaSe), orgânicos (poliacetileno, fulereno, nanotubos), magnéticos (EuS, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$) e variados (AgGaS_2 , CuInSe_2 , ZnSiP_2). Por sua vez cada classe se subdivide em tipos, como os binários II-VI (famílias 2B e 6A, como HgS, HgSe, HgTe, CdO, CdS, CdSe, CdTe, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe) e III-V (famílias 3A e 5A, como GaAs,) (YU; CARDONA, 2005).

Figura 11 – Estrutura de bandas dos materiais condutores, semicondutores e isolantes.

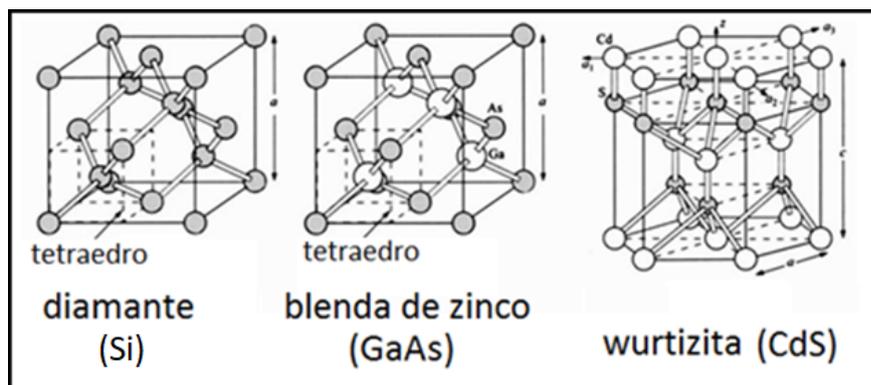


Fonte: (LEE, 1999)

Quando um elétron de um semicondutor é excitado, passando da banda de valência para a banda de condução, o material adquire a propriedade de conduzir eletricidade, pois a banda de condução pertence a todos os átomos da rede cristalina, deixando o elétron deslocalizado, ou seja, livre para se mover no corpo do material (LEE, 1999).

As energias das bandas de valência e condução de um semicondutor (assim como seu *band gap*) dependem, além dos átomos constituintes do material, da simetria da rede cristalina que o mesmo possui (células unitárias). Geralmente os semicondutores possuem rede de diamante (cúbica de corpo centrado) e blenda de zinco (tetraédrica), mas também podem apresentar rede wurtzita (hexagonal), entre outras, **Figura 12** (SZE; KWOK, 2007).

Figura 12 – Tipos comuns de redes cristalinas de semicondutores. Exemplos: Si, GaAs e CdS.

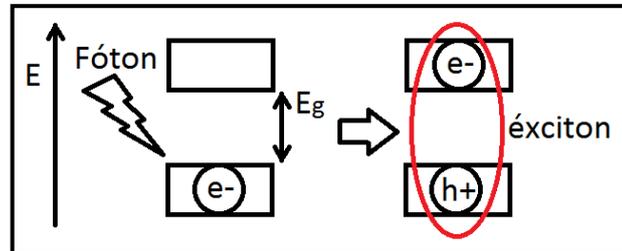


Fonte: (SZE; KWOK, 2007)

Um fóton com energia igual ou superior ao *band gap* é capaz de excitar um elétron da banda de valência, deslocando-o para a banda de condução, e ao fazer isso surge um buraco

(h^+) onde o elétron estava, criando também uma atração coulombiana entre o elétron e o buraco, um estado chamado éxciton, (como exemplificado na **Figura 13**) (BAKKERS, 2000).

Figura 13 – Formação do éxciton em semicondutores.



Fonte: (BAKKERS, 2000)

Na formação do éxciton em um semicondutor cristalino de tamanho macroscópico a distância de separação que o par elétron-buraco pode atingir é denominada raio de Bohr (a_B). A Equação 6 nos permite calcular o raio de Bohr. O primeiro fator é referente as constantes físicas envolvidas no cálculo, e, o segundo fator entre parênteses relaciona a dimensão do raio com as massas efetivas do elétron e do buraco com uma relação inversa com o raio.

$$a_B = \frac{\hbar \epsilon_0 \epsilon}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (6)$$

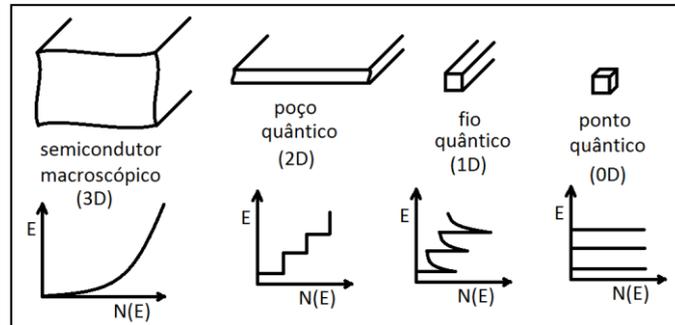
onde, a_B é o raio de Bohr, $\hbar = h/2\pi$, sendo h a constante de Planck, ϵ_0 é a permissividade no vácuo, ϵ é a constante dielétrica do meio, e é a carga do elétron, m_e^* e m_h^* são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente (YU; CARDONA, 2005).

O tamanho do raio em um semicondutor macroscópico é muito maior que o *raio de Bohr* ($R \gg a_B$). Quando a energia de um fóton supera o *band gap* desse semicondutor, quando esse fóton atinge seus elétrons, eles passam para a banda de condução e são acelerados dentro do material (segundo a quantidade de energia excedente ao *band gap*) e podem migrar livremente pela estrutura, pois o elétron (e^-) não está ligado ao buraco (h^+) (BAKKERS, 2000).

Quando há dimensões do material na escala nanométrica (nm), sendo alguma(s) dessas dimensões menores que o raio de Bohr, surge um fenômeno conhecido por confinamento quântico. Nessas condições as cargas excitadas (par elétron-buraco) ficarão confinadas nas dimensões do material, movendo-se em um plano (duas dimensões macroscópicas), em um fio (uma dimensão macroscópica) ou em um ponto, estando confinado nesse último caso nas três dimensões ao mesmo tempo (de onde deriva o nome pontos quânticos). Esse confinamento leva

a limitação dos níveis de energia permitidos, “discretizando” esses níveis energéticos, como ilustra a **Figura 14** (SZE; KWOK, 2007).

Figura 14 – Relação de densidade de estados $N(E)$ e energia para vários confinamentos.



Fonte: (ALIVISATOS, A P, 1996)

Os semicondutores ocorrem em muitas composições químicas diferentes, com imensa variedade de estruturas cristalinas. Devido a essa variedade, apresentam muitas propriedades (elétricas, magnéticas, ferroelétricas, supercondutoras, térmicas, óticas etc.) (YU; CARDONA, 2005). Dentre tantas propriedades, há especial interesse nas propriedades óticas (absorbância, fotoluminescência, eletroluminescência, fotodeteção, fotoelétrica etc.), que são aplicadas nas diversas áreas das ciências e tecnologias. A fotoluminescência (ou luminescência) nesses materiais acontece quando os elétrons de um semicondutor (geralmente nanométrico) são excitados ao absorver fótons formando éxcitons, que ao retornarem ao estado fundamental emitem fótons, geralmente em comprimentos de onda maiores, efeito conhecido como desvio de Stokes e está relacionado com outras perdas energéticas como, por exemplo, decaimentos não radiativos do elétron entre os níveis energéticos (ATKINS *et al.*, 2010; YU; CARDONA, 2005).

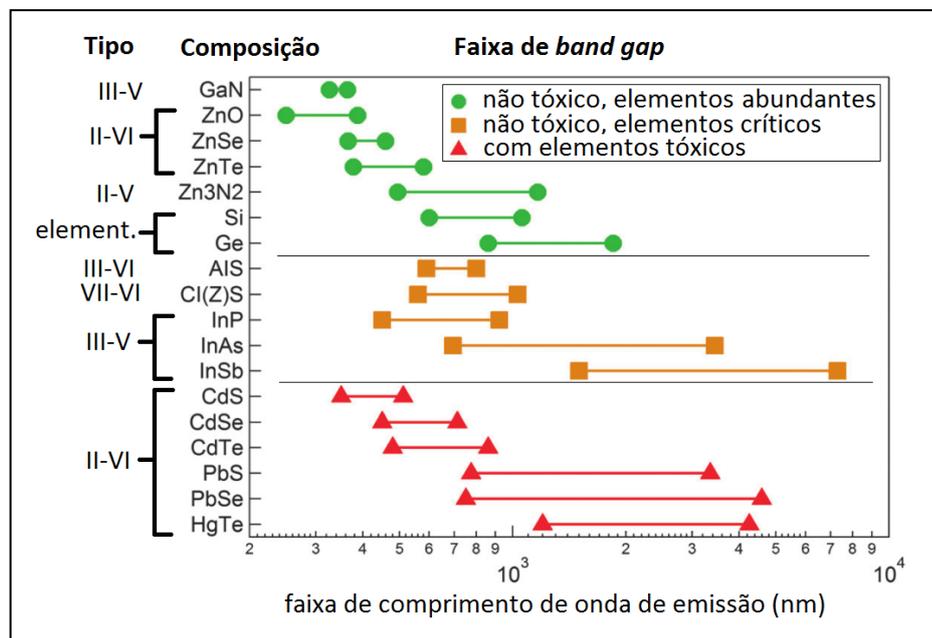
1.3 PONTOS QUÂNTICOS E LUZ

Pontos quânticos (PQs, ou *quantum dots*), são estruturas de tamanho nanométrico, geralmente de 2 a 20 nm (dependendo do raio de Bohr para o material), formadas de cristais semicondutores que apresentam confinamento quântico e forte intensidade de luminescência, que é considerada uma propriedade ótica interessante devido à sua aplicabilidade (DRBOHLAVOVA *et al.*, 2009). A aplicação dos PQs é muito larga, vai desde dispositivos optoeletrônicos, telas de aparelhos eletrônicos, diodos emissores de luz (*LED*), sensores

diversos, dispositivos fotovoltaicos, até marcadores biológicos e imageamento celular (SMYDER; KRAUSS, 2011).

Os PQs mais comuns são do tipo II-VI, pois apresentam maior facilidade de síntese e aplicação (SILVA, FO; VIOL; FERREIRA, 2010). Na **Figura 15** (adaptada) abaixo são exibidos alguns exemplos de PQs e algumas de suas propriedades como tipo, composição e faixa de emissão (em nanômetros) para os tamanhos descritos na literatura, além de uma classificação sobre a toxicidade desses materiais (GRIM; MANNA; MOREELS, 2015).

Figura 15 – Seleção de semicondutores, toxicidade e suas faixas de emissão.



Fonte: (GRIM; MANNA; MOREELS, 2015)

A luminescência dos PQs é devida ao confinamento quântico de seus elétrons no semicondutor, que foi descrito (equacionado) em uma caixa esférica utilizando as massas efetivas aproximadas do par elétron-buraco, chegando à expressão abaixo (Eq. 7), que calcula aproximadamente a energia da primeira transição eletrônica do éxciton, que corresponde ao *band gap* (BRUS, L. E., 1984).

$$\Delta E = \left[\frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \right] - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R} \quad (7)$$

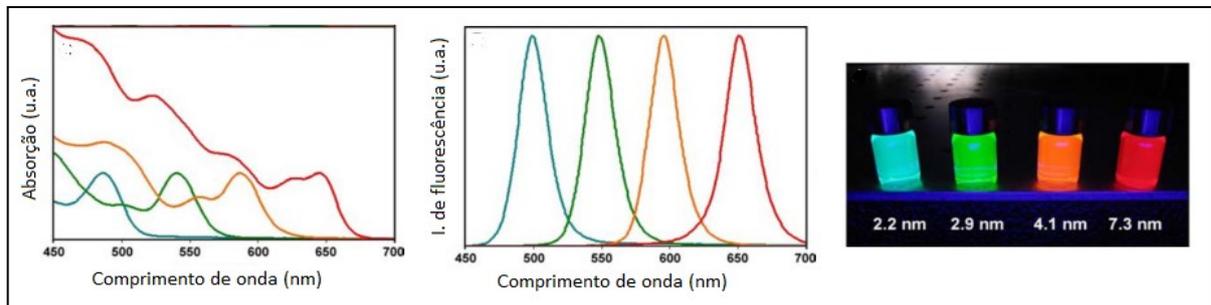
onde, ΔE é a energia entre as bandas de valência e condução, \hbar é a constante de Planck (na forma $h/2\pi$), ϵ_0 é a permissividade do vácuo, ϵ é a constante dielétrica do sólido, e é a carga do

elétron, m_e^* e m_h^* são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente, R é o raio do cristal.

O termo entre colchetes relaciona a energia do éxciton e o raio do nanocristal, enquanto que o termo à direita dos colchetes refere-se à atração coulombiana entre o elétron e o buraco. Esse modelo explica de forma qualitativa os efeitos ópticos do confinamento quântico, mas não considera influências da estrutura da superfície em um semiconductor real (TRINDADE; BRIEN; PICKETT, 2001).

A conclusão dessa equação é que, experimentalmente podem ser obtidos diferentes comprimentos de onda de emissão variando-se apenas o tamanho das nanopartículas de um mesmo tipo de semiconductor, pois na equação o raio do material e a energia resultante da transição do elétron são inversamente proporcionais. A **Figura 16** exemplifica esse efeito, mostrando que os nanocristais de um mesmo material, mas com diferentes tamanhos, apresentam fluorescência em uma faixa característica (SILVA, FO; VIOL; FERREIRA, 2010).

Figura 16 – Variação do comprimento de onda com o tamanho das nanopartículas de CdSe.

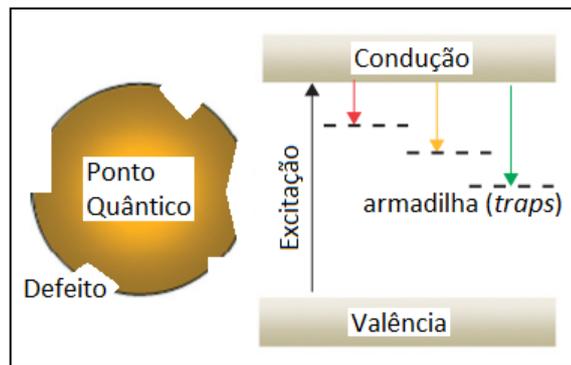


Fonte: (SMITH, Andrew M. *et al.*, 2006)

Os PQs têm sido obtidos basicamente de duas formas: litográfica ou sistemas coloidais (DRBOHLAVOVA *et al.*, 2009). Os PQs coloidais são partículas sólidas dispersas em um solvente líquido, que estão sujeitas ao movimento randômico vindo dos choques entre essas partículas e o fluido que as contém, conhecido como movimento Browniano. As amostras dessas partículas são chamadas dispersões ou suspensões. Essas partículas (apesar de pequenas) apresentam uma grande área superficial que interage com o meio, tornando-se termodinamicamente instáveis e necessitam de separação entre os seus núcleos (sólidos) para se estabilizar e vencer as forças de Van der Waals. A agregação entre núcleos é considerada irreversível e acontece se não houver interação dos núcleos com o meio. Aerossóis, cosméticos, plásticos e tintas são exemplos de coloides em nosso cotidiano (DHONT, 2003).

Os cristais de semicondutores frequentemente apresentam imperfeições, defeitos estruturais, divergindo do modelo ideal. As superfícies desses materiais apresentam falhas resultantes de ligações pendentes, impurezas na rede cristalina etc. Essas falhas são severamente acentuadas nos PQs, pois sua área superficial é formada por grande parte dos átomos que compõem o cristal, diferentemente de um cristal em dimensão macroscópica, onde poucos átomos estão na superfície. Esses defeitos afetam as propriedades das nanopartículas, ocasionando níveis eletrônicos intermediários (armadilhas), entre as bandas de valência e condução do nanomaterial. As armadilhas desativam o éxciton, diminuindo ou mesmo extinguindo a luminescência. O controle superficial dessas nanoestruturas é essencial para a obtenção de suas melhores propriedades **Figura 17**) (MANSUR, 2010).

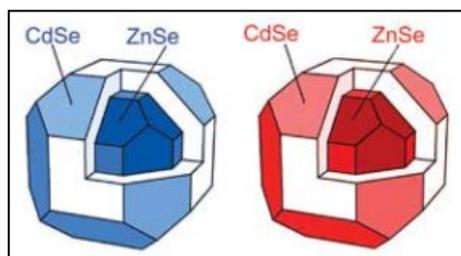
Figura 17 – Armadilhas eletrônicas produzidas pelos defeitos estruturais (e superficiais) nos PQs.



Fonte: (MANSUR, 2010)

Uma maneira de diminuir esses defeitos e suas consequências nas propriedades do material é modificando a superfície, ou seja, recobrendo as nanopartículas com uma camada de outro semicondutor. Esse recobrimento é chamado de passivação. Essa estrutura de camadas é chamada núcleo-casca (*core-shell*), **Figura 18** (SILVA, FO; VIOL; FERREIRA, 2010). Estruturas em que se aplicam várias camadas de semicondutores são chamadas núcleo-multicascas (DEKA *et al.*, 2009).

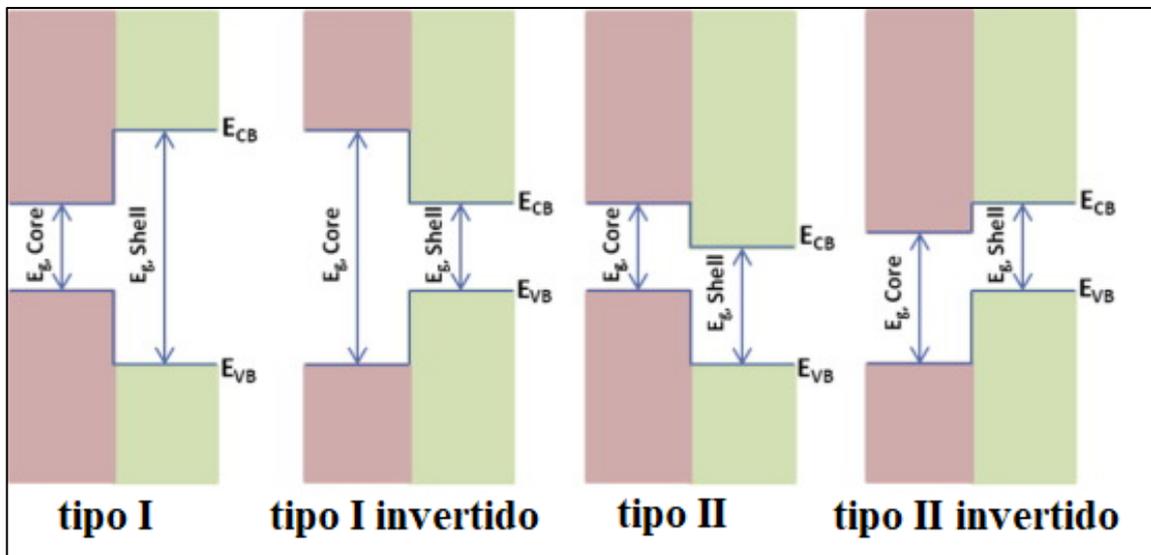
Figura 18 – Estruturas núcleo-casca de PQs de ZnSe/CdSe (tipo II) e CdSe/ZnSe (tipo I).



Fonte: (ERWIN *et al.*, 2005)

Considerando dois materiais distintos, como o CdSe e o ZnS, pode-se formar duas estruturas com a união entre esses (heterojunção), o CdSe sendo o núcleo e o ZnS a casa, e, o inverso: CdSe/ZnS e ZnS/CdSe. Dependendo das energias das bandas, pode-se ter 4 tipos de sistemas núcleo-casca, **Figura 19**. O tipo I possui bandas de um material mais largo que as bandas do outro, sendo que a fluorescência acontecerá por decaimentos entre as bandas de menor diferença de *gap*, as cargas ficarão no mesmo material e no material interno, ou seja, nesse sistema (a principal propriedade é que) o rendimento quântico é aumentado pela passivação com um material com *gap* maior que do núcleo. Evitando fenômenos de interação das cargas (buraco ou elétron) com substâncias na superfície das nanopartículas e até mesmo a recombinação com os sítios defeituosos que são encobertos. O tipo I invertido tem a propriedade deslocalizar ainda mais as cargas causando desvios de emissão para o vermelho (batocrômico). Os tipos II e tipo II invertido, conseguem separar espacialmente as cargas excitadas de modo que uma carga fica no material interno e a outra no externo, havendo recombinações mais fortes que nos outros tipos e podendo se comportar como cromóforos. (VASUDEVAN *et al.*, 2015)

Figura 19 – Tipos de sistemas de PQs núcleo-casca

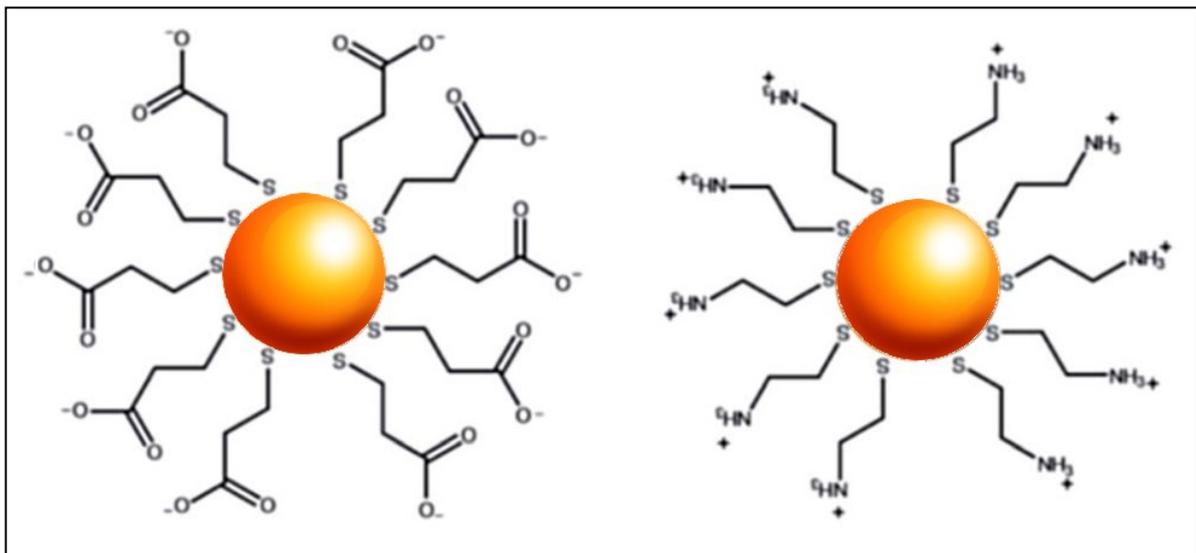


Fonte: (VASUDEVAN *et al.*, 2015)

A energia de *gap* não é o único fator que deve ser considerado na escolha dos semicondutores da estrutura núcleo-casca, pois a incorporação da casca no núcleo depende basicamente dos parâmetros de rede dos cristais envolvidos, que deve ter a menor diferença possível para garantir a heterojunção. A espessura da casca também é um fator que influencia nas propriedades desses PQs (BROUWER, 2011).

As suspensões coloidais de PQs além da estrutura núcleo-casca, precisam de grupos estabilizantes em sua superfície para controlar a cinética de formação, estabilidade e dispersão no solvente. Esses estabilizantes interagem tanto com a superfície do nanocrystal, como com o solvente, e evitam a aglomeração, dissolução e choque entre as partículas, além disso, também possibilitam a funcionalização dessa superfície (**Figura 20**) (ATKINS *et al.*, 2010).

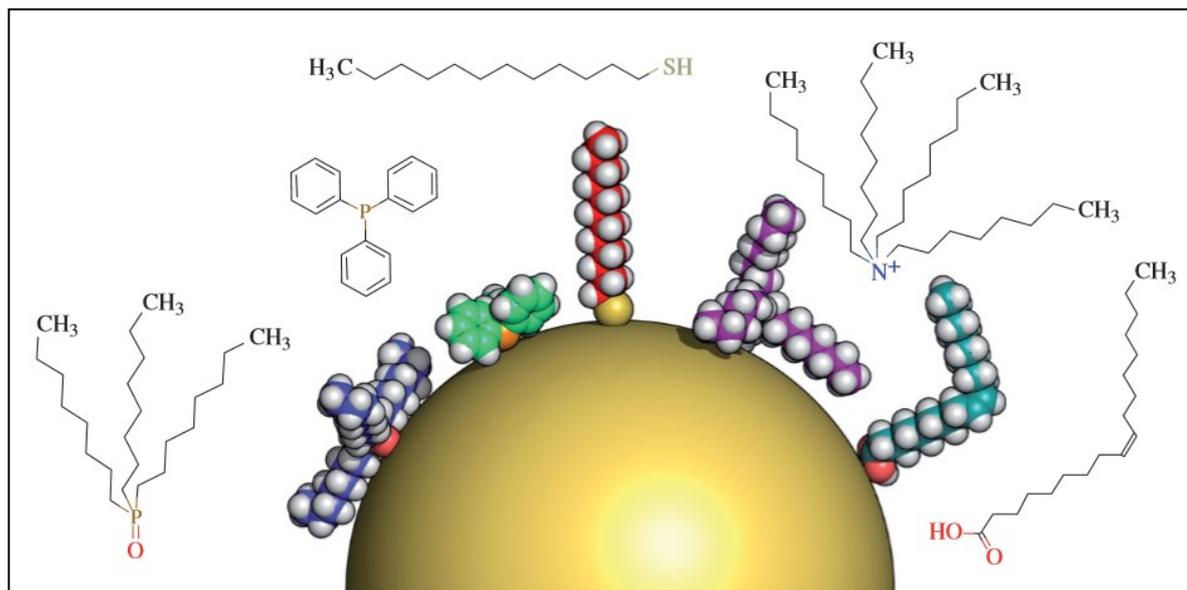
Figura 20 – Estruturas coloidais dos PQs com estabilizantes carregados negativamente (esquerda, ác. mercaptopropiônico) e positivamente (direita, cisteamina).



Fonte: (HAN *et al.*, 2014)

O estabilizante é escolhido de acordo com o meio de síntese dos PQs. Metodologias em meio orgânico utilizam moléculas surfactantes como estabilizantes, que se adsorvem na superfície do nanocrystal e formam uma camada hidrofóbica, evitando o processo de coalescência (aglomeração, ou união das partículas) através da estabilização estérica. As estruturas dessas moléculas estabilizantes (**Figura 21**) possuem uma parte predominante apolar de hidrocarbonetos que interage com o meio e uma terminação polar, como $-\text{CONH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, que interage com a superfície do nanocrystal. Pode-se citar como exemplos a trioctilfosfina, TOP ($(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}$), o óxido de trioctilfosfina, TOPO ($(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{PO}$), a 9-octadecilamina ($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$) e o ácido octadecenóico ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$) (SPERLING; PARAK, 2010).

Figura 21 – Exemplos de estabilizantes utilizados em meio orgânico. Da esquerda para a direita: óxido de trioctilfosfina, trifenilfosfina, dodecanotiol, tetraoctilamônio, ácido oleico.



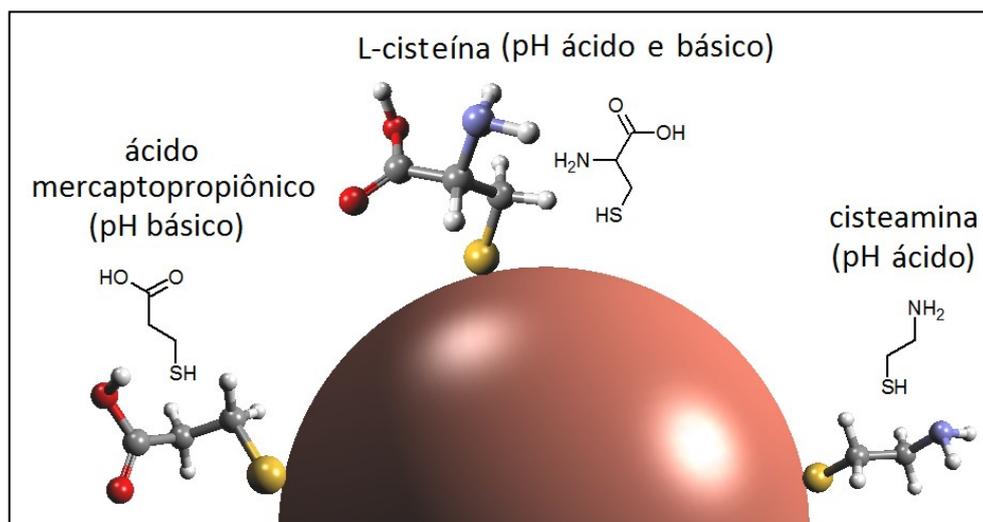
Fonte: (SPERLING; PARAK, 2010)

Em meio aquoso, a interação entre as nanopartículas e o estabilizante é basicamente a mesma, mas a estabilização é feita por uma camada hidrofílica para interagir com a água, o que faz surgir outros efeitos como força de atração entre a superfície e os sais presentes no meio, acarretando blindagem, forças de dipolo induzido, forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio e evitando aglomeração. O processo de coalescência é evitado por estabilização via repulsão eletrostática entre as nanopartículas, onde a superfície das nanopartículas fica carregada com uma mesma carga (positiva ou negativa) (SPERLING; PARAK, 2010).

Esses estabilizantes são carregados positiva ou negativamente de acordo com o pH do meio na síntese. As estruturas desses estabilizantes são da forma HS-R-X, onde HS é o grupo tiol que se liga na superfície do nanocrystal, R é um grupo orgânico espaçador (geralmente hidrocarboneto de cadeia curta) e X é a função orgânica responsável pela polarização da carga em meio aquoso (-COOH, -NH₂, -OH, -SO₃H) (ZHANG, Hao *et al.*, 2003).

As estruturas de três estabilizantes, entre vários outros, que são normalmente descritos na literatura para sínteses aquosas de PQs, dependendo da faixa de pH de trabalho, são mostrados na **Figura 22**. As funções orgânicas desses estabilizantes também facilitam os processos de funcionalização e bioconjugação para interações em sistemas biológicos (ZHAO *et al.*, 2013).

Figura 22 – Estabilizantes usados em sínteses aquosas de PQs e faixa de pH estável.



Fonte: (ZHAO *et al.*, 2013)

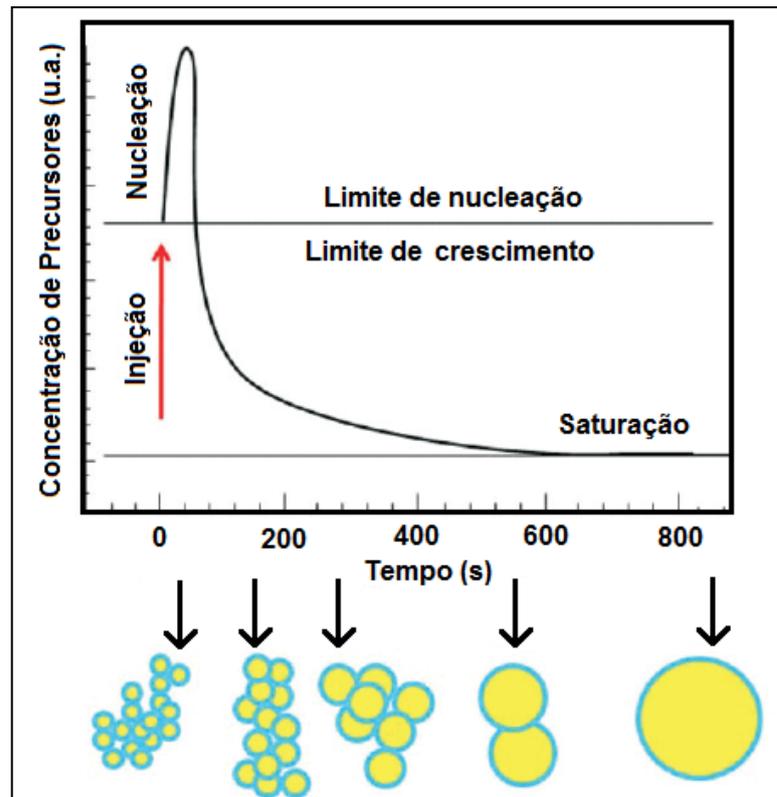
A formação das nanopartículas pode ocorrer de duas formas, a partir da degradação de um material maior (metodologia *top-down*) ou a partir da agregação de precursores como moléculas ou íons menores (metodologia *bottom-up*). Geralmente abordagens *top-down* utilizam métodos físicos e abordagens *bottom-up* usam metodologias químicas para sintetizar as nanopartículas (PARK *et al.*, 2007).

Nos métodos químicos (*bottom-up*) de síntese de PQs coloidais, as partículas são formadas pela agregação de precursores e têm seu tamanho controlado pela precipitação dos nanocristais na solução com os precursores. Essa precipitação depende de vários fatores, em especial da concentração dos precursores, do pH da solução, da temperatura de síntese, do tempo de aquecimento e das propriedades dos estabilizantes utilizados. A síntese de PQs pode ser dividida em duas etapas: formação (etapa rápida) e maturação (ou envelhecimento). No entanto, a formação se divide em duas etapas, nucleação e crescimento. Portanto, há três etapas no processo, nucleação, crescimento e envelhecimento (**Figura 23**) (SANTOS; FONTES, 2008).

Na nucleação os primeiros agregados atômicos (*clusters*) são formados na solução mãe. A adição dos reagentes na reação (em geral) é rápida e aumenta a concentração dos precursores acima do limiar de nucleação (acima da saturação, que é muito baixo, devido ao produto de solubilidade do sal ser muito pequeno, da ordem de 10^{-10}), acontecendo uma rápida nucleação e diminuindo a supersaturação que provoca o crescimento dos nanocristais. Essa supersaturação é obtida pelas alterações termodinâmicas dos coloides em suspensão, rápida decomposição de substâncias precursoras ou variação da temperatura. (PARK *et al.*, 2007)

Posteriormente à nucleação, o crescimento dos núcleos nanocristalinos consome as espécies precursoras em solução para formar partículas cristalinas primárias. A distribuição dos tamanhos e dimensões dessas partículas primárias é determinada pela proporção entre os precursores, pH do meio e tempo em que os núcleos são formados e começam a crescer diminuindo a concentração dos precursores até níveis próximos da saturação. Esse crescimento ocorre em taxas semelhantes para todos os núcleos (PARK *et al.*, 2007).

Figura 23 – Etapas de formação das partículas coloidais.



Fonte: (SILVA, FO; VIOL; FERREIRA, 2010)

No último estágio, o envelhecimento das partículas (*Ostwald ripening*), acontece através da acomodação da rede cristalina, ocorrendo também alterações na forma, estrutura e dimensões das nanopartículas podendo inclusive causar a aglomeração e floculação das nanopartículas. Esse processo é espontâneo e acontece com o passar do tempo em coloides, onde as partículas menores se dissolvem, fornecendo precursores para construção de partículas maiores, devido à maior solubilidade e difusão das partículas menores (PARK *et al.*, 2007). Esse efeito (chamado efeito Kelvin) acontece quando existe um raio crítico, a energia do sistema diminui enquanto o nanocristal aumenta (se maior que o raio crítico) ou se dissolve (se menor que o raio crítico) (DE SMET *et al.*, 1999).

A distribuição dos tamanhos das nanopartículas (ou dispersividade) revela a qualidade do material, permitindo a determinação da melhor metodologia de síntese, das suas propriedades (como largura de emissão), bem como uma melhor aplicação deste material. A dispersividade é dependente da formação e do envelhecimento, portanto, depende de alguns fatores como: quantidade de precursores no início e durante a nucleação, das proporções entre os precursores e entre esses e o estabilizante, viscosidade do meio para a velocidade de difusão de material para superfície, agitação, orientação na rede cristalina da partícula, impurezas na superfície da partícula que inibe o crescimento e agregação desordenada entre partículas etc. Quando a medida da distribuição de tamanhos apresenta um desvio padrão de até 5%, essas partículas são chamadas monodispersas e quando o desvio padrão for maior que 5%, as partículas são chamadas polidispersas (DHONT, 2003).

1.4 METODOLOGIAS DE SÍNTESE

A síntese de PQs possui duas vertentes. Uma *top-down*, baseada na quebra de um material até dimensões nanométricas que se utiliza de métodos físicos, a partir de filmes, como litografia, ablação com laser, ultrassom etc., que produzem nanopartículas em grande escala com uma grande dispersividade no tamanho dessas. Outra *bottom-up*, baseada no crescimento de partículas a partir de átomos, moléculas ou *clusters* até as dimensões nanométricas, permitindo um controle melhor na qualidade e tamanho dos nanocristais. (SATTLER, 2010).

Os primeiros a sintetizar PQs por metodologias químicas foram Alfassi e Ekimov em 1982. Alfassi *et al.* sintetizaram PQs coloidais de CdS e co-coloides CdS-ZnS misturando os precursores ($\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ e Na_2S) com o estabilizante molecular de silício diluído. Ekimov *et al.* sintetizaram nanocristais de CdTe e CdSe adicionando, similarmente, os precursores para crescer as partículas em matrizes de vidro. Ambas as abordagens não apresentaram controle nos tamanhos das partículas. (ALFASSI; BAHNEMANN; HENGLEIN, 1982) (EKIMOV; ONUSHCHENKO, 1982)

Steigerwald *et al.* publicaram em 1988 um método de síntese de PQs crescendo clusters de CdSe (caracterizados como estruturas de blenda de zinco), HgSe e CdTe em micelas e posteriormente estabilizando com grupos fenólicos (STEIGERWALD *et al.*, 1988). Esse método derivou metodologias que são utilizadas até hoje, mas é bastante complicado devido ao número de etapas e substâncias.

No ano de 1993, Rajh *et al.* sintetizaram nanocristais de CdTe de forma controlada em solução aquosa através da produção química do gás teluridreto (H_2Te , produzido pela reação

entre Al_2Te_3 com H_2SO_4 em $0\text{ }^\circ\text{C}$) e reação desse com NaOH formando NaHTe , que em seguida foi adicionado sob atmosfera inerte numa solução de precursores de cádmio estabilizados por hexametáfosfato e 3-mercaptopropanodiol. (RAJH; MICIC; NOZIK, 1993)

Um grande avanço ocorreu em 1993 quando Murray *et al.* sintetizaram PQs de CdS , CdSe e CdTe por uma metodologia com organometálicos. O método consistiu em injetar rapidamente os precursores na forma organometálica (como dimetilcadmio e bis(trimetilsilil)selênio) em solventes orgânicos básicos TOP/TOPO em altas temperaturas ($300\text{ }^\circ\text{C}$), obtendo ótimas qualidades dos nanocristais como boa variação do tamanho (2 a 12 nm), monodispersividade e altos rendimentos quânticos (até 80%). (MURRAY; NORRIS; BAWENDI, 1993). O principal problema dessa metodologia é o fato de utilizar solventes tóxicos.

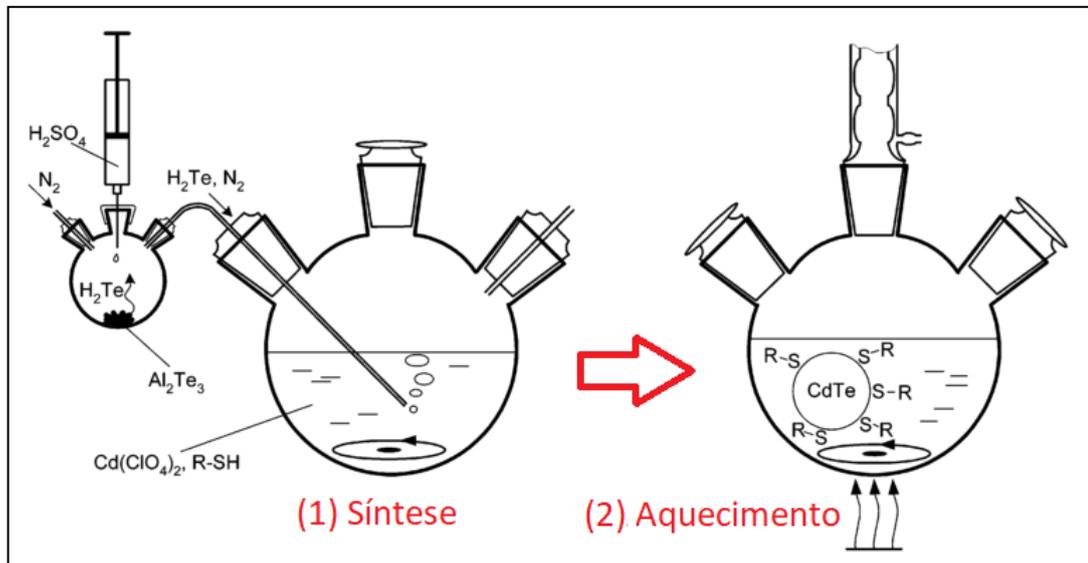
Rogach *et al.* (em 1996) estudaram e compararam diferentes condições de síntese variando as concentrações de precursores, temperaturas e estabilizantes como 2-mercaptopropanol e 1-tioglicerol, obtendo maior estabilidade dos nanocristais de CdTe com alta qualidade, comparáveis aos métodos organometálicos. (ROGACH *et al.*, 1996).

Métodos em temperatura ambiente que utilizam solventes orgânicos já vinham sendo bastante estudados na literatura para síntese de PQs, mas apresentavam estrutura amorfa. Quando em 1999 Santos *et al.* produziram nanopartículas cristalinas de seleneto de bismuto, de cádmio, de estanho, de cobre e de zinco a partir da redução de selênio em pó com o agente redutor KBH_4 em meio de etilenodiamina. Esses PQs expuseram baixa dispersão e tamanhos controláveis de 6 a 30 nm (ZnSe). (WANG, Wenzhong *et al.*, 1999)

Então, em 2001 o método de organometálicos foi melhorado quando Peng *et al.* investigando a influência dos íons nos precursores de cádmio ($\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, CdCl_2 , $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2$, complementaram que a solubilidade dos ânions de ácidos fortes impossibilitam o processo de formação de nanocristais. E em seguida sugeriram o uso de solventes não coordenantes (octadeceno) e novos estabilizantes (octadecilamina e dodecilamina) para síntese de nanocristais coloidais como CdSe . (PENG; PENG, 2001) (QU; PENG; PENG, 2001).

Surgiu então, em 2002, um método simples de síntese aquosa para nanocristais de CdTe . Gaponik *et al.* propôs uma metodologia com grande redução no número de etapas. O método consistiu em borbulhar gás H_2Te na solução contendo os precursores de cádmio e o estabilizante, que em seguida foi aquecida para a formação e maturação das nanopartículas (GAPONIK *et al.*, 2002). Esse método é ilustrado na **Figura 24**.

Figura 24 – Método aquoso de borbulhamento de H_2Te .



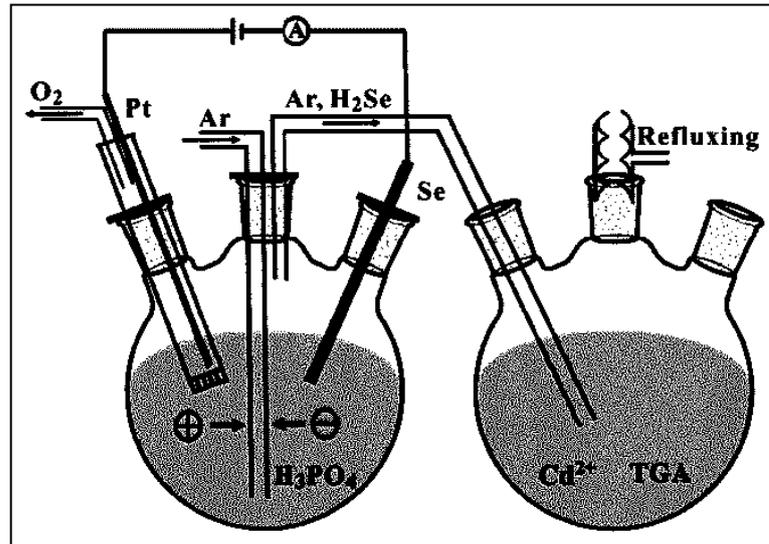
Fonte: (GAPONIK *et al.*, 2002)

O sucesso no controle e reprodutibilidade do método levou a aplicação dele na síntese de nanocristais coloidais aquosos de $ZnSe$ substituindo o precursor calcogenado por gás selenidreto (H_2Se) e o outro precursor por zinco metálico (SHAVEL; GAPONIK; EYCHMÜLLER, 2004). Mas apesar do sucesso, os gases gerados por essa metodologia são altamente tóxicos e perigosos.

Processos eletroquímicos foram largamente utilizados para síntese de nanocristais luminescentes. De início, em 2006, Kovalenko *et al.* produziram PQs de $HgTe$ em meio aquoso e temperatura ambiente. A síntese consistiu em reduzir o telúrio em meio ácido gerando o gás teluridreto que foi canalizado para a solução aquosa contendo os precursores metálicos e um dos estabilizantes (tioglicerol, ácido tioglicólico, L-cisteína, mercaptoetanol e mercaptoetilamina) reagindo e formando os coloides que então recebiam tratamento térmico para maturação dos nanocristais. (KOVALENKO *et al.*, 2006).

Outra metodologia eletroquímica foi utilizada em 2013 para síntese de PQs de $CdSe$ em meio aquoso. Primeiro foi produzido um eletrodo de grafite e selênio (em $270\text{ }^\circ\text{C}$ e 10^{-4} bar) que através de redução por eletrólise em meio ácido fornecia H_2Se para ser borbulhado na solução com o precursor de cádmio e o estabilizante, formando as nanopartículas que eram tratadas em refluxo em $95\text{ }^\circ\text{C}$ para maturação dos nanocristais. (Figura 25) (LI, Shanying; ZHAO; TIAN, 2013).

Figura 25 – Método eletroquímico com borbulhamento de H_2Se para geração de CdSe.



Fonte: (LI, Shanying; ZHAO; TIAN, 2013)

Ribeiro *et al.* descreveram em 2013 um método eletroquímico que consistia em aplicar um potencial constante em célula convencional para síntese de PQs de CdTe em meio aquoso e atmosfera inerte. O telúrio em pó foi reduzido durante no mínimo 30 minutos para gerar os precursores em solução de NaOH, formando Na_2Te e posteriormente foi rapidamente injetado uma solução com Cd^{2+} e estabilizante (ácido mercaptopropiônico) que recebeu tratamento térmico em seguida, gerando os referidos nanocristais. (RIBEIRO *et al.*, 2013)

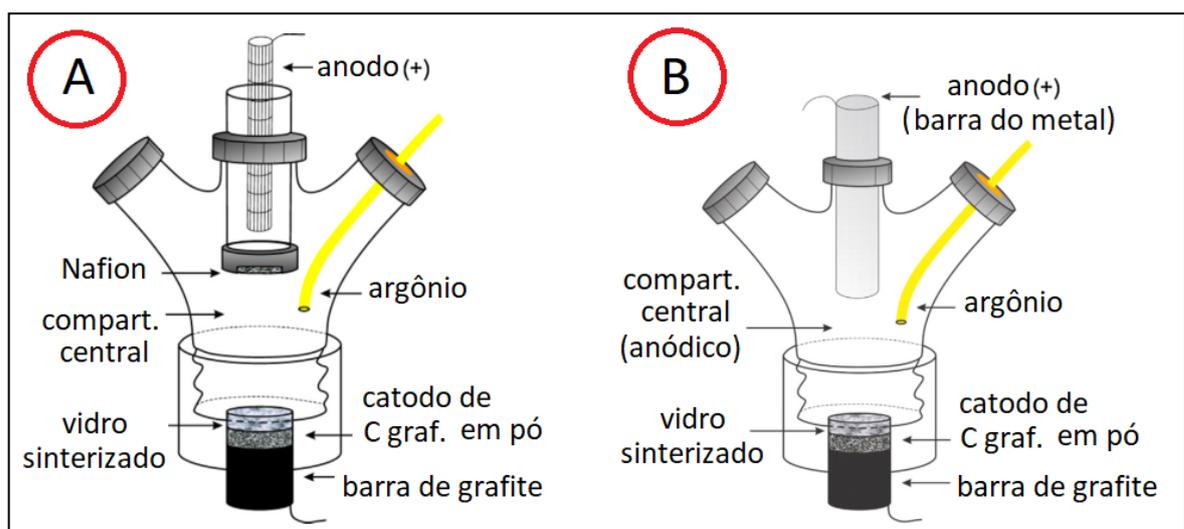
No ano seguinte, 2014, o mesmo grupo de pesquisa aperfeiçoou o método para sintetizar CdTe e CdSe com o mesmo princípio e célula, mudando o processo de controle de eletrólise para corrente constante (aumentando a eficiência da redução de 18% para 30% e reduzindo o tempo de síntese na redução dos calcogenetos Te e Se de 30 para 20 minutos). (FREITAS *et al.*, 2014)

Também em 2014, ZHANG *et al.* sintetizaram PQs de ZnSe dopados com manganês II, sob o pressuposto de alargar a faixa de emissão do ZnSe que tem uma faixa muito estreita, não ultrapassando o azul esverdeado. O manganês recebe transferência de energia de excitação do ZnSe (onde é hospedeiro) e emite fótons na região de coloração laranja pela transição entre os estados 4T_1 e 6A_1 , formando uma estrutura cristalina heterogênea com uma faixa de emissão diferenciada. Essa dopagem pode ocorrer de duas formas, dopando na nucleação ou na maturação, onde essa primeira se sobressai em qualidade. E também é referido que uma casca de ZnS melhora ainda mais a propriedade de fluorescência desses materiais dopados, diminuindo decaimentos não radiativos (ZHANG, Lai Jun *et al.*, 2014).

Recentemente, em 2016, o nosso grupo de pesquisa (PASSOS *et al.*, 2016) desenvolveu uma nova metodologia verde e eletroquímica de única etapa para síntese de PQs luminescentes de CdTe em meio aquoso. Essa metodologia nasceu em 2008 com o surgimento da célula de cavidade e seguiu sendo aprimorada em reações eletroquímicas orgânicas com muito sucesso (AREIAS *et al.*, 2008). A nova metodologia para PQs trouxe a eliminação do transporte de espécies da solução para a superfície do eletrodo (por meio da adsorção prévia do telúrio) e consequentemente aumentou a eficiência na redução de 30% para 50%, diminuiu ainda mais o tempo reacional (de 20 para 10 minutos) e também gerou os PQs em única etapa. O método consistiu em preparar telúrio em pó previamente adsorvido e prensado em eletrodo de grafite em pó, que em redução eletroquímica produziu precursores de telúrio (Te^{2-} e HTe^-) que migraram de uma cavidade para reagir *in situ* com os precursores de cádmio e o estabilizante (ácido mercaptopropiônico) em uma solução aquosa no compartimento central da célula (**Figura 26A**).

Ainda em 2017, publicou-se (FREITAS *et al.*, 2017) a síntese de PQs de cádmio em célula de cavidade, de maneira similar a anterior, mas com avanços na metodologia de síntese de CdSe e CdS (além de CdTe). Esses avanços foram aprimoramentos como a geração e controle dos precursores metálicos *in situ*, eliminando contra-íons dos sais dos precursores (tornando a síntese mais limpa), a célula usada na metodologia é apresentada na **Figura 26B**.

Figura 26 – Células eletroquímicas de cavidade com anodo separado por Nafion® (A) e com anodo de sacrifício (B).



Fonte: (FREITAS *et al.*, 2017)

1.5 DETERMINAÇÃO DE METAIS E TOXICIDADE

A maioria dos PQs com boas qualidades relatados na literatura é constituída por metais pesados como o Cd, Hg e Pb (LI, Hui; SHIH; SHIH, 2007). Os metais pesados são elementos químicos naturais com massa atômica elevada, algo em torno de mais que cinco vezes a massa molecular da água. Com a aplicação industrial, esses metais pesados vêm sendo despejados no meio ambiente. A toxicidade desses metais para o ambiente e os organismos vivos depende de vários fatores, principalmente da dose e da espécie química que o carrega. Os mais perigosos, devido aos danos em múltiplos órgãos humanos, mesmo em baixas concentrações e prováveis carcinogênicos são: o arsênio (As), cádmio (Cd), crômio (Cr), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg) (TCHOUNWOU *et al.*, 2012).

O cádmio, por exemplo, é usado em televisores, lasers, baterias, cosméticos, galvanizados e ligas com zinco. Mas a principal fonte de exposição ao homem vem da inalação da fumaça e uso de cigarros, pois estes têm o cádmio em sua composição. Em humanos, o cádmio estimula a produção de fibroblastos e diminui a absorção de fosfato, levando a osteomalácia (amolecimento dos ossos) e, mesmo em baixa concentração, leva a osteoporose. O cádmio afeta o sistema cardiovascular, induz a diabetes e hipertensão, se acumula na aorta e tem maior impacto nos rins, entre outros problemas (BERNHOF, 2013).

Os PQs têm sido utilizados como marcadores para imageamento de sistemas biológicos (células e tumores). Devido à grande relação entre a superfície e o tamanho, estruturas nanométricas são altamente solúveis e, portanto, contaminam muito o meio que entram em contato. Os PQs de cádmio são bastante estáveis em meio aquoso e possuem excelente fluorescência (CHOMOUCKA *et al.*, 2012). As metodologias de síntese desses PQs que usam cádmio em sua estrutura e suas propriedades são bem conhecidas, entretanto o cádmio é um metal muito tóxico para a saúde humana e ambiental (SHIOHARA *et al.*, 2004). Uma camada de ZnS sobre os PQs de CdSe pode até diminuir a toxicidade, mas não a elimina, nem mesmo o encapsulamento. A toxicidade dos PQs é um problema urgente para aplicações *in vivo*. Uma alternativa para eliminação da toxicidade é a total substituição desses metais pesados. Metodologias com outros tipos de PQs já existem, principalmente em meio orgânico (onde esse meio não é compatível com o meio biológico), mas uma das melhores alternativas é o uso do zinco como constituinte de PQs (ZnS e ZnSe) sintetizados em meio aquoso (LI, Hui; SHIH; SHIH, 2007). Dos semicondutores binários do tipo II-VI, apenas ZnO, ZnS, ZnSe e ZnTe não são considerados tóxicos (BANG *et al.*, 2010; GRIM; MANNA; MOREELS, 2015). Os PQs desses materiais são muitas vezes chamados *Cadmium-free*.

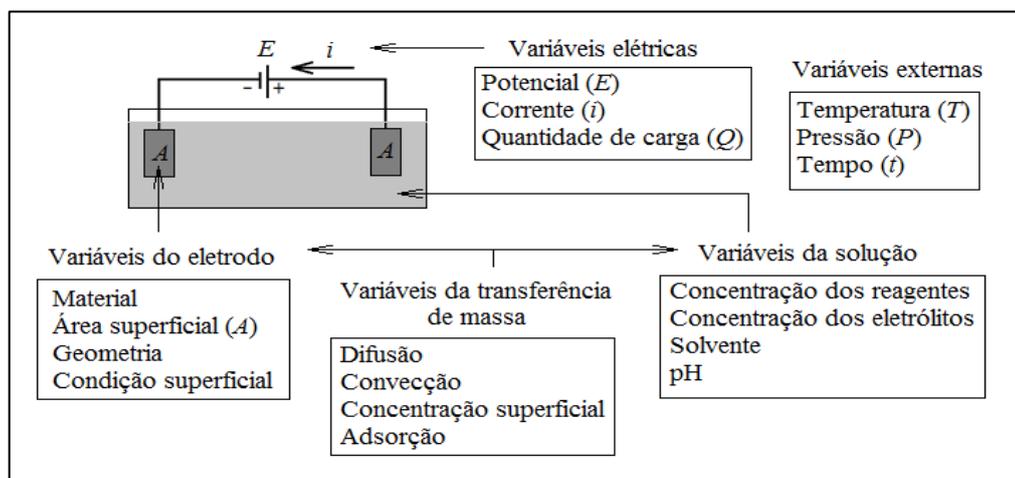
Os PQs de ZnSe e de ZnSe/ZnS têm demonstrado boa capacidade para determinação de cátions metálicos em soluções aquosas, inclusive para detecção de cádmio (KE *et al.*, 2012). Esses PQs são especialmente sensíveis aos íons Cu^{2+} , que podem ser detectados em sistemas biológicos com boa seletividade em concentrações da ordem de 1 nanomolar ($10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$) através de medidas simples como fotoluminescência, em que a concentração de cobre é proporcional a extinção dessa luminescência (*photoluminescence quenching*) (RAO *et al.*, 2016). O cobre é um importante nutriente para a saúde humana, sua concentração no sangue atinge 1,2 mg/L ($18,9 \mu\text{mol.L}^{-1}$) em um corpo saudável e sua ausência está relacionada a algumas doenças, pois participa da construção de proteínas como hemoglobina, elastina e colágeno. (WACHNIK, 1988)

Além do meio de síntese e do metal constituinte da estrutura, o estabilizante pode ser considerado outra fonte de toxicidade proveniente dos PQs. Por exemplo, o ácido mercaptopropiônico pode ser considerado tóxico, mas outros estabilizantes como a L-cisteína e a glutatona não apresentam toxicidade (LIN; HUANG; CHEN, 2014).

1.6 FUNDAMENTOS E MÉTODOS ANTERIORES

Na **Figura 27** abaixo é representada uma célula eletroquímica geral com menções às variáveis mais comuns que podem ser controladas para otimização dos produtos em reações eletroquímicas (BARD; FAULKNER, 2001).

Figura 27 – Variáveis gerais das metodologias eletroquímicas

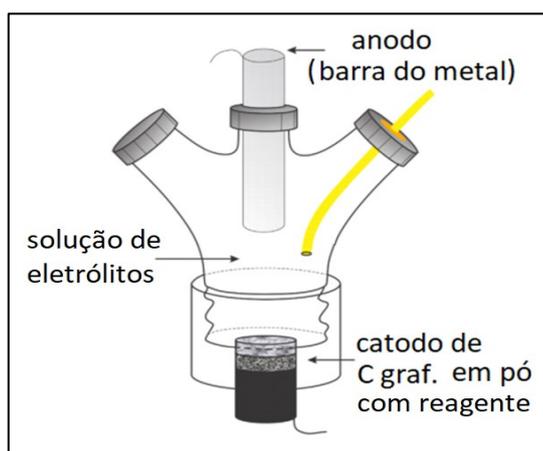


Fonte: (BARD; FAULKNER, 2001)

A eletricidade nos eletrodos é controlada através do uso do aparelho eletrônico denominado potenciostato/galvanostato, que é programado por um computador, que além do controlar, obtém os dados e algumas outras observações (como as propriedades de diferença de potencial elétrico da célula e dos eletrodos, intensidade de corrente elétrica, resistência e quantidade de carga elétrica medida).

A metodologia com célula de cavidade pode ser desmembrada (percebida) em três partes, **Figura 28**: a cavidade (catodo), o eletrodo de sacrifício (anodo) e a solução de eletrólitos. Por se tratar de um eletrodo em pó (grafite), a área de contato com o reagente em pó (S, Se ou Te) é a máxima possível para o sistema em questão, pois o grafite e o reagente estão bem misturados e o grafite, que é o eletrodo, está em maior quantidade e em proporção que foi ajustada em estudos anteriores, buscando otimizar a redução do reagente (FREITAS *et al.*, 2017; PASSOS *et al.*, 2016).

Figura 28 – Esquema de divisão da célula eletroquímica de cavidade em compartimentos.



Fonte: (FREITAS *et al.*, 2017)

A etapa de pré-adsorção do calcogênio em grafite em pó na cavidade com a prensagem, quando comparada com metodologias em cela convencional, traz duas vantagens: diminui o tempo de eletrólise, e, conseqüentemente aumenta a eficiência energética da metodologia. Isso se justifica pela eliminação das etapas de transporte de carga do seio da solução para o eletrodo no processo, de redução (PASSOS *et al.*, 2016). Comparada a metodologias com célula convencional (FREITAS *et al.*, 2014), a célula de cavidade, também é conhecida por reduzir o uso solventes orgânicos (AREIAS *et al.*, 2008). O uso de uma barra de um metal para prover os cátions desse metal pela oxidação da mesma, também é uma vantagem, pois permite o controle da injeção de precursores pelo uso da eletroquímica, eliminando a necessidade de

pesagem ou dissolução desse material, tornando a síntese mais limpa e mais fácil para processos de automação (FREITAS *et al.*, 2017). Diferentemente da grande maioria das referências na literatura que executa a nucleação de forma rápida, a célula de cavidade tem uma nucleação lenta, produzindo a nucleação dos PQs em única etapa. Porém as etapas determinantes para a qualidade dos nanocristais são o crescimento e o envelhecimento. Essas duas últimas etapas foram executadas após a eletrólise, fazendo-se um tratamento térmico na solução de precursores em refluxo. Esse tratamento controla o crescimento e maturação dos PQs (PASSOS *et al.*, 2016).

A célula de cavidade já foi utilizada em diversos trabalhos anteriores, incluindo a síntese de PQs de CdTe, CdSe e CdS (PASSOS *et al.*, 2016)(FREITAS *et al.*, 2017), mas não foi usada (até o início desse trabalho) como metodologia para geração de PQs de ZnS, ZnSe e ZnTe, estabilizados por ácido mercaptopropiônico e glutatona.

As metodologias de síntese de ZnS, ZnSe e ZnTe, são mais difíceis de controlar (quando comparadas com sínteses de CdS, CdSe e CdTe, mas são possíveis de serem executadas com sucesso. Essa metodologia (com cela de cavidade) é classificada como *bottom-up*, pois claramente é uma síntese química de crescimento de nanopartículas. As sínteses de PQs de zinco foram bastante estudadas em meio aquoso, onde é relatado que são mais difíceis que as anteriormente realizadas na célula de cavidade, pois a presença de hidróxido de zinco dificulta a formação dos nanocristais, e muitas vezes adiciona defeitos na estrutura, diminuindo o rendimento quântico, desestabiliza suspensão, entre outros problemas (CARRILLO-CARRIÓN *et al.*, 2009). Além disso o processo de formação dos nanocristais podem envolver intermediários como o ZnO que é bastante estável em solução básica (LI, Lin Song *et al.*, 2004). As sínteses similares na literatura, produzem PQs de ZnSe com emissão em duas regiões (ultravioleta e visível, entre azul e verde), tidas como emissão do ZnSe sem defeitos e por defeitos, onde essa última emissão envolve decaimentos por estados entre as bandas devido a defeitos de superfície (QIAN *et al.*, 2006).

Os rendimentos quânticos da fluorescência desses materiais ficam entre 0,1 e 17 %. A passivação do ZnSe com ZnS consegue diminuir os efeitos desses defeitos, aumentando a banda sem defeitos e melhorando o rendimento quântico para valores de até 50% (REISS, 2007).

Também foram realizados estudos de variação das propriedades desses materiais por dopagens com Mn(II) e Cu(II). Esses estudos são bem presentes na literatura porque a faixa de emissão do ZnSe é muito curta, e através da dopagem com diversas substâncias essa faixa é ampliada para comprimentos de onda maiores.

2 OBJETIVOS

A célula eletroquímica de cavidade como metodologia na síntese de PQs trouxe o desafio sintetizar novos materiais e de forma mais segura, como na geração dos PQs de ZnS, ZnSe e ZnTe estabilizados por ácido 3-mercaptopropiônico e por glutatona em meio aquoso. Se preocupando com a saúde humana e do meio ambiente, essa metodologia é ausente de agentes químicos redutores e oxidantes, mas principalmente, ausente de metais tóxicos como cádmio, mercúrio e chumbo. A redução do calcogênio e oxidação do zinco simultâneas, eletrólise pareada, traz economia de reagentes e limpeza (uma vez que diminui a quantidade de íons necessários) (IBANEZ; FRONTANA-URIBE; VASQUEZ-MEDRANO, 2016).

2.1 OBJETIVO GERAL

Síntese de PQs de ZnS, ZnSe e ZnTe em meio aquoso usando metodologia eletroquímica com célula de cavidade.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a redução do enxofre, do selênio e do telúrio analisando as espécies iônicas geradas na célula de cavidade.

Otimizar a metodologia da célula de cavidade como uma metodologia limpa, fácil e eficiente para síntese de PQs de ZnS, ZnSe e ZnTe em meio aquoso.

Compreender o funcionamento teórico da síntese em célula de cavidade e fenômenos determinantes na formação dos PQs.

Otimizar as propriedades ópticas dos PQs através de estudos de proporções entre os constituintes, variáveis da solução e concentração do material.

Examinar mudanças nas propriedades ópticas com a dopagem por Mn e Cu.

Verificar os efeitos da passivação dos PQs de ZnSe com uso do ZnS.

Aplicar os PQs de ZnSe como dispositivos luminescentes na detecção de íons metálicos em meio aquoso.

Aferir as propriedades ópticas, estruturais e dimensionais através de espectrofotometrias de absorção, emissão, cálculos de tamanho e rendimento quântico, difratometria de raios-x e microscopia eletrônica de transmissão.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os reagentes, materiais, vidrarias, equipamentos, metodologias e análises utilizadas nesse trabalho estão descritos a seguir.

3.1 REAGENTES

Ácidos para correção de pH: Ácido acético (CH_3COOH , 98%, Fmaia), ácido clorídrico (HCl , 37%, F. Maia), ácido perclórico (HClO_4 , 70-72%, Merck), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95-98%, Moderna).

Bases para correção de pH: Hidróxido de potássio (KOH , 85%, Merck), hidróxido de sódio (NaOH , 97%, F. Maia).

Soluções para preparar soluções tampão de acordo com Gomori (GOMORI, 1955): tris, maleato, HCl , NaOH , bórax, ácido bórico, fosfato monossódico e fosfato dissódico.

Sais usados como eletrólitos de suporte: acetato de sódio (99%, Fmaia), cloreto de sódio (99%, Dinâmica), perclorato de sódio monohidratado (98%, Aldrich), sulfato de sódio (99%, Vetec).

Sais dopantes: cloreto de manganês II (MnCl_2), sulfato de cobre II (CuSO_4).

Sais avaliados como possíveis interferentes: AlCl_3 , AgNO_3 , BaCl_2 , CaCl_2 , CdCl_2 , CuSO_4 , FeCl_3 , HgCl_2 , KCl , KNO_3 , MgSO_4 , MnSO_4 , Na_2SO_4 , NH_4Cl , NiCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e ZnSO_4 , comprados da Aldrich.

Estabilizantes (tióis): ácido 3-mercaptopropiônico (MPA) ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$, $\geq 99\%$, Aldrich), L-glutationa (GSH) (98%, Aldrich).

Reagentes para PQs: enxofre em pó (S, 99,98%, Aldrich), selênio em pó (Se, 99,5%, 100 mesh, Aldrich), telúrio em pó (Te, 99,8%, 200 mesh, Aldrich), zinco (Zn em barra, Goodfellow).

Substâncias diversas: água ultrapura (mili-Q), Gás Argônio, grafite em pó (< 20 microns, Aldrich), aço inox (grade), Nafion (membrana tampando tubo de ensaio), óleo de silicone, acetona e etanol.

3.2 MATERIAIS E VIDRARIAS

Barras de grafite, fita Teflon[®] (12 mm x 50 m), bases cilíndricas de Teflon[®] com cavidades, garrafas PET (100 mL), mangueiras de 6 e 12 mm de largura (20 cm e 1,5 m), pipetadores automáticos de 10 μ L, 100 μ L e 1000 μ L, ponteiras de 10 μ L, 100 μ L e 1000 μ L, seringas de 5, 10, 20 e 50 mL, agulhas de 4 e 20 cm, filtro para seringa (0,45 μ m, KASVI), balões de fundo redondo de 50 mL, 100 mL e 250 mL, tubos falcon de 15 mL, bquer 100 mL, peso de 3 kg, suporte com base de mármore e haste de metal, garras fixadoras e elétricas, aquecedor e agitador, vasilhas de vidro, termômetros.

3.3 METODOLOGIA ELETROQUÍMICA E MANIPULAÇÃO DE VARIÁVEIS

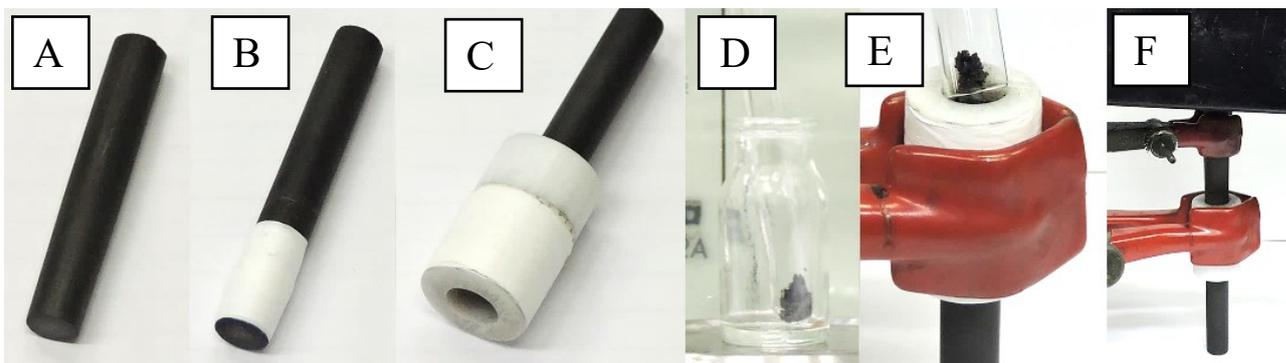
A metodologia eletroquímica de síntese de PQs, assim como, suas modificações para estudos de variáveis e aprimoramentos estão descritos nas seções abaixo.

3.3.1 Célula de cavidade: eletrossíntese aquosa de PQs de ZnS, ZnSe e ZnTe

O procedimento de célula de cavidade foi aplicado para todas as eletrossínteses de PQs de Zn (ZnS, ZnSe, ZnTe), apenas fazendo-se algumas modificações quando explicitado. Nas eletrossínteses foram executadas todas as etapas descritas a seguir, porém, nos estudos para otimização da metodologia, foram alterados reagentes, concentrações ou variáveis conforme especificado.

Primeiro, uma barra de grafite (**Figura 29A**) foi parcialmente envolvida com fita Teflon[®] (**Figura 29B**) e fixada no interior da cavidade de uma base de Teflon[®] deixando 6 mm de profundidade (**Figura 29C**). Em um pequeno tubo de ensaio foram pesados 50 μ mol do calcogênio (S = 1,6 mg; Se = 4,0 mg; Te = 6,5 mg) e 80,0 mg de grafite em pó (**Figura 29D**). Esses foram misturados vigorosamente com espátula. A mistura foi colocada na cavidade (**Figura 29E**) e prensada com outra barra de grafite por 10 min sob 3 kg (**Figura 29F**), originando o catodo.

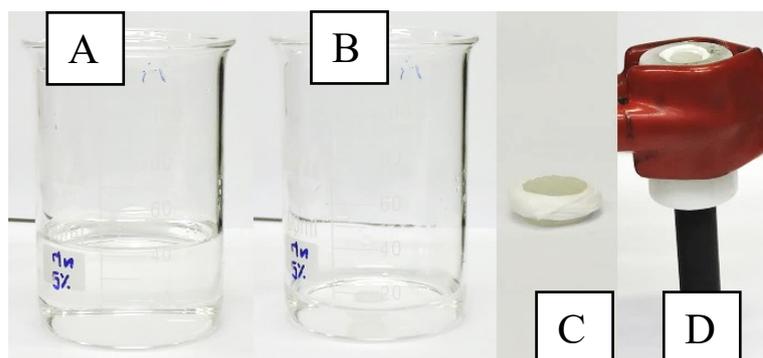
Figura 29 – Montagem do catodo: (A) barra de grafite, (B) barra com fita Teflon®, (C) base (cavidade de Teflon®), (D) pesagem do calcogênio e grafite, (E) transferência, (F) prensagem.



Fonte: O autor, 2020

Em seguida, foi preparada uma solução de eletrólitos com o sal NaClO_4 de concentração $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e volume aproximado de 40 mL (**Figura 30A**). Foi retirado um volume de 10 mL para um béquer, onde foi sonicado o vidro sinterizado por 5 min (**Figura 30B**) em um sonicador modelo 1510 da Branson. Foram adicionadas duas gotas da solução de eletrólito no catodo, para umidecer e facilitar a migração de espécies solúveis em água. Depois o vidro sinterizado foi parcialmente envolvido com fita Teflon® (**Figura 30C**) e fixado na cavidade sobre o catodo (**Figura 30D**), permitindo a passagem de íons e impedindo a passagem de grafite para o compartimento central (anódico). O vidro sinterizado foi molhado com a solução de eletrólito e sonicado, para retirar bolhas de ar.

Figura 30 – Solução de eletrólitos (A), banho do vidro sinterizado (B), envolvimento do vidro sinterizado (C) e sua fixação na cavidade (D).



Fonte: O autor, 2020

No restante da solução de eletrólito de suporte (30 mL) foi adicionado o agente estabilizante (MPA = 26 μL ou GSH = 123 mg) e o pH foi ajustado para 7 com solução NaOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e, se necessário, solução HClO_4 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, os quais têm íons comuns ao eletrólito. A base foi parcialmente envolvida com fita Teflon® para a fixação da garrafa posta com a “boca”

virada para baixo. A solução então foi transferida para a célula pelo orifício do anodo, **Figura 31A**.

Em seguida, o anodo (barra de zinco) foi colocado na célula pela abertura feita no fundo da garrafa, mergulhando-o na solução um centímetro (**Figura 31A**). Uma fina mangueira foi inserida na solução através de outro orifício para borbulhar argônio na solução durante 5 min antes do início da eletrólise. Os cabos do aparelho AUTOLAB PGSTAT30 foram conectados no catodo (preto e azul, negativo) e anodo (vermelho e vermelho, positivo) (**Figura 31A**). No computador, o procedimento galvanostático de cronopotenciometria (corrente constante) foi executado com os seguintes parâmetros: 30 mA e 650 s, ou com carga $Q = i \times t = 19,5 \text{ C}$ (em excesso para reduzir o calcogênio (9,65 C), migrar todo o calcogênio gerado e gerar exatamente $100 \mu\text{mol}$ de Zn^{2+}), **Figura 31B**.

Por fim, o pH da solução de precursores dos PQs foi ajustado ainda na célula eletroquímica para pH 9 com solução $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, antes de realizar o tratamento térmico. Um volume de 120 mL de água Mili-Q com pH corrigido para 9 com solução $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ foi colocado em um balão de fundo redondo e mantido sob atmosfera de argônio e aquecimento de $95 \text{ }^\circ\text{C}$. A solução de PQs foi então transferida para esse balão (diluição de 5x) (**Figura 31C**). O tratamento térmico durou 240 min (4 h), retirando-se alíquotas de 4 mL nos tempos de 0, 15, 60, 120 e 240 min. As alíquotas e a solução de PQs diluída foram armazenadas em geladeira.

Figura 31 – Fotografias dos aparelhos usados para as sínteses de PQs. Célula de cavidade montada, com a solução de estabilizante e pH corrigido (A) para procedimento de eletrossíntese, redução do calcogênio e oxidação do zinco; potenciostato (B); e banho térmico ($95 \text{ }^\circ\text{C}$) da solução de PQs (C).



Fonte: O autor, 2020

3.3.2 Análise dos íons calcogenetos gerados na eletrossíntese

A análise dos íons calcogênio (S^{2-} , Se^{2-} e Te^{2-}) gerados a partir das reduções dos calcogênios elementares em pó, seguiu o procedimento de eletrólise em célula de cavidade com os parâmetros e medidas da **Tabela 1**. Para essa análise, o procedimento foi alterado com a retirada da barra de zinco, que foi substituída por um eletrodo de aço inox imerso em uma solução similar à solução de eletrólitos, posicionado em um compartimento separado (tubo de vidro com membrana Nafion[®]), para permitir apenas troca catiônica, evitando assim a formação dos calcogenetos de zinco.

Tabela 1 – Condições experimentais de redução (durante 650 s) dos calcogênios (prensados com 80 mg de grafite em pó) na célula de cavidade. As medidas com a sonda e com alíquotas foram realizadas em épocas e aparelhos diferentes.

Ensaio	Calcogênio (mg)	Eletrólito de suporte (mol.L ⁻¹)	pH	Método
1	S = 1,6	NaOH 0,2	13	sonda
2	Se = 4,0	NaOH 0,2	13	sonda
3	Te = 6,5	NaOH 0,2	13	sonda
4	S = 1,6	NaClO ₄ 0,05	7	alíquota
5	Se = 4,0	NaClO ₄ 0,05	7	alíquota
6	Te = 6,5	NaClO ₄ 0,05	7	alíquota

Fonte: O autor, 2020

Para essas condições não houve aquecimento, nem estabilizantes na solução e o acompanhamento das eletrólises foi realizado pelos métodos:

- sonda usada para leitura dos espectros UV-vis dentro da solução da célula eletroquímica, realizada no equipamento Cary 50 – Varian.
- retirada de alíquotas de 200 µL (+ 1800 µL de água) a cada minuto realizadas no equipamento UV-vis – Agilent.
 - branco: alíquota (200 µL) retirada antes da eletrólise + 1800 µL de água.

3.3.3 Análise das variáveis estruturais e de solução

Foi utilizado como base o procedimento da célula de cavidade, mas com as variações listadas abaixo. Para a análise foram realizadas análises visuais de precipitação, mudança de coloração, espectrofotometrias de absorção e emissão, difratometrias de raios-X, potencial zeta e espalhamento dinâmico de luz.

Na cavidade foram usados 1,6 mg de S ou 4,0 mg de Se ou 6,5 mg de Te (dependendo do material preparado, ZnS ou ZnSe ou ZnTe) misturado com 80 mg de grafite. O anodo usado foi o zinco em barra como especificado na metodologia. As eletrólises ocorreram com 30 mA (corrente) e o tempo especificado para cada condição. Nas primeiras sínteses verificou-se a influência dos eletrólitos de NaClO₄, Na₂SO₄, e K₂SO₄ nas sínteses e propriedades dos PQs de ZnSe-MPA. As condições que divergem da metodologia estão na **Tabela 2**.

Tabela 2 – Condições experimentais para o estudo de mudança de eletrólito de suporte em pH 9. Proporção de 2:1:6 (Zn/Se/MPA)

Ensaio	Material	Eletrólito	Conc. (mol.L ⁻¹)	Diluição
1	ZnSe-MPA	NaClO ₄	0,2	-
2	ZnSe-MPA	Na ₂ SO ₄	0,2	-
3	ZnSe-MPA	K ₂ SO ₄	0,2	-

Fonte: O autor, 2020

Após a escolha do sódio como parte do eletrólito, um novo estudo de eletrólitos foi realizado juntamente com estudo de diluição da síntese para a etapa de aquecimento (tratamento térmico), cujas variáveis estão na **Tabela 3**.

Tabela 3 – Condições experimentais para o estudo da mudança dos eletrólitos e diluição para aquecimento das sínteses do ZnSe-MPA.

Ensaio	Eletrólito	Diluição
1	NaCl	1 x
2	Na ₂ SO ₄	1 x
3	NaClO ₄	1 x
4	NaCH ₃ COO	1 x
5	NaCl	5 x
6	Na ₂ SO ₄	5 x
7	NaClO ₄	5 x
8	NaCH ₃ COO	5 x

Fonte: O autor, 2020

Também foi realizado o estudo de diluição da síntese para a etapa de aquecimento (tratamento térmico) nas sínteses do ZnS-MPA, usando as condições de 5 a 8 da **Tabela 3** diluídas antes do aquecimento. O estudo para determinação do eletrólito de suporte com menor interferência no procedimento de síntese dos PQs foi baseado nas sínteses realizadas nas

condições experimentais da **Tabela 4**, utilizando o eletrólito NaClO_4 , o qual apresentou maiores rendimentos quânticos nos resultados.

Tabela 4 – Condições experimentais para os estudos de concentração de eletrólitos e de diluição.

Ensaio	Eletrólito	Concentração do eletrólito (mol.L^{-1})
1	NaClO_4	0,2
2	NaClO_4	0,05

Fonte: O autor, 2020

A **Tabela 5** mostra parâmetros e condições experimentais para os estudos de proporção dos reagentes, de acordo com procedimento de eletrólise da célula de cavidade.

Tabela 5 – Condições experimentais para estudos de proporções Zn/X/MPA (X = S, Se, Te).

Ensaio	Reagentes	Calcogênio (mg)	Tempo de eletrólise (s)	Quantidade de estabilizante	Proporção teórica (metal/calc./estab.)
1	Zn/S/MPA	S = 1,6	325	8,9 μl	1:1:2
2	Zn/S/MPA	S = 1,6	650	17,8 μl	2:1:6
3	Zn/S/GSH	S = 1,6	813	61 mg	2,5:1:4
4	Zn/Se/MPA	Se = 4,0	325	8,9 μl	1:1:2
5	Zn/Se/MPA	Se = 4,0	650	17,8 μl	2:1:4
6	Zn/Se/MPA	Se = 4,0	650	26,6 μl	2:1:8
7	Zn/Se/GSH	Se = 4,0	650	61 mg	2:1:4
8	Zn/Se/GSH	Se = 4,0	1300	123 mg	4:1:10
9	Zn/Te/MPA	Te = 6,5	325	8,9 μl	1:1:2
10	Zn/Te/MPA	Te = 6,5	650	17,8 μl	2:1:4
11	Zn/Te/MPA	Te = 6,5	650	26,6 μl	2:1:8
12	Zn/Te/GSH	Te = 6,5	650	61 mg	2:1:4

Fonte: O autor, 2020

O estudo de pH foi realizado para todos os PQs sintetizados neste trabalho, onde cada síntese foi realizada em um pH e (após a síntese) durante a preparação do aquecimento da solução resultante o pH foi ajustado para outro. O ZnSe-GSH, por exemplo, foi sintetizado nas condições experimentais descritas na **Tabela 6**.

Tabela 6 – Estudo do pH da solução de síntese e de aquecimento do PQ ZnSe-GSH.

Ensaio	Zn/Se/GSH	pH sínt.	pH aq.
1	1:2:4	7	7
2	1:2:4	7	9
3	1:2:4	9	9

Fonte: O autor, 2020

3.3.4 Passivação: Síntese de PQs núcleo/casca (*core/shell*) de ZnSe/ZnS-MPA

Para a produção dos PQs do tipo *core/shell*, primeiramente foram preparadas soluções estoques de ZnS-MPA (*shell*) através de procedimento similar a procedimento geral, mas com as seguintes mudanças: o selênio foi substituído por enxofre, o tempo de eletrólise foi de 325 s (9,75 C) e a quantidade de MPA em solução foi reduzida para 0,10 mmol, resultando na proporção $Zn^{2+}/S^{2-}/MPA$ de 1:1:2. Depois das eletrólises o pH foi ajustado para 9 por gotejamento de uma solução de NaOH 1,0 mol.L⁻¹ e as soluções foram armazenadas em geladeira (sem aquecimento e sem diluição). Após a síntese e tratamento térmico de 4 soluções (de 150 mL) de ZnSe-MPA (*core*) por 240 minutos, uma dessas soluções foi retirada do aquecimento (ZnSe), permanecendo as outras três no aquecimento, e, à segunda foram adicionados 7,5 mL da solução estoque de ZnS-MPA (*shell*) (ZnSe/ZnS = 1:0,25), à terceira 15 mL (ZnSe/ZnS = 1:0,5), à quarta 30 mL (ZnSe/ZnS = 1:1) e estas três foram aquecidas por mais 30 min. Esses volumes foram calculados para as proporções da razão de concentrações teóricas de selenetos e sulfetos, $[Se^{2-}]/[S^{2-}]$.

3.3.5 Fotoativação dos PQs

Nesse estudo foram selecionadas algumas amostras para avaliar os efeitos óticos (e estruturais se possível) da exposição dos PQs à radiação. Essas amostras foram colocadas em pequenos recipientes de vidro transparente, que foram colocados dentro de uma caixa de madeira fechada e recoberta internamente com folha de papel alumínio. A fonte de radiação foi uma lâmpada fluorescente de luz negra (365 nm) com potência de 5 W, que foi posicionada a uma distância de 5 cm das amostras. O tempo de exposição foi otimizado com testes de estabilidade para 15 minutos.

3.3.6 Dopagem dos PQs de ZnS-MPA e ZnSe-MPA

A dopagem com Cu^{2+} foi realizada pela adição de uma solução de em 1 mL de Cu^{2+} em água ultrapura na solução de PQs após a síntese, correspondendo ao valor de 1% (mol/mol) dos cátions de zinco em solução. A dopagem com Mn^{2+} foi realizada de modo similar, porém com adição na solução de PQs antes da síntese, e em concentração correspondendo ao valor de 5% dos cátions de zinco (mol/mol).

3.3.7 Aplicação do ZnSe-MPA na detecção de cobre II

Para aplicação na detecção de cobre II foram usados os PQs de ZnSe/ZnS estabilizados por MPA e as emissões foram registradas no espectrofluorímetro da Shimadzu RF-5301PC (com lâmpada de xenônio), comprimento de onda de excitação de 325 nm, varrendo a faixa de 340 a 635 nm com abertura das fendas de 10 e 10 mm (entrada e saída). Para cada medida foi adicionado à cubeta, nessa ordem, 1 mL de solução de PQs (como obtida após síntese e tratamento térmico de 240 min), 0,75 mL de solução tampão, preparado de acordo com Gomori (GOMORI, 1955), e 0,25 mL de solução de analito (Cu^{2+} , $78,7\text{mol.L}^{-1}$), iniciando-se a medida 5 min após a adição do analito.

3.3.8 Limpeza do vidro sinterizado

Uma das partes mais importantes para o bom funcionamento da metodologia de eletrólise em célula de cavidade foi a limpeza do separador de vidro sinterizado (posicionado entre macroeletrodo de grafite e a solução contendo os eletrólitos), pois resíduos de grafite e calcogênio se aderem aos seus poros, precisando serem removidos a cada nova síntese. Etapas:

- Usar o jato de água da torneira para retirar o grafite preso na superfície do vidro.
- Colocar o vidro em um béquer com água e pouco detergente.
- Usar uma seringa acoplada à mangueira de silicone (10 cm) para encaixar o vidro mergulhado na água com detergente e passar essa solução (sucção) em seus poros internos com auxílio do êmbolo da seringa, retirando resíduos dos poros.
- Adicionar o vidro sinterizado dentro do béquer com uma nova solução água/detergente e sonicar o por 5 minutos.

- Trocar a solução por água destilada e repetir os movimentos com a seringa, retirando o detergente dos poros do vidro.
- Substituir a solução do béquer por água destilada limpa e sonicar o vidro novamente por 5 minutos.
- Repetir o procedimento do início até obter no vidro sinterizado uma aparência branca, homogênea, limpa (transparente).

É importante não usar agentes oxidantes no vidro.

3.4 EQUIPAMENTOS E ANÁLISES

Os equipamentos e seus procedimentos a seguir, foram utilizados para síntese e caracterizações óticas, estruturais e outras propriedades durante a realização desse trabalho.

3.4.1 Eletrólises (potenciometrias galvanostáticas)

Todas as eletrólises, para síntese dos PQs, foram executadas usando o PGSTAT30 da AUTOLAB, usando o programa NOVA 2.0 disponibilizado pela METROHM e instalado no computador do laboratório de eletrossíntese (LES, DQF).

Foram utilizados dois eletrodos (grafite em pó e zinco em barra, ou grafite em pó e aço inox em compartimento separado por Nafion[®]) com metodologia de corrente constante com intensidade de 30 mA e tempo determinado pela quantidade teórica de zinco oxidado (proporcional à carga).

3.4.2 Espectrofotometrias de absorção

As medidas de absorbância para análise das propriedades óticas dos PQs foram obtidas nos espectrofotômetros VARIAN Cary 50 Probe (lâmpada de xenônio, detector de diodo (dual)) e no AGILENT 8453 (lâmpadas de deutério e tungstênio, detector de diodo (1024 em linha)), ambos instalados no LES. O uso seguiu a disponibilidade no decorrer do trabalho.

As medidas realizadas no Cary 50 foram obtidas por uso de sonda inserida na solução a ser analisada. As análises no AGILENT 8453 foram realizadas da seguinte forma: nas amostras não diluídas, adicionando alíquotas de 0,2 mL de amostra à cubeta contendo 1,8 mL de água ultrapura (volume total de 2 mL); e nas amostras diluídas 5x, adicionaram-se alíquotas de 1 mL de amostra à cubeta contendo 1 mL de água ultrapura (volume total de 2 mL).

3.4.3 Espectrofotometrias de emissão

As medidas de emissão para análise das propriedades óticas dos PQs foram realizadas em três espectrofotômetros, dependendo da disponibilidade, no K2 (modelo) da empresa ISS (com lâmpada de xenônio e detecção por fotomultiplicadora) e no espectrômetro de alta resolução Ramanor U-1000 (Jobin-Yvon) adaptado para fluorescência da HORIBA, ambos do BSTR (DQF), e também no RF-5301PC da Shimadzu (lâmpada de xenônio, detecção por fotomultiplicadora) no LaMTESA (UFRPE). O uso seguiu a disponibilidade no decorrer do trabalho.

Todas as medidas de fluorescência foram realizadas após as medidas de absorção, nas mesmas condições experimentais, a partir das quais também foram realizadas medidas de rendimento quântico.

3.4.4 Difratomias de raios-X (DRX)

As medidas de difratometria de raios-X para análise das propriedades estruturais (como cristalinidade e tamanho) dos PQs foram realizadas em três aparelhos, dependendo da disponibilidade, no CETENE com o aparelho XRD-7000 da SHIMADZU, no D8 Advanced da BRUKER no DF/UFPE e também no aparelho de mesmo modelo no DQF/UFPE, todos com anodo de Cu, com comprimento de onda de emissão de 0,15418 nm ($\text{CuK}\alpha 1$).

150 mL de uma síntese de PQs foram colocados em balão de 250 mL, aquecida a 70 °C e colocada sob vácuo durante 40 min acompanhados visualmente e baixando-se a pressão gradativamente para evitar borbulhamento até 125 mBar (0,123 atm) para evitar danos à bomba de vácuo, evaporando água até restar um volume de 3 a 4 mL. Esse volume foi misturado com 8 mL de acetona, agitado para homogeneizar, colocado em tubo falcon e centrifugado em 6000 rpm por 30 min e o sobrenadante foi rejeitado. O precipitado foi redissolvido em 1 mL de água ultrapura para retirada de sais residuais, foi adicionado um volume de 11 mL de etanol e a mistura foi novamente centrifugada em 6000 rpm por 10 min. O sobrenadante foi rejeitado e o precipitado foi seco em vácuo (55 mBar) sob temperatura de 70 °C formando um pó muito fino. Esse pó foi levado para análise sob vácuo. Antes da medida o pó foi homogeneamente espalhado na superfície de uma lâmina de vidro com ajuda de outra lâmina onde foi analisado.

3.4.5 Espalhamento dinâmico de luz (DLS) e potencial zeta (ζ)

Procedimento: a suspensão de PQs (ZnSe-MPA e ZnSe/ZnS-MPA) foi filtrada em filtro de seringa (poliestersulfona, poro de 0,45 μm) 5 vezes, 3 mL em cubeta limpa e específica para a medida (DLS ou potencial zeta).

As medidas do diâmetro hidrodinâmico das partículas foram obtidas (usando laser de diodo com comprimento de onda de 640 nm e potência de 40 mW) em ângulo de 90° em temperatura de 25 °C. Os valores foram calculados pela equação de Stokes-Einstein para o movimento Browniano (TSAI *et al.*, 2011). Após realizada a medida a amostra foi descartada. Essas medidas foram realizadas nos PQs para avaliar suas propriedades físico-químicas, utilizando o aparelho NanoBrook Omni da Brookhaven no laboratório de compostos híbridos e coloides (CHICO).

3.4.6 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

Procedimento: a amostra de PQs (ZnSe-MPA e ZnSe/ZnS-MPA) foi filtrada em filtro de seringa (poliestersulfona, poro de 0,45 μm) 10 vezes, e gotejada cuidadosamente no “*grid*” específico para a medida. O *grid* foi levado ao técnico do aparelho que o colocou no porta-amostra e encaixado no aparelho, onde foi resfriado e ficou sob vácuo durante as varreduras. Após realizada a medida a amostra foi descartada.

As medidas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para análise das propriedades estruturais dos PQs foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV do centro de microscopia da UFMG, que possui: modos de operação por transmissão convencional e por varredura por sonda (TEM/STEM); porta amostras single-tilt, double-tilt de Be; detector (EDAX) de Si-Li para Espectroscopia de Raio-X por Dispersão de Energia (EDS); sistema Quantum SE com Filtro de Energia Gatan (GIF), detector para Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (EELS) com resolução de até 1eV, Microscopia Eletrônica de Transmissão por Imagem Filtrada (EFTEM); câmaras (Gatan) CCD (dispositivo de carga acoplada (*charge-coupled device*)) Erlangshen ES500W, Orius SC200, US1000FTXP, detector STEM ADF BF/DF, e câmera de negativos; resolução de linha: 0,10 nm; resolução de ponto: 0,24 nm, aumento: de 25X a 1.100.000X.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese de PQs de calcogenetos de zinco (ZnS, ZnSe e ZnTe) é o principal objetivo desse trabalho por serem menos tóxicos que outros semicondutores do tipo II-VI, tanto para o ambiente quanto para a saúde humana. Porém, as preparações desses semicondutores são relatadas como difíceis, devido à formação de hidróxidos e óxidos de zinco que são insolúveis em água, atrapalhando a formação dos respectivos nanocristais.

4.1 PRIMEIRAS SÍNTESES DE PQS DE ZNS, ZNSE E ZNTE

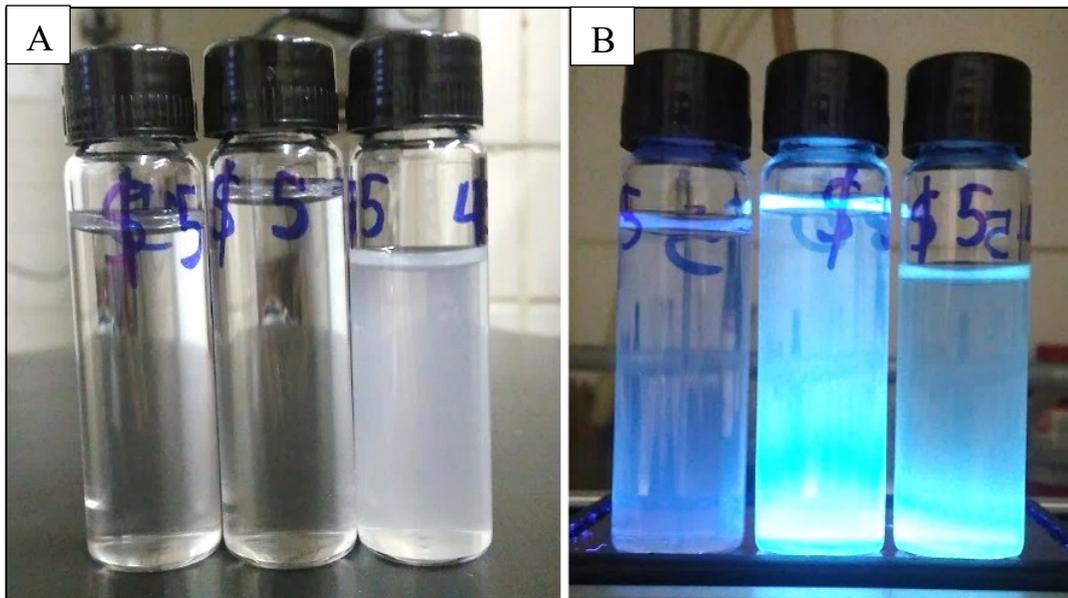
Durante o desenvolvimento deste trabalho, tanto o entendimento sobre a formação dos PQs, quanto a metodologia de síntese, foram sendo aprimoradas para melhorar a estabilidade e propriedades das nanopartículas de ZnS, ZnSe e ZnTe, preparadas em célula de cavidade. Nos anos entre 2015 e 2016 as sínteses desses PQs estabilizados por MPA foram realizadas de acordo com o procedimento eletroquímico geral descrito, utilizando as condições de eletrólito Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e o tratamento térmico ocorreu sem diluição (aquecendo um volume total de 30 mL). De início, a solução dos PQs preparadas a partir do procedimento eletroquímico apresentou-se incolor, estando presentes na solução apenas do estabilizante MPA em solução do eletrólito Na_2SO_4 . Durante as eletrólises, foram observadas colorações amareladas no vidro sinterizado, indicando a redução do Se e ao mesmo tempo a nucleação do material de ZnSe que é amarelado (ANDRADE *et al.*, 2009). Essa coloração aparentemente se diluiu na solução, que permaneceu incolor até o fim da eletrólise e também no tempo de aquecimento do tratamento térmico, resultando em amostras incolores, como esperado.

4.1.1 Fluorescência e tratamento térmico do ZnSe-MPA

Na **Figura 32A** é mostrada a imagem das alíquotas retiradas da solução de ZnSe-MPA aquecidas durante 1 h, 2 h e 4 h, até ocorrer precipitação. Na **Figura 32B** observa-se a fluorescência do ZnSe-MPA sob luz UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$). A alíquota de 1 hora não apresenta coloração sob luz visível e exibe uma fluorescência azul de baixa intensidade. A alíquota de 2 horas também não apresenta coloração e exibe uma fluorescência ciano de alta intensidade visual. No entanto, a alíquota de 4 horas apresenta coloração branca, devido ao precipitado, e uma fluorescência ciano de menor intensidade que a solução aquecida durante 2 horas. Isso indica que o tempo ótimo de tratamento térmico fica entre 2 e 4 horas, de acordo com as

condições experimentais de eletrólise estudadas. As amostras sem aquecimento não luminesceram e precipitaram com coloração vermelha, visualizada no fundo do recipiente, indicando oxidação do seleneto para polisselenetos (vistos como uma coloração alaranjada).

Figura 32 – Fotografia das soluções de PQs de ZnSe-MPA sob luz ambiente (A) e fluorescência sob UV ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) (B) aquecidas durante 1 h, 2 h e 4 h (esquerda para direita).



Fonte: O autor, 2020

O ZnSe absorve na região do ultravioleta e emite uma coloração azulada que pode ser observada após o tratamento térmico com o simples ligar de uma lâmpada UV (de 365 nm) ou laser violeta (caneta laser de 405 nm). Esse material foi considerado o material mais promissor para visualização dos estudos durante esse trabalho de doutorado, pois o ZnS não pode ser excitado com lâmpadas UV e o ZnTe precipitou durante a síntese. De acordo com a literatura (REISS, 2007), o ZnSe apresenta bandas de absorção da região do ultravioleta ao azul, pouco deslocamento de Stokes e fluorescência de 0,1 a 17% de rendimento quântico, em meio aquoso, com emissão do ultravioleta ao azul (365 – 451 nm) bastante visível quando luminesce em luz visível ($380 \text{ nm} < \lambda < 750 \text{ nm}$). O crescimento não pode ser observado visualmente através da mudança de coloração das alíquotas, mas será avaliado por espectrofotometria de absorção e emissão, mas segundo a literatura, as amostras luminescentes devem ter diâmetros entre 2 e 6 nm.

4.1.2 Fluorescência do ZnS-MPA e comparação com ZnSe-MPA

Quando realizado o mesmo procedimento de síntese do ZnSe-MPA, para síntese do ZnS-MPA, as alíquotas ficaram incolores e nenhuma fluorescência foi observada sob lâmpada de luz UV, mas isso não significa que não luminesceram, apenas não puderam ser excitadas no comprimento de onda correto. A luminescência das soluções de ZnS-MPA só foi observada no fluorímetro ($\lambda_{exc} = 300$ nm), pois não puderam ser excitadas com as lâmpadas negra ($\lambda = 365$ nm) ou germicida ($\lambda = 254$ nm). Diferentemente do ZnSe-MPA, o qual foi excitado na região entre 310 nm e 380 nm, o ZnS-MPA somente pôde ser excitado na região entre 270 nm e 320 nm. A fluorescência do ZnS-MPA foi observada claramente no fluorímetro sob excitação de 300 nm, **Figura 33**. O ZnS-MPA possui *band gap* maior que o ZnSe-MPA e por isso pode ser utilizado como casca (recobrimento ou passivação) para o ZnSe, o que gerou a ideia para o estudo do recobrimento, entendido como geração de PQs núcleo/casca do tipo ZnSe/ZnS. A banda de absorção do ZnS aparece em comprimentos de onda menores do que ZnSe, não interferindo na luminescência desse último quando excitado com UV de comprimento de onda acima de 320 nm (LI, Hui; SHIH; SHIH, 2007).

Figura 33 – Fotografia da fluorescência dos PQs de ZnS-MPA em excitação de 300 nm, irradiado no equipamento fluorímetro. $\lambda_{exc} = 300$ nm.

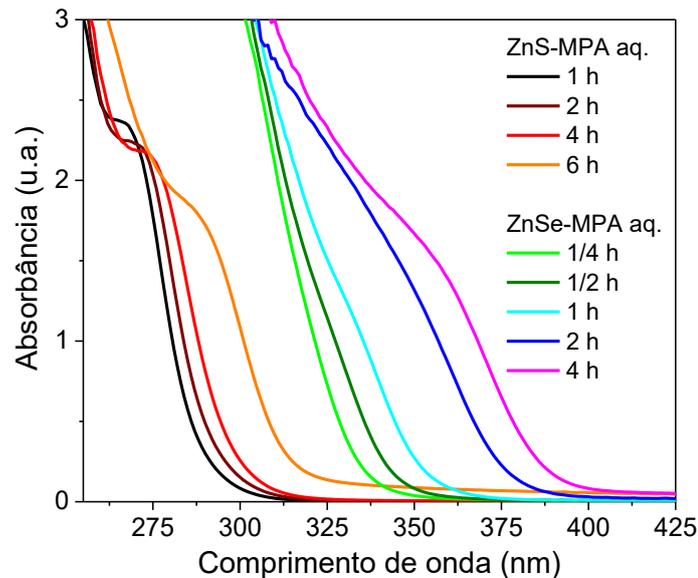


Fonte: O autor, 2020

Um comparativo entre as medidas de fluorescência mencionadas e as propriedades de absorção desses dois materiais (PQs de ZnS e ZnSe), com a avaliação do crescimento e maturação dos nanocristais é apresentado na **Figura 34**. Esses materiais exibiram bandas de absorção características dos PQs de ZnS-MPA (265 nm – 285 nm) e ZnSe-MPA (330 nm – 355 nm) da literatura (LI, Hui; SHIH; SHIH, 2007)(ZHANG, Jie *et al.*, 2015), que se deslocaram para a maiores comprimentos de onda durante o processo de tratamento térmico indicando o crescimento dos tamanhos das nanopartículas (FANG *et al.*, 2009). O ZnS cresceu até 4 h e aglomerou e precipitou com 6 h de aquecimento, essa precipitação é vista no gráfico de

absorção pela elevação da linha de base. O mesmo aconteceu para o ZnSe, mas só cresceu até 2 h e aglomerou em 4 h de aquecimento. Esse controle de crescimento por aquecimento é uma grande vantagem para manipular as propriedades de tamanho, estabilidade, área superficial, *gap* e fluorescência desses materiais.

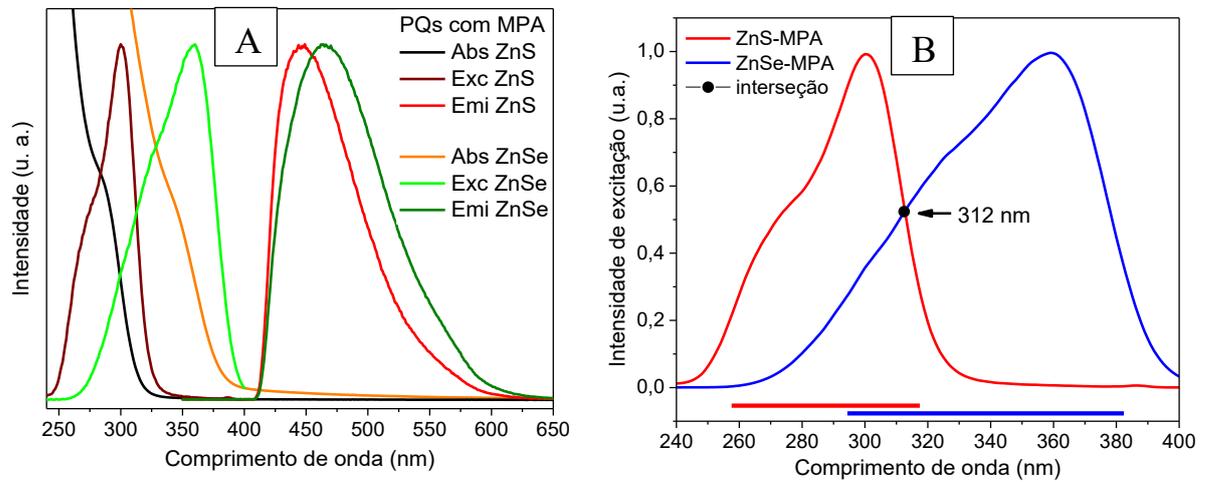
Figura 34 – Espectros de absorção apresentando os deslocamentos das bandas relacionadas aos PQs de ZnS-MPA e ZnSe-MPA, durante o tempo e aquecimento à 95 °C.



A **Figura 35** apresenta as medidas espectrofotométricas de absorção, excitação e emissão dos PQs de ZnS e ZnSe aquosos estabilizados por MPA, sintetizados em pH 8,5, aquecidos 2 horas no mesmo pH sem diluição e preparados através da metodologia eletroquímica em célula de cavidade.

Através dos espectros de absorção, excitação e emissão, foram determinados os dados óticos característicos dos PQs, os quais estão descritos na **Tabela 7**. No entanto, os perfis de emissão das amostras não estão de acordo com dados da literatura, pois esses dados (obtidos em 2015 e 2016) foram obtidos com o filtro de corte do fluorímetro, o que impediu a passagem da parte da banda da fluorescência do ZnS e ZnSe na região do ultravioleta ($\lambda < 420$ nm), impedindo a visualização de uma das bandas do ZnSe. Esses dados iniciais demonstraram propriedades promissoras desses dois materiais (ZnS e ZnSe).

Figura 35 – (A) Caracterizações óticas (absorções, excitações e emissões normalizadas) do ZnS-MPA e ZnSe-MPA aquecidos durante 2 horas e (B) detalhes da excitação desses PQs. Exc. de 300 nm e 350 nm.



Fonte: O autor, 2020

Na **Tabela 7** observam-se os dados relativos à caracterização ótica do ZnS-MPA e ZnSe-MPA. Os valores de comprimento de onda máximo das bandas de absorção foram 285 e 342 nm, respectivamente, caracterizando que os materiais absorvem luz na faixa de ultravioleta. Os comprimentos de onda do máximo de emissão foram 446 nm para o ZnS e 464 nm para o ZnSe, responsáveis pela coloração azulada observada na fluorescência de ambos materiais, sob excitação no fluorímetro.

Tabela 7 – Valores de caracterização ótica dos PQs de ZnS-MPA e ZnSe-MPA, aquecidos 2 horas em pH = 8,5.

Entrada	Material	λ_{abs} (nm)	λ_{exc} (nm)	Faixa exc. (nm)	λ_{em} (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	FWHM (nm)
1	ZnS-MPA	285	300	259 - 318	446	161	75
2	ZnSe-MPA	342	360	293 - 386	464	122	97

Fonte: O autor, 2020

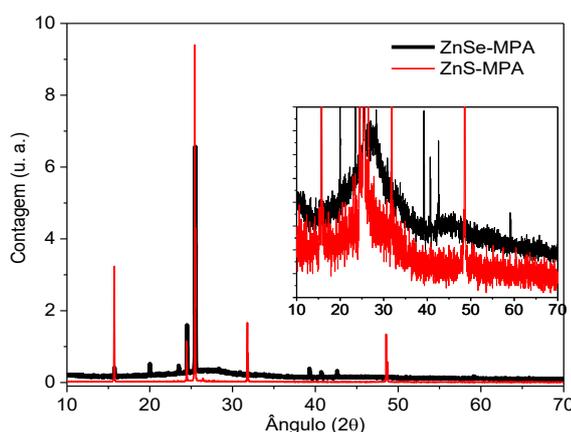
Os deslocamentos de Stokes, $\Delta\lambda$ entre as bandas de emissão e absorção observadas nesses materiais, foram de 161 nm para o ZnS e 122 nm para o ZnSe, o que caracteriza defeitos estruturais, pois não estão próximos do éxciton da absorção (o qual não pôde ser determinado, uma vez que foi utilizado o filtro já mencionado). Os valores máximos de comprimento de onda de excitação foram 300 nm para o ZnS e 360 nm para o ZnSe, mostrando um *band gap* maior para o ZnS. Os valores da largura em meia altura (FWHM, *full width at half maximum*) dos espectros de emissão dos PQs de 75 e 97 nm, respectivamente, revelando a presença de defeitos estruturais das nanopartículas ou polidispersão dos tamanhos. Os dados de caracterização ótica

das nanopartículas de ZnS e ZnSe estão de acordo com dados descritos na literatura (LI, Hui; SHIH; SHIH, 2007)(ZHANG, Jie *et al.*, 2015).

4.1.3 Escolha do eletrólito e a difratometria de raios-X

Após a síntese e caracterização ótica foi realizada a medida de DRX, a qual apresentou um erro inesperado, como observado na **Figura 36**. O DRX dos PQs de ZnS e ZnSe revelaram a presença de picos muito definidos para os nanocristais obtidos em valores de ângulo 2θ não esperados, revelando a presença do sal usado na reação como eletrólito de suporte, o KClO_4 , utilizado numa concentração $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Esse eletrólito não permaneceu solúvel durante o procedimento síntese e de precipitação dos PQs (concentração da amostra, adição de acetona, redissolução em água e adição de etanol) e recristalizou junto com os PQs de ZnS-MPA e ZnSe-MPA durante as sínteses, pois não é solúvel na concentração usada (AL *et al.*, 2016). A coloração da amostra precipitada também mudou de branca para vermelha, indicando a oxidação do selênio nessa mistura de PQs e sal. No detalhe da **Figura 36** é mostrado que mesmo na presença de KClO_4 há sinal dos PQs, como pode ser observado através de picos largos na região do difratograma entre os valores 2θ de 25 e 30.

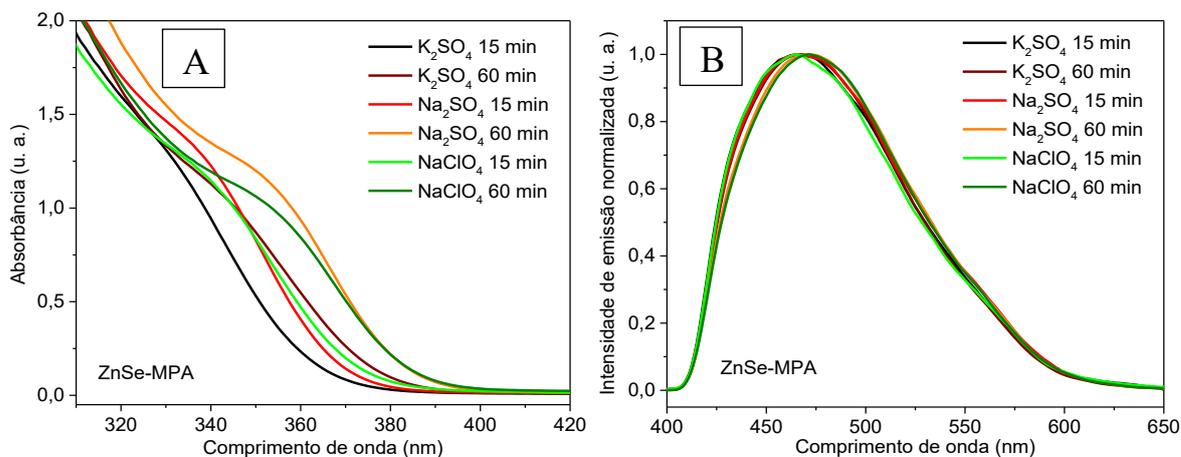
Figura 36 – Espectros de DRX do ZnS-MPA e do ZnSe-MPA com sal de KClO_4 recristalizado.



Fonte: O autor, 2020

Assim, foi proposto um estudo de eletrólito variando-se o cátion entre potássio e sódio, e o ânion entre perclorato e sulfato, num total de três condições experimentais, já que o KClO_4 é pouco solúvel ($2,0 \text{ g/ 100 mL}$ em água) (VAN 'YSEK, 2005) e, portanto, foi excluído. O resultado está descrito na **Figura 37**.

Figura 37 – (A) Espectros de absorvância e (B) fluorescência normalizadas do ZnSe-MPA, utilizando os eletrólitos K_2SO_4 , Na_2SO_4 e $NaClO_4$ na concentração $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$.

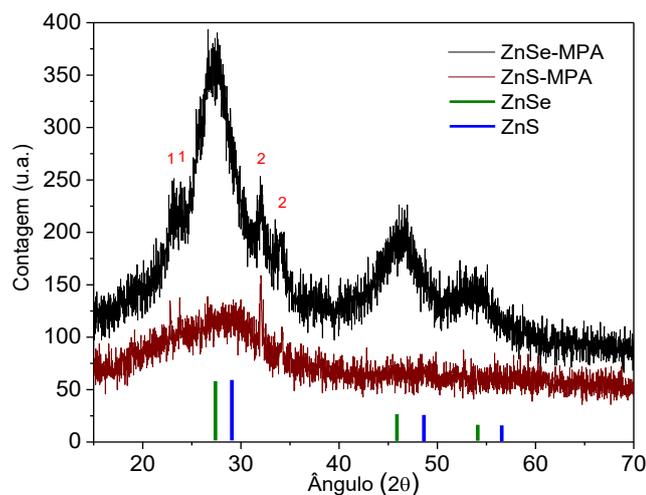


Fonte: O autor, 2020

Nos espectros de absorção as soluções dos PQs de ZnSe-MPA, obtidos após 15 e 60 minutos de aquecimento, observaram-se diferenças na intensidade e comprimentos de onda das bandas de absorção devido aos diferentes sais utilizados, K_2SO_4 ($s = 11 \text{ g}/100 \text{ mL}$), Na_2SO_4 ($s = 28 \text{ g}/100 \text{ mL}$) e $NaClO_4$ ($s = 114 \text{ g}/100 \text{ mL}$), na concentração $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Os sais contendo o íon sódio favoreceram o crescimento das nanopartículas (em função do deslocamento para maiores comprimentos de onda), devido à sua maior solubilidade, facilitando o transporte das espécies de selenetos (Se^{2-} e Hse^-), com as quais interage durante o processo de nucleação do ZnSe. Nos espectros de fluorescência, produzem praticamente o mesmo perfil. Então decidiu-se trabalhar com o sódio, pois sua banda de absorção é melhor definida, o que favorece a cristalinidade (crescimento) e com o íon perclorato, pois apresentou maior intensidade de fluorescência ($\sim 20\%$).

Depois de estabelecido o eletrólito ($NaClO_4$), foram realizadas as sínteses, seguido de aquecimento durante 2 horas sob refluxo. A segunda tentativa das medidas de DRX do ZnS e ZnSe com MPA foi realizada e os resultados são mostrados na **Figura 38**.

Figura 38 – Espectros de DRX das amostras de ZnSe-MPA e ZnS-MPA com picos de Zn(OH)_2 (1) e ZnO (2).



Fonte: O autor, 2020

Dessa vez as medidas não mostraram picos finos referentes ao sal de eletrólito, mas apareceram alguns pequenos picos desconhecidos ($22,5^\circ$, $23,5^\circ$, 32° e 34°), talvez óxido de zinco e/ou hidróxido de zinco. Os picos teóricos referentes aos padrões de ZnSe (26° , 46° e 54°) e ZnS (29° , 48° e $56,5^\circ$) estão mostrados como traços verde e azul, respectivamente. Os difratogramas mostrados na **Figura 38** apresentam picos largos, indicando nanoestruturas nas posições de ângulo coincidentes com os planos dos respectivos materiais, revelando formação de nanoestruturas de blenda de zinco para ambas as amostras. Observaram-se 3 picos no difratograma do ZnSe-MPA e apenas um no ZnS-MPA. Ou os PQs de ZnS podem não terem sido formados ou se formaram com muitos defeitos, deixando a estrutura amorfa, levando à ausência de picos (PANIGRAHI; BERA; BASAK, 2011).

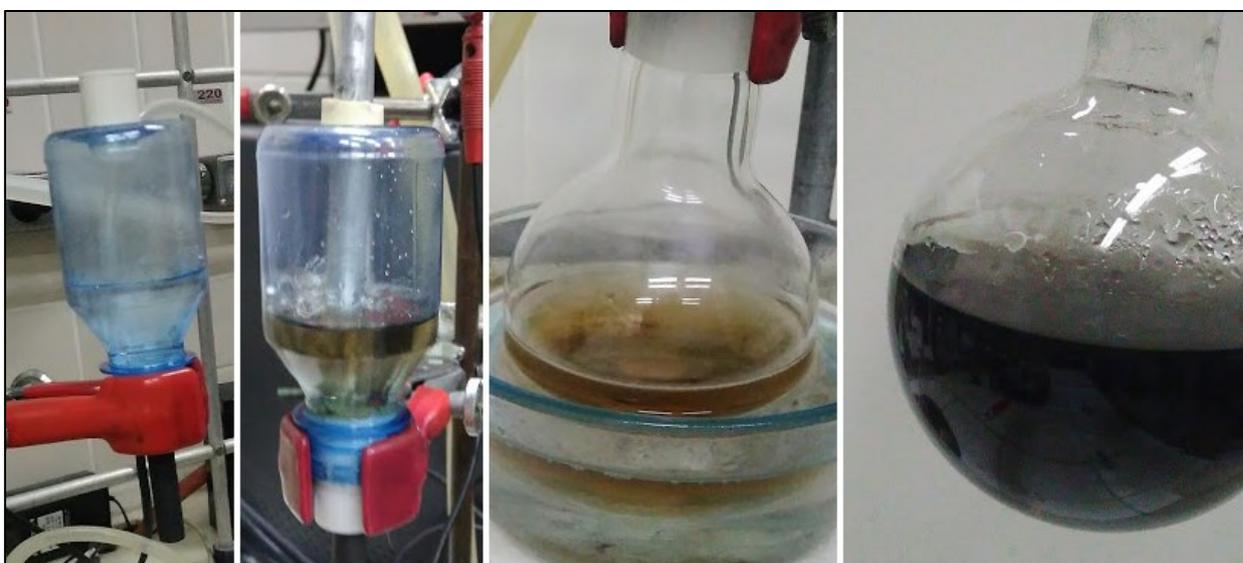
4.1.4 A síntese do ZnTe-MPA

Após a síntese dos nanocristais de zinco, a maior dificuldade foi obter os PQs de forma estável. O ZnS-MPA foi o menos difícil de estabilizar, o ZnSe apresentou maior dificuldade, mas o ZnTe não foi obtido na sua forma estável.

As melhores sínteses de ZnTe precipitaram mesmo sendo realizadas em diversas metodologias e parâmetros de proporções, concentrações, pH, estabilizantes e aquecimentos similares aos descritos na literatura (CHENG *et al.*, 2014; JUN; CHOI; CHEON, 2001; LINCHENEAU *et al.*, 2014; PATRA, S.; PRADHAN, 2012; PATRA, Sovan Kumar; BHUSHAN; PRIYAM, 2016; XU *et al.*, 2010), utilizando o procedimento geral com diversos

sais na concentração $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. A melhor síntese de ZnTe foi com o estabilizante MPA na proporção Zn/Te/MPA = 2:1:6, pH 6,5, usando o NaClO_4 como eletrólito na concentração $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, mas só proporcionaram alguns espectros de absorbância e precipitaram após 20 min de tratamento térmico. A **Figura 39** mostra os detalhes dessas reações. No início, a solução do eletrólito com estabilizante se apresenta incolor, ficando amarelo-escuro ao final da eletrólise. A solução foi transferida para um balão de fundo redondo para o início do aquecimento, mas logo em seguida escureceu abruptamente e precipitou.

Figura 39 – Fotografias dos PQs de ZnTe-MPA produzidos e as mudanças de coloração da solução durante a síntese e tratamento térmico.

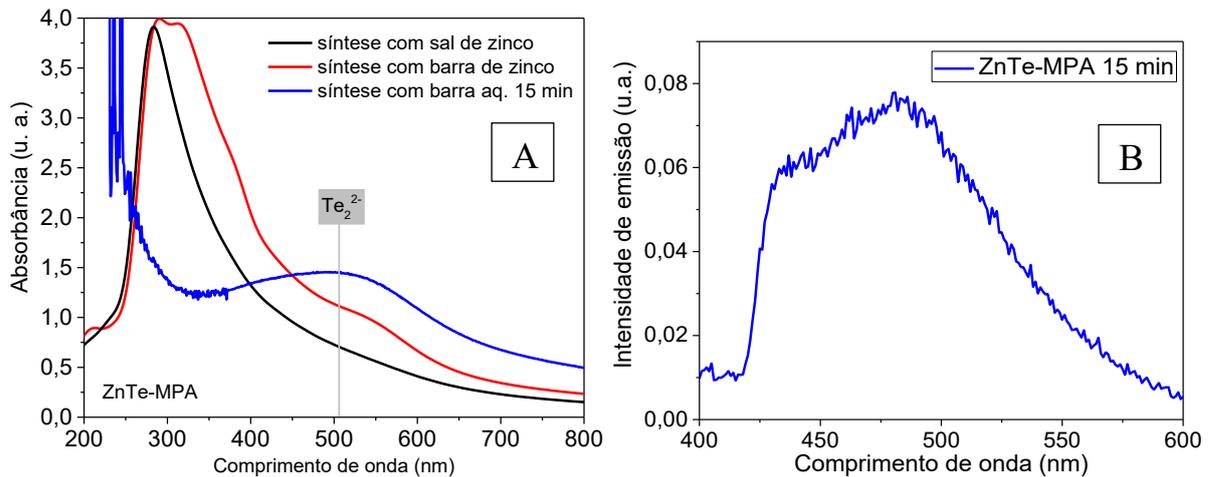


Fonte: O autor, 2020

Durante os poucos minutos de estabilidade dessa solução foram realizadas medidas de absorbância, como visto na **Figura 40A**. Nesta metodologia de eletrossíntese foi utilizada uma barra de zinco como anodo de sacrificio, gerando íons Zn^{2+} simultânea à geração dos íons Te^{2-} através de uma eletrólise pareada em uma solução de NaClO_4 /MPA. Este método foi chamado de “síntese com barra”. No outro método, como descrito na síntese dos PQs de ZnS e ZnSe, foi utilizado sal de zinco dissolvido em solução de eletrólito/MPA, utilizando um eletrodo inox em compartimento de vidro separado por membrana de Nafion. Esta eletrossíntese foi chamada “síntese com sal de zinco”. A **Figura 40B** mostra a melhor medida de fluorescência do ZnTe-MPA aquecido 15 min. A emissão apresentou baixa intensidade e relação sinal/ruído, e também foi executada com o filtro do fluorímetro cortando o sinal em 420 nm, apresentando um máximo em 480 nm. Esse máximo de emissão foi atribuído a emissão do ZnTe, pois está em comprimento de onda maior que o máximo de emissão do ZnS (446 nm) e do ZnSe (464 nm).

Esse resultado mostrou que as nanopartículas de ZnTe foram formadas, mas sua otimização requer um estudo detalhado das condições experimentais para melhorar sua síntese, formação, crescimento e estudo da sua estabilidade.

Figura 40 – (A) Espectros de absorvância das sínteses de ZnTe-MPA com barra de zinco e sal de zinco, e fluorescência (B) da amostra sintetizada com barra e aquecida durante 15 min. $\lambda_{exc} = 350$ nm.



Fonte: O autor, 2020

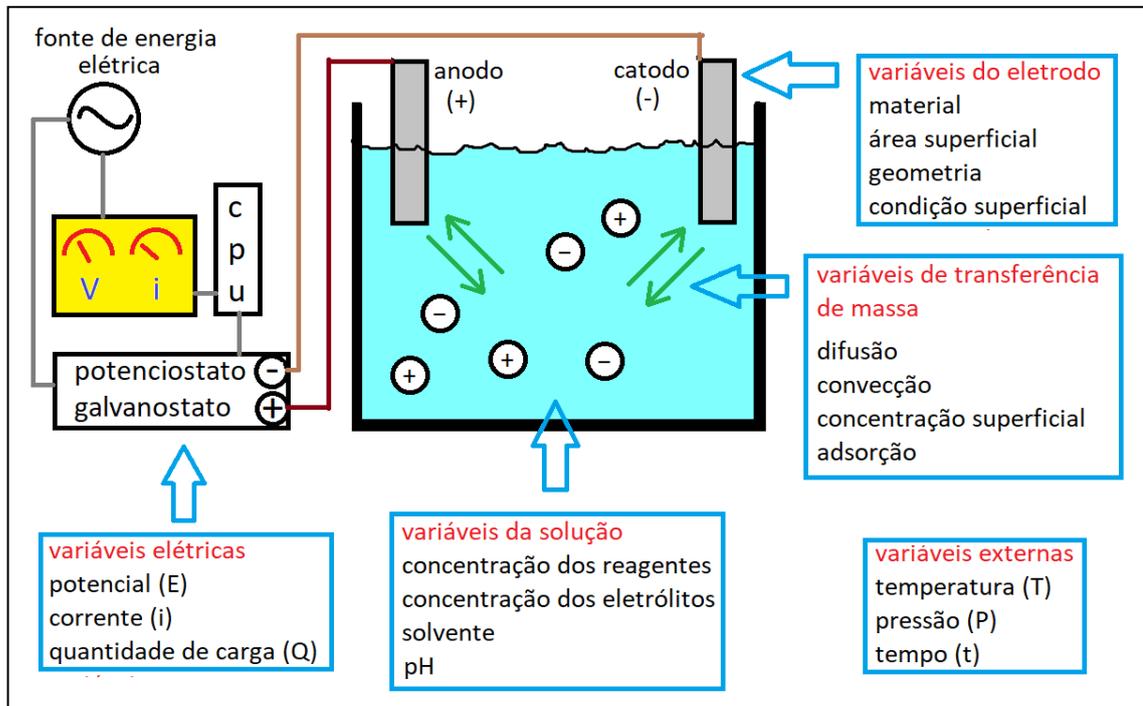
A baixa intensidade de absorvância dos PQs de ZnTe obtidos a partir da metodologia com zinco em solução sugeriu a dificuldade de aglomeração das nanopartículas. A metodologia com barra produziu uma pequena banda com $\lambda = 390$ nm (LINCHENEAU et al., 2014) (PATRA; PRADHAN, 2012) que foi atribuída à nucleação bem sucedida, indicando que a proporção de Zn/Te deve ser próxima para uma boa nucleação, mas essa metodologia produziu também muita espécie indesejável, o ditelureto (Te_2^{2-}), marcada na **Figura 40** na região de 506 nm (MYERS, 2007) do gráfico. Aquecendo 15 min houve elevação da absorção da linha de base, correspondendo à aglomeração devido à oxidação do material (elevação da linha de base). Também foi observado o aumento da intensidade da banda do ditelureto em 506 nm. Aquecendo mais um pouco, a solução precipitou e revelou uma coloração cinza metálica devida ao telúrio metálico (Te^0).

4.2 METODOLOGIA DE SÍNTESE DE PQS EM CÉLULA DE CAVIDADE

Os PQs de ZnTe apresentaram uma baixa estabilidade. Após dezenas de reações, o ZnTe continuou apresentando-se instável e precipitando, por isso buscou-se na metodologia da síntese eletroquímica (**Figura 41**) algumas variáveis, como: pH da solução, proporção

Zn/Te/MPA, temperatura etc.; na tentativa de alcançar um procedimento de síntese do ZnTe com boa estabilidade, ou ao menos a sua formação.

Figura 41 – Variáveis presentes nas sínteses eletroquímicas comuns



Fonte: (BARD; FAULKNER, 2001)

A **Figura 41** mostra que o processo de síntese eletroquímica apresenta uma gama de variáveis muito ampla, envolvendo os materiais de eletrodo, transferência de massa, variáveis de solução e elétricas, além das variáveis externas, como pressão, temperatura e tempo. Numa primeira etapa, analisaram-se algumas possibilidades, elaborando a **Tabela 8** para orientação em estudos e análises de algumas variáveis. As manipulações já realizadas foram estudadas em trabalhos anteriores.

Tabela 8 – Avaliação das variáveis da metodologia com célula de cavidade

Local	Variável	Valor	Propriedade	Variar	Justificativa
Elétrica	Potencial	0 – 10 V	Varia durante a reação	Não	Controlado automaticamente
Elétrica	Corrente (constante)	30 mA	Controla velocidade da reação	Realizado	Mais alta melhora a nucleação (30 mA)
Elétrica	Quantidade de carga	9,6 C	Proporcional aos produtos	Sim	Controla a geração de produtos por tempo
Eletródo	Material	C _{graf}	Carbono grafite	Não	Já é inerte
Eletródo	Área superficial	Grande	Máxima para o reagente	Não	Já é eficiente
Eletródo	Geometria	< 20 microns	Grãos em pó	Não	Fácil manuseio e montagem
Eletródo	Condição superficial	-	Condutora	Não	Interage com o reagente
Transf. de massa	Difusão	-	Eletrostática	Sim	Pode ser melhorada
Transf. de massa	Convecção	-	Automática	Não	Argônio borbulhado é suficiente
Transf. de massa	Conc. Superficial	-	Máxima	Não	Quantidade de reagentes em cavidade já otimizada
Transf. de massa	Adsorção	10 min	Prensar o calcogênio no grafite	Realizado	Calcogênio é prensado, tempo e peso otimizados
Solução	Conc. Reagentes	Diluído 1 – 10 vezes	Determina a formação	Sim	Controla a formação da síntese e maturação
Solução	Tipo eletrólito	NaClO ₄	Interage com o produto	Sim	Tem efeitos durante a nucleação e crescimento
Solução	Conc. Eletrólitos	0,05 mol.L ⁻¹	Cargas e interações	Sim	Limita a corrente máxima
Solução	Solvente	H ₂ O	Água	Não	Biocompatível e seguro
Solução	pH	7 - 9	Ioniza espécies	Sim	Controla disponibilidade das espécies
Externas	Temperatura	6 – 100 °C	Controla a maturação	Realizado	Muitos estudos em artigos
Externas	Pressão	1 atm	Controla a solubilidade etc	Não	Complicaria a reação, usa aparelhos, inseguro
Externas	Tempo	0 – 480 min	Duração de aquecimento	Sim	Já estava em planejamento
Outras	Interações	Cu ²⁺ , Mn ²⁺	Dopantes	Sim	Muda as propriedades

Fonte: O autor, 2020

Resumindo todas essas informações da **Tabela 8**, foram propostas novas etapas: (1) determinar se a cavidade gera as espécies esperadas para nucleação; (2) melhorar o método, em especial a migração de espécies; (3) determinar a proporção ideal entre os componentes zinco/calco gênio/estabilizante; (4) determinar o tipo de eletrólito e sua concentração sem interferência na formação; (5) determinar o pH de síntese e de aquecimento; (6) determinar a concentração de material para tratamento térmico; (7) analisar a passivação das nanopartículas; (8) estudar a dopagem do material em busca de mudanças de propriedades; (9) e aplicar o material (em detecção, onde o material pode ser usado como sensor).

Analisando as propriedades eletroquímicas das reações e semirreações da **Tabela 9**, percebeu-se que o potencial padrão de redução do zinco é $-0,76$ V, o que significa que ele é facilmente oxidado durante a síntese. Os calcogênios possuem potenciais padrões de redução que aumentam (para valores mais negativos) do enxofre ao telúrio, onde o telúrio é mais difícil de reduzir, necessitando de $-1,143$ V para gerar o íon Te^{2-} (VAN 'YSEK, 2005). Todos os calcogênios dessa tabela reagem com água, oxidando-se e gerando hidrogênio, sendo o telúrio o mais reativo, por ter menor ΔG . Já as reações entre os cátions e ânions das reações que geram os semicondutores estudados, teoricamente (sem considerar o caráter da ligação, nem energia da rede cristalina) é estável apenas o semicondutor ZnS, onde o ΔG_{ZnS} foi calculado ($\Delta G = -nF(E^0_{\text{red}} - E^0_{\text{ox}})$) como $+54$ kJ para gerar S^0 e Zn^0 . Os ânions de selênio e telúrio reagem com água, e também com oxigênio, gerando hidrogênio ou seus óxidos. E são instáveis os ânions selenetos e teluretos em contato com cátions de zinco, podendo haver uma lenta oxidação do selênio ($\Delta G_{\text{ZnSe}} = -30$ kJ), ou do telúrio ($\Delta G_{\text{ZnTe}} = -73$ kJ), e redução dos cátions Zn^{2+} para Zn^0 .

Tabela 9 – Propriedades eletroquímicas (E^0 , ΔE^0), termodinâmicas (ΔG), reacionais e os produtos de algumas reações e semirreações importantes na geração dos precursores.

Entrada	Semirreação / Reação	E^0 (V)	ΔE^0 (V)	ΔG (kJ)	Reatividade	Produtos
1	$\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Zn}$	$-0,76$	-	-147	$\text{Zn} + 2 \text{H}^+$	$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$
2	$\text{S} + 2 e^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	$-0,48$	-	-92	$\text{S}^{2-} + 2 \text{H}^+$	$\text{S} + \text{H}_2$
3	$\text{Se} + 2 e^- \rightarrow \text{Se}^{2-}$	$-0,92$	-	-178	$\text{Se}^{2-} + 2 \text{H}^+$	$\text{Se} + \text{H}_2$
4	$\text{Te} + 2 e^- \rightarrow \text{Te}^{2-}$	$-1,14$	-	-221	$\text{Te}^{2-} + 2 \text{H}^+$	$\text{Te} + \text{H}_2$
5	$\text{S}^{2-} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{S} + \text{Zn}$	-	$-0,28$	$+54$	Não espontâneo	$\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-}$
6	$\text{Se}^{2-} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Se} + \text{Zn}$	-	$+0,16$	-30	Espontâneo	$\text{Zn}^0 + \text{Se}^0$
7	$\text{Te}^{2-} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Te} + \text{Zn}$	-	$+0,38$	-73	Espontâneo	$\text{Zn}^0 + \text{Te}^0$

Fonte: (VAN 'YSEK, 2005)

Decidiu-se então usar os PQs de ZnSe como teste para otimizar a metodologia de eletrossíntese, pois sua resposta pode ser facilmente observada e pouco estável, porém mais estável que os PQs de ZnTe. Só então aplicar a metodologia otimizada nas sínteses de ZnS e ZnTe.

O sucesso da síntese do ZnSe provavelmente depende de sua estabilização, ou seja, da capacidade do MPA estabilizar a superfície do PQ, mantendo-o longe da água, o que nem sempre é possível, então espera-se também que a passivação (recobrimento da superfície) aumente muito o rendimento quântico do material.

4.3 ANÁLISES DOS PRECURSORES (S, SE E TE)

Para produzir PQs de alta qualidade é necessário avaliar a eficiência do processo eletroquímico, ou seja, reduzir o calcogênio elementar gerando uma quantidade de íons calcogeneto que se aproxime ao máximo da quantidade do reagente usado. Os produtos da eletrólise devem ser puros, sem a presença de espécies com outros estados de oxidação. Como no caso do Se^{2-} ou HSe^- que se deseja produzir sem produzir evitando a formação de disselenetos como o Se_2^{2-} . Para isso acompanhou-se a geração de cada um dos produtos de redução do enxofre, selênio e telúrio, a fim de otimizar a sua produção.

4.3.1 Redução do S em pH 13 sem diluição

Durante a redução do enxofre, em pH 13, não foi observada qualquer mudança de coloração na solução, permanecendo límpida e transparente, como pode ser visto na **Figura 42A**.

A redução do enxofre é a mais simples (Eq. 8) dentre os três calcogênios estudados, e apesar de ocorrer mais facilmente em meio ácido (Eq. 9) por causa de potencial favorável, foi bastante fácil de executar em pH 13 (Eq. 10), pois suas espécies reduzidas são estáveis mesmo sob o oxigênio do ar. Os átomos de enxofre adsorvidos no grafite em pó, receberam uma carga de dois elétrons, ocorrendo a sua redução para íon sulfeto, como descrito na **Tabela 10** (Eq. 10) (VAN 'YSEK, 2005). Também pode ocorrer a formação do dissulfeto (Eq. 11), mas não foi observada a absorbância dessa espécie.

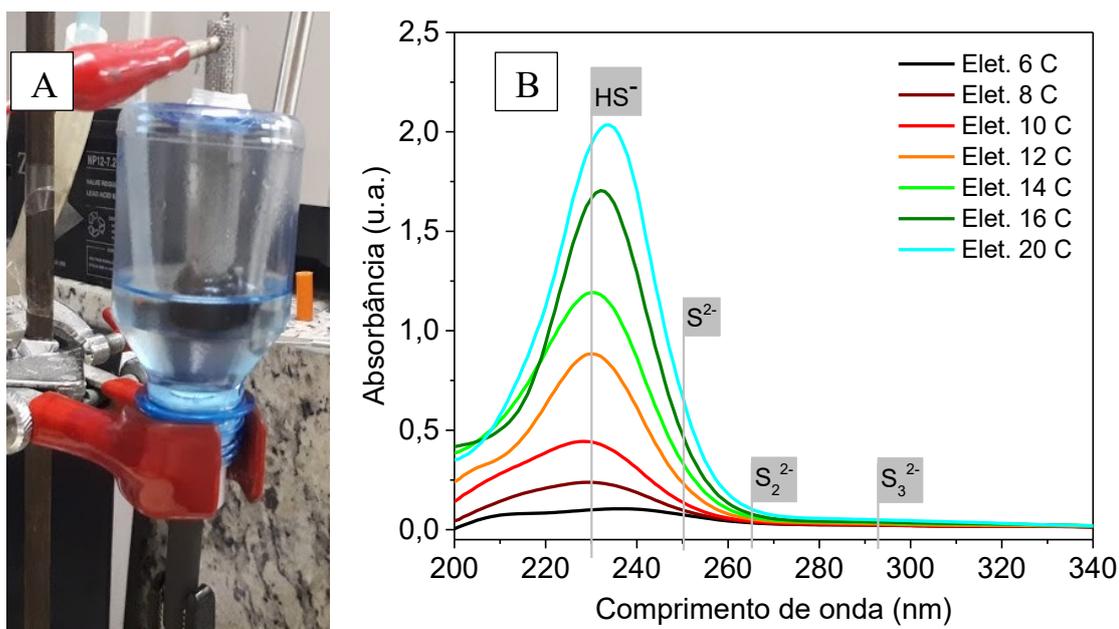
Tabela 10 – Propriedades das reações de redução do enxofre.

Entrada	Tipo de Reação	Equação Química	E° (V)	Equação
1	Redução	$S^0 + 2 e^- \rightarrow S^{2-}$	-0,476	(8)
2	Redução em meio ácido	$S^0 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2S_{(aq)}$	+0,142	(9)
3	Redução em meio básico	$S^0 + H_2O + 2 e^- \rightarrow HS^- + OH^-$	-0,478	(10)
4	Redução à dissulfeto	$2 S^0 + 2 e^- \rightarrow S_2^{2-}$	-0,428	(11)

Fonte: (VAN 'YSEK, 2005)

Na **Figura 42B** estão os gráficos de acompanhamento da redução por absorvância no UV-vis com sonda em solução, onde só se observou uma única espécie, o hidrogenossulfeto (HS^-).

Figura 42 – (A) Fotografia da célula eletroquímica de cavidade com solução de HS^- após eletrólise do enxofre elementar em eletrodo de grafite em pó. (B) Acompanhamento da eletrólise do enxofre por espectros absorção da solução com uma sonda UV-vis, em pH 13, em intervalos de carga (6, 8, 10,12,14,16 e 20 C).



Fonte: O autor, 2020

O experimento foi analisado no espectrofotômetro Cary 50 da Varian no modo de absorção. Os gráficos ficaram muito ruidosos, necessitando de suavização, onde foi feita uma suavização com filtro de porcentagem de 40% com 20 pontos e outra suavização com filtro avançado com 10 pontos, eliminando totalmente os ruídos. Assim, os gráficos revelaram uma banda única (invisível antes das suavizações) em 230 nm como mostrada na **Figura 42B**. Essa banda, segundo a literatura (MYERS, 1986), é devida aos íons hidrogenossulfeto (HS^-) em solução. Isso caracterizou a efetivação da redução do enxofre elementar que foi misturado e

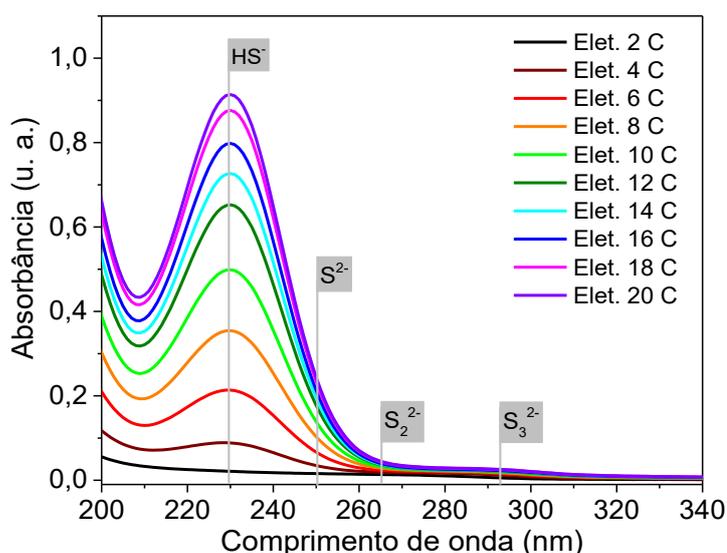
prensado com grafite na cavidade, e como a sonda do aparelho de absorção foi inserida na solução, sua presença também provou que as espécies geradas dentro da cavidade migraram pelo vidro sinterizado até a solução de eletrólito. Na execução desse experimento a mistura de grafite com o enxofre não foi umidecida com o eletrólito propositalmente, e com isso observou-se que o início da migração aconteceu quando já se passaram 6 C, indicando a necessidade de umidecer o grafite para a migração de espécies na mistura de grafite da cavidade. Também observou-se pela variação da absorbância com a passagem da carga que mesmo depois de todo o enxofre reduzido (10 C), seu produto, o hidrogenossulfeto migrou para a solução até o último instante de eletrólise, mostrando necessidade em passar uma carga extra de 100 % para esperar que toda quantidade de produto migre e possa reagir com os íons metálicos durante as sínteses de PQs, por isso as proporções com maior quantidade de zinco (Zn^{2+}/S^{2-}) devem refletir melhor os valores de proporção com suas propriedades, advertindo que para o enxofre deve-se ter uma proporção Zn^{2+}/S^{2-} maior ou igual a 2:1, com a metodologia de célula de cavidade. Mas essa dificuldade em produzir proporções com mais calcogênio que metal, pode ser facilmente superada por adição de uma etapa da eletrólise com um segundo anodo (separado da solução com tubo com Nafion), permitindo a passagem de carga na cavidade sem jogar mais zinco ou outros cátions em solução. Ao final da eletrólise, **Figura 42B**, observou-se o deslocamento batocrômico da banda de absorção do HS^- se deslocou para maiores comprimentos de onda (234 nm), o que pode ser causado pela contribuição de uma pequena concentração de íons sulfeto ($S^{2-} = 250 \text{ nm}$) presentes nesse pH (que é próximo de 14).

4.3.2 Redução do S em pH 7 com diluição

Neste experimento as medidas de absorbância foram realizadas no equipamento UV-vis 8453 da Agilent com sensor *diode array* devido à sua maior sensibilidade na região do ultravioleta ($\lambda > 200 \text{ nm}$), diminuindo os ruídos, mas na concentração da solução as medidas atingiram o limite do aparelho, sendo necessária a diluição das amostras (10 x) antes das medidas. Desta forma, ocorreu a diminuição da concentração do eletrólito e do pH (de 13 para 7) para reduzir a absorbância para valores mensuráveis ($Abs. < 1,3$). Os espectros obtidos não necessitaram de tratamento (suavização) e são apresentados na **Figura 43**. O resultado foi bem melhor, mostrando a mesma banda, ausência de outras espécies além do HS^- , sem deslocamento do comprimento de onda do pico máximo, como aconteceu no experimento anterior (**Figura 42B**). Dessa vez observou-se que desde o início da eletrólise ocorreu migração das espécies

reduzidas da cavidade catódica para a solução contendo o eletrólito de suporte (NaClO_4), isso foi devido a umidade na mistura de grafite prensado com o reagente antes de colocar o vidro sinterizado. Mas a migração também mostrou que necessita de carga extra de 100% para total migração (estabilizada em 20 C). Isso indicou que a diluição do eletrólito reduziu a taxa de migração.

Figura 43 – Espectros de absorção do acompanhamento da eletrólise em célula eletroquímica de cavidade, durante eletrólise do enxofre elementar em eletrodo de grafite em pó da solução de HS^- , em alíquotas de 0,2 mL diluídas 10 x (volume final 2 mL e pH 7), em intervalos de carga (2, 4, 6, 8, 10,12,14,16, 18 e 20 C).



Fonte: O autor, 2020

As espécies reduzidas do enxofre, nesse e no experimento anterior, ficaram expostas ao ar e não reagiram com o oxigênio. A intensidade da absorbância se manteve constante por um longo período após o final da eletrólise, mesmo com a solução exposta à atmosfera, evidenciando que o íon sulfeto é o mais estável entre os calcogenetos estudados.

4.3.3 Redução do Se em pH 13 sem diluição

A redução do selênio ocorreu de modo similar ao enxofre, com adição do selênio elementar ao grafite em pó e preparação do macroeletrodo na cavidade catódica. Na **Tabela 11** estão as possíveis reações durante o processo de eletrólise e após a eletrólise (BOUROUSHIAN, 2010). O potencial maior (em módulo, mais negativo) da redução (Eq. 12) que do enxofre implicam em espécies mais instáveis e difíceis de obter.

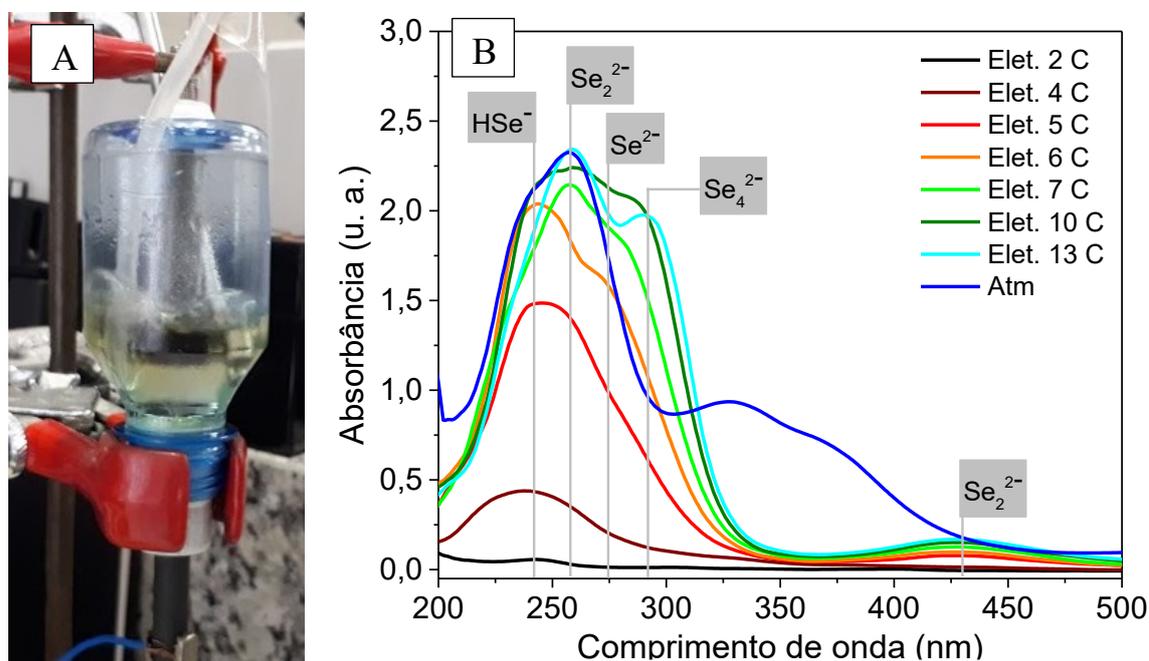
Tabela 11 – Propriedades das reações do selênio

Entrada	Tipo de Reação	Equação Química	E° (V)	Equação
1	Redução	$\text{Se}^0 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{HSe}^- + \text{OH}^-$	-0,92	(12)
2	Oxidação	$\text{HSeO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{HSe}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	+0,35	(13)
3	Comproporcionamento	$\text{HSeO}_3^- + 2 \text{HSe}^- + 3\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Se}^0 + 3 \text{H}_2\text{O}$	-	(14)
4	Formação disseleneto	$\text{HSe}^- + \text{Se}^0 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Se}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-	(15)

Fonte: (BOUROUSHIAN, 2010)

Os espectros foram suavizados duas vezes para diminuir o ruído nessas condições. A **Figura 44A** mostra que durante o experimento a cor da solução, que era transparente, passou para amarelo claro, indicando que houve migração de espécies que absorvem a cor violeta (cor complementar da amarela). A solução permaneceu límpida durante a eletrólise, o que se deve a boa solubilidade das espécies, mas precipitou alguns minutos depois do experimento indicando reação com o oxigênio do ar.

Figura 44 – (A) Fotografia da célula eletroquímica de cavidade contendo a solução de espécies reduzidas de selênio (HSe^- , Se^{2-} , Se_2^{2-} e Se_4^{2-}), após eletrólise do selênio elementar em eletrodo de grafite em pó. (B) Acompanhamento da eletrólise do selênio por espectros absorção da solução com uma sonda UV-vis, em pH 13, em intervalos de carga (2, 4, 5, 6, 7, 10 e 13 C).



Fonte: O autor, 2020

No gráfico da **Figura 44B**, notou-se que a redução e migração iniciam com a passagem de carga e apresentaram espécies em solução desde 4 C, o que sugere uma etapa lenta no início da migração. Até 10 C a concentração das espécies aumentou devido à eletrólise estar reduzindo

o selênio, e as espécies geradas estarem migrando. Com o fim da eletrólise a absorvância pareceu não variar mais em intensidade, mas não apresenta valores confiáveis. Isso apontou que a migração das espécies geradas aconteceu totalmente com a carga próxima da teórica (10 C).

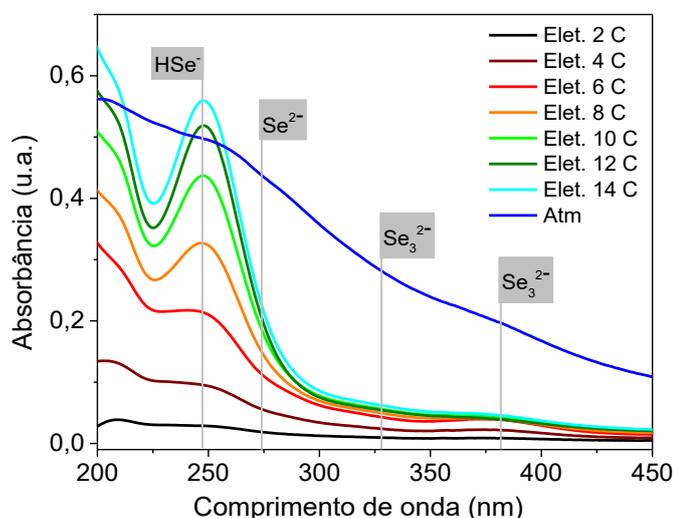
Os espectros de absorção revelaram na **Figura 44B** algumas bandas atribuídas às espécies (HSe^- , Se^{2-} , Se_2^{2-} e Se_4^{2-}) segundo a literatura (LEVY; MYERS, 1990),(LICHT; FOROUZAN, 1995). A primeira espécie que aparece corresponde ao íon hidrogenosseleneto (HSe^- , $\lambda = 245 \text{ nm}$), com o passar do tempo este íon sofre desprotonação devido ao aumento do pH e passa-se a ser observada outra banda, referente ao íon seleneto (Se^{2-} , $\lambda = 274 \text{ nm}$), após uma carga de 6 C. Ao final da eletrólise, após passar 10 C, observou-se que, além das espécies anteriores, uma pequena quantidade de disseleneto (Se_2^{2-} , $\lambda = 251 \text{ e } 431 \text{ nm}$) e grande quantidade do íon tetrasseleneto (Se_4^{2-} , $\lambda = 282 \text{ nm}$) indicando que essas as espécies reduzidas de selênio não são muito estáveis.

Ao passar uma carga adicional de 3 C, observaram-se apenas os íons disseleneto e tetrasseleneto. Quando expostas ao ar atmosférico, ocorre a oxidação do hidrogenosseleneto (Eq. 13 da **Tabela 11**, na direção dos reagentes) e o aparecimento de polisselenetos (Eq. 14 e 15) e precipitação na solução, indicando a oxidação das espécies geradas. A solução fica avermelhada e vai turvando com o passar do tempo.

4.3.4 Redução do Se em pH 7 com diluição

Quando a redução do Se foi executada em pH 7, com NaClO_4 na concentração $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e com diluição de 10x para medida no UV-vis (8453, Agilent), foram obtidos os resultados mostrados na **Figura 45**. Ficou evidente a formação majoritária do íon hidrogenosseleneto ($\lambda = 245 \text{ nm}$), com uma quantidade mínima de seleneto e trisseleneto. A diminuição dos íons polisseleneto provou a grande vantagem e melhoria na redução do seleneto nessas condições com menos eletrólito, pH 7 e umidificação da mistura na cavidade. A migração começou logo após o início da eletrólise e a migração das espécies terminou após passar 40% de carga adicional (14 C) que o previsto (10 C).

Figura 45 – Espectros de absorção do acompanhamento da eletrólise em célula eletroquímica de cavidade, durante eletrólise do selênio elementar em eletrodo de grafite em pó, solução de HSe^- , em alíquotas de 0,2 mL diluídas 10x (volume final 2 mL e $\text{pH} \sim 7$), em intervalos de carga (2, 4, 6, 8, 10, 12 e 14 C).



Fonte: O autor, 2020

A partir do valor da absorvidade molar do íon HSe^{2-} descrito na literatura ($7,500 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (LICHT; FOROUZAN, 1995), foi possível calcular, através do máximo de absorção, a concentração de íon hidrogenosseleneto ($7,33 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) presente na cubeta após a diluição da solução original, a qual corresponde ao valor de 44% da quantidade do reagente utilizado ($1,68 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, após diluição 10x). Isso pode ser devido a uma porcentagem das espécies não conseguiram migrar, somada à oxidação das mesmas durante o tempo de eletrólise e também de medida, já que não reagiram com zinco (II) para formar os nanocristais. Portanto, considerou-se que no mínimo 44% de espécies reduzidas de seleneto migram e podem reagir durante as eletrossínteses.

Na **Tabela 12** (Eq. 16) vê-se a reação de redução do selênio, gerando íons Se^{2-} no eletrodo de grafite em pó. A Eq. 17 refere-se à protonação do íon Se^{2-} que ocorreu no $\text{pH} 7$, e, após a diluição 10x com água destilada, foi observada a formação dos ânions HSe^- (BOUROUSHIAN, 2010). Durante o tempo adicional a eletrólise, uma pequena quantidade de água foi reduzida, expulsando gás hidrogênio da cavidade juntamente com o restante dos íons selenetos (Se^{2-}). Esse tempo adicional de eletrólise foi aproveitado durante as sínteses de PQs para a produção de íons Zn^{2+} em excesso a partir da oxidação da barra de zinco, para satisfazer a proporção $\text{Zn}^{2+}/\text{Se}^{2-}/\text{MPA}$ de 2:1:6.

Tabela 12 – Reações de redução do selênio com as espécies notadas em solução pelos espectros UV-vis.

Entrada	Equação Química	Equação
1	$\text{Se}^0_{(s)} + 2e^- \rightarrow \text{Se}^{2-}_{(aq)}$	(16)
2	$\text{Se}^{2-}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Hse}^-_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$	(17)

Fonte: (BOUROUSHIAN, 2010)

Sob o ar atmosférico a solução de Hse^- sofre oxidação pelo oxigênio, produzindo os polisselenetos (**Figura 45**), como mostram as equações descritas na **Tabela 13**.

Tabela 13 – Reações de oxidação e comproporcionamento dos íons Se^{2-} e Hse^{2-} a partir das espécies observadas em solução aquosa, após exposição ao ar atmosférico.

Entrada	Equação Química	Equação
1	$2 \text{Hse}^-_{(aq)} + 3 \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{HseO}_3^{2-}_{(aq)}$	(18)
2	$2 \text{Hse}^-_{(aq)} + \text{HseO}_3^{3-}_{(aq)} \rightarrow 3 \text{Se}_{(s)} + 3 \text{OH}^-_{(aq)}$	(19)
3	$\text{Se}^{2-}_{(aq)} + \text{Se}_{(s)} \rightarrow \text{Se}_2^{2-}_{(aq)}$	(20)
4	$\text{Se}_2^{2-}_{(aq)} + \text{Se}_{(s)} \rightarrow \text{Se}_3^{2-}_{(aq)}$	(21)

Fonte: (BOUROUSHIAN, 2010)

O Hse^- exposto ao oxigênio do ar forma o óxido de selênio HseO_3^- (Eq. 18), que reage com Hse^- e gera selênio elementar (Eq. 19) (COOK *et al.*, 2019). O selênio elementar em presença do íon Se^{2-} forma os polisselenetos, como o Se_2^{2-} (Eq. 20) e Se_3^{2-} (Eq. 21) (BOUROUSHIAN, 2010). Por isso o argônio é necessário e borbulhado durante as eletrossínteses do PQs com selênio. A solução com polisselenetos fica com coloração vermelha.

4.3.5 Redução do Te em pH 13 sem diluição

A redução do telúrio aconteceu de modo similar aos procedimentos descritos anteriormente para o S^0 e Se^0 , com corrente constante de intensidade igual a 30 mA na célula de cavidade contendo 6,5 mg de telúrio na misturado ao macroeletrodo de grafite em pó, 30 mL de solução NaOH $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito da solução com pH próximo de 14 e usando como anodo (contra eletrodo) uma grade de aço inox em compartimento separado por Nafion.

As equações eletroquímicas estão na **Tabela 14**, onde se observa que a redução do telúrio ocorre em duas etapas, há também a equação de equilíbrio do telureto com água e a equação de oxidação do telureto.

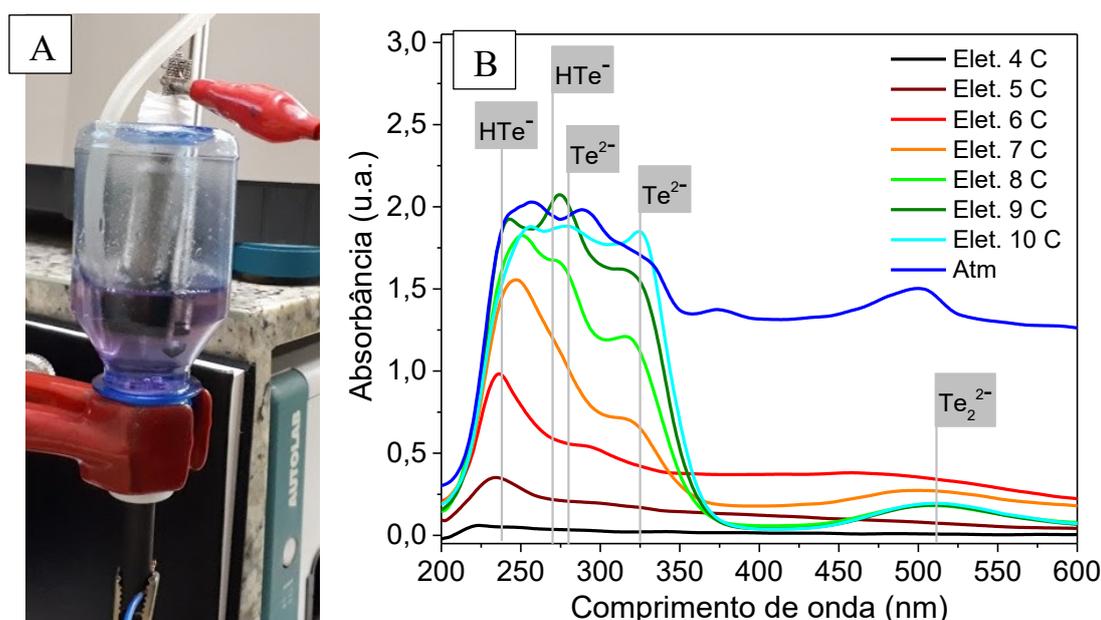
Tabela 14 – Propriedades das reações de redução do telúrio.

Ent.	Tipo de Reação	Equação Química	E° (V)	Eq.
1	Redução	$\text{Te}^0_{(s)} + 2 e^- \rightarrow \text{Te}^{2-}_{(aq)}$	-1,14 V	(22)
2	Redução, meio ácido	$\text{Te}^0_{(s)} + 2 \text{H}^+_{(aq)} + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2\text{Te}_{(aq)}$	-0,79 V	(23)
3	Redução, meio básico	$\text{Te}^{2-}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2 e^- \rightarrow \text{HTe}^-_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$	-	(24)
4	Comproporcionamento	$\text{Te}^0_{(s)} + \text{Te}^{2-}_{(aq)} \rightarrow \text{Te}_2^{2-}_{(aq)}$	-	(25)

Fonte: (BOUROUSHIAN, 2010)

A imagem da célula pode ser observada na **Figura 46A**, onde observou-se a coloração roxa na solução transparente após o final da eletrólise, indicando a presença da espécie ditelureto (Te_2^{2-}) em baixa concentração.

Figura 46 – (A) Fotografia da célula eletroquímica de cavidade contendo a solução de espécies reduzidas de telúrio (HTe^- , Te^{2-} e Te_2^{2-}), após eletrólise do telúrio elementar em eletrodo de grafite em pó. (B) Acompanhamento da eletrólise do telúrio por espectros de absorção da solução com uma sonda UV-vis, em pH 13, em intervalos de carga (4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 C).



Fonte: O autor, 2020

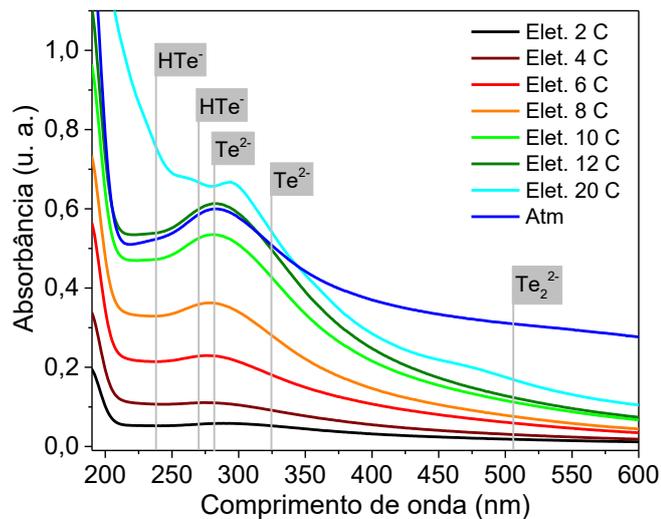
Na **Figura 46B** observam-se os espectros de absorção obtidos durante a eletrólise do telúrio em célula de cavidade. Após a redução, a migração dos íons Te^{2-} é mais lenta que os calcogenetos estudados anteriormente, provavelmente devido ao seu maior volume e massa molecular, sendo que somente após 5 C surgem espécies em solução. No início, o íon hidrogenotelureto aparece em maior concentração (HTe^- , $\lambda = 238$ e 270 nm), após a passagem de uma carga de 8 C, observam-se também as bandas de absorção correspondentes ao íon telureto (Te^{2-} , $\lambda = 280$ nm e 325 nm), juntamente com o íon ditelureto (Te_2^{2-} , $\lambda = 510$ nm)

(MYERS, 2007). A carga reduzindo o telúrio e a concentração dessas espécies vai aumentando até 10 C (final da eletrólise), onde nota-se que há um aumento significativo na banda devida ao telureto, que provém da desprotonação do hidrogenotelureto devida ao pH. Um minuto de exposição ao oxigênio do ar já foi suficiente para turvar a solução e deixar sua coloração escura (preta), indicando a grande reatividade das espécies reduzidas de telúrio que se oxidaram, regenerando telúrio elementar, visto como um precipitado cinza.

4.3.6 Redução do Te em pH 7 com diluição

Novamente, quando a redução do Te^0 foi executada em pH 7, com NaClO_4 na concentração $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e com diluição de 10x para medida no UV-vis (8453, Agilent), foram obtidos os resultados mostrados na **Figura 47**.

Figura 47 – Espectros do acompanhamento da eletrólise por absorvância dos precursores do telúrio em pH 7



Fonte: O autor, 2020

Nessas novas condições foi possível observar as espécies de hidrogenotelureto ($\lambda = 238$ e 270 nm) e telureto ($\lambda = 280 \text{ nm}$ e 325 nm), mas não o ditelureto ($\lambda = 510 \text{ nm}$). Houve a elevação da linha de base, indicando a formação de telúrio elementar, resultado da oxidação do Te^{2-} devido à exposição ao ar durante a medida, quando a solução esteve na cubeta (alguns segundos), onde foi observado o escurecimento da superfície da solução (interface água/ar). Era esperada uma maior definição das bandas das espécies com a diluição, como ocorreu com os outros calcogênios, mas o telúrio demonstrou muita sensibilidade ao oxigênio do ar durante a medida, levando à elevação da linha de base e atrapalhando na coleta dos dados. Observou-se

apenas a formação do HTe^- , como esperado nesse pH, o que favorece essa condição (de síntese em pH 7), pois a ausência da banda do Te_2^{2-} melhora a síntese dos nanocristais de ZnTe, já que o ZnTe_2 é indesejado (e não luminesce).

Esses estudos de redução, demonstram que as melhores condições de síntese acontecem em pH 7 (na célula de cavidade), especialmente nas reduções de S e Se, onde foram observadas menores quantidades de espécies, o que conclusivamente, reduz as impurezas e a diversidade nas estruturas das nanopartículas e suas propriedades durante as sínteses de PQs.

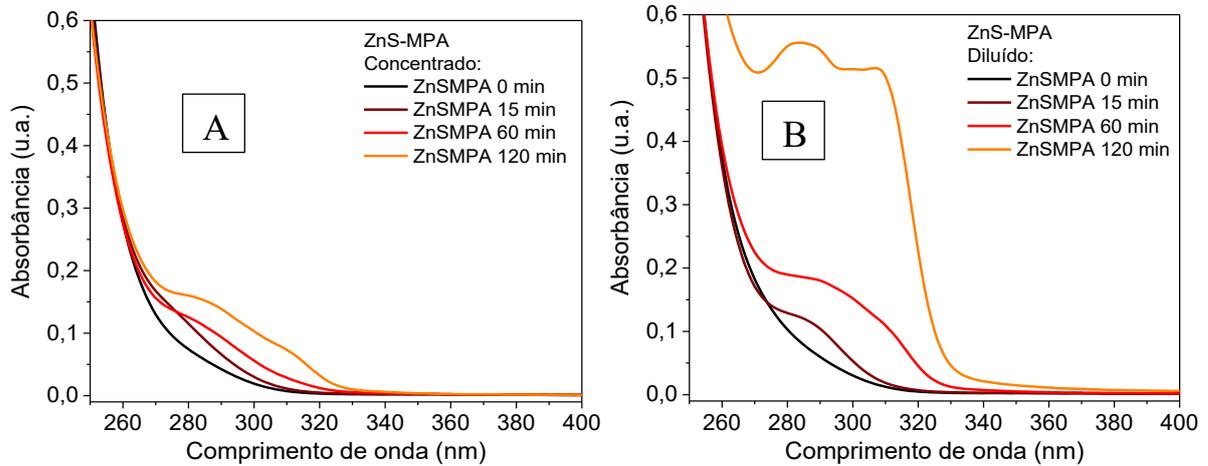
4.4 DETERMINAÇÃO DE VARIÁVEIS PARA A SÍNTESE DO ZNS-MPA

A cristalinidade e homogeneidade da estrutura dos PQs, além de promoverem a estabilidade e qualidade dos nanocristais, também são responsáveis por suas propriedades óticas. Por isso estudou-se as proporções entre os constituintes dos PQs de ZnS-MPA (Zn/S/MPA) e tentou-se modificar suas propriedades de fluorescência com aplicação de metodologias de dopagem. O primeiro passo de todo o trabalho foi descobrir as proporções estáveis com a metodologia da célula de cavidade, para depois verificar-se qual a melhor proporção (qualidade) e então caracterizar o material.

4.4.1 A diluição da solução com ZnS-MPA

A diluição da solução de ZnS-MPA sintetizado com NaClO_4 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 7, foi estudada através dos espectros de absorvância. Para este estudo o ZnS-MPA foi sintetizado e a solução foi dividida em dois balões para o tratamento térmico, onde um foi aquecido e concentrado e o outro foi diluído 5x, seguido de aquecimento. A **Figura 48A** mostra como se comportaram as nanopartículas aquecidas antes da concentração. A concentração do eletrólito influenciou muito as nanopartículas, pois se observaram duas bandas ($\lambda = 283 \text{ nm}$ e 310 nm) a partir de 60 min de aquecimento. As amostras precipitaram depois de 120 min de aquecimento. A **Figura 48B** mostra os espectros de absorção das alíquotas de ZnS-MPA diluídas seguidas de aquecimento. Observa-se o aparecimento da banda em 283 nm a partir de 15 min de aquecimento, indicando melhor qualidade dos nanocristais para as amostras diluídas. Em 120 min nota-se um considerável aumento na intensidade das bandas em 283 nm e 310 nm. A banda observada em 310 nm é referente ao éxciton e a banda observada em 283 nm possivelmente está relacionada às nanopartículas com menores tamanhos.

Figura 48 – Espectros de absorção de alíquotas da síntese de ZnS-MPA, em presença do eletrólito NaClO₄ e pH 7. (A) Alíquota aquecida seguida de concentração. (B) Alíquota diluída 5x seguida de aquecimento.

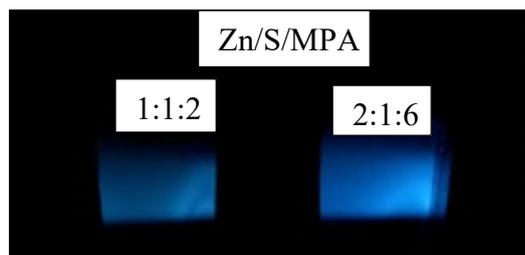


Fonte: O autor, 2020

4.4.2 Estudo das proporções Zn/S/MPA estáveis dos PQs de ZnS-MPA

Para a determinação das melhores condições experimentais para síntese dos PQs de ZnS-MPA, foram estudadas duas proporções de Zn/S/MPA = 1:1:2 e 2:1:6, e o resultado pode ser visto na **Figura 49**, onde foi observado que a emissão da proporção 2:1:6 foi mais intensa.

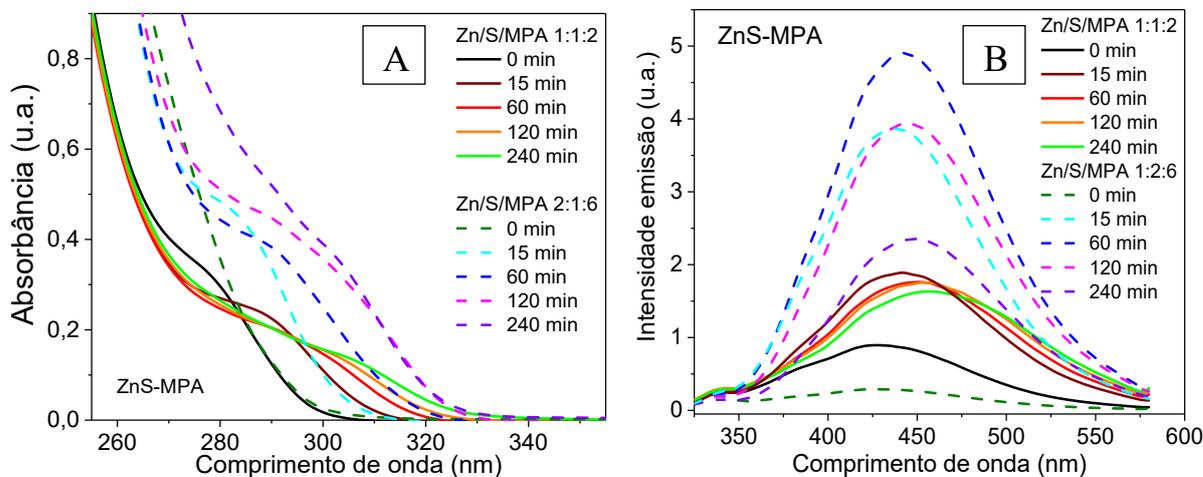
Figura 49 – Fluorescência do ZnS-MPA aquecidos durante 240 min nas proporções 1:1:2 (esquerda) e 2:1:6 (direita) sob feixe de luz ultravioleta de 300 nm.



Fonte: O autor, 2020

Os PQs de ZnS-MPA sintetizados nas duas proporções (Zn/S/MPA = 1:1:2 e 2:1:6) apresentaram boa estabilidade, como caracterizado na **Figura 50**. As sínteses foram realizadas em solução de NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, ao final a amostra foi diluída 5x antes do tratamento térmico.

Figura 50 – (A) Espectros de absorbância e (B) fluorescência das alíquotas das sínteses de ZnS-MPA nas proporções de 1:1:2 e 2:1:6. $\lambda_{exc} = 325$ nm.



Fonte: O autor, 2020

Os resultados mostraram que a proporção 1:1:2 seguiu um padrão de crescimento esperado, na medida em que as partículas maiores cresceram, a absorbância diminuiu, por conta da diminuição do número de partículas, ao mesmo tempo que a banda de absorção se deslocou para comprimentos de onda maiores (menores energias de *band gap* entre os estados energéticos). Na proporção com maior quantidade de zinco (2:1:6), a absorção exibiu maior intensidade, mas apresentou múltiplas bandas. Além da banda do éxciton de ZnS em 310 nm. Entretanto, a intensidade de fluorescência foi maior para os PQs de ZnS-MPA com mais zinco e estabilizante, sugerindo necessidade de zinco em excesso para melhorar o rendimento quântico das partículas, aumentando a qualidade dos nanocristais, possivelmente pela melhor passivação nessas condições.

A fluorescência na proporção 1:1:2 foi praticamente constante, mas na proporção 2:1:6 apresentou maior intensidade de emissão em todos os tempos de aquecimento, atingindo o máximo quando aquecida durante 60 min. A possível formação da casca de ZnO, como visto nos espectros de absorbância, pode ter causado passivação das nanopartículas, que também pode ser a causa das maiores intensidades de fluorescência e absorbância. Para definir se houve passivação dos nanocristais de ZnS foi medida a largura em meia (FWHM) da fluorescência. Na **Tabela 15** os valores da FWHM da emissão sugerem que a proporção 2:1:6 (com mais zinco e estabilizante) induzem menores valores de FWHM nas amostras aquecidas entre 15 e 240 min. Ou seja, exibiram menor dispersão de tamanhos e possíveis menores emissões por estados energéticos devido aos defeitos estruturais, o que leva a concluir que a banda extra em 290 nm na absorbância deve ser de fato devido aos PQs de ZnS/ZnO. Portanto, devido às maiores

intensidades de absorvância e fluorescência relativa, da ocorrência de passivação com ZnO e menores larguras de banda de emissão (FWHM), a amostra dos PQs de ZnS-MPA na proporção 2:1:6 apresentou os melhores resultados e foi escolhida como condição padrão, com eletrólise de 20 C e aquecimento por 60 min.

Tabela 15 – FWHM das amostras de PQs de ZnS-MPA preparados nas proporções 1:1:2 e 2:1:6, aquecidos sob refluxo entre 15 min e 240 min.

Entrada	ZnS-MPA	0 min	15 min	60 min	120 min	240 min
1	FWHM (nm)/aq. (Zn/S/MPA = 1:1:2)	117	114	122	127	133
2	FWHM (nm)/aq. (Zn/S/MPA = 2:1:6)	144	105	107	109	110

Fonte: O autor, 2020

Também foram calculados os valores das energias entre as bandas (Energia de *band gap*, E_g), mostradas na **Tabela 16**, e exibiram valores acima do *band gap* do semicondutor ZnS macroscópico ($E_g = 3,55$ eV), provando que foram sintetizadas estruturas nanométricas sob confinamento quântico. A diminuição da E_g com o aumento do tempo de aquecimento revela o crescimento das nanopartículas. Os PQs de ZnS nas proporções estudadas se iniciam com nanocristais de mesmo tamanho ($E_g = 4,16$ eV), crescendo com o aquecimento até 240 min para a proporção 1:1:2, a qual estabilizou com $E_g = 3,80$ eV. Para a proporção 2:1:6, o crescimento do nanocristal ocorreu até 120 min, estabilizando com uma $E_g = 3,83$ eV, indicando um impedimento do crescimento dos nanocristais, que pode ser por passivação da camada de ZnO ou pela ação da maior concentração do estabilizante MPA. A FWHM da banda de emissão foi mais larga, indicando aumento de defeitos superficiais.

Tabela 16 – Energia de *band gap* (calculados a partir dos gráficos de Tauc) das amostras de PQs de ZnS-MPA preparados nas proporções 1:1:2 e 2:1:6, aquecidos sob refluxo entre 15 min e 240 min.

Entrada	ZnS-MPA	0 min	15 min	60 min	120 min	240 min
1	E_g (eV) / (Zn/S/MPA = 1:1:2)	4,16	4,03	3,91	3,87	3,80
2	E_g (eV) / (Zn/S/MPA = 2:1:6)	4,16	4,11	3,92	3,83	3,83

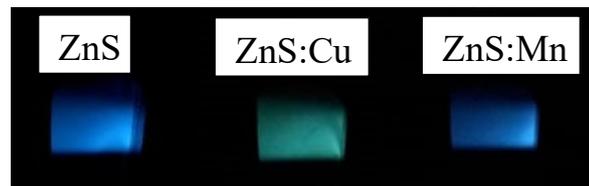
Fonte: O autor, 2020

4.4.3 A dopagem do ZnS-MPA com Cu^{2+}

A dopagem, foi a usada para modificação da estrutura e propriedades do ZnS-MPA na proporção 2:1:6. Foram estudados os efeitos de dopagem inserindo em sua estrutura, separadamente, 5% de Mn^{2+} e 1% de Cu^{2+} . O método usado para dopagem foi a injeção dos

cátions logo após a eletrólise. Após o tratamento térmico foram avaliados os efeitos causados por esses cátions nos espectros de absorvância e fluorescência dos PQs de ZnS. A **Figura 51** mostra como ficou a aparência das amostras de PQs de ZnS dopadas com cobre e manganês e comparadas ao ZnS, onde se observou que aparentemente apenas a dopagem com cobre foi capaz de alterar a emissão desse material, pois a tonalidade da cor desses PQs mudou do azul (ZnS) para verde (ZnS:Cu).

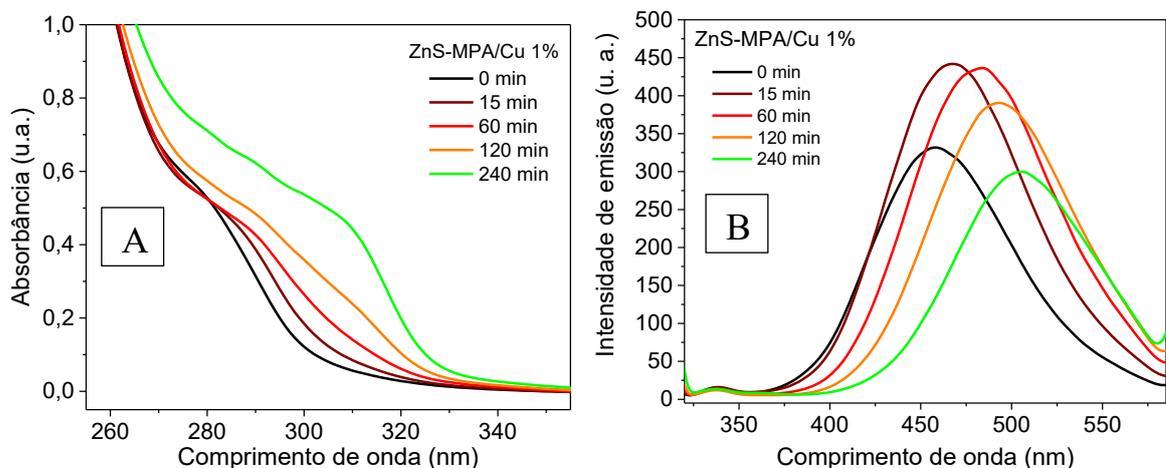
Figura 51 – Fluorescência das amostras de PQs de ZnS-MPA, ZnS:Cu-MPA e ZnS:Mn-MPA aquecidas durante 240 min. $\lambda_{exc} = 300$ nm.



Fonte: O autor, 2020

Os dados da análise espectroscópica dos PQs de ZnS-MPA dopados com 1% de íon Cu^{2+} são mostrados na **Figura 52**. Os espectros de absorvância (**Figura 52A**) mostram bandas definidas e intensas a partir de 60 min de aquecimento, em 310 nm. Os espectros de fluorescência (**Figura 52B**) apresentaram bandas intensas com deslocamento batocrômico do comprimento de onda máximo com o tempo de aquecimento, variando de 467 nm (15 min de aquecimento) até 505 nm, após 240 min de aquecimento.

Figura 52 – Espectros de (A) absorvância e (B) fluorescência dos PQs de ZnS-MPA dopados com 1% de íon Cu^{2+} , após aquecimento durante 0, 15, 60, 120 e 240 min. $\lambda_{exc} = 300$ nm.



Fonte: O autor, 2020

Apesar dos PQs de ZnS já possuírem defeitos entre as bandas, o que confere o desvio de Stokes elevado, o cobre adiciona outro estado entre essas bandas permitindo a emissão em maiores comprimentos de onda, como observado, e esse é o mecanismo de fluorescência desse material (CORRADO *et al.*, 2009).

A **Tabela 17** apresenta os resultados obtidos da dopagem do ZnS-MPA com 1% de íons Cu^{2+} e os dados dos PQs não dopados. Nota-se que as absorbâncias foram semelhantes. Mas as emissões foram diferentes, com máximos mais deslocados para o verde. Esses resultados implicam em maiores deslocamentos de Stokes e valores de FWHM menores, indicando menor dispersão dos tamanhos dos nanocristais. Apesar das absorbâncias apresentarem valores próximos e um pouco maiores, as energias de *band gap* (E_g) foram menores para os PQs dopados.

Tabela 17 – Comparação das propriedades espectroscópicas das amostras dos PQs de ZnS-MPA (¹) e ZnS:Cu-MPA 1% (²) durante o aquecimento em refluxo.

Ent.	Aquec. (min)	λ_{abs}^1 (nm)	λ_{em}^1 (nm)	$\Delta\lambda^1$ (nm)	E_g^1 (eV)	FWHM ¹ (nm)	λ_{abs}^2 (nm)	λ_{em}^2 (nm)	$\Delta\lambda^2$ (nm)	E_g^2 (eV)	FWHM ² (nm)
1	15	286	437	151	4,09	106	286	467	181	4,01	93
2	60	292	442	150	3,92	108	290	484	194	3,90	95
3	120	302	444	142	3,83	109	310	493	183	3,76	96
4	240	302	449	147	3,83	110	310	505	195	3,76	94

Fonte: O autor, 2020

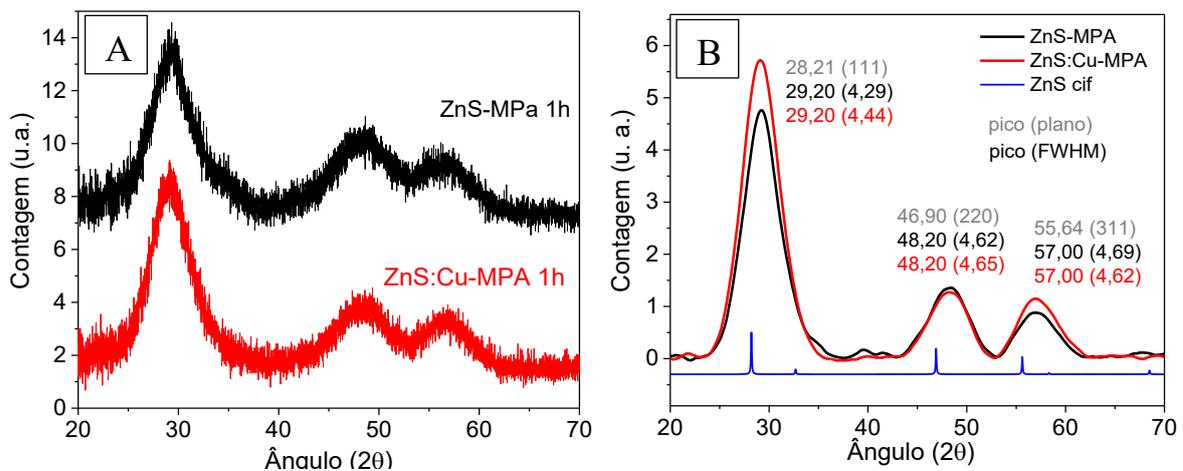
4.4.4 Propriedades estruturais do ZnS-MPA e ZnS:Cu-MPA

Os compostos de ZnS podem apresentar duas estruturas de cristalização, a blenda de zinco e a wurtzita. Em busca de elucidar a estrutura dos PQs de ZnS-MPA e ZnS:Cu-MPA, foram realizadas medidas de difratometria de raios-X dos respectivos nanocristais. Essas medidas são exibidas na **Figura 53**, contendo os picos em valores de ângulo $2\theta = 29,0^\circ$, $48,5^\circ$ e $56,7^\circ$, correspondentes aos planos (111), (220) e (311), respectivamente, referente à estrutura blenda de zinco. A largura dos picos é referente à cristais com dimensões nanométricas. Os tamanhos calculados pela equação de Scherrer (Eq. 26) (PATTERSON, 1939) para os nanocristais de ZnS foram de $1,99 \pm 0,02$ nm (2,00, 1,97 e 2,01, média das três medidas); e para as amostras de ZnS dopadas com íons Cu^{2+} $1,97 \pm 0,06$ nm (1,93, 1,96 e 2,04, média das três medidas).

$$L = \frac{K\lambda}{B \cos(\chi/2)} \quad (26)$$

Acima a equação de Scherrer, onde L é o diâmetro médio dos cristalitos, K é uma constante (0,94), λ é o comprimento de onda da fonte de raios-X (0,15418 nm), B é a FWHM do pico do difratograma em radianos, e χ é o ângulo de Bragg (pico da difração).

Figura 53 – (A) Difratogramas de Raios-X das amostras de ZnS-MPA e ZnS:Cu-MPA. (B) Dados suavizados com 100 pontos do método avançado.



Fonte: O autor, 2020

4.4.5 As proporções da síntese do ZnSe-MPA

Para melhorar a formação e estabilidade dos PQs de ZnSe-MPA, foram estudadas as proporções Zn/Se/MPA = 1:1:2, 2:1:4 e 2:1:8. As sínteses ocorreram como descrito na seção 0, usando NaClO₄ 0,2 mol.L⁻¹ como eletrólito, e aquecimento sob refluxo (95 °C) sem diluição. A síntese na proporção 1:1:2 precipitou durante o aquecimento e as duas proporções 2:1:4 e 2:1:8 resistiram à duas horas de aquecimento. A proporção média entre as duas, ou seja 2:1:6, foi testada e resistiu a três horas de aquecimento e foi estabelecida como a melhor condição para os estudos desse trabalho, não só para o ZnSe, mas também para o ZnS e ZnTe.

4.4.6 Primeiras descobertas nas dopagens do ZnSe-MPA

Os PQs de ZnSe possuem uma curta faixa de emissão na região visível, variando de acordo com o tamanho entre os comprimentos de onda do ultravioleta e da cor azul (360 a 460

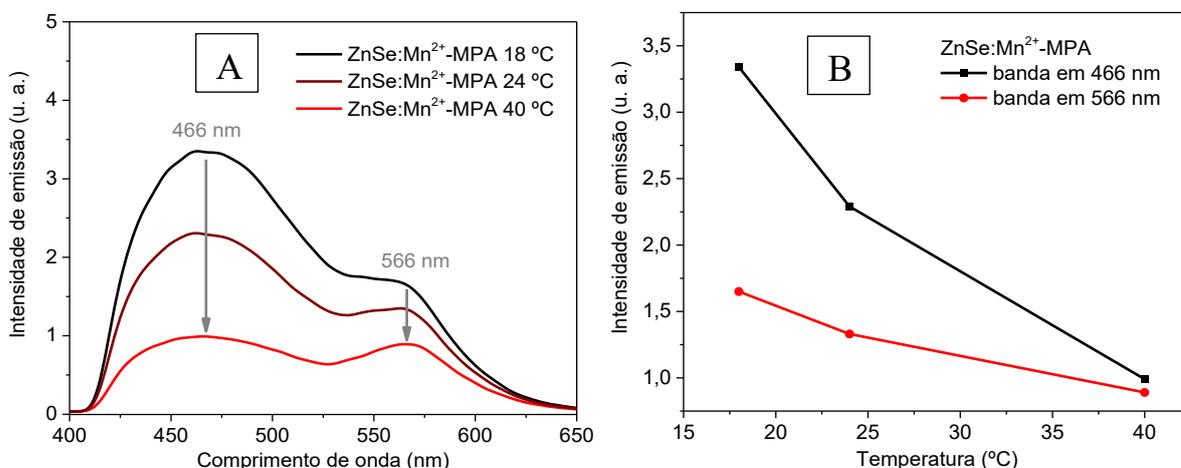
nm). Para ampliar essa faixa de emissão dos PQs de ZnSe-MPA foi utilizada a dopagem desse material com cátions metálicos de cobre e manganês, por causa dos efeitos na luminescência.

Em meio aquoso os PQs de ZnSe naturalmente apresentam defeitos estruturais capazes de produzir bandas de emissão em outras regiões, comumente na zona de cor azul (do espectro eletromagnético), mas esses defeitos são indesejados, pois diminuem o rendimento quântico das amostras, ou seja, diminuem a quantidade de fótons emitidos pelos nanocristais.

Primeiramente foi realizada a dopagem adicionando 1% de Cu^{2+} e 5% de Mn^{2+} (valores relatados com os melhores efeitos na literatura) na solução de eletrólito NaClO_4 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ antes da eletrólise e aquecendo a solução sem diluição. Essas porcentagens são as mais usadas na literatura, pois apresentam melhor intensidade de emissão (ZHANG, Lai Jun *et al.*, 2014)(SILVA, Thiago G. *et al.*, 2016). O cobre deixou a solução marrom, que precipitou em seguida, ainda durante a eletrólise. O cobre não pode entrar em contato somente com o estabilizante, pois oxida-o, precipitando as nanopartículas (SMITH, Robert C.; REED, 1992). Assim o cobre não pode ser injetado antes da formação dos nanocristais (pré-nucleação), mas sim, deve ser adicionado após a eletrólise (pós-nucleação), durante o tratamento térmico efetuado para o crescimento do cristal, permitindo a sua entrada na rede cristalina.

Nessas condições, o manganês dopou a estrutura, que permaneceu estável entre 15 e 50 min de aquecimento e apresentou uma banda de emissão em 566 nm à fluorescência do ZnSe (466 nm) como visualizado na **Figura 54A** (espectros de emissão realizados sem retirar o filtro do fluorímetro). A banda em $\lambda = 466 \text{ nm}$ corresponde à emissão por defeitos estruturais do ZnSe e outra em $\lambda = 566 \text{ nm}$ corresponde à emissão do Mn^{2+} , emitindo através de transição entre subníveis energéticos (orbitais) d-d de configuração ${}^4\text{T}_1-{}^6\text{a}_1$, que frequentemente emite entre os comprimentos de onda 570 nm e 590 nm (SONG; HEO; HWANG, 2014). Essa emissão é devida ao íon Mn^{2+} que recebe energia da excitação do ZnSe, e então, a energia é emitida pelo decaimento entre os estados de transição d-d do manganês.

Figura 54 – Espectros de fluorescência e dados das amostras de ZnSe:Mn²⁺-MPA após aquecimento sob refluxo durante 15 min. (A) Os espectros obtidos em 18 °C, 24 °C e 40 °C. (B) Curva de variação da intensidade dos máximos de emissão (466 nm e 566 nm) com a temperatura. $\lambda_{exc} = 350$ nm.



Fonte: O autor, 2020

Os espectros de fluorescência das amostras de PQs de ZnSe-MPA dopados com Mn²⁺ da **Figura 54A** foram aquecidas durante 15 min sem diluição (a amostra de 60 min precipitou). Como mostrado no gráfico, a medida foi realizada em três temperaturas (18 °C, 24 °C e 40 °C) para verificar a resposta desse material como nanotermômetro, que pode ser usado em trabalhos futuros, por exemplo, para verificar a temperatura dentro de células vivas. Na **Figura 54B** é mostrada a variação da intensidade das bandas de emissão com a temperatura, para observar o efeito da temperatura. Essa variação observada permitiu qualificar o material como muito promissor para futuras aplicações.

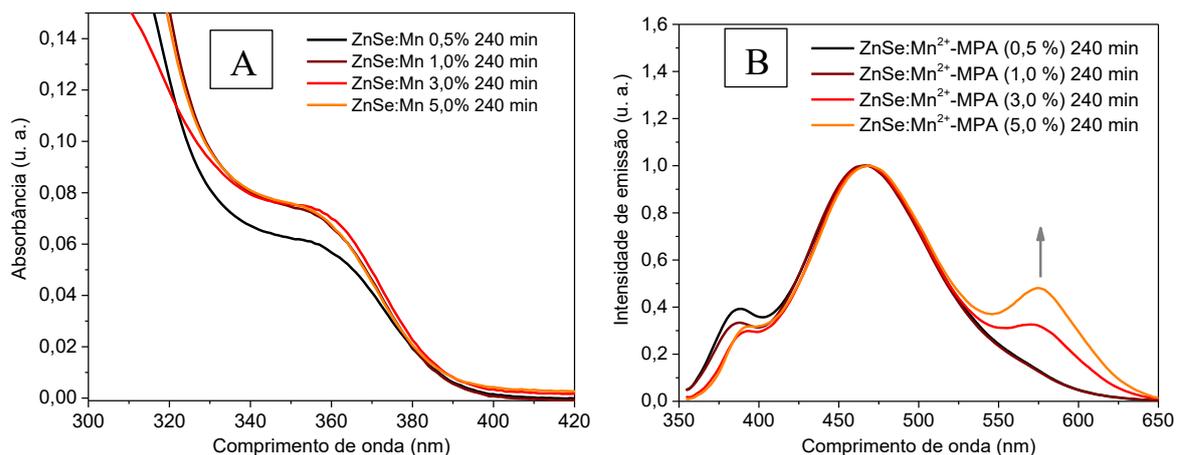
Outros experimentos foram refeitos adicionando os cátions de cobre e manganês após a eletrólise (pós-nucleação). A solução com o manganês não exibiu a banda característica da dopagem mesmo refazendo o experimento com uma maior quantidade de manganês. Portanto, o manganês deve ser adicionado apenas antes da eletrólise (pré-nucleação). Assim, os estudos de dopagem foram executados nas condições otimizadas anteriormente: NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹ e solução dos PQs diluída 5x antes do aquecimento.

4.4.7 Síntese e propriedades do ZnSe:Mn-MPA e do ZnSe:Cu-MPA

A dopagem dos PQs de ZnSe-MPA com manganês foi estudada em 4 proporções Mn/Zn: 0,005 (0,5%), 0,01 (1%), 0,03 (3%) e 0,05 (5%). Os efeitos da adição do Mn só foi bem sucedida antes da eletrólise. Essas dopagens foram executadas usando o NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹ e o aquecimento da solução dos PQs diluída 5x durante 240 min. Os espectros de absorvância

das soluções de PQs de ZnSe:Mn-MPA obtidas (**Figura 55A**) apresentam a mesma intensidade de emissão para a banda referente à emissão do ZnSe, uma banda de absorção em 365 nm, sendo que a amostra com menor porcentagem de Mn (0,5%) apresentou menor intensidade de absorção da banda do éxciton. A **Figura 55B** mostra os espectros de emissão das soluções de PQs de ZnSe:Mn-MPA (Mn/Zn = 0,5%, 1%, 3% e 5%). Os espectros de fluorescência apresentaram banda de emissão em $\lambda_{\text{máx}} = 466$ nm de mesma intensidade, referente aos defeitos presentes nos nanocristais do ZnSe e uma banda em 380 nm referente à emissão do nanocristal. Observa-se também que as amostras com maior quantidade de dopante Mn proporcionam o aumento da intensidade de emissão da banda do manganês, com máximo em 574 nm.

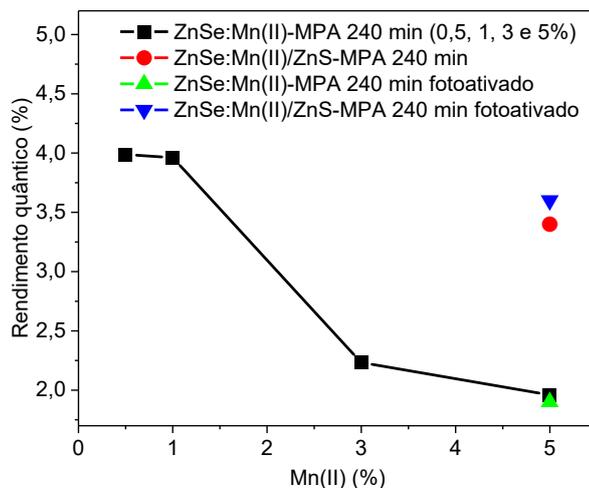
Figura 55 – Espectro de absorbância (A) e fluorescência normalizadas (B) no estudo de variação da porcentagem do manganês como dopante do ZnSe-MPA. $\lambda_{\text{exc}} = 325$ nm.



Fonte: O autor, 2020

A partir dos espectros de emissão também foi possível verificar que não houve a formação de MnSe, pois esse material luminesce com comprimentos de onda próximos a 400 nm (SHARMA *et al.*, 2014). O rendimento quântico das amostras variou segundo o gráfico da **Figura 56**. O rendimento quântico da solução de PQs de ZnSe foi maior (4%) para as menores proporções de agente dopante (0,5% e 1%). Quando a quantidade de dopante (Mn) foi aumentada para 3% o rendimento quântico diminuiu para 2%, mesmo valor para o ZnSe:Mn dopado 5%. Essa diminuição do rendimento quântico está associada com a perda de energia no processo de transferência de energia para o manganês e através do processo de alto purificação dos nanocristais que tendem a expelir os dopantes para sua superfície, deixando-os expostos a oxidação e causando decaimentos não radiativos (REISS, 2007).

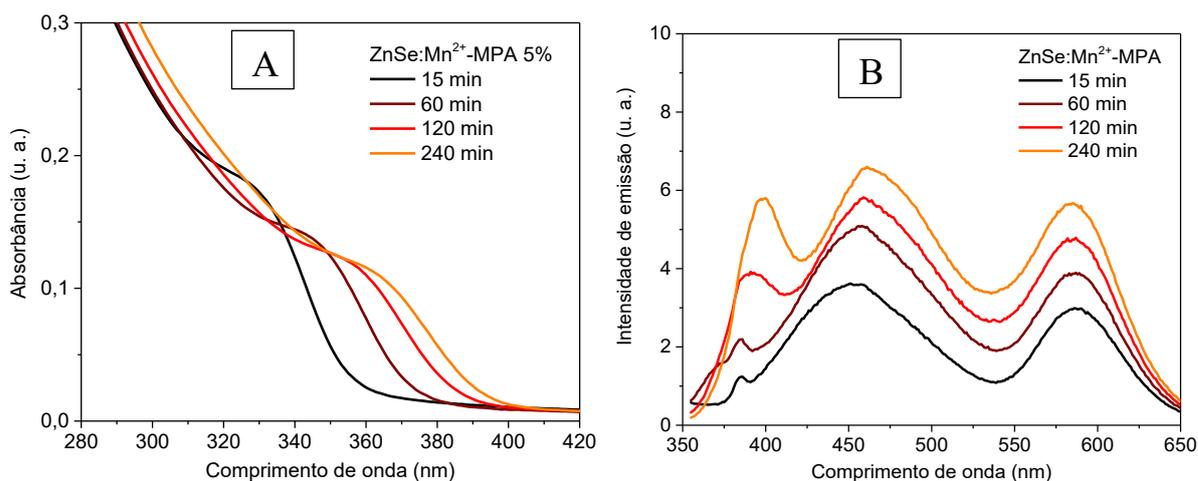
Figura 56 – Variação do rendimento quântico com a porcentagem de manganês no ZnSe-MPA. $\lambda_{exc} = 325$ nm.



Fonte: O autor, 2020

Os melhores resultados de dopagem dos PQs de ZnSe-MPA com manganês II foram usando a proporção (Mn/Zn) de 5%, pois produziu a maior intensidade de emissão da banda do manganês, com o eletrólito NaClO_4 0,05 mol.L⁻¹. Essas sínteses exibiram bandas de absorvância bem intensas e definidas, **Figura 57A**, variando de $\lambda = 333$ nm com 15 min de aquecimento até $\lambda = 367$ nm em 240 min, mostrando que houve crescimento das nanopartículas.

Figura 57 – Espectros de (A) absorvância e (B) fluorescência das alíquotas de PQs de ZnSe:Mn-MPA dopado 5%, após tratamento térmico sob refluxo durante 15, 60, 120 e 240 min. Eletrossíntese em NaClO_4 0,05 mol.L⁻¹ e solução diluída 5x após eletrólise. $\lambda_{exc} = 325$ nm.



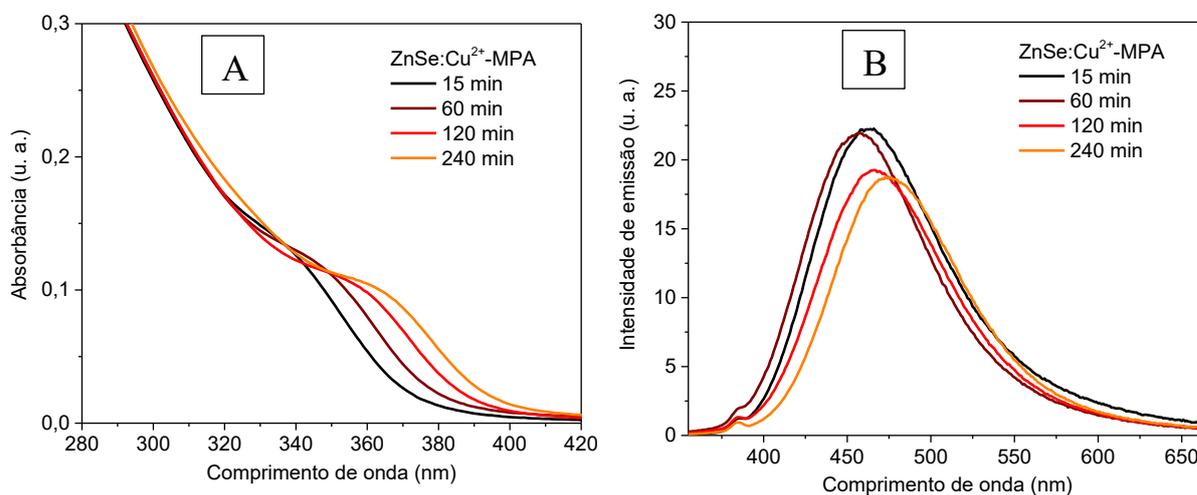
Fonte: O autor, 2020

Os espectros de fluorescência descritos na **Figura 57B**, mostram um aumento da intensidade das bandas com o tempo de aquecimento, referente à emissão da transição d-d do manganês com máximo em 585 nm, emissão na região de defeitos dos nanocristais de ZnSe

(455 a 475 nm) e uma terceira banda do ZnSe referente à emissão dos nanocristais de ZnSe, como relatado na literatura (ZHANG, Jie et al., 2015).

A dopagem na pós-nucleação (após a eletrólise) dos PQs de ZnSe-MPA com cobre II injetado após a mudança de pH com proporção de 1% (Cu/Zn), pois foi observado que a injeção do cobre em solução neutra precipita o material. Essas sínteses exibiram bandas de absorvância bem intensas e definidas, **Figura 58A**, que variaram de 338 nm com 15 min de aquecimento até 366 nm em 240 min, mostrando que houve crescimento das nanopartículas similar à dopagem com manganês. As fluorescências exibidas na **Figura 58B** mostraram emissões que ficaram praticamente constantes em intensidade com o aquecimento e com apenas uma banda cujo máximo variou entre 463 (FWHM 92), 456 (FWHM 88), 466 (FWHM 90) e 474 (FWHM 90) respectivamente para os tempos 15, 60, 120 e 240 min de aquecimento, onde nessa última alíquota o rendimento quântico estimou-se em 4,2%, ficando semelhante às amostras sem dopagem (4%). A extinção da banda do ZnSe ocorreu porque o cobre é conhecido por adicionar estados entre as bandas de energia dos nanocristais, o que causa uma única banda em decorrência do decaimento desse nível para os níveis de valência (XUE *et al.*, 2011).

Figura 58 – Espectros de (A) absorvância e (B) fluorescências das alíquotas da síntese do ZnSe:Cu(II)-MPA dopado 1%, após tratamento térmico sob refluxo durante 15, 60, 120 e 240 min. Eletrossíntese em NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹ e solução diluída 5x após eletrólise. $\lambda_{exc} = 325$ nm.

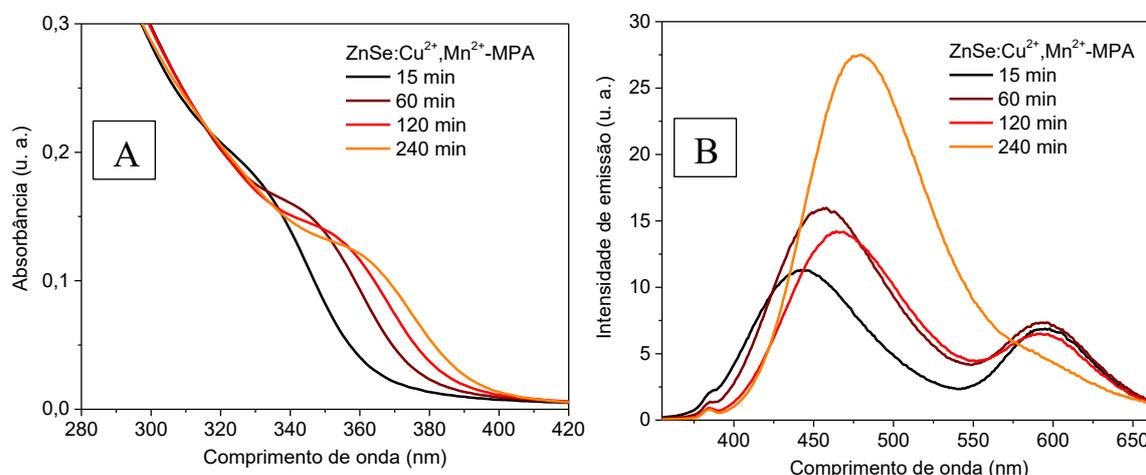


Fonte: O autor, 2020

A dopagem com cobre aumentou um pouco o rendimento quântico, mas causou instabilidade nas nanopartículas, pois as amostras não dopadas luminesceram sem precipitar por um período superior a um ano quando armazenadas em geladeira, mas quando dopadas, precipitaram em uma semana, prazo muito inferior a dopagem com manganês que ficou em média 2 meses estável.

A dopagem com cobre II (1%) e manganês II (5%) simultaneamente foi realizada pela síntese do ZnSe-MPA com adição do manganês antes da eletrólise e do cobre depois da eletrólise e mudança de pH. O aquecimento e retirada das alíquotas da amostra resultou nos gráficos de absorvância e fluorescência da **Figura 59A** e **Figura 59B**. As absorvâncias demonstraram o mesmo perfil das dopagens individuais (um cátion por reação) com bandas intensas e definidas que variaram de 333 nm (15 min) a 365 nm (240 min), praticamente com o mesmo crescimento. As fluorescências exibiram duas bandas, uma em 593 nm referente a emissão d-d do manganês e a outra, referente ao nível energético adicionado pelo cobre, variou de 443 nm (15 min) a 479 nm (240 min). Essas propriedades são a soma das propriedades dos dois dopantes individualmente, exceto pelo tempo de 240 min de aquecimento que inesperadamente houve a supressão da emissão do manganês e acentuação da banda referente ao cobre. Na literatura esses PQs são bastante almejados por não ter emissão no ultravioleta e permitir a emissão com controle de branco, controle executado pela proporção dos dopantes (SONG; HEO; HWANG, 2014)(XU *et al.*, 2017).

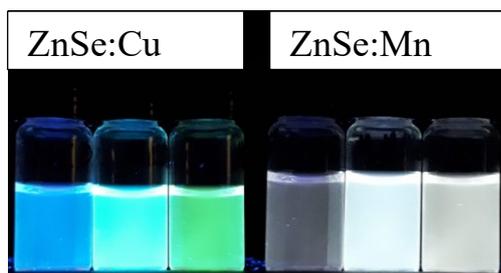
Figura 59 – Espectros de (A) absorvância e (B) fluorescência das alíquotas da síntese do ZnSe:Cu(II),Mn(II)-MPA dopado 1% e 5%, respectivamente para cobre e manganês, após tratamento térmico de refluxo durante 15, 60, 120 e 240 min. Eletrossíntese em NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹ e solução diluída 5x após eletrólise. $\lambda_{exc} = 325$ nm.



Fonte: O autor, 2020

Na **Figura 60** são exibidas as amostras dos PQs de ZnSe dopados com cobre e manganês individualmente, que foram aquecidas 15, 60 e 120 min, onde se observou a tendência que o cobre tem de tornar a emissão do ZnSe verde e o manganês torna a emissão mais branca (ou amarelada), ou se seja, adiciona banda no comprimento de onda da cor laranja, complementar do azul e tornando a amostra visualmente esbranquiçada.

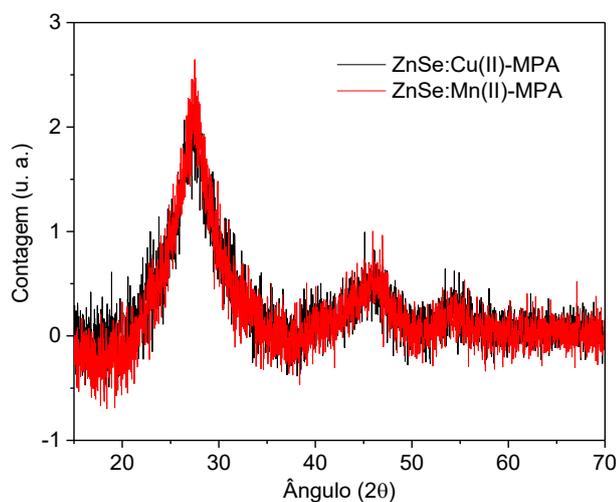
Figura 60 – Imagens de fluorescência das alíquotas da síntese do ZnSe:Cu(II)-MPA e ZnSe:Mn(II)-MPA dopados 1% e 5%, respectivamente, após tratamento térmico de refluxo durante 15, 60 e 120 min. $\lambda_{exc} = 365$ nm.



Fonte: O autor, 2020

A **Figura 61** mostra como ficaram os difratogramas do pó obtido das amostras dos PQs de ZnSe:Cu(II)-MPA e ZnSe:Mn(II)-MPA aquecidas uma hora, apresentando praticamente o mesmo perfil com três picos nas mesmas posições e intensidades, que são referentes às faces da estrutura blenda de zinco dos nanocristais, com boa cristalinidade e picos largos por causa das dimensões nanométricas desses materiais.

Figura 61 – Espectros de DRX das amostras de ZnSe:CU(II)-MPA e ZnSe:Mn(II)-MPA das sínteses aquecidas 60 minutos.



Fonte: O autor, 2020

4.5 ESTUDO DAS VARIÁVEIS DA SOLUÇÃO DE SÍNTESE DO ZNSE-MPA

Nesta seção foi avaliada a estabilidade dos PQs de ZnSe-MPA de acordo com a variação alguns parâmetros do meio reacional, onde verificaram-se as mudanças nas propriedades óticas (absorbância e fluorescência) a partir dos ajustes de concentração de eletrólitos, tipo de eletrólito e diluição da solução antes do tratamento térmico.

4.5.1 A concentração do eletrólito

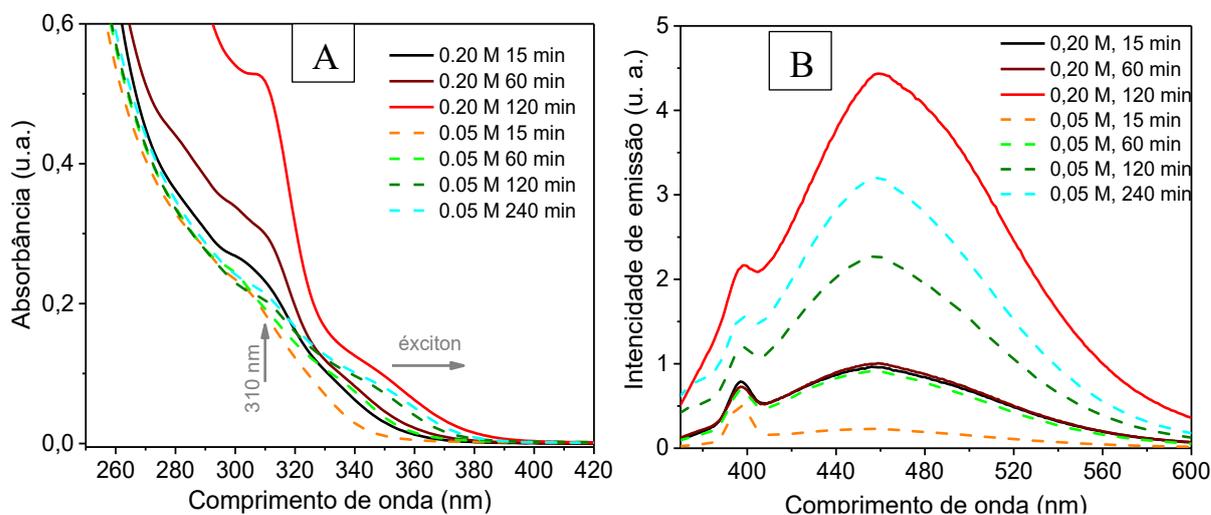
Diferentemente da metodologia química, a síntese eletroquímica, tanto em meio aquoso como no orgânico, necessita de cargas iônicas em solução para equilibrar e transmitir a força elétrica (BARD; FAULKNER, 2001). O controle das cargas geradas nas proximidades dos eletrodos pode ser alcançado pelo uso de um eletrólito de suporte, um sal inorgânico ou orgânico que apresenta cátions e ânions dissociados no solvente utilizado. Em água pode ser utilizada uma grande variedade de sais disponíveis. O sal mais utilizado para as sínteses com célula de cavidade foi o perclorato de sódio (NaClO_4). Mas como foi visto anteriormente, no item 4.1.3, o eletrólito pode interferir na formação e estabilidade do material, portanto sua concentração também foi estudada para minimizar seus efeitos na estrutura das nanopartículas. Usou-se os valores de concentração de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, que já foi usado em trabalhos anteriores (PASSOS *et al.*, 2016)(FREITAS *et al.*, 2017) e $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, verificado experimentalmente como o limite mínimo de concentração para que a resistência de célula não supere os limites do potenciostato modelo PGSTAT30 ($i = 30 \text{ mA}$, $E = 12 \text{ V}$, $R = 400 \Omega$) (FREITAS *et al.*, 2017). Esse estudo analisou a formação, crescimento e estabilidade das nanopartículas de ZnSe-MPA através de medidas de absorvância e fluorescência para avaliar a influência da concentração do perclorato de sódio, como visto na **Figura 62**.

Nos espectros de emissão (**Figura 62B**) das amostras de ZnSe-MPA recém-sintetizadas e sem aquecimento, apareceu o pico de ressonância da água em 397 nm (excitando em 350 nm), evidenciando a baixa qualidade dos nanocristais em que o tratamento térmico foi executado sem diluição. Esse sinal de ressonância é característico do meio aquoso para a maioria dos espectrofluorímetros e não pode ser confundido com a fluorescência do material (ZnSe). Ele pode ser identificado por sua baixa intensidade, FWHM de 15 nm e emissão com desvio energético constante de modo batocrômico de 3400 cm^{-1} de acordo com o comprimento de onda de excitação (DOLENKO *et al.*, 2002; LAWAETZ; STEDMON, 2009). Portanto, as amostras sem aquecimento não exibiram fluorescência significativa, mesmo após passados dias ou semanas e precipitaram na maioria das vezes e por isso foram descartadas e algumas vezes não foram realizadas medidas dessas alíquotas (sem aquecimento ou mesmo pouco tempo de aquecimento).

A **Figura 62** mostra os espectros de absorção e emissão das alíquotas do ZnSe-MPA (sem diluição e nas concentrações $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) obtidos durante o tratamento térmico. Foi observado que as bandas de absorção das amostras com menor concentração de eletrólito ficaram mais definidas, evidenciando que a concentração do eletrólito NaClO_4 pode

interferir na estrutura cristalina das nanopartículas. Os gráficos de emissão revelaram que os rendimentos quânticos das amostras foram similares em ambas as concentrações de eletrólito (comparados ao sulfato de quinino), com valores de rendimento quântico de até 2% com aquecimento de 120 min e concentração 0,2 mol.L⁻¹ de eletrólito. O sinal de ressonância da água apareceu em todas as amostras por causa do baixo rendimento quântico, ou seja, não houve boa formação dos nanocristais nessas condições.

Figura 62 – Absorbâncias (A) e fluorescências (B) das amostras de ZnSe-MPA aquecidas (concentradas) 15, 60, 120, 240 min no estudo de concentração do eletrólito NaClO₄, em 0,20 e 0,05 mol.L⁻¹. $\lambda_{exc} = 325$ nm.



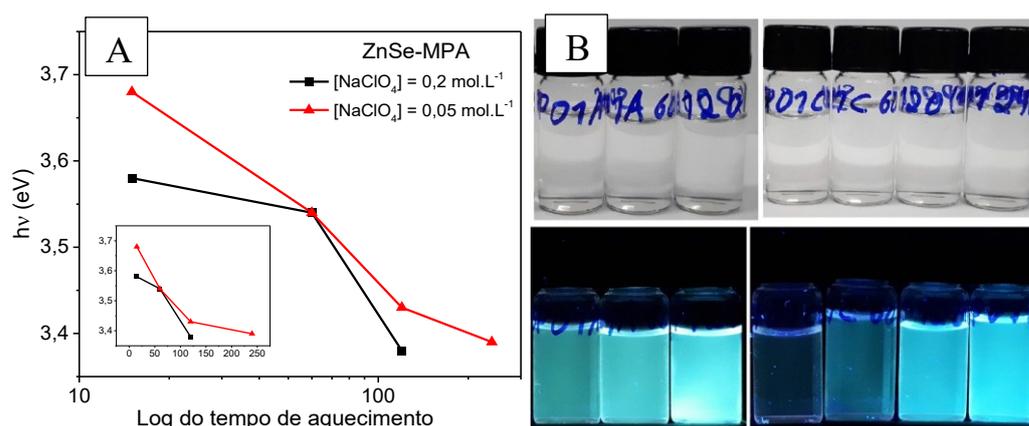
Fonte: O autor, 2020

Nos espectros de absorbância (**Figura 62A**), foram observadas também outra banda além do éxciton, essa banda com valores bem próximos do relacionado ao ZnS (310 nm), apareceu com maior intensidade nos gráficos com maior concentração de eletrólitos, ou seja, são favorecidas nessas condições. A banda de 310 nm está presente nas duas condições (maior e menor concentração do eletrólito) e provavelmente é referente a formação de ZnS pela decomposição do estabilizante que adiciona enxofre a superfície do nanocristal (QIAN *et al.*, 2006) (REISS, 2007).

Os valores das energias de *band gap* (E_g) dos nanocristais de ZnSe-MPA foram calculados a partir dos gráficos de Tauc obtidos a partir dos espectros de absorção tratados, **Figura 63A**. Na concentração de eletrólito de 0,2 mol.L⁻¹ a estabilidade durante o tratamento térmico não passou de 120 min atingindo $E_g = 3,37$ eV. Após esse tempo de aquecimento, ocorreu a precipitação dos PQs. Na concentração de 0,05 mol.L⁻¹ o aquecimento promoveu o crescimento as partículas em uma faixa mais ampla e até o dobro do tempo (240 min) atingindo $E_g = 3,39$ eV. Esse estudo revelou que a menor concentração do eletrólito aumentou o tempo

de estabilidade das nanopartículas, promovendo um maior controle do tamanho dos PQs de ZnSe-MPA. A influência da concentração do eletrólito na estabilidade dos nanocristais está associada à solubilização das nanopartículas menores durante o processo de amadurecimento de Ostwald (*Ostwald ripening process*), onde a maior concentração de íons sódio ajuda no transporte de material como NaHSe para partículas maiores, acelerando o crescimento e, conseqüentemente, levando à precipitação em menor tempo (DE SMET *et al.*, 1999). A variação da energia de *band gap*, **Figura 63**, mostra que o crescimento ficou desorganizado nas amostras de ZnSe-MPA com eletrólito concentrado ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$), pois o gráfico não apresentou tendência logarítmica como ocorre comumente. Na presença do eletrólito na concentração $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ocorreu o comportamento exponencial esperado, ou linearidade na escala logarítmica.

Figura 63 – (A) Variação do Eg com o aquecimento (15, 60, 120 e 240 min) das amostras de ZnSe-MPA (detalhe em escala linear). (B) Imagem das amostras de ZnSe-MPA aquecidas 15, 60, 120 e 240 min, ($[\text{NaClO}_4] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ (esquerda) e $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (direita)) em luz ambiente (acima) e UV (abaixo, $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$).



Fonte: O autor, 2020

A **Figura 63B** mostra as alíquotas das soluções de ZnSe-MPA nos diferentes tempos de aquecimento. Na parte de cima da foto, veem-se as amostras em luz ambiente, límpidas, sem precipitados e incolores. Na parte inferior, vê-se a luminescência azul das mesmas alíquotas sob UV ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$).

4.5.2 Tipo do eletrólito e concentração do material

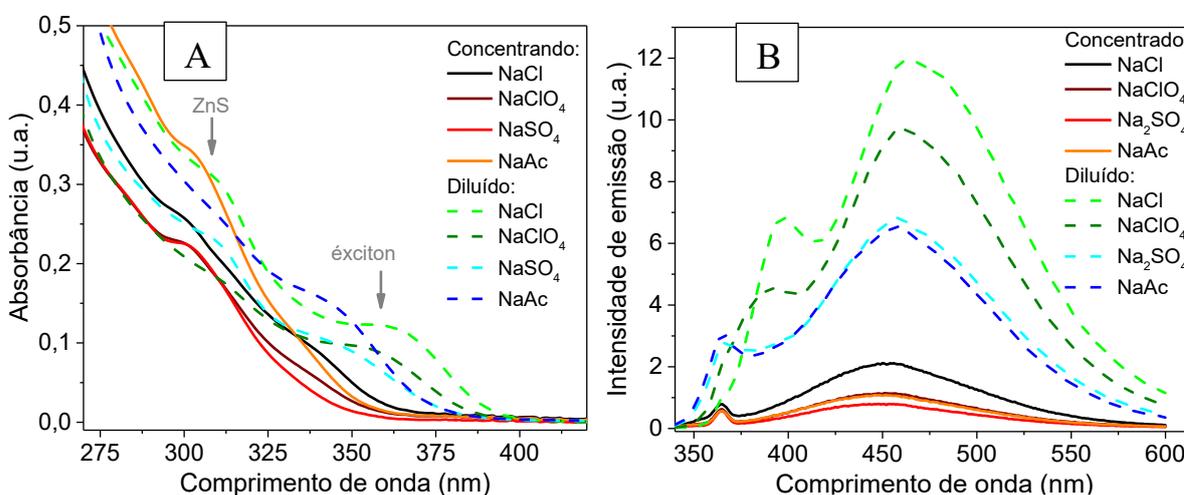
Nas eletrossínteses de PQs foram utilizados os seguintes sais como eletrólitos de suporte: NaClO_4 , NaCl , Na_2SO_4 e NaAc (acetato de sódio, NaCH_3COO). Neste caso, dentre os eletrólitos testados, variou-se o tipo de ânion para minimizar os seus efeitos na formação dos nanocristais e diminuir o número de defeitos gerados e obter PQs de ZnSe-MPA mais estáveis.

Juntamente com a variação do tipo de eletrólito também foi investigada a diluição da solução de PQs de ZnSe-MPA durante o tratamento térmico, diminuindo a concentração de nanopartículas e a concentração do eletrólito, que durante os experimentos de eletrólise foi a menor possível, $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Verificando assim os efeitos causados nas propriedades ópticas desse material.

As eletrossínteses foram executadas prevendo $[\text{Se}^0] = 1,69 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $[\text{eletrólito}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. As soluções de núcleos dos PQs de ZnSe-MPA formadas foram dividida em duas para o aquecimento de uma parte concentrada (como na eletrólise) e outra diluída 5x com água ultra pura, com pH corrigido para 9 com $\text{NaOH } 1 \text{ mol.L}^{-1}$, tendo concentrações finais nas amostras diluídas $[\text{Se}^{2-}] = 0,34 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $[\text{eletrólito}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. As amostras também foram diluídas 10x, mas precipitaram, indicando que 5x é o máximo para uma diluição do ZnSe-MPA.

A **Figura 64** mostra algumas propriedades ópticas das soluções de nanopartículas de ZnSe-MPA obtidas das eletrossínteses com os sais especificados e tratados com aquecimento em refluxo por 120 min.

Figura 64 – Espectros de (A) absorvância e (B) fluorescência das amostras de ZnSe-MPA no estudo de tipo de eletrólito e diluição para o tratamento térmico. Sintetizadas com $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl , NaClO_4 , Na_2SO_4 e NaAc . Soluções foram aquecidas sob refluxo sem diluição e diluídas 5x, durante 120 min. $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$.



Fonte: O autor, 2020

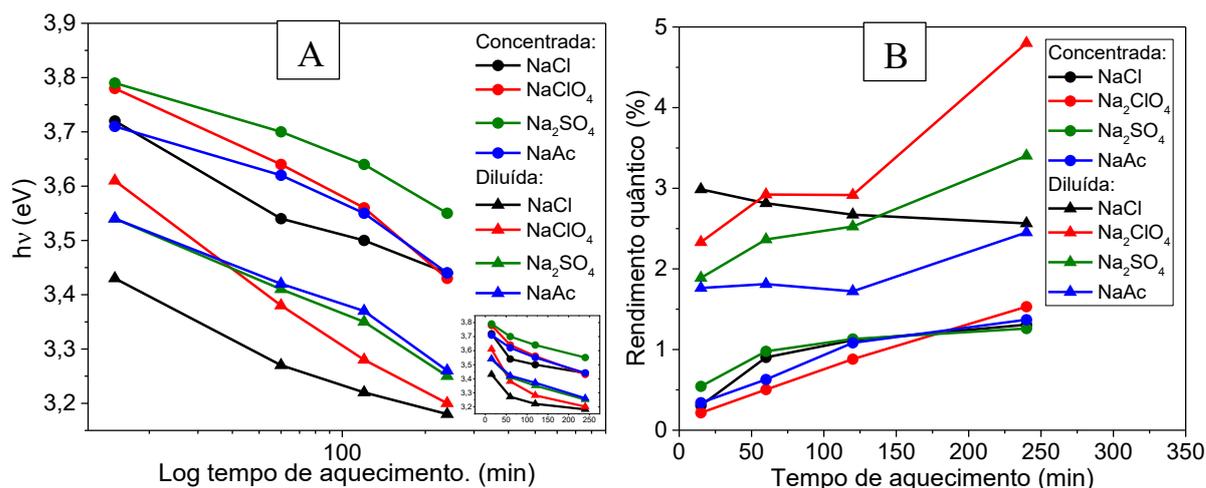
As absorvâncias (**Figura 64A**) mostraram que as soluções quando diluídas apresentaram bandas mais definidas e com maiores comprimentos de onda, o que nos leva a concluir que essas amostras ficaram mais cristalinas, com menor dispersão de tamanhos e cresceram mais. Já as intensidades de emissão (**Figura 64B**) apresentaram grandes diferenças, onde as amostras diluídas exibiram intensidade no mínimo 3x maior que as amostras

concentradas, e apenas nas amostras diluídas foram observadas bandas de emissão na região do ZnSe sem defeitos, ou seja, com maiores rendimentos quânticos (DONG, Bohua *et al.*, 2010).

O cloreto de sódio foi o eletrólito que mais favoreceu o crescimento das nanopartículas, pois apresentou o maior comprimento de onda na absorção, quando comparado aos demais sais. Esse fato pode ser explicado pelo efeito da solubilidade dos sais de zinco: $ZnCl_2 > ZnClO_4 > ZnSO_4 > ZnAc$ (solubilidades = 408, 121, 58, e 30 g/100mL H₂O, 25 °C, respectivamente). Portanto, o íon Cl⁻ causa menor interferência no processo de formação dos nanocristais, levando a uma maior transferência de material e maior crescimento do ZnSe (KUDO; MISEKI, 2009). Esse processo de crescimento é o mesmo que o processo de maturação de Ostwald (ou *Ostwald ripening process*) (DE SMET *et al.*, 1999). As amostras aquecidas diluídas (5x) exibiram maior crescimento que as concentradas, acentuando as bandas de absorção, referente à formação e cristalinidade dos nanocristais de ZnSe. Esse fato corrobora com os gráficos da **Figura 65**, onde estão os valores de *gap* e rendimento quântico das amostras.

Calculando o *band gap*, energia de *gap* (E_g), **Figura 65A**, usando os gráficos de Tauc, foi possível observar o quanto o cloreto de sódio favoreceu o crescimento das nanopartículas de ZnSe, mas diminuiu o rendimento quântico desses PQs, **Figura 65B**, efeito contrário às amostras com outros eletrólitos.

Figura 65 – (A) Gráficos de variação da energia de *gap* e (B) rendimento quântico das amostras do estudo de tipo de eletrólito junto com estudo de diluição (amostras concentradas e diluídas 5x) no tratamento térmico. Zn²⁺/Se²⁻/MPA = 2:1:6 ($\lambda_{exc} = 325$ nm), tempos de aquecimento de 15, 60, 120, 240 min.



Fonte: O autor, 2020

Nas **Figura 65** observa-se que as amostras concentradas e diluídas para todos os eletrólitos estão em duas regiões distintas dos gráficos, onde as amostras diluídas possuem os melhores valores. Inesperadamente as amostras com acetato não foram as melhores, mas sim

as que menos cresceram e com a pior estabilização e cristalinidade (rendimento quântico). As amostras sintetizadas com o eletrólito NaClO₄ e diluídas exibiram a maior variação de tamanho dos nanocristais (Eg de 3,61 para 3,19 eV), o que implica em maior controle do crescimento e também mostraram os maiores rendimentos quânticos (de 2,4% a 4,8%), característicos de maior cristalinidade e melhor estabilização (ou passivação) (REISS, 2007).

Os gráficos das energias de *band gap* em função do tempo de aquecimento da amostra mostraram tendência exponencial, como esperado. As amostras diluídas mostraram rendimentos quânticos no mínimo três vezes maiores que as concentradas, **Figura 65B**, demonstrando que a qualidade dos nanocristais das amostras em soluções diluídas é superior (GUO; YANG; WANG, 2005). Portanto, o NaClO₄ foi escolhido como o eletrólito para as sínteses eletroquímicas do ZnSe-MPA e demais PQs.

4.6 ACOMPANHAMENTO DA ELETROSSÍNTESE DO ZNSE-MPA OTIMIZADO

Para síntese dos nanocristais de ZnSe-MPA foi utilizado o procedimento 0, que é classificado como uma eletrossíntese pareada (FREITAS *et al.*, 2017; PASSOS *et al.*, 2016), gerando simultaneamente os precursores de selênio (Se²⁻) pela redução na cavidade (Eq. 27 da **Tabela 18**) e ao mesmo tempo os precursores de zinco (Zn²⁺) pela oxidação da barra (Eq. 28). O encontro desses íons precursores na solução de eletrólito promove a nucleação dos nanocristais de ZnSe em presença do estabilizante MPA, que controla a superfície, estabilidade e o crescimento desses núcleos (Eq. 29).

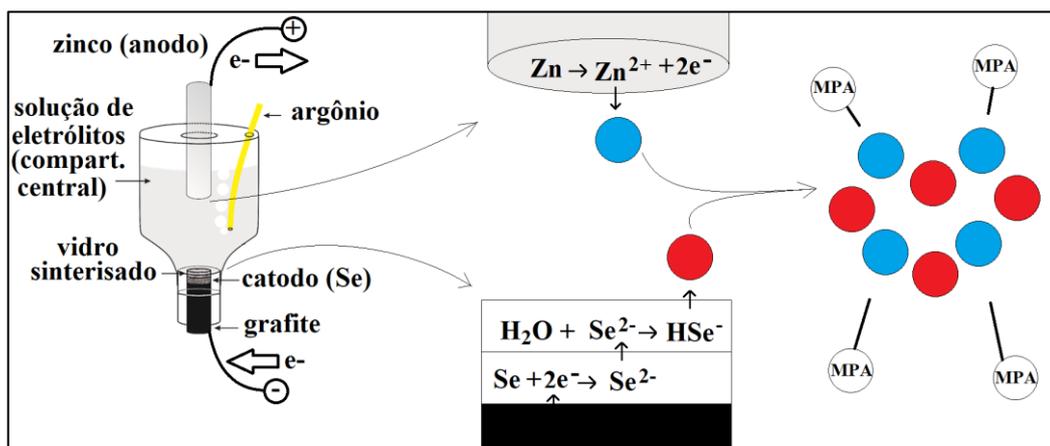
Tabela 18 – Reações envolvidas na formação do ZnSe

Entrada	Equação Química	Equação
1	$\text{Se}^0_{(s)} + 2e^- \rightarrow \text{Se}^{2-}_{(aq)}$	(27)
2	$\text{Zn}^0_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	(28)
3	$\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{Se}^{2-}_{(aq)} \rightarrow \text{ZnSe}_{(coloidal)}$	(29)

Fonte: O autor, 2020

O procedimento de eletrossíntese através do método de eletrolise pareada foi esquematizado na **Figura 66**, onde vê-se o desenho de célula como um todo para situar os detalhes da célula de cavidade, onde no centro são ilustradas as reações catódicas (na cavidade), do compartimento central onde o zinco oxida, e ainda os detalhes ilustrados da nucleação dos nanocristais a partir dos precursores, com as respectivas equações nos eletrodos.

Figura 66 – Esquema de ação da metodologia e formação dos PQs de ZnSe-MPA através de eletrólise pareada.



Fonte: O autor, 2020

A metodologia eletroquímica com célula de cavidade demonstrou ser rápida, pois apresentou uma única etapa de síntese para formação das nanopartículas, com uma duração de alguns minutos de preparação e 10 minutos de eletrólise. O tratamento térmico não foi considerado parte da síntese, mas sim, um procedimento de maturação dos nanocristais e serviu basicamente para aumento do tamanho dos nanocristais.

A redução do selênio na cavidade já foi discutida no estudo dos precursores dos PQs (item 4.3.4). Os íons Zn²⁺ foram gerados no compartimento central pela oxidação da barra de zinco, como anodo de sacrifício. O estabilizante MPA em água pode sofrer duas desprotonações dependendo do pH da solução e das espécies presentes, uma correspondente ao grupo carboxilato em pH 4,32 (pKa do carboxilato) e outra correspondente ao grupo tiol em pH 10,20 (pKa do tiol). Mas como o pH de síntese (7) e aquecimento (9) estão entre esses valores de pKa, não houve a desprotonação total do grupo tiol, mas o MPA reage com os cátions de zinco formando o complexo [Zn^{II}-(HSCH₂CH₂COO⁻)_x] (Eq. 32), como pode ser visto na **Tabela 19**. Esse complexo, tem um papel importante para o controle do crescimento das nanopartículas, diminuindo a disponibilidade dos íons Zn²⁺ (BOUROUSHIAN, 2010) e diminuindo a formação de hidróxido de zinco. A formação das nanopartículas ocorreu por causa da baixa solubilidade do sal ZnSe (JOHN A. DEAN, 1999), cujos tamanhos foram controlados pela presença do estabilizante que tem uma grande afinidade pela superfície dos nanocristais, limitando o crescimento do cristal de ZnSe (BOUROUSHIAN, 2010) (Eq. 32).

Tabela 19 – Reações de interação do Zn^{2+} com o estabilizante (MPA)

Entrada	Equação Química	Equação
1	$HSCH_2CH_2COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons HSCH_2CH_2COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$	(30)
2	$HSCH_2CH_2COO^-_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons ^-SCH_2CH_2COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$	(31)
3	$Zn^{2+}_{(aq)} + x HSCH_2CH_2COO^-_{(aq)} \rightarrow [Zn^{II}(HSCH_2CH_2COO^-)_x]_{(aq)}$	(32)

Fonte: (BOUROUSHIAN, 2010)

Basicamente o crescimento e dispersão dessas nanopartículas foram controlados pela solubilidade do íons metálicos, regulado pela concentração e proporção do estabilizante MPA (BOUROUSHIAN, 2010). O pH do meio reacional foi responsável pelo controle das espécies insolúveis do zinco, mais especificamente o hidróxido de zinco ($Zn(OH)_2$) que precipita quando formado (na faixa de pH entre 9 e 11), impedindo a formação dos nanocristais de ZnSe. Durante a formação dos nanocristais os cátions metálicos precisaram estar na forma de Zn^{2+} para interagir com o íon Se^{2-} e com o estabilizante durante a eletrólise, por isso o pH foi regulado para 7 antes da síntese usando NaOH. Assim, a concentração de hidróxido de zinco foi muito baixa durante a oxidação do anodo de sacrifício de Zn^0 (BEVERSKOGT, 1997). O aquecimento em pH 9, alterado depois da síntese, aumenta a interação Zn-S na superfície dos nanocristais para melhor controlar o crescimento e estabilização das nanopartículas (DENG *et al.*, 2008).

A aparência das alíquotas resultantes do tratamento térmico, **Figura 67**, exibiram limpidez e transparência, apontando boa qualidade e estabilidade dos PQs de ZnSe-MPA produzidos pela metodologia eletroquímica com célula de cavidade. Também nessa **Figura 67** notou-se a fluorescência sob luz negra, na região visível, com tons azulados, aumentando de intensidade à medida em que se trataram esses nanocristais com o aquecimento.

Figura 67 – Fotografia das alíquotas de ZnSe-MPA após o tratamento térmico ($t = 0, 15, 60, 120$ e 240 min), sob luz ambiente (acima) e UV (abaixo, $\lambda_{exc} = 365$ nm).

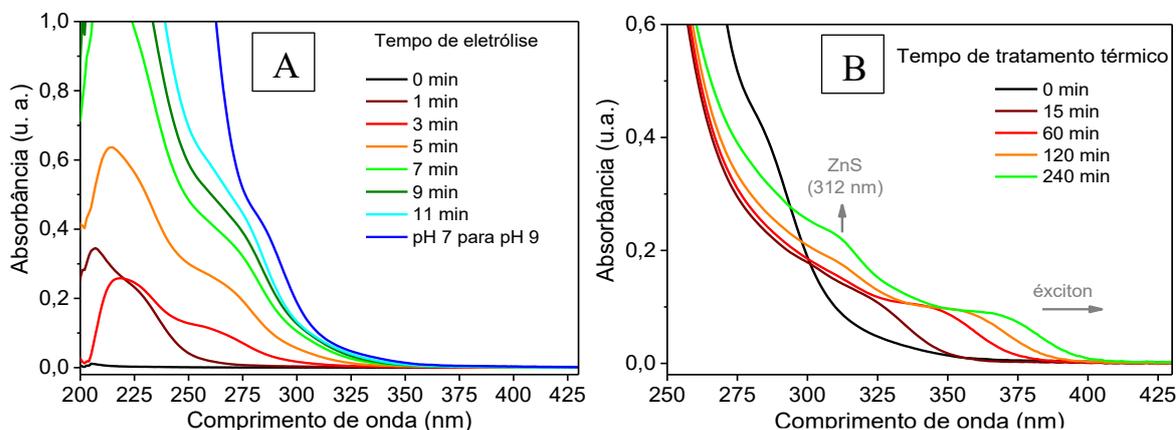


Fonte: O autor, 2020

O procedimento de eletrossíntese foi monitorado através dos espectros de absorção da solução de eletrólitos no compartimento central (**Figura 68A**) durante a eletrossíntese de ZnSe-MPA para acompanhar a formação dos nanocristais. Nessa síntese também foi monitorado o

crescimento dos PQs de ZnSe-MPA (**Figura 68B**), que ocorreu por medidas de absorção no UV-vis.

Figura 68 – Monitoramento dos espectros de absorbância dos nanocristais de ZnSe-MPA durante a (A) eletrólise e na (B) maturação (aquecimento em refluxo após diluição 5x).



Fonte: O autor, 2020

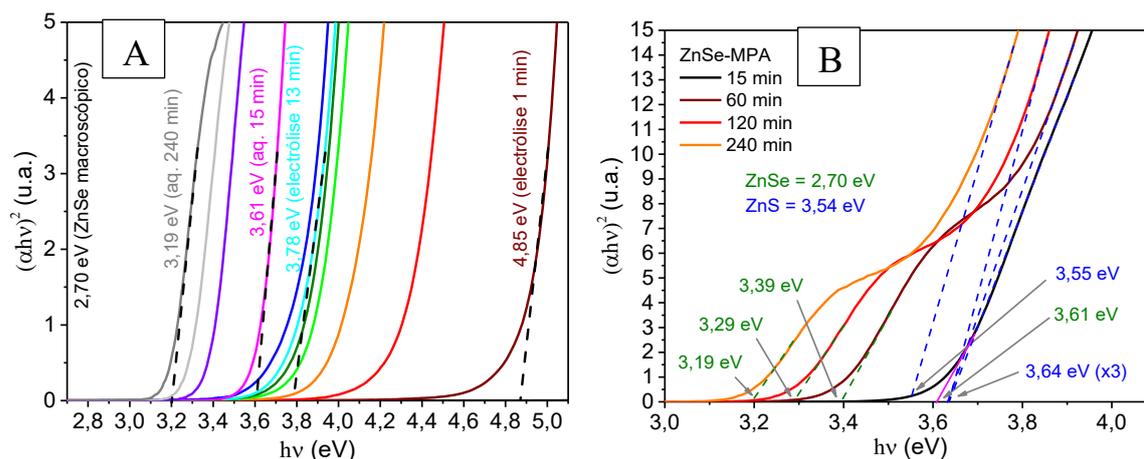
O branco foi feito no tempo 0 min. No primeiro minuto de eletrólise ($t = 1$ min) foi observada uma banda em 218 nm, que não correspondem aos íons HSe^- (245 nm), mas pode ser atribuída ao complexo $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-)_x]$ gerado durante a eletrólise (SHU *et al.*, 2013). A banda em 218 nm apresentou um aumento contínuo ao mesmo tempo que a partir de 3 min surge uma banda em 264 nm que aumenta e se desloca para 284 nm com o aumento do tempo de eletrólise, seguindo o perfil da banda de formação e crescimento dos núcleos de PQs de ZnSe-MPA. No final da eletrólise o pH foi ajustado para 9 usando NaOH, onde foi registrado o espectro de absorbância em 13 min, observando-se a mudança do máximo da banda de absorbância dos núcleos para 287 nm. Esses núcleos de nanopartículas foram transferidos para um balão onde ocorreu diluição 5x com água ultrapura (no pH 9) para realização do tratamento térmico em 95 °C.

Na **Figura 68B** pode ser observado o deslocamento da banda de absorção (do éxciton) das nanopartículas de 287 nm ($t = 0$ min) para 372 nm após duas horas, caracterizando a diminuição da energia de *gap*, consequência do aumento do tamanho dos nanocristais. Esse aquecimento executado durante 16 horas, levou ao turvamento da solução devido à geração de hidróxido de zinco após quatro horas (240 min), o que pode ter sido devido a decomposição do estabilizante, deixando Zn^{2+} em solução para reagir com água formando hidróxido e desestabilizando os PQs causando consequentemente também a diminuição da fluorescência como observado durante o experimento. Essa decomposição do MPA provavelmente foi responsável pela banda do ZnS na absorbância, pois como relata a literatura (QIAN *et al.*, 2006)

(REISS, 2007), isso leva a deposição de S^{2-} na superfície dos nanocristais, formando ZnS e até mesmo o ternário ZnSe(S). Mas como a proporção usada para síntese tem zinco em excesso, a passivação com ZnS foi favorecida.

Os gráficos de Tauc mostrados na **Figura 69A** foram calculados a partir dos dados de absorvância durante todo o processo de eletrólise e aquecimento dos PQs de ZnSe-MPA. Esses gráficos nos auxiliaram a calcular a energia de *gap* (E_g) dos nanocristais de ZnSe-MPA com o decorrer do tempo nos procedimentos para formação e crescimento dos mesmos. Durante a eletrólise os valores da E_g variaram, diminuindo de 4,85 eV até 3,78 eV, e com o aquecimento continuou baixando, passando a ter o valor 3,61 eV com 15 min e atingiu um mínimo de 3,19 eV em 240 min. Com todos esses valores de E_g maiores que o valor E_g do ZnSe com tamanho macroscópico (2,7 eV), estimaram-se os tamanhos das partículas na escala nanométrica. Essas estimativas também permitiram o cálculo do tamanho teórico dos nanocristais aplicando a fórmula de Brus (BRUS, LE, 1984). Os PQs teoricamente tinham 2,2 nm no primeiro minuto de eletrólise e 3,1 nm no final da eletrólise. O tratamento térmico aumentou esse tamanho médio teórico para essas nanopartículas de 3,4 nm em 15 min até 4,2 nm com 240 min de aquecimento. Devido às absorvâncias mostrarem duas bandas, os gráficos de Tauc foram expandidos para avaliar essas bandas, como visto na **Figura 69B**.

Figura 69 – (A) Gráficos de Tauc calculados a partir do acompanhamento dos espectros de absorção durante a eletrólise e tratamento térmico das nanopartículas de ZnSe-MPA. (B) Detalhes dos gráficos de Tauc das amostras no tratamento térmico com bandas de duas estruturas.



Fonte: O autor, 2020

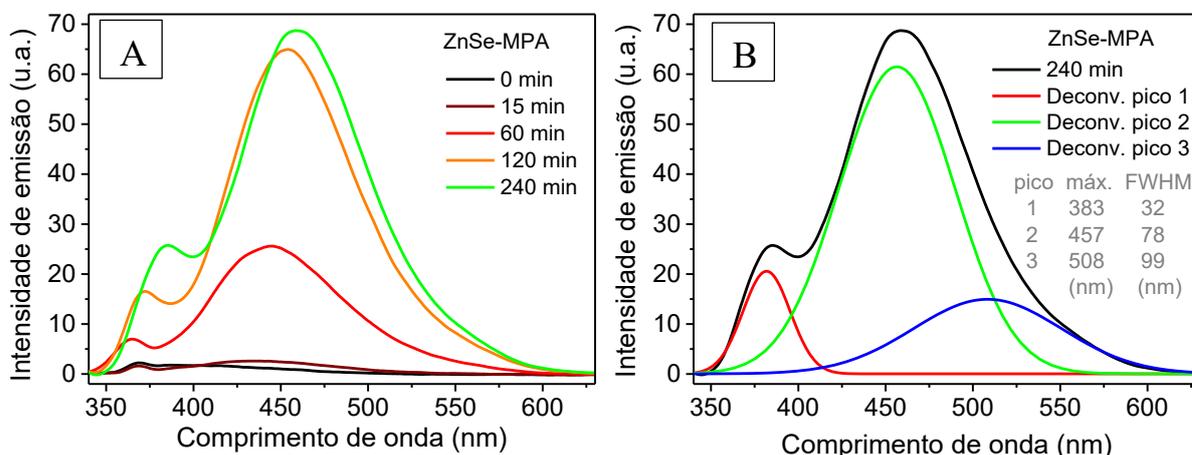
Esses gráficos mostram melhor como variou a passivação pelo estabilizante com o tempo. As projeções das segundas bandas permaneceram com E_g constante de 3,64 eV durante 15, 60 e 120 minutos de aquecimento. Somente com 240 min de aquecimento que houve

deslocamento da E_g para 3,55 eV, propício de formação de ZnS com grande tamanho, o que foi inesperado, e pode ser a resposta para o turvamento da solução e precipitação de amostras em maiores tempos de aquecimento. O estabilizante pode ter se decomposto com o aquecimento e formado ZnS na superfície do ZnSe. E a partir de 480 min (8 h) de aquecimento a solução turvou, provavelmente por conta do tamanho dos nanocristais, que por falta de estabilizante, aglomerou. Porém o precipitado luminesceu, e por isso, essa precipitação pode ter ocorrido com ZnSe passivado pelo enxofre vindo da decomposição do MPA. Essas conclusões sugerem que houve passivação, e que essa estaria relacionada à essas bandas secundárias.

A fotoluminescência, mais especificamente a intensidade de fluorescência relativa, foi medida e é apresentada na **Figura 70A**. As nanopartículas de ZnSe-MPA exibiram emissão na faixa de 350 nm a 600 nm, ou seja, nas regiões de ultravioleta ($200 \text{ nm} < \lambda < 380 \text{ nm}$) com baixa intensidade, e da luz visível ($380 \text{ nm} < \lambda < 780 \text{ nm}$) com alta intensidade, abrangendo grande parte da faixa visível, mas com máximo na zona da cor azul (420 – 480 nm) que é característica desse material. Duas bandas de emissão podem ser observadas com maiores detalhes na **Figura 70B**, onde foi feita a análise dos picos com a deconvolução da curva de fluorescência da alíquota com aquecimento de 240 min. O pico 1 é referente à emissão das nanopartículas na região ultravioleta e está relacionada com o decaimento eletrônico entre os níveis energéticos (vibracionais e eletrônicos) do material, ou seja, é o pico referente às emissões do ZnSe sem influência dos defeitos de superfície do nanocristal (QIAN *et al.*, 2006). Esse pico 1 tem um máximo em 382 nm e largura em meia altura (FWHM) relativamente fina de 32 nm, que são características bem comuns para sínteses de alta qualidade em meio orgânico (REISS, 2007). O pico 2 está relacionado com emissões que envolvem decaimento eletrônico passando por níveis intermediários aos níveis energéticos do material que são causados por defeitos de superfície das nanopartículas (QIAN *et al.*, 2006), essas emissões estão na região visível, na faixa da cor azul. Esse pico 2 tem uma FWHM mediana de 78 nm por causa da grande área superficial desse material. O pico 3 provavelmente também está relacionado com defeitos estruturais, mas não foi encontrada referência na literatura sobre sua existência ou causa, pode-se apenas deduzir que sua natureza possa vir de defeitos superficiais, estruturais internos ou da forma do nanocristal que não é perfeitamente esférico na escala nanométrica, sendo composta por uma quantidade de átomos na ordem de centenas. Esse pico 3 não tem máximo bem definido no gráfico da amostra real, mas foi necessário para a soma dos três picos coincidirem com os valores do gráfico real, ele tem uma FWHM larga de 99 nm. Todas essas bandas de emissão têm um deslocamento batocrômico, exceto do pico 1, cujo valor da E_g (3,23

eV) foi idêntica a energia do máximo de emissão (383 nm), o que o justifica seu caráter sem defeitos.

Figura 70 – (A) Espectros de emissão das alíquotas de ZnSe-MPA aquecidas e (B) deconvolução das bandas da emissão do ZnSe e defeitos de superfície e estruturais. $\lambda_{exc} = 325$ nm.



Fonte: O autor, 2020

A **Tabela 20** apresenta os valores característicos de cada alíquota, como o comprimento de onda da absorvância máxima (λ_{abs}), energia de *band gap* (E_g), tamanho calculado (pela equação de Brus), comprimento de onda do máximo de emissão (λ_{em}) e o rendimento quântico (QY) relativo ao rendimento quântico do sulfato quinino (BROUWER, 2011).

Tabela 20 – Propriedades óticas dos PQs de ZnSe-MPA no tratamento térmico.

Entrada	Alíquota	λ_{abs} (nm)	E_g (eV)	Tamanho (nm)	λ_{em} (nm)	QY (%)
1	0 min	287	3,80	3,0	338	0,1
2	15 min	327	3,61	3,2	435	0,7
3	60 min	347	3,39	3,7	444	2,7
4	120 min	361	3,29	3,9	454	3,5
5	240 min	372	3,19	4,2	460	4,8

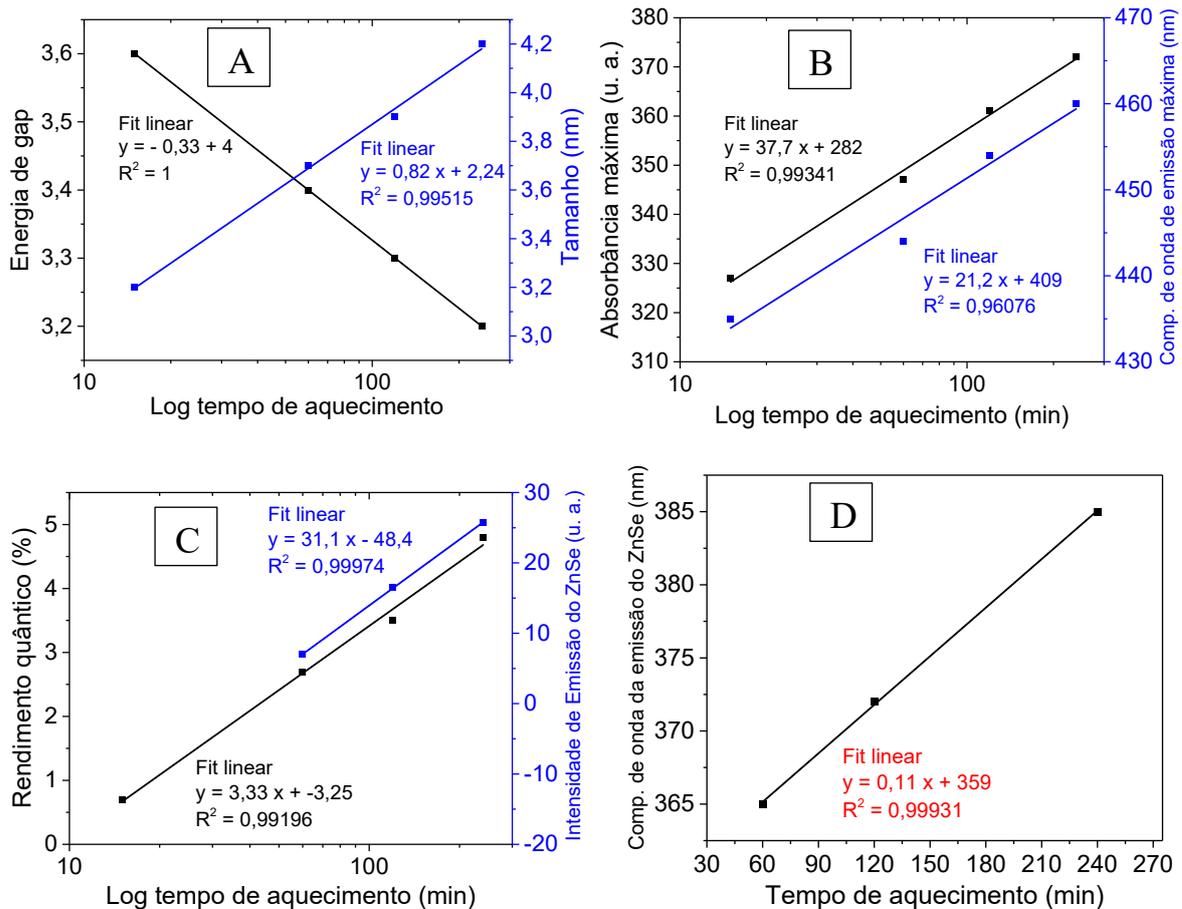
Fonte: O autor, 2020

Observou-se que o rendimento quântico aumentou com o tempo de aquecimento, o que leva a conclusão de que, além de aumentar o tamanho dos nanocristais, foi aumentada também a qualidade desses PQs. O rendimento quântico máximo dos PQs de ZnSe foi obtido para as alíquotas aquecidas até 240 min (4,8%), que é um valor próximo dos relatados na literatura.

Algumas observações extras foram notadas durante as análises dos dados óticos dessas amostras através do acompanhamento de formação e maturação (**Figura 71**). Observou-se uma

linha de tendência para o comportamento dos gráficos de crescimento, com o log do tempo de aquecimento dos PQs, e de modo similar, notou-se também que a energia de *band gap* diminuiu linearmente enquanto o tamanho calculado das nanopartículas aumentou (**Figura 71A**).

Figura 71 – Relações lineares das propriedades dos nanocristais de ZnSe-MPA com o tempo de aquecimento ou com o log do tempo: (A) absorvância do éxciton e comprimento de onda máxima de emissão, (B) energia de *band gap* e tamanho calculado pela equação de Brus, (C) rendimento quântico e intensidade de emissão da banda do ZnSe, (D) comprimento de onda de emissão da banda do ZnSe sem defeitos.



Fonte: O autor, 2020

O comprimento de onda máximo de absorvância da banda do *éxciton* aumentou, da mesma forma que o comprimento de onda máximo da emissão (**Figura 71B**). O rendimento quântico dos PQs de ZnSe-MPA e intensidade de emissão da banda do ZnSe aumentaram, ambos variando linearmente com o log do tempo de aquecimento (**Figura 71C**). O comprimento de onda da banda de emissão do ZnSe sem defeitos aumentou com o aumento do log do tempo de aquecimento. No entanto o mesmo não é observado para o comprimento de onda máximo da banda de absorção do ZnSe sem defeitos (**Figura 71D**).

Os dados de regressão linear mostraram valores do R^2 acima de 0,99 (exceto o máximo de emissão), levando a concluir que há uma relação linear entre essas propriedades e o tempo em escala logarítmica, inclusive para a energia de *gap*, cujo R^2 foi igual a 1. Essas observações indicaram que a maturação dos PQs de ZnSe-MPA ocorreu em escala temporal logarítmica.

4.7 PASSIVAÇÃO DO ZNSE-MPA: SÍNTESE DE ZNSE/ZNS-MPA

A síntese de PQs do tipo núcleo/casca (*core/shell*) de ZnSe/ZnS-MPA, ou passivação com ZnS, foi o processo adotado para deposição de ZnS na superfície dos PQs de ZnSe-MPA. Foi usado para isso, o processo de maturação de Ostwald, onde o núcleo de ZnSe foi crescido e depois misturado com núcleos menores de ZnS, e com o aquecimento esse último recobriu o primeiro por simples crescimento. Os PQs de ZnSe têm grande potencial para aplicação como sensor, mas para essa aplicação é requerido que seja uma solução muito estável. Os selenetos na superfície desses PQs estão sujeitos à oxidação e a passivação aumenta a estabilidade e eficiência da fluorescência (DONG, Bohua *et al.*, 2010) colocando sulfetos na superfície que são mais difíceis de oxidar. A proporção com mais zinco (Se/Zn = 1:2) permitiu aumentar ainda mais a estabilidade dos PQs de ZnSe (WANG, Chao *et al.*, 2009), mas na passivação foi usada a proporção S/Zn/MPA = 1:1:1, pois já havia zinco em excesso na solução dos núcleos. O ZnS foi escolhido por apresentar Energia de *band gap* (E_g) maior que do ZnSe ($E_g(\text{ZnS}) = 3,6 \text{ eV} > E_g(\text{ZnSe}) = 2,8 \text{ eV}$) formando uma estrutura chamada tipo I, onde a fluorescência é devida principalmente ao núcleo pois tem menor E_g (KUDO; MISEKI, 2009).

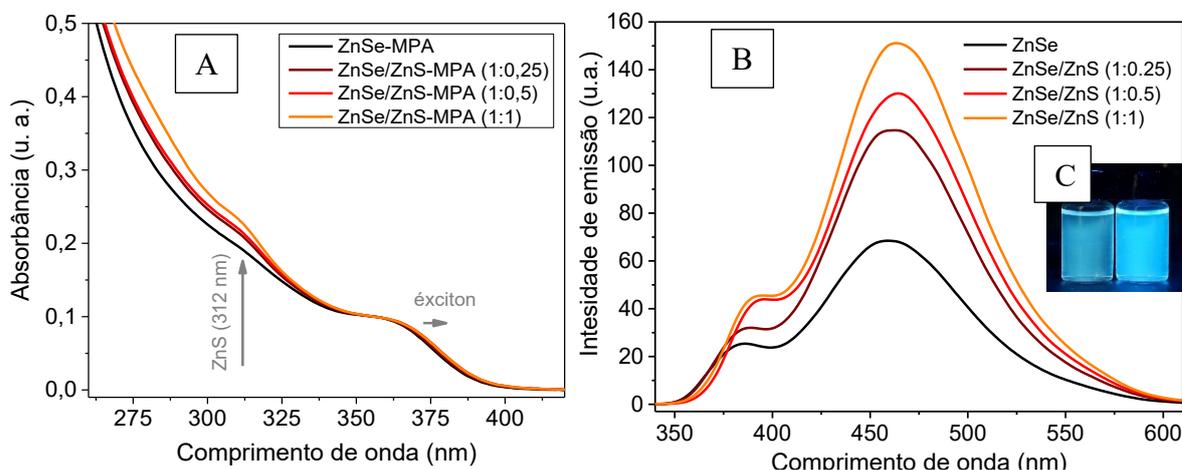
Nesse processo o ZnSe-MPA sintetizado em célula de cavidade (procedimento 0) foi aquecido durante 4 horas e misturado com o ZnS-MPA eletrosintetizado separadamente através de eletrólise pareada, mas não foi aquecido nem diluído (FREITAS *et al.*, 2017), garantindo assim que os grandes núcleos de ZnSe absorvam em sua superfície os pequenos núcleos de ZnS pelo processo de crescimento de Ostwald.

A formação do produto de PQs de ZnSe/ZnS-MPA aconteceu pela mistura de ZnSe e ZnS e a proporção entre esses foi estudada para ter um efeito mais eficiente, tomando como base ao rendimento quântico. Foram escolhidas as razões ZnSe/ZnS = 1:0,25; 1:0,5 e 1:1 para avaliar os parâmetros, onde essas quantidades foram calculadas com relação a concentração teórica de selenetos e sulfetos (Eq. 33).



A **Figura 72A** mostra as absorvâncias dos 4 materiais, ZnSe e ZnSe/ZnS em três proporções (1:0,25; 1:0,5 e 1:1), onde não se observou mudanças significativas nas bandas de absorção do “éxciton” (menor energia, maior comprimento de onda), o que foi conseguido pela curta duração do aquecimento que não aumentou o núcleo ($t = 30$ min). Mas se notou o aumento da intensidade de uma banda em 312 nm, região de absorvância do ZnS, que foi causada pelo aumento da concentração de ZnS na solução. Observou-se também que essa banda já existia e só assim recebeu importância, pois se trata do ZnS já presente na preparação do ZnSe derivado da interação Zn-S-R, do zinco com o estabilizante. O aumento relativo da fluorescência é consequência da passivação e é mostrado na **Figura 72B**, onde também há a foto (**Figura 72C**) da fluorescência sob luz negra (365 nm) da amostra ZnSe e ZnSe/ZnS na proporção 1:1. Houve um pequeno deslocamento da banda de emissão por defeitos, de 459 nm (ZnSe) para 464 nm (ZnSe/ZnS), que demonstrou mínimo crescimento do número de defeitos na superfície por causa da heterojunção do ZnS no ZnSe. A banda correspondente ao nanocristal ZnSe sem defeitos aumentou de intensidade juntamente com a banda referente aos defeitos, induzindo à conclusão que houve recobrimento dos núcleos com o ZnS sem eliminação total dos defeitos.

Figura 72 – Espectros de (A) absorvância e (B) fluorescência das amostras de ZnSe-MPA, ZnSe/ZnS-MPA com proporções $[Se^{2-}]/[S^{2-}] = 1:0,25, 1:0,5$ e $1:1$ ($\lambda_{exc} = 325$ nm.). (C) Imagem de fluorescência das amostras de ZnSe-MPA e ZnSe/ZnS-MPA (1:1) sob UV ($\lambda_{exc} = 365$ nm.).



Fonte: O autor, 2020

O mais importante fato observado foi o aumento do rendimento quântico da fluorescência que foi de 4,8% para 9,8%, conforme a **Tabela 21** com algumas propriedades. Esse aumento ocorreu pela simples passivação com a camada de ZnS. Essa variação era esperada como consequência da proteção da superfície com a junção do ZnS ao ZnSe (heterojunção), junto com aumento de estabilidade e redução dos defeitos de superfície.

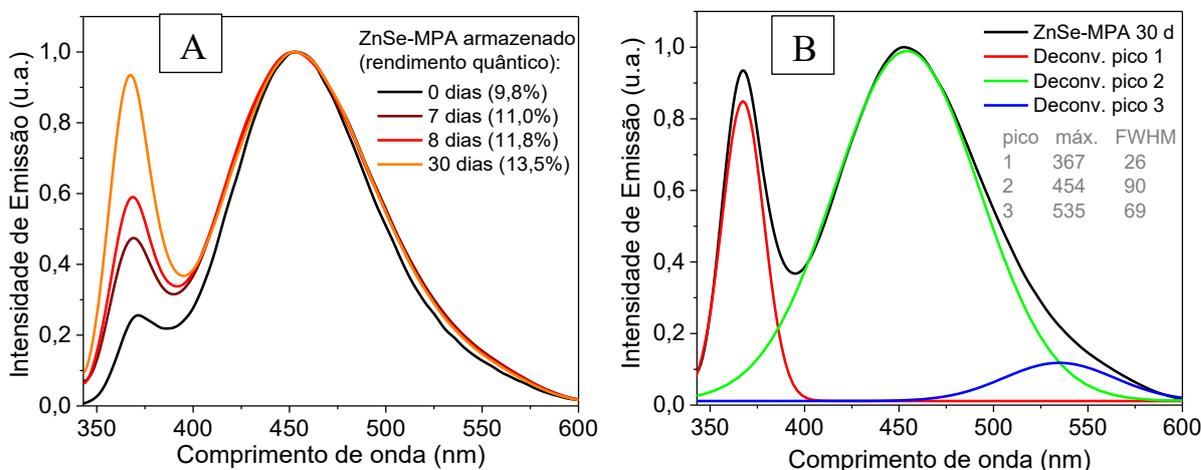
Tabela 21 – Propriedades da passivação do ZnSe-MPA com ZnS.

Entrada	Amostra	λ_{abs} (nm)	E_g (eV)	Tamanho calc. (nm)	λ_{em} (nm)	QY (%)
1	ZnSe	372	3,20	4,2	460	4,8
2	ZnSe/ZnS 1:0,25	372	3,23	4,2	461	6,9
3	ZnSe/ZnS 1:0,5	372	3,22	4,2	464	8,7
4	ZnSe/ZnS 1:1	372	3,22	4,2	464	9,8

Fonte: O autor, 2020

Para finalizar o estudo de passivação foram acompanhadas as amostras de ZnSe/ZnS-MPA durante a armazenagem. Esse acompanhamento resultou na **Figura 73A** onde notou-se que a intensidade da emissão mudou conforme os dias de realização da medida. A primeira medida foi realizada sem armazenamento levando direto para o espectrofluorímetro. Foi observado que não ocorre deslocamento do máximo da emissão na região dos defeitos (azul, 453 nm), quando a amostra ficou sob refrigeração durante 30 dias, mostrando que não ocorre variação no número de defeitos durante o resfriamento os PQs. A intensidade da emissão nesta região também se manteve constante, no entanto, o rendimento quântico aumentou para 11% após 7 dias e 13,5% após 30 dias. No caso da banda sem defeitos (ultravioleta, 368 nm) também não ocorreu deslocamento, mas a intensidade de emissão aumentou 3,72 vezes (264%) com o tempo de 30 dias, indicando uma melhora da cristalinidade e outras propriedades, como a diminuição da desativação radiativa e aumento da intensidade de emissão, com o passar do tempo. Essa banda é a banda de referência da qualidade dos PQs de ZnSe nas amostras sintetizadas em meio orgânico (REISS, 2007). Portanto, o aumento do rendimento quântico é devido a melhoria da qualidade do cristal e aumento da intensidade da banda de emissão na região do UV. Claramente houve uma grande contribuição do tempo de armazenagem da amostra para intensificar a emissão na região sem defeitos, um processo de maturação mais lento que o tratamento térmico. Para uma aplicação que envolva o uso de uma das bandas, será mais reprodutível usar a banda que menos varia em intensidade, ou seja, a banda dos defeitos (na região de cor azul), como é o caso de uma aplicação analítica por exemplo, tal como detecção de metais.

Figura 73 – (A) Espectros de fluorescência do acompanhamento da armazenagem do ZnSe/ZnS-MPA em geladeira (0, 7, 8 e 30 dias). (B) Deconvolução dos picos da amostra armazenada após 30 dias. $\lambda_{exc} = 325$ nm.



Fonte: O autor, 2020

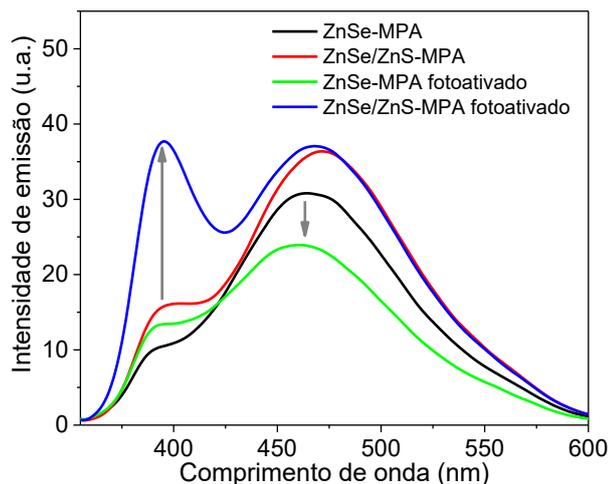
Para os espectros de emissão das amostras PQs de ZnSe/ZnS-MPA armazenadas (0 dias e 30 dias) na geladeira, foram calculadas as deconvoluções com o programa “ORIGIN” usando o método “*peak analyzer*” para analisar os picos que compõem a fluorescência do material, **Figura 73B**. O pico 1 referente à emissão sem defeitos, não só ficou mais intenso (com relação à **Figura 73A**), como também diminuiu a FWHM da banda de emissão (de 32 para 28 nm, para os espectros do dia 0 e 30 dias de armazenagem, respectivamente), diminuindo consequentemente a dispersividade dos tamanhos, possivelmente por causa de maturação mais lenta durante armazenagem. Porém, a FWHM da banda de emissão dos defeitos (pico 2) alargou (de 78 nm para 90 nm, respectivamente) e o pico 3 afinou (de 99 nm para 69 nm, respectivamente), ou seja, possíveis defeitos referentes ao pico 3 foram minimizados, mas isso adicionou defeitos na superfície dos nanocristais indicando mudanças na superfície que podem ter vindo da fotoativação por exemplo, mas para tal confirmação, precisar-se-ia de muitas outras medidas, como mapeamentos atômicos na estrutura com microscopia de transmissão.

4.8 FOTOATIVAÇÃO DO ZNSE-MPA E DO ZNSE/ZNS-MPA

Para entender melhor o processo de fotoativação foi estudada a exposição das amostras à radiação ultravioleta. A primeira observação foi de que após 30 minutos de exposição, as amostras precipitam. Então foi estipulado que a exposição seria de 15 min, excitando amostras de ZnSe e ZnSe/ZnS estabilizadas por MPA.

Na **Figura 74**, é mostrado o resultado da fotoativação da amostra de ZnSe-MPA. A intensidade da fluorescência da banda de emissão dos defeitos (azul) diminuiu em 17%, enquanto a banda do cristal ZnSe (395 nm) aumentou, ou seja, causou passivação das nanopartículas, especialmente na superfície, onde os defeitos diminuíram.

Figura 74 – Espectros de fluorescência ($\lambda_{exc} = 325$ nm) do estudo de fotoativação do ZnSe-MPA (com UV de $\lambda_{m\acute{a}x} = 365$ nm) por 15 min.



Fonte: O autor, 2020

A amostra de ZnSe/ZnS-MPA quando foi fotoativada aumentou sua fluorescência em 21% (aumento do rendimento quântico referente ao valor inicial), mas aumentou apenas a banda de emissão sem defeitos (395 nm) que dobrou de intensidade, ou seja, a fotoativação favoreceu ainda mais a diminuição de defeitos dos nanocristais já passivados com ZnS. O mecanismo não foi investigado, mas segundo a literatura (CARRILLO-CARRIÓN *et al.*, 2009), está relacionado com processos de foto-oxidação de ânions de selênio (formando SeO_3^{2-}) ou enxofre expostos na superfície das nanopartículas, causando encobrimento dessa exposição, passivação que garante um maior decaimento radiativo.

4.9 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO ZNSE-MPA E ZNSE/ZNS-MPA

A caracterização estrutural dos PQs de ZnSe-MPA e ZnSe/ZnS-MPA foi realizada através da difratometria de raios-x (DRX), espalhamento dinâmico de luz DLS, potencial zeta e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM).

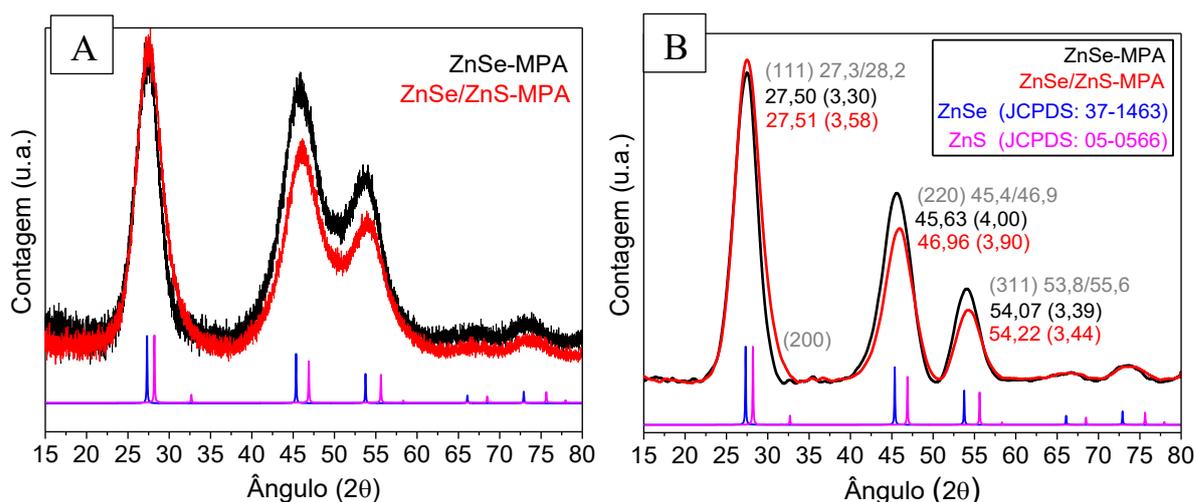
4.9.1 DRX do ZnSe-MPA e ZnSe/ZnS-MPA

Para analisar a cristalinidade e o tipo de estrutura das nanopartículas de ZnSe-MPA e ZnSe/ZnS-MPA, ambas com 4 h de aquecimento, foram realizadas medidas de difratometria de raios-X do material precipitado como descrito na parte experimental.

Os difratogramas na **Figura 75A** mostraram que os dois tipos de PQs têm estruturas de blenda de zinco, pois apresentaram os três maiores picos referentes a essa estrutura, com alta cristalinidade, justificada com altas intensidades dos picos e com aparecimento de picos em ângulos acima de 70 graus (2θ). Os picos observados foram $27,50^\circ$, $46,63^\circ$ e $54,07^\circ$ para os planos (111), (220) e (311) respectivamente, na estrutura de blenda de zinco do ZnSe-MPA e foram observados também os picos $27,51^\circ$, $46,96^\circ$ e $54,22^\circ$ para os planos (111), (220) e (311) respectivamente, para a blenda de zinco do ZnSe/ZnS-MPA.

Feitas as devidas suavizações e subtrações da linha de base desses difratogramas, chegou-se aos gráficos da **Figura 75B**, onde estão alguns valores importantes, como planos em parênteses e suas posições (em cinza) dos picos padronizados (JCPDS), posição dos picos das amostras (preto e vermelho), e a largura em meia altura (FWHM) desses picos em parênteses (experimentais).

Figura 75 – Espectros de DRX das amostras de ZnSe-MPA e ZnSe/ZnS-MPA com dados brutos (A) e suavizados (B) com detalhes sobre os picos.



Fonte: O autor, 2020

Através desses gráficos foi possível estipular o tamanho dos nanocristais por meio de cálculos usando a equação de Scherrer, chegando à **Tabela 22** abaixo, que mostrou que o tamanho calculado para ambos os materiais está em torno de 2,5 nm. Mas houve uma aparente

diminuição de tamanho com a adição de ZnS, em média 0,06 nm, o que pode ser explicado pela alteração dos parâmetros de rede da estrutura de ZnS passivando o ZnSe e gerando uma heterojunção com picos em ângulos (levemente) maiores, o que causou os pequenos desvios observados, ficando entre os valores dos picos de ZnSe e ZnS, gerando o difratograma experimental e alargando os picos, esse fenômeno é característico de estruturas núcleo/casca (SHU *et al.*, 2013). Observou-se também que os picos dos difratogramas das duas estruturas não coincidiram numericamente com nenhum dos padrões, o que evidencia que o estabilizante já promove deslocamento dos picos que estão em valores intermediários ao ZnSe e ZnS, e como consequência, os tamanhos estimados por Scherrer na **Tabela 22** estão subestimados, ou seja, estão abaixo do valor real, por causa do alargamento causado pelos picos das heteroestruturas, mas é uma boa estimativa.

Tabela 22 – Resultados do cálculo do tamanho dos nanocristais pela eq. de Scherrer.

Entrada	Material	Tam. (pico 1)	Tam. (pico 2)	Tam. (pico 3)	Tamanho
1	ZnSe-MPA	2,59 nm	2,25 nm	2,75 nm	2,53 ± 0,26 nm
2	ZnSe/ZnS-MPA	2,39 nm	2,31 nm	2,71 nm	2,47 ± 0,21 nm

Fonte: O autor, 2020

Esses valores de tamanhos estão abaixo dos verificados por HRTEM, mas isso pode tanto estar associado ao fato da imprecisão na equação de Scherrer para a escala nanométrica, quanto pelo fato de que pode haver hidróxido de zinco passivando os PQs e causando alargamento dos picos do difratograma (SHEN *et al.*, 2007). Outra observação que mostra esse erro no cálculo, quando não se leva em consideração esse alargamento, é a diminuição aparente do tamanho dos PQs quando ocorre a passivação, pois quando medido por HRTEM, o tamanho realmente é maior que os PQs não passivados, pois houve a cobertura do ZnSe com uma casca de ZnS. Mas esse cálculo é importante porque mostra a dimensão dos nanocristais.

4.9.2 DLS e potencial zeta do ZnSe-MPA e ZnSe/ZnS-MPA

O diâmetro hidrodinâmico (HD), determinado a partir do espalhamento dinâmico de luz (DLS), e o potencial zeta (ζ) foram medidos nas amostras dos PQs de ZnSe-MPA e ZnSe/ZnS-MPA, em pH 9,0, e são mostrados na **Tabela 23**. Estatisticamente o HD mostrou baixa variação, implicando em mínima dispersão dos tamanhos dos nanocristais. O potencial zeta (ζ) mede a carga da superfície dos nanocristais. O valor da carga na superfície das nanopartículas

determinada para PQs de ZnSe-MPA e ZnSe/ZnS-MPA foi negativa, indicando uma interação da superfície do nanocrystal com o grupo tiol do estabilizante (MPA) e interação do grupo carboxilato (desprotonado) com a solução aquosa. As amostras de ZnSe e ZnSe/ZnS apresentaram valores de -28 e -35 mV, respectivamente, onde o maior valor em módulo de ζ para as amostras passivadas (ZnSe/ZnS) refletiram sua maior estabilidade, o que se deveu à formação da casca (FREITAS *et al.*, 2014).

Tabela 23 – Diâmetro hidrodinâmico e potencial zeta do ZnSe-MPA e ZnSe/ZnS-MPA

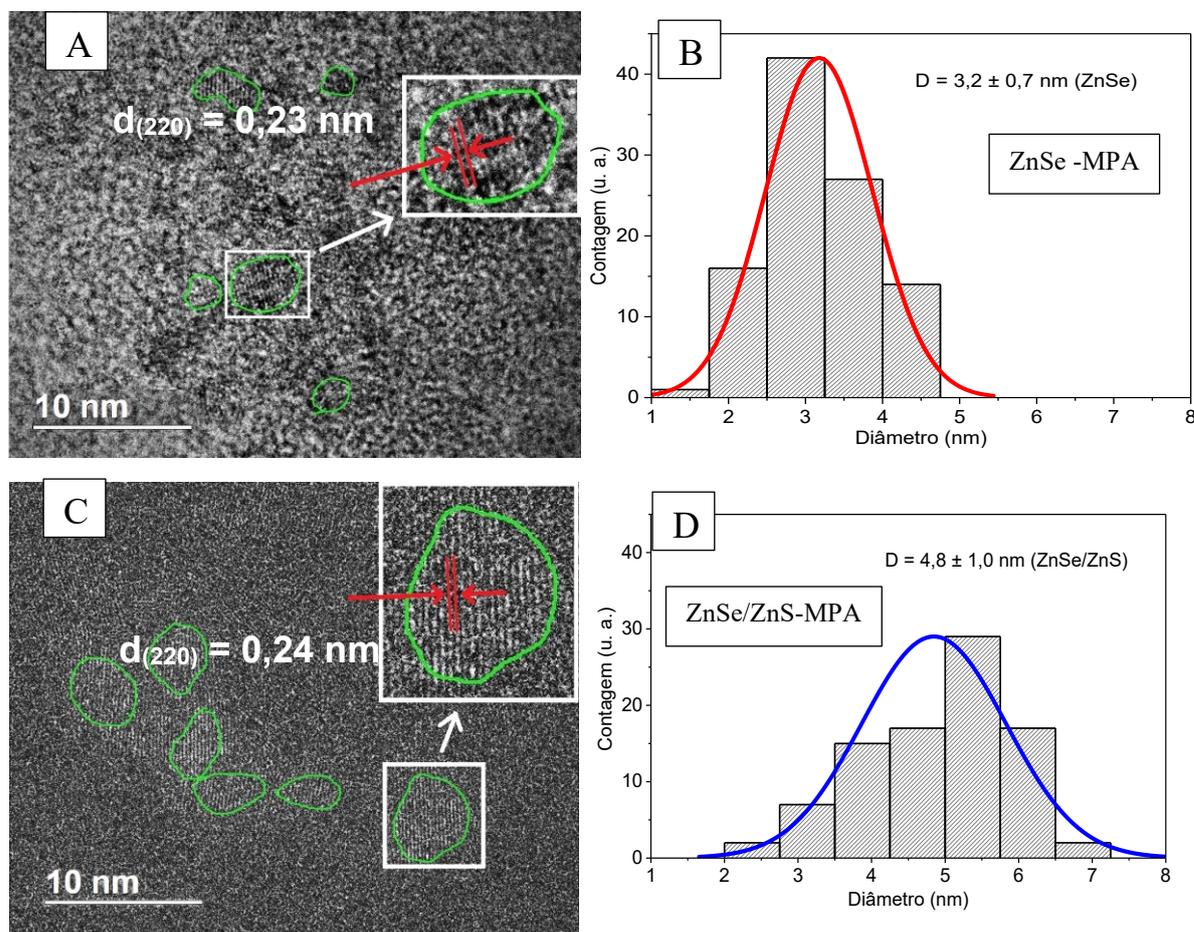
Entrada	Ponto quânticos	HD (nm)	ζ (mV)
1	ZnSe-MPA	120,8 ± 1,9	-28,0 ± 1,8
2	ZnSe/ZnS-MPA	119,0 ± 2,3	-35,0 ± 2,9

Fonte: O autor, 2020

4.9.3 HRTEM do ZnSe-MPA e ZnSe/ZnS-MPA

As microscopias eletrônicas de transmissão de alta resolução (HRTEM, **Figura 76A** e **Figura 76C**, solução de ZnSe aquecida 240 min e do ZnSe/ZnS 240 + 30 min para passivação) dos nanocristais de ZnSe-MPA e ZnSe/ZnS-MPA mostraram morfologia esférica com distâncias interplanares de 0,24 e 0,23 nm para o ZnSe e ZnSe/ZnS respectivamente, característica dos planos (220), também observado no DRX dessas amostras (**Figura 75A**). Com uma amostragem de 100 nanopartículas, a partir das imagens de HRTEM do ZnSe-MPA e do ZnSe/ZnS-MPA, foi possível determinar os diâmetros médios do ZnSe (**Figura 76B**) e ZnSe/ZnS (**Figura 76D**), em torno de $3,2 \pm 0,7$ nm e $4,8 \pm 1,0$ nm, respectivamente. Esses resultados estão de acordo (próximos) com o valor do tamanho da nanopartícula determinado para o ZnSe-MPA (4,2 nm), determinado a partir da equação de Brus (BRUS, Louis, 1986), que mediu apenas o tamanho do núcleo, e também estão de acordo com os valores calculados por Scherrer (2,5 nm) para o ZnSe.

Figura 76 – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) dos PQs de ZnSe-MPA (A), distribuição dos tamanhos dos PQs de ZnSe-MPA (B), HRTEM dos PQs de ZnSe/ZnS-MPA (C) e a distribuição dos tamanhos dos PQs de ZnSe/ZnS-MPA (D).



Fonte: O autor, 2020

A diferença de tamanhos médios das nanopartículas do ZnSe (3,2 nm) e do ZnSe/ZnS (4,8 nm) evidenciou a incorporação do ZnS no ZnSe. Estando também de acordo com os resultados de aumento de fluorescência causado pela separação do núcleo do meio, reduzindo a transferência de cargas para o meio. Aumento do rendimento quântico causado pela passivação da superfície. Do alargamento e deslocamento dos picos do DRX causados pela formação da heterojunção. E da maior estabilidade do potencial zeta (maior valor em módulo), indicando um aumento da quantidade de estabilizante (carga) por área superficial.

4.10 ESTUDO DOS PQS DE ZNSE-GSH

A escolha do estabilizante é essencial para o planejamento da aplicação que se destina os PQs. A mudança do estabilizante de MPA para glutathione (GSH) modificou a estrutura dos PQs, em especial sua superfície, permitindo que os PQs de ZnSe sejam mais compatíveis como

o meio biológico. Pois a glutathione é uma molécula bastante presente nas células dos organismos vivos para defesa dos compostos da célula contra contaminantes e radicais livres (CUPP-SUTTON; ASHBY, 2016)(CHOMOUCKA *et al.*, 2012).

O MPA e o GSH são muito utilizados em sínteses em soluções neutras e alcalinas. Entretanto a glutathione (GSH) tem menor citotoxicidade quando comparada a outros estabilizantes, justamente por sua alta concentração nas células (na ordem de mmol.L^{-1}) (CHOMOUCKA *et al.*, 2012).

4.10.1 Efeitos do pH na síntese e aquecimento de ZnSe-GSH

A capacidade de estabilização da GSH foi estudada nas sínteses dos PQs de ZnSe sintetizados e aquecidos em pH 7, 9 e 11. Esse estudo de pH foi realizado com glutathione porque os PQs de ZnSe-GSH demonstraram instabilidade mesmo sendo sintetizados nas condições idênticas da literatura (DING, Yongling *et al.*, 2014)(ZHANG, Jie *et al.*, 2010). O eletrólito de suporte utilizado foi o NaClO_4 em concentração de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. As proporções entre os precursores Zn/Se/GSH foram inicialmente de 2:1:4.

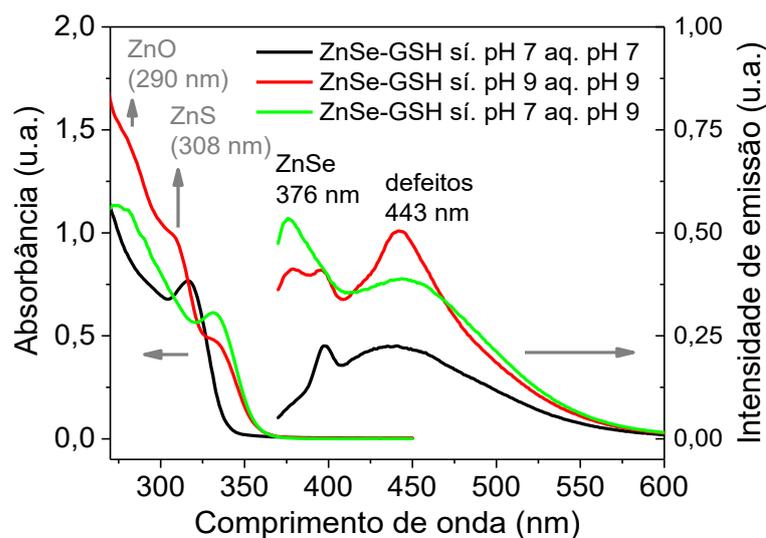
A síntese do ZnSe-GSH os PQs mostraram estabilidade no pH 7 e 9, mas precipitou em pH 11. A **Figura 77** mostra os espectros de absorção e emissão das amostras no estudo de pH com amostras aquecidas durante 60 minutos.

Os gráficos das amostras sintetizadas em pH 7 e aquecidas em pH 7 mostraram bandas de absorção bem definidas em 317 nm, indicando melhor qualidade dos nanocristais e menor dispersão de tamanhos. Exibiram baixa intensidade de fluorescência e larga banda de emissão na região de defeitos (443 nm) e uma banda fina na região da autofluorescência da água, 397 nm. A emissão da água é característica em 397 nm quando excitada em 350 nm, pois tem desvio batocrômico fixo em valor energético de 3400 cm^{-1} , ou seja, ΔE (excitação-emissão) = $E(350 \text{ nm}) - E(397 \text{ nm}) = 28580 \text{ cm}^{-1} - 25180 \text{ cm}^{-1} = 3400 \text{ cm}^{-1}$. Essa boa definição pode ser explicada pela maior concentração de íons de Zn^{2+} livres em solução no pH 7, melhorando a troca de material entre os núcleos. Mas a solução neutra pode ter dificultado o crescimento das nanopartículas, que apresentaram um máximo de absorção em $\lambda_{\text{abs}} = 317 \text{ nm}$.

As amostras sintetizadas em pH 9 e aquecidas em pH 9 expuseram bandas de absorção em maiores comprimentos de onda, $\lambda_{\text{abs}} = 333 \text{ nm}$, indicando maior crescimento das nanopartículas, mas com menor definição dessa banda. Também foi observado nessa condição que a absorvância apresentou uma segunda banda de absorção, em 308 nm, que pode ser devida a formação de sulfeto de zinco e uma terceira banda em 290 nm, possivelmente de ZnO, ambas

crescendo junto com os nanocristais (em solução ou na superfície do material). A fluorescência exibiu três bandas, uma de baixa intensidade na região da emissão do ZnSe, em 376 nm, outra na região dos defeitos de superfície, em 443 nm, com a maior intensidade e também a banda da autofluorescência da água em 397 nm.

Figura 77 – Gráficos de absorção e emissão referentes aos efeitos do pH de síntese e de aquecimento (60 min) nas propriedades óticas dos PQs de ZnSe-GSH, $\lambda_{exc}=350$ nm.



Fonte: O autor, 2020

Quando sintetizados em pH 7 e aquecidos em pH 9, as medidas de absorbância mostraram uma banda bem definida em 333 nm e a fluorescência apresentou duas bandas, referentes a emissão do ZnSe e dos decaimentos nos estados entre os níveis energéticos criados por defeitos de superfície, respectivamente em 376 nm e 443 nm, sendo que a mais intensa foi da região de emissão do ZnSe (376 nm).

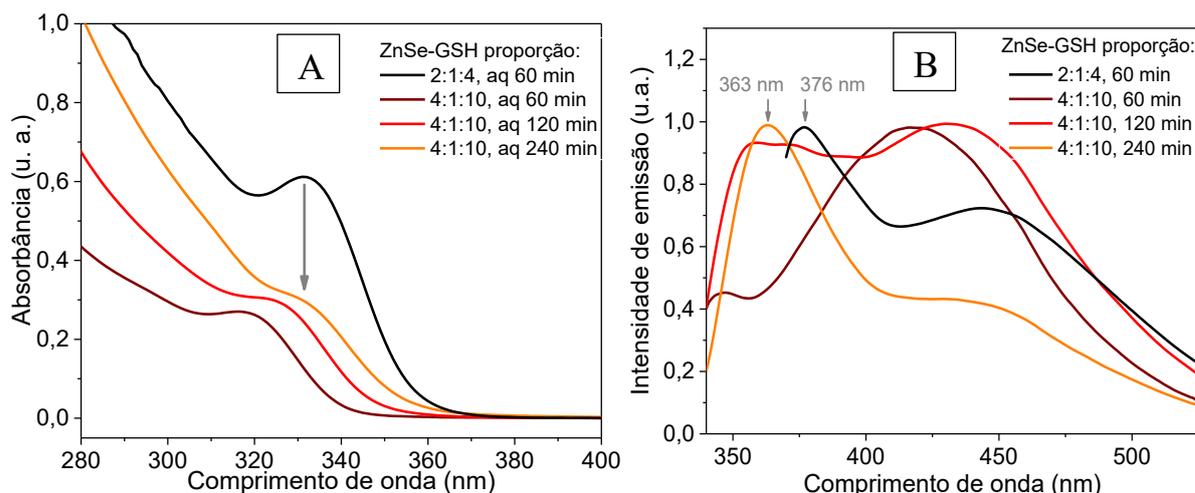
Com esse estudo, que também foi repetido para ZnSe-MPA e revelou a mesma tendência, foi estabelecido o uso dessas condições na metodologia de síntese, síntese em pH 7 e tratamento térmico em pH 9, pois essas condições favoreceram a fluorescência da banda do ZnSe, ou seja, diminuíram os defeitos de superfície dos nanocristais. Apesar de apresentarem bandas, as fluorescências apresentaram queda na intensidade da banda de emissão, por isso, e para melhorar a estabilidade dos PQs de ZnSe foram realizados novos estudos para determinar as condições ideais de síntese.

4.10.2 Efeitos da proporção Zn/Se/GSH na síntese de ZnSe-GSH

Uma vez que a estabilidade das nanopartículas durante o tratamento térmico não passou de 60 min e não foi observada uma intensidade de emissão significativa para as alíquotas aquecidas durante 15 min, foi investigada a proporção entre os precursores dos PQs. As condições de síntese foram: eletrólito NaClO_4 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{Zn/Se/GSH} = 2:1:4$ e $4:1:10$; sem diluição antes do aquecimento.

Nas medidas de espectrofotometria de absorção (**Figura 78A**) e emissão (**Figura 78B**), observou-se que as amostras continuaram com baixa intensidade de fluorescência. As bandas de absorbância mais definidas e com maior intensidade foram obtidas na proporção $2:1:4$ (Zn/Se/GSH).

Figura 78 – Espectros de (A) absorbância e (B) fluorescência das alíquotas do estudo de proporção dos PQs de ZnSe-GSH. $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$.



Fonte: O autor, 2020

O aumento das concentrações de Zn^{2+} e GSH (proporção $4:1:10$) diminuiu a intensidade das absorções **Figura 78A**, entretanto os PQs ficaram estáveis e demonstraram maior controle no crescimento (deslocamento batocrômico da banda de absorção de 320 nm para 332 nm) durante aquecimento de 60 até 240 min. Essa competição entre definição (qualidade dos nanocristais) e tempo de aquecimento (estabilidade) pode ser melhor avaliada através das medidas de emissão. Nos espectros de emissão foi observado que, apesar das duas proporções apresentarem absorbância na mesma faixa de 332 nm , para 60 min de aquecimento na proporção $2:1:4$ e para 240 min na proporção $4:1:10$, houve diferença na localização do máximo de emissão. O aumento da concentração de cátions e estabilizante levou a um deslocamento

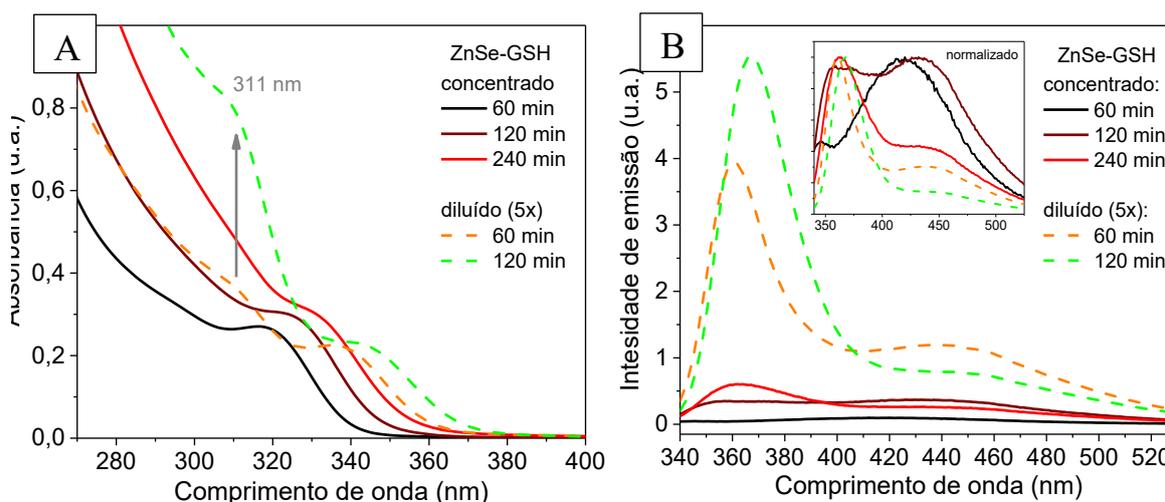
hipsocrômico da banda de emissão do ZnSe sem defeitos, enquanto que aumentou a razão entre essa banda e a banda de defeitos, em outras palavras melhorou a qualidade das nanopartículas. Mas apesar de tudo a intensidade de emissão continuou praticamente a mesma.

4.10.3 Efeitos da diluição no aquecimento de ZnSe-GSH

A síntese dos PQs de ZnSe-GSH foi otimizada para a proporção Zn/Se/GSH = 4:1:10, através da diminuição da concentração de eletrólito NaClO₄ de 0,2 mol.L⁻¹ para 0,05 mol.L⁻¹ e pela diluição (5x) da alíquota de síntese do PQ ZnSe-GSH antes do aquecimento. Com isso a intensidade de fluorescência foi melhorada e ficou com valores próximos das amostras de ZnSe-MPA (Zn/Se/MPA = 2:1:4).

Nessas condições experimentais a eletrólise durou 1300 segundos, gerando 20×10^{-5} mol de Zn²⁺ que reagiram com 5×10^{-5} mol de Se²⁻ e foram estabilizados por 50×10^{-5} mol de GSH em pH 7. Em seguida o pH foi ajustado para 9 (usando NaOH) e aquecida até 2 horas para solução concentrada ($[\text{Se}^{2-}] = 1,69 \text{ mmol.L}^{-1}$) e diluída 5x ($[\text{Se}^{2-}] = 0,34 \text{ mmol.L}^{-1}$). Na **Figura 79** observa-se que os espectros de absorção e emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$) dos PQs diluídas apresentam bandas mais definidas.

Figura 79 – Espectros de (A) absorbância e (B) fluorescência das amostras PQs de ZnSe-GSH sintetizadas na proporção Zn/Se/GSH = 4:1:10, NaClO₄ 0,05 mol.L⁻¹, com alíquotas concentradas aquecidas durante 60, 120 e 240 min e alíquotas diluídas 5x aquecidas durante 60 e 120 min. $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$.



Fonte: O autor, 2020

O fato mais interessante observado foi a forte intensidade de fluorescência das amostras diluídas aquecidas 60 e 120 min. Nessas condições experimentais ocorreu um aumento

significativo da banda de emissão do ZnSe sem defeitos, ocorrendo um pequeno deslocamento e aumento de intensidade do máximo de emissão de 360 nm ($t_{aq} = 60$ min) para 366 nm ($t_{aq} = 120$ min).

No tempo de aquecimento de 120 min obteve-se uma excelente emissão com largura em meia altura (FWHM) de 33 nm, **Figura 79B**, indicando uma baixa dispersão de tamanho das nanopartículas. A energia de *band gap* dessa amostra foi calculada a partir do espectro de absorbância calculado pelo gráfico de Tauc (3,43 eV) que está bem próximo do máximo de emissão, diferença de 4 nm, possivelmente devido à contribuição da banda de defeitos próxima de 435 nm pouco intensa e larga. Como a emissão desses PQs ocorre na região do ultravioleta e as câmeras fotográficas convencionais não registram o ultravioleta, não se conseguiu fotografar ou observar a fluorescência dessas amostras.

É importante ressaltar a presença de uma segunda banda de absorção em 311 nm (**Figura 79A**) nos gráficos de absorbância das alíquotas diluídas e aquecidas durante 60 e 120 min, que aumentou de intensidade com o tempo, enquanto que a banda em 347 nm (referente ao éxciton das nanopartículas) permaneceu constante em intensidade e apresentou deslocamento batocrômico (336 nm para 347 nm). A banda de absorção em 311 nm pode estar associada a uma passivação orgânica muito mais efetiva, derivada do estabilizante durante o aquecimento. Ou mesmo a decomposição do estabilizante e formação de ZnS na superfície do nanocristal. De forma geral a diluição forneceu propriedades de alta qualidade para os PQs de ZnSe-GSH.

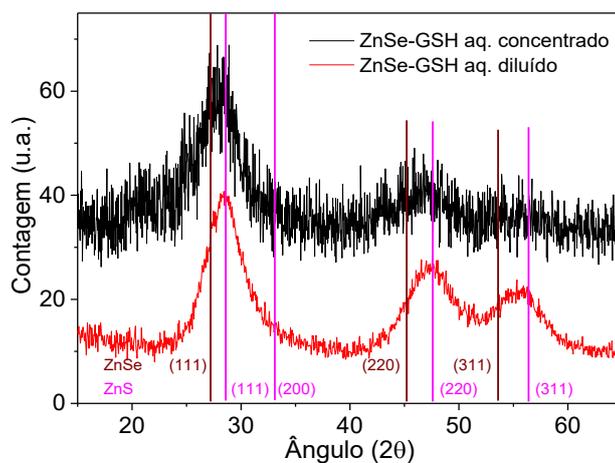
4.10.4 Propriedades estruturais do ZnSe-GSH

A análise estrutural por difratometria de raios-X dos PQs de ZnSe-GSH nas condições de síntese com $[NaClO_4] = 0,05$ mol.L⁻¹ de eletrólito, síntese em pH 7 e tratamento térmico por 120 min em pH 9, sem diluição e com diluição (5x) do material.

Os resultados de DRX são mostrados na **Figura 80**. O difratograma da amostra diluída é típico de PQs de ZnSe, com alta cristalinidade e ótima estabilização, pois não são observados picos de óxidos ou hidróxidos. Os valores dos picos 28,4°, 47,6° e 55,7°, relativos aos planos (111), (220) e (311), **Figura 80**, confirmaram estruturas do tipo blenda de zinco. Os desvios dos picos de ZnSe para valores de ZnS advertiram a presença de boa quantidade desse último material na amostra de PQs analisada, juntamente com a fluorescência. A formação da casca de ZnS na superfície dos nanocristais e passivação do PQ, é devido à decomposição do agente estabilizante, uma vez que não ocorreu adição de enxofre durante a síntese. Isso explica a

diminuição de defeitos na superfície dos PQs e também a emissão desse material na região da banda do ZnSe sem defeitos, que também é referente à banda em 311 nm da **Figura 79** como sendo do ZnS, o que faz sentido, pois está na região do mesmo. O alargamento dos picos do difratograma é característico de dimensões nanométricas, e foram calculadas em torno de $2,18 \pm 0,05$ nm para a alíquota do ZnSe-GSH diluído, usando a equação de Scherrer nos três picos (2,14; 2,16; 2,23).

Figura 80 – DRX das amostras de ZnSe-GSH concentradas e diluídas (5x), aquecidas durante 120 minutos.



Fonte: O autor, 2020

4.11 APLICAÇÃO DOS PQS DE ZNSE-MPA NA DETERMINAÇÃO DE COBRE II

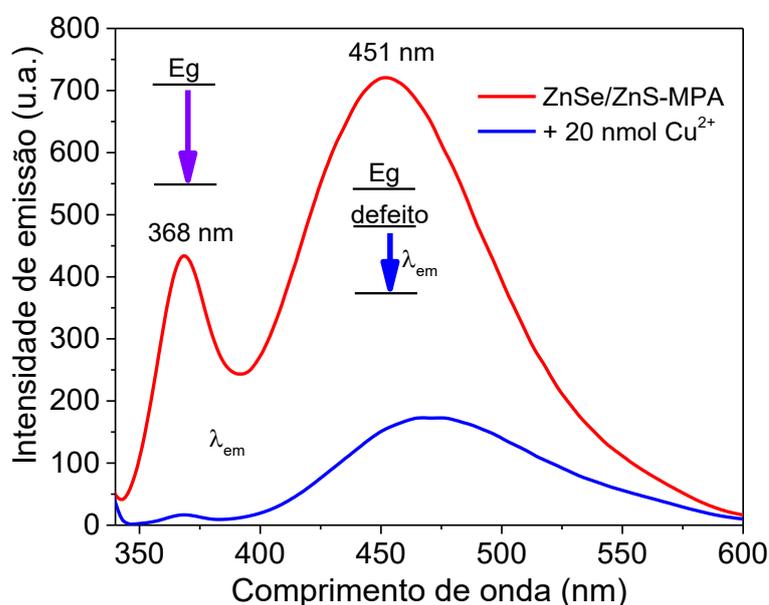
Na tentativa de dopagem do ZnSe-MPA com cátions de cobre II os PQs demonstraram muita instabilidade e por isso resolveu-se verificar se era o cobre o causador da precipitação e extinção de fluorescência. Durante as medidas de fluorescência de uma amostra de ZnSe-MPA, esta apresentou bandas comuns. Em seguida foi adicionada uma pequena quantidade de cobre, então observou-se que a banda de fluorescência desapareceu. Esse inesperado resultado mostrou que os PQs de ZnSe-MPA eram sensíveis aos íons cobre II.

4.11.1 Escolha da banda de resposta

A partir do resultado de inibição da fluorescência dos PQs de ZnSe-MPA causada por íons cobre II, esses PQs foram testados como sensores para detecção de metais. As medidas para aplicação do ZnSe-MPA ocorreram em várias etapas, utilizando medidas de espectrofotometria de emissão em comprimento de onda de 451 nm, pois esse valor foi o

máximo de intensidade de fluorescência para a maioria das amostras, como pode ser visto na **Figura 81**. O uso do comprimento de onda máximo da banda de emissão melhora a relação sinal ruído, apurando a qualidade das medidas. O comprimento de onda de 451nm está associado aos defeitos de superfície, portanto, é esperada uma maior resposta movida por interação da superfície do PQ com o analito (Cu^{2+}), causando decaimentos não radiativos (dos elétrons), *quenching*, ou ainda diminuição da intensidade de emissão. Entre as duas bandas essa foi a que exibiu maior estabilidade com o tempo de armazenagem do material, o que melhora a precisão das medidas, e isso também justificando a sua escolha.

Figura 81 – Espectro de fluorescência dos PQs de ZnSe/ZnS-MPA aquecidos durante 240 min com detalhes das bandas de emissão (referentes às energias de *gap*). $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$.



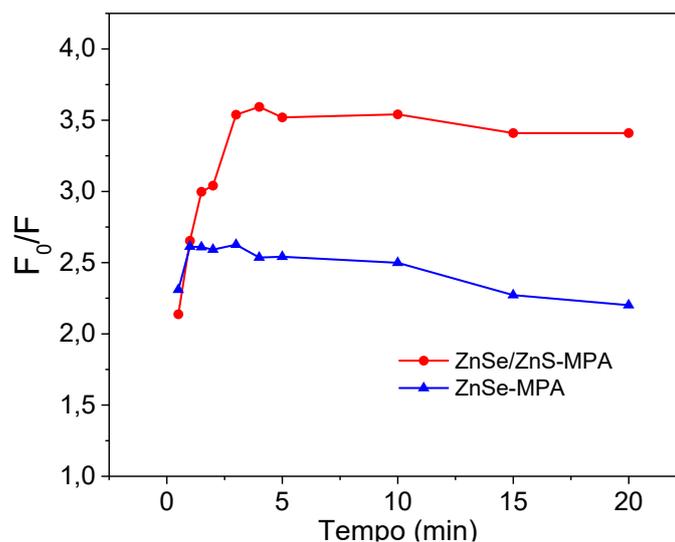
Fonte: O autor, 2020

4.11.2 Escolha dos PQs

Primeiramente foi determinado o sensor (estrutura do semiconductor) de maior sensibilidade aos íons de cobre II. Esse sensor foi escolhido entre os PQs de ZnSe-MPA e ZnSe/ZnS-MPA. A escolha do núcleo com seleneto foi devido à maior sensibilidade à variação de condições e principalmente devido à maior facilidade de excitar e detectar a emissão. A **Figura 82** mostra os valores de F_0/F , ou seja, os valores da razão entre as medidas de fluorescência do branco (F_0) (apenas os PQs) e da amostra (F) (PQs e analito) com $78,7 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de Cu^{2+} no comprimento de onda de emissão de 451 nm, para as soluções dos dois tipos de PQs propostos. A análise foi realizada como descrito no procedimento 3.3.7. A resposta foi

maior para PQs passivados, formando duas regiões no gráfico. Essas observações podem ser explicadas pela maior facilidade de aglomeração das amostras passivadas, pois são maiores, e também pela competição do cobre pela atração dos elétrons do éxciton na nanoestrutura.

Figura 82 – Resposta da fluorescência dos PQs de ZnSe-MPA e ZnSe/ZnS-MPA ao íon cobre II ($78,7 \mu\text{mol.L}^{-1}$) durante o tempo de 0 a 20 min.



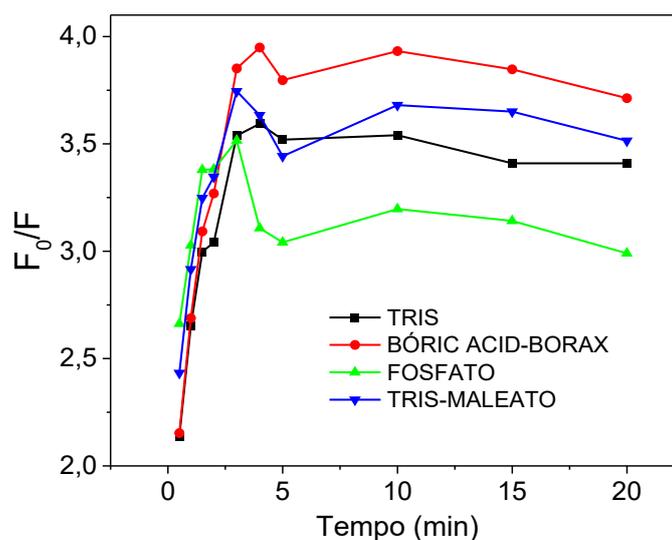
Fonte: O autor, 2020

A solução escolhida foi dos PQs de ZnSe/ZnS-MPA, pois apresentou maior resposta (segunda mais intensa) e maior estabilidade durante o tempo, entre 4 e 20 min. A **Figura 82** também mostra a variação da resposta do sensor ao analito em função do tempo, observando-se que a fluorescência diminui (aumentando a resposta no gráfico) de forma aproximadamente linear durante os tempos de 0,5, 1, 1,5, 2 e 3 minutos, em 4 minutos começa a estabilizar e inesperadamente a fluorescência quase volta a aumentar (diminuindo a resposta). A partir de 5 min, ocorre um equilíbrio que permanece constante durante o tempo restante. Esse tempo reacional para leitura da medida, também foi escolhido através dessas medidas, pois claramente a leitura atinge um máximo em 4 min. Portanto, o tempo de 5 min foi considerado o melhor tempo para o estudo de determinação de cobre por ser o primeiro ponto da linha tendencial de estabilidade no gráfico de resposta por tempo (**Figura 82**). Esses PQs escolhidos também possuem a vantagem de ter maior fotoestabilidade que o ZnSe-MPA, melhorando a relação sinal-ruído do sensor e gerando maior sensibilidade e credibilidade à análise.

4.11.3 Escolha do tampão

Para escolher as condições de análise, foi inicialmente variado o tipo de solução tampão (ácido bórico/bórax, fosfato, TRIS-HCl e TRIS/maleato), mantendo-se o pH em 8, cujo resultado é mostrado na **Figura 83**.

Figura 83 – Resposta da fluorescência dos PQs de ZnSe/ZnS-MPA ao íon cobre II ($70 \mu\text{mol.L}^{-1}$) em quatro tampões (TRIS, ácido bórico/bórax, fosfato e TRIS/maleato) em função do tempo (0 a 20 min).



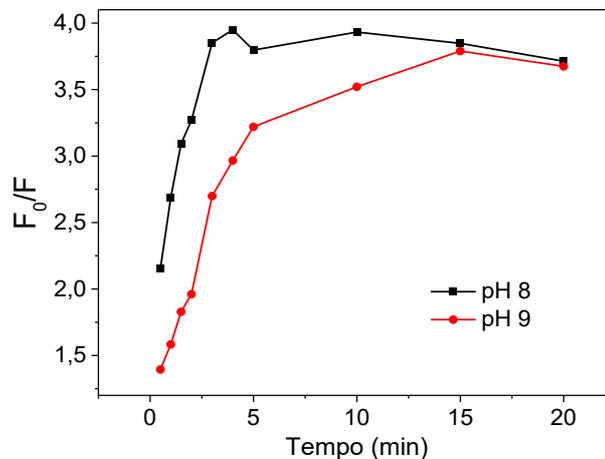
Fonte: O autor, 2020

O uso da solução tampão ácido bórico/bórax em pH 8 apresentou maior intensidade de sinal do branco e maior *quenching*, e por isso foi escolhido.

4.11.4 Escolha do pH e tempo reacional

Em seguida o pH foi avaliado, porém a faixa tamponante para o tampão ácido bórico-bórax, segundo Gomori (GOMORI, 1955), varia apenas de 7,6 a 9,2, assim foram avaliadas duas condições, pH 8 e 9, **Figura 84**. Em pH 9, houve um maior tempo para estabilização do *quenching*, 20 min, portanto foi fixado o pH 8, para as medidas, já que nesse pH o tempo de análise foi 4 vezes menor (5 min), permitindo analisar um maior número de amostras em sequência, o que é bastante vantajoso para aplicações analíticas (maior frequência de amostragem, menor tempo e custo das análises).

Figura 84 – Resposta da fluorescência dos ZnSe/ZnS-MPA ao íon cobre II ($70 \mu\text{mol.L}^{-1}$) em ácido bórico/bórax, nos pH's 8 e 9, em função do tempo (0 a 20 min).

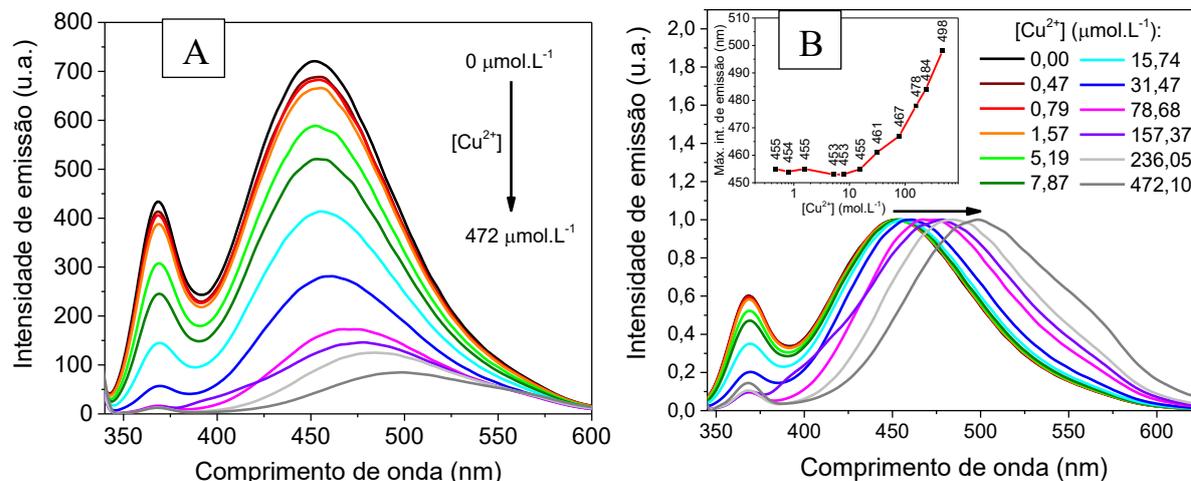


Fonte: O autor, 2020

4.11.5 Curva de calibração

Determinadas as condições de medida (tampão ácido bórico-bórax, pH 8, tempo reacional de 5 min), foi avaliada a resposta do sensor (PQs de ZnSe/ZnS-MPA) ao íon Cu^{2+} para a faixa de concentrações de $0,47 \mu\text{mol.L}^{-1}$ a $472 \mu\text{mol.L}^{-1}$. A resposta pode ser observada na **Figura 85A**, onde houve o *quenching* de fluorescência, supressão da intensidade de emissão de acordo com o aumento da concentração de íon cobre II, demonstrando uma correlação entre a emissão e a interação das nanopartículas com os íons de cobre II. Além do *quenching* (supressão da fluorescência), também houve o deslocamento do máximo de emissão apenas na banda relacionada aos defeitos, como exibido no gráfico, com as emissões normalizadas da **Figura 85B**. No detalhe da **Figura 85B** há um gráfico que mostra como variou o máximo de emissão com a concentração de cobre II (em escala logarítmica), que deslocou a banda de defeitos para maiores comprimentos de onda, possivelmente porque o cobre adsorveu na superfície dos nanocristais, acrescentando defeitos. Entre essas duas formas de análise da resposta aos cátions, observou-se que o *quenching* atribuiu valores mais pronunciados em baixas concentrações de cobre II, enquanto que o deslocamento da banda ocorreu em concentrações maiores que $20 \mu\text{mol.L}^{-1}$, então foi escolhida o *quenching* como modo de correlacionar essas interações.

Figura 85 – Espectros com a variação da intensidade de emissão (A) e do máximo de emissão (B) do ZnSe/ZnS-MPA em resposta à concentração de cobre (0 a 472 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) adicionada. $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$.

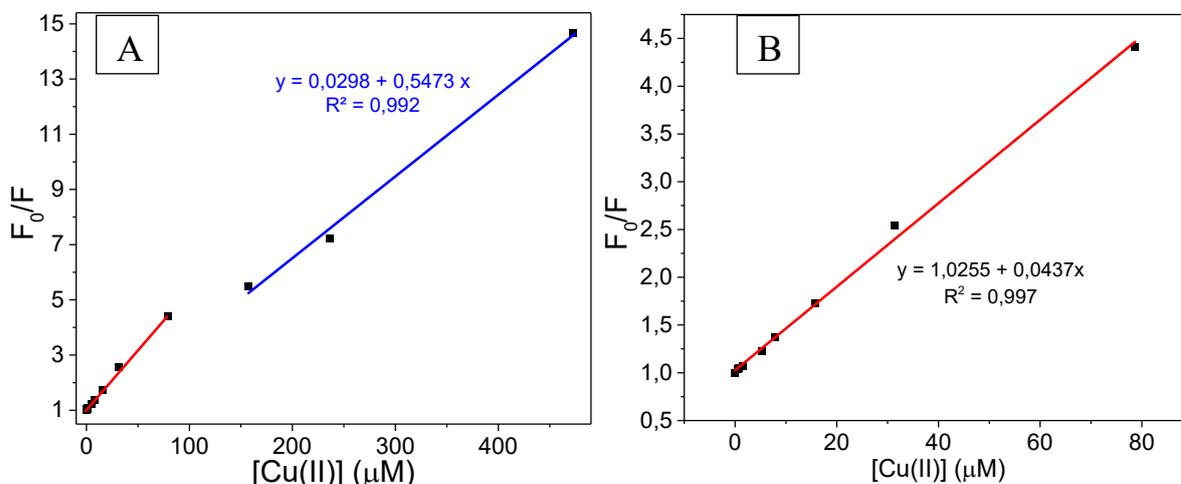


Fonte: O autor, 2020

Foram encontradas duas faixas lineares de resposta, uma para concentrações entre 0,47 μM e 78,7 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, e outra para concentrações entre 157 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ e 472 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, como pode ser visto na **Figura 86A**. Essa múltiplas faixas lineares também foram observadas na literatura (DING, Liyun *et al.*, 2018) e sugerem que o mecanismo de *quenching* pode estar associado a mais de um fenômeno de equilíbrio de interação entre o sensor e o analito, dependendo da proporção na interação ZnSe/ZnS e íon Cu^{2+} . Por exemplo, poderia estar havendo decaimento não radiativo por causa da redução do cobre na superfície e também aglomeração das nanopartículas quando em concentrações maiores, onde o cobre pode retirar o estabilizante do coloide. A segunda faixa linear de resposta do ZnSe/ZnS-MPA com a concentração de cobre não foi ampliada por porque geralmente se analisa pequenas quantidades de cobre, bem abaixo dessa segunda escala.

Com a faixa linear, foi feita a curva de calibração mostrada na **Figura 86B**, onde observou-se uma boa linearidade (entre 1,57 e 78,7 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) através do valor de R^2 próximo da unidade (0,997). Com a repetição da medida do branco (9 repetições), obtiveram-se o limite de detecção (LOD) de 1,36 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ($n = 9$), o limite de quantificação (LOQ) de 4,55 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ e coeficiente de variação (RSD) de 9,2%. Esses valores são suficientes para qualificarem o sensor de ZnSe/ZnS-MPA para ser utilizado para determinar a concentração de cobre em sangue humano, por exemplo, pois a faixa linear está de acordo com esse analito nesse tipo de amostras.

Figura 86 – (A) Faixas lineares das curvas de resposta do *quenching* da fluorescência do ZnSe/ZnS-MPA em função da concentração de cobre II. (B) Regressão linear da faixa com menores valores de concentração do íon cobre II.



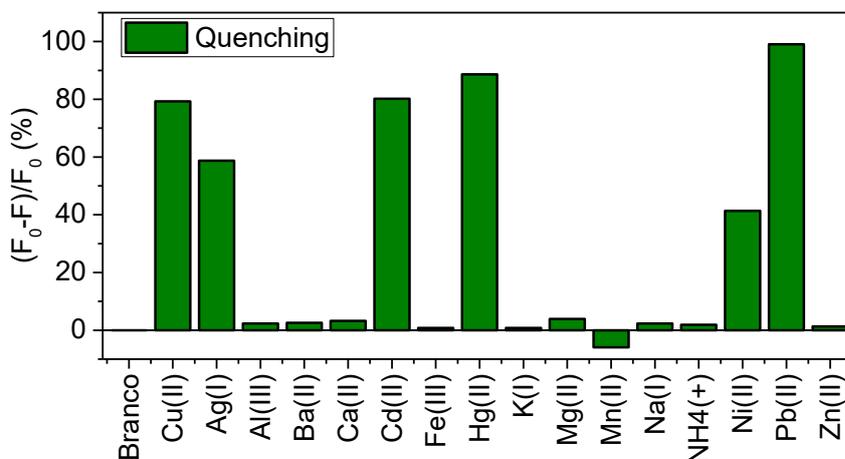
Fonte: O autor, 2020

Em comparação aos diversos métodos de detecção fluorimétricos para determinação de Cu^{2+} já descritos na literatura (DING, Liyun *et al.*, 2018; DING, Yongling *et al.*, 2014; DONG, Yongqiang *et al.*, 2012; RAO *et al.*, 2016; WANG, Zhezhe *et al.*, 2018; XIE *et al.*, 2004; YANG *et al.*, 2011), o presente método exibe um limite de detecção de maior valor, entretanto a faixa de detecção do presente sensor é baixa o suficiente para realizar a análise de diferentes amostras, como, por exemplo, em amostras biológicas. Além disso, a presente metodologia mostra algumas vantagens como: menor tempo de análise (DING, Yongling *et al.*, 2014)(WANG, Zhezhe *et al.*, 2018), faixa linear mais ampla (RAO *et al.*, 2016)(DONG, Yongqiang *et al.*, 2012). maior estabilidade e durabilidade do sensor (DING, Yongling *et al.*, 2014) e ausência de metais tóxicos na sua estrutura, como o cádmio (DING, Liyun *et al.*, 2018; WANG, Zhezhe *et al.*, 2018; XIE *et al.*, 2004; YANG *et al.*, 2011).

4.11.6 Teste de sensibilidade

O sensor de ZnSe/ZnS-MPA para cobre II foi avaliado quanto a sensibilidade para vários outros cátions. Esse teste revela os possíveis interferentes em uma amostra a ser analisada. Os resultados estão apresentados na **Figura 87** na forma de *quenching* de fluorescência (porcentagem de extinção da fluorescência).

Figura 87 – *Quenching* (extinção) de fluorescência do ZnSe/ZnS-MPA em resposta à $78 \mu\text{mol.L}^{-1}$ dos cátions: Cu^{2+} , Ag^+ , Al^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} em meio aquoso.



Fonte: O autor, 2020

Além da sensibilidade ao íon Cu^{2+} , os PQs de ZnSe/ZnS-MPA demonstraram sensibilidade intermediária para Ag^+ (58%) e Ni^{2+} (41%); sensibilidade para Cd^{2+} (80%) equivalente à do Cu^{2+} (79%). Uma maior sensibilidade foi observada para Hg^{2+} (89%) e Pb^{2+} (99%). Essa sensibilidade revela que o mecanismo de *quenching* pode estar associado a complexação entre o cátion metálico e o estabilizante MPA, que leva a desestabilização das nanopartículas de ZnSe/ZnS levando à agregação e perda da fluorescência (KE *et al.*, 2012b)(ZENG *et al.*, 2013). Outro mecanismo de *quenching* pode estar associado à solubilidade dos respectivos sais de sulfeto dos metais (KE *et al.*, 2012b). Desse modo, a extinção da fluorescência pode ser associada à constante de solubilidade (K_{ps}), onde o ZnS apresenta maior valor que o K_{ps} dos compostos formados durante a análise: ZnS ($1,6 \times 10^{-24}$) > NiS ($1,0 \times 10^{-24}$) > CdS ($8,0 \times 10^{-27}$) > PbS ($8,1 \times 10^{-28}$) > CuS ($6,0 \times 10^{-36}$) > Ag_2S ($6,3 \times 10^{-50}$) > HgS ($4,0 \times 10^{-53}$) (JOHN A. DEAN, 1999). O valor de resposta do sensor (ZnSe/ZnS-MPA) aos íons metálicos pode não estar de acordo com a ordem de solubilidade devido a outro fenômeno (complexação com MPA) que ocorre simultaneamente, levando à agregação das nanopartículas. Apesar do sensor de PQs de ZnSe/ZnS-MPA não ser específico para cobre II, ele demonstra ser adequado para amostras biológicas, como o sangue, pois essas não apresentam esses interferentes. Essa sensibilidade a tantos metais ainda podem tornar o ZnSe/ZnS-MPA um sensor para esse conjunto de metais pesados em amostras reais, com a presença de apenas um ou todos esses cátions, pois se realizadas as devidas análises quimiométricas, pode ser possível realizar a determinação não só do cobre II, mas também a determinação dos outros metais de forma simultânea.

5 CONCLUSÕES

A metodologia eletroquímica com célula de cavidade mostrou-se eficiente na síntese dos PQs de ZnS, ZnSe e ZnTe em meio aquoso. Os calcogênios S^0 , Se^0 e Te^0 foram reduzidos no macroeletrodo de grafite em pó da célula eletroquímica de cavidade, gerando os precursores HS^- , HSe^- e HTe^- , necessários para a formação dos PQs. O HS^- não demonstrou sensibilidade ao oxigênio atmosférico, diferentemente do HSe^- e do HTe^- . O procedimento foi otimizado ao longo do desenvolvimento do trabalho através de estudos de variáveis, que são determinantes na formação, crescimento e estabilidade dos PQs. O funcionamento da metodologia depende da eficiência da redução dos calcogênios e oxidação do zinco. O processo de formação foi controlado pelo estabilizante, mas sofreu diversas influências de concentração de espécies, do eletrólito e do pH. As variáveis que mais influenciaram nas propriedades dos PQs foram: a proporção entre Zn/X/estabilizante ($X = S, Se$ ou Te); a concentração e do tipo de eletrólito de suporte; o pH no meio reacional e no tratamento térmico dos PQs; a diluição da solução de PQs em antes da maturação; e o tempo de aquecimento dos PQs. O $NaClO_4$ foi o eletrólito que mais favoreceu o rendimento quântico dos PQs. A menor concentração do eletrólito de suporte ($NaClO_4 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) melhorou as propriedades óticas, estruturais e estabilidade dos PQs de ZnS e ZnSe. A diluição da solução de PQs no tratamento térmico também aumentou o rendimento quântico do ZnSe-MPA. A cristalinidade e emissão da banda sem defeitos do ZnSe foram controladas pela manipulação do pH na síntese e no tratamento térmico (7 e 9). A dopagem com 5% de Mn^{2+} adicionou uma banda em 590 nm na emissão do ZnSe-MPA e com 1% de Cu^{2+} foi observada a extinção da banda da emissão sem defeitos e deslocamento do máximo de emissão para a região da cor verde. A passivação dos PQs de ZnSe com ZnS aumentou o rendimento quântico de 4,8% (ZnSe-MPA) para 9,8 % (ZnSe/ZnS-MPA). Além de absorvância, fluorescência, rendimento quântico e DRX, foram realizadas medidas de DLS, potencial zeta e HRTEM nos PQs de ZnSe-MPA e ZnSe/ZnS-MPA, caracterizando as propriedades das nanopartículas e sua estrutura de blenda de zinco, morfologia esférica e tamanhos de 3,2 e 4,8 nm. A aplicação dos PQs de ZnSe/ZnS-MPA como sensor de íon cobre II foi viável por fluorescência usando a banda de defeitos da emissão, o tampão ác. Bórico/bórax, pH 8 e 5 min de reação, tendo resposta linear com concentrações de cobre de 1,57 a 78,7 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, e, também mostrou sensibilidade à Ag^+ (58%), Ni^{2+} (41%), Cu^{2+} (79%), Cd^{2+} (80%), Hg^{2+} (89%) e Pb^{2+} (99%).

6 PERSPECTIVAS

Para dar sequência ao trabalho, em projetos futuros, espera-se ainda:

- Sintetizar PQs coloidais estáveis de ZnTe-MPA e ZnTe-GSH, pois esse material não foi bem sintetizado em meio aquoso e possui poucas referências na literatura.
- Caracterizar os PQs de ZnTe-MPA e ZnTe-GSH com absorvância, fluorescência, excitação, potencial Zeta, DLS e HRTEM.
- Medir o potencial zeta, excitação, DLS e HRTEM dos PQs de ZnS-MPA, ZnS-GSH, ZnSe-GSH,
- Aprofundar estudos eletroquímicos da cela de cavidade, realizando medidas de impedância, afim de determinar o circuito equivalente para melhor entender os processos envolvidos na geração dos precursores.
- Executar estudos de acompanhamento da eletrólise na geração dos PQs de ZnS e ZnTe.
- Realizar dopagem dos PQs de ZnS, ZnSe e ZnTe com Ag(I), Cu(II), Mn(II) e Ni(II).
- Avaliar as mudanças nos PQs de ZnS e ZnTe com a passivação com ZnSe.
- Executar a fotoativação nos PQs de ZnS-MPA, ZnS-GSH, ZnSe-GSH, ZnTe-MPA e ZnTe-GSH e derivados.
- Verificar a viabilidade e aplicabilidade dos PQs de ZnS-MPA, ZnS-GSH, ZnSe-MPA, ZnSe-GSH, ZnTe-MPA e ZnTe-GSH, em outras áreas, como detecção de compostos, filtros de luz LED, geradores de luz (Q-LED), nanotermômetros, impressão, dispositivos eletroeletrônicos e captação de energia solar (célula solar).
- Produzir e caracterizar PQs ternários, como o ZnInS e ZnInSe para averiguar novas propriedades e modular a faixa de emissão desses compostos.

REFERÊNCIAS

- ALFASSI, Z.; BAHNEMANN, D.; HENGLEIN, A. Photochemistry of colloidal metal sulfides. 3. Photoelectron emission from cadmium sulfide and cadmium sulfide-zinc sulfide cocolloids. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 24, p. 4656–4657, nov. 1982. DOI 10.1021/j100221a002. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100221a002>. Acesso em: 2 set. 2014.
- ALIVISATOS, A. Paul; GU, Weiwei; LARABELL, Carolyn. Quantum dots as cellular probes. **Annual review of biomedical engineering**, v. 7, n. 1, p. 55–76, jan. 2005. DOI 10.1146/annurev.bioeng.7.060804.100432. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16004566>. Acesso em: 21 jan. 2014.
- ALIVISATOS, A P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. **Science**, v. 271, n. 5251, p. 933–937, 1996. DOI 10.1126/science.271.5251.933. Disponível em: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.271.5251.933>.
- ANDRADE, J. J.; BRASIL, A. G.; FARIAS, P. M. A.; FONTES, A.; SANTOS, B. S. Synthesis and characterization of blue emitting ZnSe quantum dots. **Microelectronics Journal**, v. 40, n. 3, p. 641–643, mar. 2009. DOI 10.1016/j.mejo.2008.06.040. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026269208003108>. Acesso em: 3 mar. 2014.
- AREIAS, Madalena C.C.; NAVARRO, Marcelo; BIEBER, Lothar W.; DINIZ, Flamarion B.; LEONEL, Eric; CACHET-VIVIER, Christine; NEDELEC, Jean-Yves. A novel electrosynthesis cell with a compressed graphite powder cathode and minimal organic solvent content: Application to the Reformatsky reaction. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 22, p. 6477–6483, set. 2008. DOI 10.1016/j.electacta.2008.04.026. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001346860800529X>. Acesso em: 22 maio 2014.
- ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Inorganic Chemistry**. 5. ed. New York: Freeman, 2010.
- BAKKERS, Erik P. A. M. **Charge Transfer between Semiconductor Nanocrystals and a Metal**. 2000. 125 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Utrecht, Utrecht, 2000.
- BANG, Jiwon; PARK, Juwon; LEE, Ji Hwang; WON, Nayoun; NAM, Jutae; LIM, Jongwoo; CHANG, Byoung Yong; LEE, Hyo Joong; CHON, Bonghwan; SHIN, Junghan; PARK, Jae Byung; CHOI, Jong Hwa; CHO, Kilwon; PARK, Su Moon; JOO, Taiha; KIM, Sungjee. ZnTe/ZnSe (Core/Shell) Type-II Quantum Dots: Their Optical and Photovoltaic Properties. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 1, p. 233–240, 12 jan. 2010. DOI 10.1021/cm9027995. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm9027995>.
- BARD, Allen J; FAULKNER, Larry R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2. ed. New York: John Wiley, 2001.
- BERNHOF, Robin A. Cadmium Toxicity and Treatment. **The Scientific World Journal**, Lecture Notes in Earth System Sciences. Berlin, Heidelberg, v. 2013, n. 8 ed. 4, p. 1–7, 1 set. 2013. DOI 10.1155/2013/394652. Disponível em: <http://www.ibcm.com/2014-07-17-CadmiumToxicityAndTreatment.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2014.

BEVERSKOG, B.; PUIGDOMENECH, I. Revised pourbaix diagrams for zinc at 25–300 °C. **Corrosion Science**, v. 39, n. 1, p. 107–114, 15 jan. 1997. DOI 10.1016/S0010-938X(97)89246-3. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X96000674>.

BOUROUSHIAN, Mirtat. Electrochemistry of Metal Chalcogenides. **Monographs in electrochemistry**, Monographs in Electrochemistry. Berlin, Heidelberg, , p. 57–76, 2010. DOI 10.1007/978-3-642-03967-6. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-03967-6>. Acesso em: 15 set. 2014.

BRETT, Christopher M. A.; BRETT, Ana Maria Oliveira. **Electrochemistry: Principles , Methods , and Applications**. Oxford: Bookcraft, 1994.

BROUWER, Albert M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, n. 12, p. 2213–2228, 31 ago. 2011. DOI 10.1351/PAC-REP-10-09-31. Disponível em: <http://www.degruyter.com/view/j/pac.2011.83.issue-12/pac-rep-10-09-31/pac-rep-10-09-31.xml>. Acesso em: 11 jul. 2014.

BRUS, L. E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. **The Journal of Chemical Physics**, v. 80, n. 9, p. 4403, 1984. DOI 10.1063/1.447218. Disponível em: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/80/9/10.1063/1.447218>. Acesso em: 16 jul. 2014.

BRUS, LE. 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, n. January, 1984.

BRUS, Louis. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 12, p. 2555–2560, jun. 1986. DOI 10.1021/j100403a003. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100403a003>.

CARRILLO-CARRIÓN, Carolina; CÁRDENAS, Soledad; SIMONET, Bartolomé M; VALCÁRCEL, Miguel. Quantum dots luminescence enhancement due to illumination with UV/Vis light. **Chemical communications (Cambridge, England)**, n. 35, p. 5214–26, 21 set. 2009. DOI 10.1039/b904381k. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19707627>. Acesso em: 19 fev. 2014.

CHARYKOVA, Marina V.; KRIVOVICHEV, Vladimir G. Thermodynamics of Environmentally Important Natural and Synthetic Phases Containing Selenium. *In*: FRANK-KAMENETSKAYA, Olga V.; PANOVA, Elena G.; VLASOV, Dmitry Yu. (orgs.). **Lecture Notes in Earth System Sciences**. Cham: Springer International Publishing, 2016. p. 145–155. DOI 10.1007/978-3-319-24987-2_12. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-24987-2>.

CHENG, Jingwei; LI, Dongmei; CHENG, Tao; REN, Bing; WANG, Gang; LI, Jie. Aqueous synthesis of high-fluorescence ZnTe quantum dots. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 589, n. November 2014, p. 539–544, 2014.

CHOMOUCKA, Jana; DRBOHLAVOVA, Jana; BUSINOVA, Petra; RYVOLOVA, Marketa; ADAM, Vojtech; KIZEK, Rene; HUBALEK, Jaromir. Synthesis of Glutathione Coated Quantum Dots. **State-of-the-Art of Quantum Dot System Fabrications**. InTech, 2012. p. 1–18. DOI 10.5772/45923. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/state-of-the-art-of-quantum-dot-system-fabrications/synthesis-of-glutathione-coated-quantum-dots>.

COOK, Peter; KIM, YoungJae; YUAN, Ke; MARCANO, Maria C.; BECKER, Udo. Electrochemical, Spectroscopic, and Computational Investigations on Redox Reactions of Selenium Species on Galena Surfaces. **Minerals**, v. 9, n. 7, p. 437, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/min9070437>.

CORRADO, Carley; JIANG, Yu; OBA, Fadekemi; KOZINA, Mike; BRIDGES, Frank; ZHANG, Jin Z. Synthesis, structural, and optical properties of stable ZnS:Cu,Cl nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 16, p. 3830–3839, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp809666t>.

CUPP-SUTTON, Kellye A.; ASHBY, Michael T. Biological chemistry of hydrogen selenide. **Antioxidants**, v. 5, n. 4, p. 24–26, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/antiox5040042>.

DE SMET, Y.; DERIEMAERKER, Luc; PARLOO, E.; FINSY, Robert. On the Determination of Ostwald Ripening Rates from Dynamic Light Scattering Measurements. **Langmuir**, v. 15, n. 7, p. 2327–2332, mar. 1999. DOI 10.1021/la9807513. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la9807513>.

DEGEN, Andrej; KOSEC, Marija. Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 6, p. 667–673, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00203-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00203-4).

DEKA, Sasanka; QUARTA, Alessandra; LUPO, Maria Grazia; FALQUI, Andrea; BONINELLI, Simona; GIANNINI, Cinzia; MORELLO, Giovanni; DE GIORGI, Milena; LANZANI, Guglielmo; SPINELLA, Corrado; CINGOLANI, Roberto; PELLEGRINO, Teresa; MANNA, Liberato. CdSe/CdS/ZnS double shell nanorods with high photoluminescence efficiency and their exploitation as biolabeling probes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 8, p. 2948–2958, 4 mar. 2009. DOI 10.1021/ja808369e. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja808369e>.

DENG, Zhengtao; MUSCAT, Anthony J.; LIE, Fee Li; SHEN, Shengyi; GHOSH, Indraneel; MANSURIPUR, Masud. Water-Based Route to Ligand-Selective Synthesis of ZnSe and Cd-Doped ZnSe Quantum Dots with Tunable Ultraviolet A to Blue Photoluminescence. **Langmuir**, v. 25, n. 1, p. 434–442, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/la802294e>.

DERFUS, Austin M.; CHAN, Warren C. W.; BHATIA, Sangeeta N. Probing the Cytotoxicity of Semiconductor Quantum Dots. **Nano Letters**, v. 4, n. 1, p. 11–18, jan. 2004. DOI 10.1021/nl0347334. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl0347334>.

DHONT, J. K. G. **An Introduction to Dynamics of Colloids**. Amsterdam: Elsevier Science, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1383-7303\(96\)80003-2](https://doi.org/10.1016/S1383-7303(96)80003-2).

DING, Liyun; XU, Bing; LI, Tao; HUANG, Jun; BAI, Wei. A “Turn-On” Fluorescence

Copper Biosensor Based on DNA Cleavage-Dependent Graphene Oxide-dsDNA-CdTe Quantum Dots Complex. **Sensors**, v. 18, n. 8, p. 2605, 9 ago. 2018. DOI 10.3390/s18082605. Disponível em: <http://www.mdpi.com/1424-8220/18/8/2605>.

DING, Yongling; SHEN, Shirley Z.; SUN, Huadong; SUN, Kangning; LIU, Futian. Synthesis of l-glutathione-capped-ZnSe quantum dots for the sensitive and selective determination of copper ion in aqueous solutions. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 203, p. 35–43, nov. 2014. DOI 10.1016/j.snb.2014.06.054. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400514007436>.

DOLENKO, S. A.; DOLENKO, T. A.; FADEEV, V. V.; GERDOVA, I. V.; KOMPITSAS, M. Time-resolved fluorimetry of two-fluorophore organic systems using artificial neural networks. **Optics Communications**, v. 213, p. 309–324, 2002. DOI 10.1016/S0030-4018(02)02078-3. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(02\)02078-3](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(02)02078-3).

DONG, Bohua; CAO, Lixin; SU, Ge; LIU, Wei. Facile synthesis of highly luminescent UV-blue emitting ZnSe/ZnS core/shell quantum dots by a two-step method. **Chemical Communications**, v. 46, n. 39, p. 7331–7333, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c0cc02042g>.

DONG, Yongqiang; WANG, Ruixue; LI, Geli; CHEN, Congqiang; CHI, Yuwu; CHEN, Guonan. Polyamine-Functionalized Carbon Quantum Dots as Fluorescent Probes for Selective and Sensitive Detection of Copper Ions. **Analytical Chemistry**, v. 84, n. 14, p. 6220–6224, 17 jul. 2012. DOI 10.1021/ac3012126. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac3012126>.

DRBOHLAVOVA, Jana; ADAM, Vojtech; KIZEK, Rene; HUBALEK, Jaromir. Quantum dots - characterization, preparation and usage in biological systems. **International journal of molecular sciences**, v. 10, n. 2, p. 656–73, fev. 2009. DOI 10.3390/ijms10020656. Disponível em: <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=2660652&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>. Acesso em: 27 jan. 2014.

EINSTEIN, Albert. **Cosmic Religion : With Other Opinions and Aphorisms**. 1. ed. New York: Covici-Friede, 1931.

EKIMOV, A. I.; ONUSHCHENKO, A. A. Quantum size effect in the optical-spectra of semiconductor micro-crystals. **Soviet Physical: Semiconductors**, v. 16, p. 775–778, 1982.

ERWIN, Steven C; ZU, Lijun; HAFTEL, Michael I; EFROS, Alexander L; KENNEDY, Thomas a; NORRIS, David J. Doping semiconductor nanocrystals. **Nature**, v. 436, n. 7047, p. 91–94, 2005. DOI 10.1038/nature03832. Disponível em: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nature03832>.

FANG, Zheng; LI, Yan; ZHANG, Hua; ZHONG, Xinhua; ZHU, Linyong. Facile Synthesis of Highly Luminescent UV-Blue-Emitting ZnSe/ZnS Core/Shell Nanocrystals in Aqueous Media. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 32, p. 14145–14150, 13 ago. 2009. DOI 10.1021/jp903806b. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp903806b>.

FREITAS, Denilson V.; DIAS, Jéssica M. M.; PASSOS, Sérgio G. B.; DE SOUZA, Gustavo

C. S.; NETO, Erico Teixeira; NAVARRO, Marcelo. Electrochemical synthesis of TGA-capped CdTe and CdSe quantum dots. **Green Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 3247, 2014. DOI 10.1039/c4gc00300d. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c4gc00300d>. Acesso em: 15 set. 2014.

FREITAS, Denilson V.; PASSOS, Sérgio G.B.; DIAS, Jéssica M.M.; MANSUR, Alexandra; CARVALHO, Sandhra M.; MANSUR, Herman; NAVARRO, Marcelo. Toward greener electrochemical synthesis of composition-tunable luminescent CdX-based (X = Te, Se, S) quantum dots for bioimaging cancer cells. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 250, p. 233–243, out. 2017. DOI 10.1016/j.snb.2017.04.185. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400517307955>.

FRONTANA-URIBE, Bernardo a.; LITTLE, R. Daniel; IBANEZ, Jorge G.; PALMA, Agustín; VASQUEZ-MEDRANO, Ruben. Organic electrosynthesis: a promising green methodology in organic chemistry. **Green Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 2099, 2010. DOI 10.1039/c0gc00382d. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0gc00382d>. Acesso em: 23 ago. 2014.

GAPONIK, Nikolai; TALAPIN, Dmitri V; ROGACH, Andrey L; HOPPE, Kathrin; SHEVCHENKO, Elena V; KORNOWSKI, Andreas; EYCHMU, Alexander; WELLER, Horst. Thiol-Capping of CdTe Nanocrystals : An Alternative to Organometallic Synthetic Routes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 29, p. 7177–7185, 2002. DOI 10.1021/jp025541k. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp025541k>.

GOMORI, G. Preparation of buffers for use in enzyme studies. **Methods in Enzymology**. 2. ed. Londres: Academic Press, 1955. p. 138–146. DOI 10.1016/0076-6879(55)01020-3. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0076687955010203>.

GRIM, Joel Q; MANNA, Liberato; MOREELS, Iwan. A sustainable future for photonic colloidal nanocrystals. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 16, p. 5897–5914, 2015. DOI 10.1039/c5cs00285k. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CS00285K>.

GUO, Jia; YANG, Wuli; WANG, Changchun. Systematic study of the photoluminescence dependence of thiol-capped CdTe nanocrystals on the reaction conditions. **The journal of physical chemistry. B**, v. 109, n. 37, p. 17467–73, 22 set. 2005. DOI 10.1021/jp044770z. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16853233>.

HAN, Jishu; BU, Xinyuan; ZHOU, Ding; ZHANG, Hao; YANG, Bai. Discriminating Cr(iii) and Cr(vi) using aqueous CdTe quantum dots with various surface ligands. **RSC Advances**, v. 4, n. 62, p. 32946–32952, 2014. DOI 10.1039/C4RA04535A. Disponível em: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/ra/c4ra04535a%5Cnhttp://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA04535A>.

HARRIS, Daniel C. **Quantitative Chemical Analysis**. 7. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2006.

HUNTER, John Anthony. **Aluminium Batteries**. Reino Unido: European Patent Office, 1989. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/EP0326338A2>.

IBANEZ, Jorge G.; FRONTANA-URIBE, Bernardo A.; VASQUEZ-MEDRANO, Rubén.

Paired electrochemical processes: Overview, systematization, selection criteria, design strategies, and projection. **Journal of the Mexican Chemical Society**, v. 60, n. 4, p. 247–260, 2016. DOI 10.29356/jmcs.v60i4.117 .

JOHN A. DEAN. **LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY**. 16. ed. New York: McGRAW-HILL, 1999. Disponível em: <http://www.ghbook.ir/index.php?name=فرهنگ‌های>
های
نویین&option=com_dbook&task=readonline&book_id=13650&page=73&chkhashk=ED9C9491B4&Itemid=218&lang=fa&tmpl=component.

JUN, Young-wook W.; CHOI, Chang-shik S.; CHEON, Jinwoo. Size and shape controlled ZnTe nanocrystals with quantum confinement effect. **Chemical Communications**, v. 5769, n. 1, p. 101–102, 2001. DOI 10.1039/b008376n. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b008376n>.

KAWASAKI, Ernest S; PLAYER, Audrey. Nanotechnology, nanomedicine, and the development of new, effective therapies for cancer. **Nanomedicine : nanotechnology, biology, and medicine**, v. 1, n. 2, p. 101–9, jun. 2005. DOI 10.1016/j.nano.2005.03.002. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17292064>. Acesso em: 2 mar. 2014.

KE, Jun; LI, Xinyong; SHI, Yong; ZHAO, Qidong; JIANG, Xuchuan. A facile and highly sensitive probe for Hg(ii) based on metal-induced aggregation of ZnSe/ZnS quantum dots. **Nanoscale**, v. 4, n. 16, p. 4996–5001, 2012b. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c2nr31238g>.

KOVALENKO, Maksym V.; KAUFMANN, Erich; PACHINGER, Dietmar; ROITHER, Jürgen; HUBER, Martin; STANGL, Julian; HESSER, Günter; SCHÄFFLER, Friedrich; HEISS, Wolfgang. Colloidal HgTe nanocrystals with widely tunable narrow band gap energies: from telecommunications to molecular vibrations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 11, p. 3516–7, 22 mar. 2006. DOI 10.1021/ja058440j. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16536514>.

KUDO, Akihiko; MISEKI, Yugo. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 1, p. 253–278, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b800489g>.

LAWAETZ, A. J.; STEDMON, C. A. Fluorescence Intensity Calibration Using the Raman Scatter Peak of Water. **Applied Spectroscopy**, v. 63, n. 8, p. 936–940, 2009. DOI 10.1366/000370209788964548.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

LEVY, Daniel E.; MYERS, Rollie J. Spectroscopic determination of the second dissociation constant of hydrogen selenide and the activity coefficients and spectral shifts of its ions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n. 20, p. 7842–7847, 1990. DOI 10.1021/j100383a020. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100383a020>.

LI, Hui; SHIH, Wan Y.; SHIH, Wei-Heng. Non-heavy-metal ZnS quantum dots with bright blue photoluminescence by a one-step aqueous synthesis. **Nanotechnology**, v. 18, n. 20, p. 205604, 2007. DOI 10.1088/0957-4484/18/20/205604. Disponível em:

<http://stacks.iop.org/0957-4484/18/i=20/a=205604?key=crossref.334ccfaf2e33d00f41e521257c876c38>.

LI, Lin Song; PRADHAN, Narayan; WANG, Yunjun; PENG, Xiaogang. High quality ZnSe and ZnS nanocrystals formed by activating zinc carboxylate precursors. **Nano Letters**, v. 4, n. 11, p. 2261–2264, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nl048650e>.

LI, Shanying; ZHAO, Haipeng; TIAN, Damin. Aqueous synthesis of highly monodispersed thiol-capped CdSe quantum dots based on the electrochemical method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 1, p. 149–153, fev. 2013. DOI 10.1016/j.mssp.2012.05.013. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369800112001114>. Acesso em: 15 set. 2014.

LICHT, Stuart; FOROUZAN, Fardad. Speciation Analysis of Aqueous Polyselenide Solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 5, p. 1546–1551, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.2048610>.

LIN, Li Ping; HUANG, Feng Hua; CHEN, Pei Feng. Synthesis and Fluorescence Properties of Water-Soluble L-Cysteine-Modified ZnSe:Ag Quantum Dots. **Advanced Materials Research**, v. 1033–1034, p. 1172–1175, 2014. DOI 10.4028/www.scientific.net/AMR.1033-1034.1172. Disponível em: <http://www.scientific.net/AMR.1033-1034.1172>.

LINCHENEAU, Christophe; AMELIA, Matteo; OSZAJCA, Marek; BOCCIA, Alice; D'ORAZI, Fabio; MADRIGALE, Mattia; ZANONI, Robertino; MAZZARO, Raffaello; ORTOLANI, Luca; MORANDI, Vittorio; SILVI, Serena; SZACILOWSKI, Konrad; CREDI, Alberto; D'ORAZI, Fabio. Synthesis and properties of ZnTe and ZnTe/ZnS core/shell semiconductor nanocrystals. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, p. 2877–2886, 2014. DOI 10.1039/C3TC32385D. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C3TC32385D>
[http://web.me.iastate.edu/hashemi/The single-band red upconversion luminescence.pdf](http://web.me.iastate.edu/hashemi/The%20single-band%20red%20upconversion%20luminescence.pdf).

MANSUR, Herman Sander. Quantum dots and nanocomposites. **Wiley interdisciplinary reviews. Nanomedicine and nanobiotechnology**, v. 2, n. 2, p. 113–29, 2010. DOI 10.1002/wnan.78. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20104596>. Acesso em: 13 mar. 2014.

MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 19, p. 8706–8715, set. 1993. DOI 10.1021/ja00072a025. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00072a025>. Acesso em: 16 jul. 2014.

MYERS, Rollie J. Second Dissociation Constant of H₂Te and the Absorption Spectra of HTe⁻, Te₂⁻ and Te₂²⁻ in Aqueous Solution. **Journal of Solution Chemistry**, v. 36, n. 3, p. 395–403, 6 fev. 2007. DOI 10.1007/s10953-006-9112-3. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10953-006-9112-3>. Acesso em: 13 mar. 2014.

MYERS, Rollie J. The new low value for the second dissociation constant for H₂S: Its history, its best value, and its impact on the teaching of sulfide equilibria. **Journal of Chemical Education**, v. 63, n. 8, p. 687, 1986. DOI 10.1021/ed063p687. Disponível em:

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed063p687>.

PANIGRAHI, Shrabani; BERA, Ashok; BASAK, Durga. Ordered dispersion of ZnO quantum dots in SiO₂ matrix and its strong emission properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 353, n. 1, p. 30–38, 2011. DOI 10.1016/j.jcis.2010.09.055. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.09.055>.

PARK, Jongnam; JOO, Jin; KWON, Soon Gu; JANG, Youngjin; HYEON, Taeghwan. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 46, n. 25, p. 4630–60, jan. 2007. DOI 10.1002/anie.200603148. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17525914>. Acesso em: 24 fev. 2014.

PASSOS, Sérgio G.B.; FREITAS, Denilson V.; DIAS, Jéssica M.M.; NETO, Erico Teixeira; NAVARRO, Marcelo. One-pot electrochemical synthesis of CdTe quantum dots in cavity cell. **Electrochimica Acta**, v. 190, n. March, p. 689–694, fev. 2016. DOI 10.1016/j.electacta.2016.01.016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.016>.

PATRA, S.; PRADHAN, S. K. Microstructural, optical and quantum confinement effect study of mechanically synthesized ZnTe quantum dots. **Acta Materialia**, v. 60, n. 1, p. 131–138, jan. 2012. DOI 10.1016/j.actamat.2011.09.024. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645411006616>. Acesso em: 13 mar. 2014.

PATRA, Sovan Kumar; BHUSHAN, Bhavya; PRIYAM, Amiya. Water-soluble, luminescent ZnTe quantum dots: Supersaturation-controlled synthesis and self-assembly into nanoballs, nanonecklaces and nanowires. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 9, p. 3918–3926, 2016. DOI 10.1039/c5dt04142b. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5DT04142B>.

PATTERSON, A. L. The scherrer formula for X-ray particle size determination. **Physical Review**, v. 56, n. 10, p. 978–982, 1939. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.

PENG, Z.; PENG, X. Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 1, p. 183–4, 10 jan. 2001. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11273619>.

QIAN, Huifeng; QIU, Xin; LI, Liang; REN, Jicun. Microwave-assisted aqueous synthesis: a rapid approach to prepare highly luminescent ZnSe(S) alloyed quantum dots. **The journal of physical chemistry. B**, v. 110, n. 18, p. 9034–40, 11 maio 2006. DOI 10.1021/jp0539324. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16671712>.

QU, Lianhua; PENG, Z. Adam; PENG, Xiaogang. Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals. **Nano Letters**, v. 1, n. 6, p. 333–337, jun. 2001. DOI 10.1021/nl0155532. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl0155532>.

RAJH, Tijana; MICIC, Olga I.; NOZIK, Arthur J. Synthesis and characterization of surface-modified colloidal cadmium telluride quantum dots. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 46, p. 11999–12003, nov. 1993. DOI 10.1021/j100148a026. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100148a026>. Acesso em: 8 set. 2014.

RAO, Yeluri Narayana; DATTA, Aparna; DAS, Satyendra K.; SAHA, Abhijit. Irradiation

route to aqueous synthesis of highly luminescent ZnSe quantum dots and its function as a copper ion fluorescence sensor. **Materials Research Bulletin**, v. 80, p. 280–287, ago. 2016. DOI 10.1016/j.materresbull.2016.04.006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540816301647>.

REISS, Peter. ZnSe based colloidal nanocrystals: synthesis, shape control, core/shell, alloy and doped systems. **New Journal of Chemistry**, v. 31, n. 11, p. 1843, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b712086a>.

RIBEIRO, Rogério T.; DIAS, Jéssica M. M.; PEREIRA, Giovannia A.; FREITAS, Denilson V.; MONTEIRO, Mariana; CABRAL FILHO, Paulo E.; RAELE, Renata A.; FONTES, Adriana; NAVARRO, Marcelo; SANTOS, Beate S. Electrochemical synthetic route for preparation of CdTe quantum-dots stabilized by positively or negatively charged ligands. **Green Chemistry**, v. 15, n. 4, p. 1061, 2013. DOI 10.1039/c3gc36990k. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3gc36990k>. Acesso em: 19 set. 2014.

ROGACH, A. L.; KATSIKAS, L.; KORNOWSKI, A.; SU, Dangsheng; EYCHMÜLLER, A.; WELLER, H. Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 100, n. 11, p. 1772–1778, 8 nov. 1996. DOI 10.1002/bbpc.19961001104. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/bbpc.19961001104>. Acesso em: 8 set. 2014.

SANTOS, Beate S; FONTES, Adriana. **Handbook of Self Assembled Semiconductor Nanostructures for Novel Devices in Photonics and Electronics**. 1. ed. Kidlington: Elsevier, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-008046325-4.00026-8>.

SATTLER, Klaus D. **Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2010.

SHARMA, Vijay Kumar; GUZELTURK, Burak; ERDEM, Talha; KELESTEMUR, Yusuf; DEMIR, Hilmi Volkan. Tunable White-Light-Emitting Mn-Doped ZnSe Nanocrystals. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 5, p. 3654–3660, 12 mar. 2014. DOI 10.1021/am405978a. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am405978a>.

SHAVEL, Alexey; GAPONIK, Nikolai; EYCHMÜLLER, Alexander. Efficient UV-Blue Photoluminescing Thiol-Stabilized Water-Soluble Alloyed ZnSe(S) Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 19, p. 5905–5908, maio 2004. DOI 10.1021/jp037941t. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp037941t>.

SHEN, Lihua; CUI, Xiaoxia; QI, Honglan; ZHANG, Chengxiao. Electrogenated chemiluminescence of ZnS nanoparticles in alkaline aqueous solution. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 23, p. 8172–8175, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp0703354>.

SHIOHARA, Amane; HOSHINO, Akiyoshi; HANAKI, Ken-Ichi; SUZUKI, Kazuo; YAMAMOTO, Kenji. On the cyto-toxicity caused by quantum dots. **Microbiology and immunology**, v. 48, n. 9, p. 669–75, jan. 2004. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15383704>.

SHU, Chang; HUANG, Bin; CHEN, Xiangdong; WANG, Yan; LI, Xuequan; DING, Li;

ZHONG, Wenyong. Facile synthesis and characterization of water soluble ZnSe/ZnS quantum dots for cellular imaging. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 104, p. 143–149, mar. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.11.083>.

SILVA, FO; VIOL, LC de Souza; FERREIRA, DL. O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. **Quim. Nova**, v. 33, n. 9, p. 1933–1939, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v33n9/21.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2014.

SILVA, Thiago G.; MOURA, Igor M. R.; FILHO, Paulo E. Cabral; PEREIRA, Maria I. A.; FILHO, Clayton A. Azevedo; PEREIRA, Goreti; PEREIRA, Giovannia A. L.; FONTES, Adriana; Santos, Beate S. ZnSe:Mn aqueous colloidal quantum dots for optical and biomedical applications. **Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics**, v. 13, n. 7–9, p. 1–4, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pssc.201510300>.

SMITH, Andrew M.; RUAN, Gang; RHYNER, Matthew N.; NIE, Shuming. Engineering luminescent quantum dots for in vivo molecular and cellular imaging. **Annals of Biomedical Engineering**, v. 34, n. 1, p. 3–14, jan. 2006. DOI 10.1007/s10439-005-9000-9. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16450199>. Acesso em: 6 fev. 2014.

SMITH, Robert C.; REED, Villed D. Inhibition by thiols of copper(II)-induced oxidation of oxyhemoglobin. **Chemico-Biological Interactions**, v. 82, n. 2, p. 209–217, 1992. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0009-2797\(92\)90111-W](https://doi.org/10.1016/0009-2797(92)90111-W).

SMYDER, Julie A; KRAUSS, Todd D. Coming attractions for semiconductor quantum dots. **Materials Today**, v. 14, n. 9, p. 382–387, set. 2011. DOI 10.1016/S1369-7021(11)70182-1. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702111701821>.

SONG, Byungkwan; HEO, Jeongho; HWANG, Cheong-Soo. RGB Light Emissions from ZnSe Based Nanocrystals: ZnSe, ZnSe:Cu, and ZnSe:Mn. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 35, n. 12, p. 3601–3608, 20 dez. 2014. DOI 10.5012/bkcs.2014.35.12.3601. Disponível em: <http://koreascience.or.kr/journal/view.jsp?kj=JCGMCS&py=2014&vnc=v35n12&sp=3601>.

SPERLING, Ralph A.; PARAK, W. J. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 368, n. 1915, p. 1333–1383, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0273>.

STEIGERWALD, M. L.; ALIVISATOS, A. P.; GIBSON, J. M.; HARRIS, T. D.; KORTAN, R.; MULLER, A. J.; THAYER, A. M.; DUNCAN, T. M.; DOUGLASS, D. C.; BRUS, L. E. Surface derivatization and isolation of semiconductor cluster molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 10, p. 3046–3050, maio 1988. DOI 10.1021/ja00218a008. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00218a008>. Acesso em: 20 ago. 2014.

SZE, S. M.; KWOK, K. Ng. **Physics of Semiconductor Devices**. Third Edit. New York: WILEY, 2007. Disponível em: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:No+Title#0>. Acesso em: 4 ago. 2014.

TCHOUNWOU, Paul B.; YEDJOU, Clement G.; PATLOLLA, Anita K.; SUTTON, Dwayne J. Heavy Metal Toxicity and the Environment. **Molecular, Clinical and Environmental Toxicology**. 1. ed. Basel: Springer, 2012. v. 101. p. 133–164. DOI 10.1007/978-3-7643-8340-4_6. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-7643-8340-4_6.

TRINDADE, Tito; BRIEN, Paul O; PICKETT, Nigel L. Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties and Perspectives. **Chemistry of Materials**, p. 3843–3858, 2001. DOI 10.1021/cm000843p. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm000843p>.

TSAI, Min Lang; CHEN, Rong Huei; BAI, Shi Wei; CHEN, Wei Yu. The storage stability of chitosan/tripolyphosphate nanoparticles in a phosphate buffer. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 2, p. 756–761, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.040>.

VAN 'YSEK, Petr. Electrochemical Series BT. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 87 ed. New York: CRC Press. p. 1–10, 2005.

VASUDEVAN, D.; GADDAM, Rohit Ranganathan; TRINCHI, Adrian; COLE, Ivan. Core-shell quantum dots: Properties and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 636, p. 395–404, jul. 2015. DOI 10.1016/j.jallcom.2015.02.102. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838815005319>.

WACHNIK, A. The physiological role of copper and the problems of copper nutritional deficiency. **Food / Nahrung**, v. 32, n. 8, p. 755–765, 1988. DOI 10.1002/food.19880320811. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/food.19880320811>.

WAGH, Arun S. Solubility Product Constants. **Chemically Bonded Phosphate Ceramics**. 2. ed. Elsevier, 2016. v. 83, p. 383–386. DOI 10.1016/B978-0-08-100380-0.09995-4. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081003800099954>.

WANG, Chao; GAO, Xue; MA, Qiang; SU, Xingguang. Aqueous synthesis of mercaptopropionic acid capped Mn²⁺-doped ZnSe quantum dots. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 38, p. 7016–7022, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b909546b>.

WANG, Meng; ZHANG, Qi; HAO, Wei; SUN, Zhong-Xi. Surface stoichiometry of zinc sulfide and its effect on the adsorption behaviors of xanthate. **Chemistry Central Journal**, v. 5, n. 1, p. 73, 2011. DOI 10.1186/1752-153X-5-73. Disponível em: <http://journal.chemistrycentral.com/content/5/1/73>.

WANG, Wenzhong; GENG, Yan; YAN, Ping; LIU, Fuyu; XIE, Yi; QIAN, Yitai. A novel mild route to nanocrystalline selenides at room temperature. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 16, p. 4062–4063, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja9832414>.

WANG, Zhezhe; XIAO, Xuechun; ZOU, Tong; YANG, Yue; XING, Xinxin; ZHAO, Rongjun; WANG, Zidong; WANG, Yude. Citric Acid Capped CdS Quantum Dots for Fluorescence Detection of Copper Ions (II) in Aqueous Solution. **Nanomaterials**, v. 9, n. 1, p. 32, 27 dez. 2018. DOI 10.3390/nano9010032. Disponível em: <http://www.mdpi.com/2079-4991/9/1/32>.

XIE, Hai-Yan; LIANG, Jian-Gong; ZHANG, Zhi-Ling; LIU, Yi; HE, Zhi-Ke; PANG, Dai-Wen. Luminescent CdSe-ZnS quantum dots as selective Cu²⁺ probe. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60, n. 11, p. 2527–2530, set. 2004. DOI 10.1016/j.saa.2003.12.039. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1386142503005936>.

XU, Shuhong; JIANG, Han; DONG, Renjie; LV, Changgui; WANG, Chunlei; CUI, Yiping. Size-dependent dual emission of Cu,Mn:ZnSe QDs: Controlling both emission wavelength and intensity. **Luminescence**, v. 32, n. 4, p. 474–480, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/bio.3263>.

XU, Shuhong; WANG, Chunlei; XU, Qinying; ZHANG, Haisheng; LI, Rongqing; SHAO, Haibao; LEI, Wei; CUI, Yiping. Key roles of solution pH and ligands in the synthesis of aqueous ZnTe nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 21, p. 5838–5844, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm101844j>.

XUE, Gao; CHAO, Wang; LU, Niu; XINGGUANG, Su. Aqueous synthesis of Cu-doped ZnSe quantum dots. **Journal of Luminescence**, v. 131, n. 7, p. 1300–1304, 2011. DOI 10.1016/j.jlumin.2011.03.012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.03.012>.

YANG, Ping; ZHAO, Yang; LU, Yang; XU, Qi-Zhi; XU, Xue-Wei; DONG, Liang; YU, Shu-Hong. Phenol Formaldehyde Resin Nanoparticles Loaded with CdTe Quantum Dots: A Fluorescence Resonance Energy Transfer Probe for Optical Visual Detection of Copper(II) Ions. **ACS Nano**, v. 5, n. 3, p. 2147–2154, 22 mar. 2011. DOI 10.1021/nn103352b. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn103352b>.

YU, P.Y.; CARDONA, Manuel. **Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties**. 4. ed. Atlanta: Springer, 2005. v. 1, (Graduate Texts in Physics). DOI 10.1007/978-3-642-00710-1. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-00710-1>.

ZENG, Tao; HU, Yanxi; WANG, Na; XIA, Chuanqin; LI, Shoujian; ZU, Yan; LIU, Lei; YAO, Zhiyi; ZHAO, Yuliang; WU, Hai Chen. Effects of different metal ions on the fluorescence of CdSe/ZnS quantum dots capped with various thiolate ligands. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 42, p. 18710–18715, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3cp52666f>.

ZHANG, Hao; ZHOU, Zhen; YANG, Bai; GAO, Mingyuan. The Influence of Carboxyl Groups on the Photoluminescence of Mercaptopropionic Acid-Stabilized CdTe Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 1, p. 8–13, jan. 2003. DOI 10.1021/jp025910c. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp025910c>. Acesso em: 13 mar. 2014.

ZHANG, Jie; CHEN, Qiuhan; ZHANG, Wanlu; MEI, Shiliang; HE, Liangjie; ZHU, Jiatao; CHEN, Guoping; GUO, Ruiqian. Microwave-assisted aqueous synthesis of transition metal ions doped ZnSe/ZnS core/shell quantum dots with tunable white-light emission. **Applied Surface Science**, v. 351, p. 655–661, 2015. DOI 10.1016/j.apsusc.2015.05.178. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.178>.

ZHANG, Jie; LI, Jun; ZHANG, Jiexian; XIE, Renguo; YANG, Wensheng. Aqueous synthesis of ZnSe nanocrystals by using glutathione as ligand: The pH-mediated coordination of Zn²⁺ with glutathione. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 25, p. 11087–11091, 8 jul. 2010. DOI 10.1021/jp102540w. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp102540w>.

ZHANG, Lai Jun; SHEN, Xing Can; LIANG, Hong; CHEN, Fa Yun; HUANG, Hai Jin. Phosphine-free synthesis of ZnSe:Mn and ZnSe:Mn/ZnS doped quantum dots using new Se and S precursors. **New Journal of Chemistry**, v. 38, n. 1, p. 448, 2014. DOI 10.1039/c3nj00998j. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3nj00998j>.

ZHAO, Qin; RONG, Xiaolong; MA, Hongbing; TAO, Guanhong. Aqueous synthesis of CdSe and CdSe/CdS quantum dots with controllable introduction of Se and S sources. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 5, p. 2135–2141, 9 nov. 2013. DOI 10.1007/s10853-012-6988-8. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-012-6988-8>. Acesso em: 13 ago. 2014.