



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental

Jéssica Maria Monteiro Dias

Síntese Eletroquímica de Pontos Quânticos

Recife-PE

2015

Jéssica Maria Monteiro Dias*

Síntese Eletroquímica de Pontos Quânticos

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química-DQF-UFPE, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor(a) em Química

*Bolsista CNPq

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Navarro -DQF- UFPE

Recife-PE

2015

Catalogação na fonte

Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB4-532

D541s Dias, Jéssica Maria Monteiro.

Síntese eletroquímica de pontos quânticos / Jéssica Maria Monteiro
Dias. – Recife: O Autor, 2015.

156 f.: fig., tab.

Orientador: Marcelo Navarro.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
Química Fundamental, 2015.

Inclui referências e anexos.

1. Eletroquímica. 2. Pontos quânticos. 3. Telúrio. 4. Selênio.
I. Navarro, Marcelo (Orientador). II. Título.

JÉSSICA MARIA MONTEIRO DIAS

SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE PONTOS QUÂNTICOS

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

Aprovado em: 20/03/2015

BANCA EXAMINADORA

Profº. Marcelo Navarro (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Severino Alves Junior
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Herman Sander Mansur
Universidade Federal de Minas Gerais

Profº. Adriana Santos Ribeiro
Universidade Federal de Alagoas

Profº. Fernando Jaime Rodríguez-Macias
Universidade Federal de Pernambuco

A minha família, meu marido,
e meus amigos por todo o
carinho e companheirismo

Agradecimentos

Ao CNPQ pela bolsa concedida.

Aos órgãos de fomento INCT-INAMI, INCT-INFO, Rede Nanobiotec/CAPES, CNPQ, CAPES, FACEPE.

Ao professor Marcelo pela orientação e pela ajuda no desenvolvimento do trabalho.

A Dr. Rogério T. Ribeiro, Denilson Freitas e Sergio Passos por toda a contribuição no desenvolvimento do trabalho envolvendo os pontos quânticos.

A professora Giovannia Pereira e ao grupo NanoBio (Rogério Ribeiro, Beate S. Santos, Adriana Fontes, Paulo E. C. Filho e Renata A. Raele) pelo apoio nas discussões sobre a primeira parte do trabalho trabalho, análises de fluorescência e aplicação biológica que contribuíram para a publicação do primeiro artigo.

Aos alunos Leonis e Rodrigo e ao Prof. Severino Alves Junior - Laboratório de Terras Raras-BSTR pelas análises de espectroscopia de emissão de fluorescência.

Aos professores e alunos do LAQIS-UFRPE, em especial Gustavo, Paulo e Gabriela, pela disponibilidade do Fluorímetro.

Ao laboratório de Polímeros não convencionais pelas análises de potencial Zeta.

Dr. Claudilene Ribeiro Chaves e o Centro de Microscopia - UFMG pelas imagens de Microscopia eletrônica de Transmissão.

Prof. Eduardo Falcão pelas medidas de DRX.

A minha família pelo apoio incondicional e por estarem presentes SEMPRE.

Aos amigos irmãos de tantos anos Ester, Lucy, Dayvson e Fausthon e por todo o companheirismo e carinho. Aos amigos recentes sintam-se igualmente agradecidos.

As minhas filhinhas, Elvira e Kira.

Ao pessoal da central Analítica pela ajuda e disponibilidade sempre, em especial Eliete por toda sua ajuda.

Ao pessoal do LES-UFPE pelo apoio, companheirismo e ajuda nos momentos difíceis. Principalmente Deni que é meu irmãozinho do coração.

Aos laboratórios do DQF-UFPE por todos os empréstimos.

E nossa história
Não estará
Pelo avesso assim
Sem final feliz
Teremos coisas bonitas pra contar
E até lá
Vamos viver
Temos muito ainda por fazer
Não olhe pra trás
Apenas começamos
O mundo começa agora
Apenas começamos.

(Trecho da música Metal Contra as Nuvens)
Renato Russo

"Há coisas que são conhecidas
E coisas que são desconhecidas
E entre elas, há portas".

William Blake

Resumo

Neste trabalho foi desenvolvida uma nova metodologia para síntese eletroquímica de pontos quânticos (PQs) em meio aquoso. A metodologia é de fácil execução, rápida, limpa e eficiente, além de evitar o uso de agentes redutores químicos. Devido à ausência de impurezas, a solução coloidal de PQs obtida pode ser diretamente utilizada em aplicações biológicas. A metodologia consiste em duas etapas: (1) a redução eletroquímica de Te^0 , Se^0 ou S^0 em meio aquoso; (2) seguida da adição da solução do respectivo calcogeneto obtido a uma solução contendo os precursores (Cd^{2+} ou Zn^{2+}) para formação dos PQs que são estabilizados por ligantes carregados positivamente (hidrocloreto de cisteamina), ou carregados negativamente (ácido 3-mercaptopropiônico ou ácido mercaptoacético). Foram sintetizados nanocristais de CdTe, CdSe, CdS, ZnSe e ZnS estáveis e altamente luminescentes, com comprimentos de onda de emissão variando entre 420-610 nm e diâmetros médios entre 2 e 6 nm. Os PQs obtidos foram caracterizados por medidas de potencial zeta, Raio-X e microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados obtidos são comparáveis aos métodos tradicionais e a metodologia se mostrou eficiente sendo possível produzir PQs em larga escala.

Palavras-chave: Eletroquímica. Pontos quânticos. Telúrio e Selênio.

Abstract

In this work, a new electrochemical methodology was developed for the synthesis of quantum dots (PQs) in aqueous medium. The method is easy to perform, quick, clean and efficient, avoiding the use of chemical reducing agents. Due to the absence of impurities, the PQs colloidal solution obtained can be directly used in biological applications. The methodology consists of two stages: (1) electrochemical reduction Te^0 , Se^0 or S^0 in an aqueous medium; (2) followed by addition of the respective chalcogenide solution obtained to a solution containing the PQs precursors (Cd^{2+} or Zn^{2+}), which are stabilized by positively charged (cysteamine) or negatively charged (3-mercaptopropionic or mercaptoacetic acid) ligands. CdTe , CdSe , CdS , ZnSe and ZnS nanocrystals were synthesized which showed high luminescence and stability, with emission wavelengths ranging from 420-610 nm and particles diameter ranging between 2 and 6 nm. The obtained PQs were characterized measurements by zeta potential, X-ray and transmission electron microscopy. The results obtained are comparable to traditional methods. The methodology was efficient and could allow to produce PQs in large scale.

Keywords: Electrochemical. Quantum dots. Tellurium and Selenium.

Lista de Figuras

Figura 1: Rede de diamante (A), Blendas de zinco (B) e Wurtzita (C) (Adaptado de (BAKKERS, 2000)).....	25
Figura 2. Esquema exemplificando a estrutura de bandas com banda de valência e a banda de condução, a energia de <i>band-gap</i> e o exciton (par elétron-buraco).....	26
Figura 3. Comparação entre os níveis de energia para átomos, moléculas, semicondutor nanocristalino e semicondutor <i>bulk</i> (Adaptado de (MORRISON, ESTLE e LANE, 1976)).	28
Figura 4: Diferentes tipos de confinamento quântico e a discretização de seus níveis de energia(Adaptado de (FERNANDES, 2013)).	29
Figura 5: Esquema mostrando a variação do comprimento de onda de emissão dos PQ's com o aumento do tamanho do ponto quântico (Adaptado de (MANSUR, 2010)).	31
Figura 6: Ilustração dos espectros de excitação e emissão de pontos quânticos (A) e fluoróforo orgânico (B) Adaptado de (SANTOS, FARIAS e FONTES, 2008).	33
Figura 7. Esquema ilustrando os “ <i>traps</i> ” causados pelos defeitos de superfície em nanocristais de semicondutores (A) e estrutura <i>core-shell</i> de nanocristais (B) (Adaptado de (www.techliveinfo.com)).	36
Figura 8. Esquema representando a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução em um sistema core-shell.	37
Figura 9. Ilustração de um pontos quânticos do tipo core-shell com grupos estabilizantes (Adaptado de (HE, WANG e CHENG, 2010)).....	39

Figura 10. Moléculas Orgânicas comumente citadas como estabilizantes em sínteses de PQ's.....	41
Figura 11. Gráfico ilustrando as etapas de crescimento de partículas em dispersões coloidais (Adaptado de (SILVA, VIOL, <i>et al.</i> , 2010)).....	43
Figura 12. Esquema ilustrativo para o borbulhamento de gás telurídrico na solução de percussor de cádmio e estabilizante, seguido do aquecimento para formação das nanopartículas (Adaptado de (GAPONIK, TALAPIN, <i>et al.</i> , 2002))......	48
Figura 13. Esquema da síntese eletroquímica de H ₂ Se (Adaptado de (LI, ZHAO e TIAN, 2013)).....	52
Figura 14. Esquema de uma célula eletroquímica utilizada para o processo de redução a potencial constante.....	56
Figura 15: Esquema geral das etapas da síntese dos PQ's de CdTe.....	58
Figura 16: Esquema exemplificando a síntese dos PQ's de CdSe.....	62
Figura 17: Esquema exemplificando da célula eletroquímica utilizada no processo de eletroredução.....	68
Figura 18: (A) Eletrodo de referência de Ag/AgCl e (B) eletrodo de pseudo-referência de fio de prata (B).....	69
Figura 19: (A) Compartimentos de vidro com separadores de vidro poroso e (B) compartimento de vidro com separador de Nafion®.....	70
Figura 20: Eletrodos de redes de aço inoxidável (A) e níquel (B) ambos utilizados como eletrodos de trabalho e rede de aço inoxidável como eletrodo auxiliar.....	71

Figura 21: Esquema ilustrativo das etapas da redução do Te ⁰ , [1] produção da espécie Te ₂ ²⁻ e em [2] formação da espécie Te ²⁻	71
Figura 22: Esquema dos eletrodos na cela eletroquímica usada e foto do sistema real ilustrando a eletrólise do Te ⁰ com a aplicação de corrente constante.....	72
Figura 24: Foto do sistema experimental utilizado para eletroredução de telúrio, aos 10 min de eletrólise (A) e após 20 min de eletrólise (B).	73
Figura 25: Espectros de absorção obtidos durante a eletrólise de Te ⁰ com alíquotas aos 5, 10,15 e 20 min de eletrólise Todos os espectros foram obtidos com alíquotas de 100 µL da solução de eletrólise diluídas em 3 mL de solução de NaOH 0,2 mol L ⁻¹	74
Figura 26: Ilustração do aumento crescente de solubilidade para hidróxidos da família 2A.	75
Figura 27: Foto da solução no final da eletrólise (A) e após formação dos PQ's de CdTe-AMP (B).....	77
Figura 28: Espectros de absorção dos PQ's de CdTe-AMP sintetizados em solução de LiOH 0,2 mol L ⁻¹ (A), NaOH 0,2 mol L ⁻¹ (C) e KOH 0,2 mol L ⁻¹ (E) e emissão dos PQ's sintetizados em solução de LiOH 0,2 mol L ⁻¹ (B), NaOH 0,2 mol L ⁻¹ (D) e KOH 0,2 mol L ⁻¹ (F).	78
Figura 29: Modelo das interações de Li, Na e K na superfície dos PQ's de CdTe-AMP.....	81
Figura 30: Espectros de absorção dos PQ's de CdTe-AMP sintetizados em solução de CdCl ₂ (A), Cd(NO ₃) ₂ (C) e Cd(ClO ₄) ₂ (E) e emissão dos PQ's sintetizados a partir de CdCl ₂ (B), Cd(NO ₃) ₂ (D) e Cd(ClO ₄) ₂ (F).	83

Figura 31: Foto da solução no final da eletrólise (A) e após formação dos PQ's de CdTe-AMP (B) e (C).....	85
Figura 32: Espectros de absorção(A) e emissão (B) obtidos com o tempo de aquecimento das amostras CdTe-AMP.....	86
Figura 33: Tamanho médio dos PQ's vs Tempo de aquecimento (em preto) e Concentração de PQ's em solução vs Tempo de Aquecimento (em azul) para os PQ's de CdTe-AMP.	88
Figura 34: Foto do sistema utilizado para síntese do CdTe/CdS-Cist, antes (A) e após (B) a adição dos precursores a solução de Te ²⁻	89
Figura 35: Espectros de absorção e emissão para os PQ's de CdTe-CA obtidos nas condições indicadas na tabela 11.....	90
Figura 36: Alíquotas retiradas com tratamento térmico de 1-5h (A) sob UV λ 365 nm (B) e espectro de absorção das alíquotas (C).	92
Figura 37: Espectros de Emissão para os PQ's de CdTe-CA após tratamento térmico de 4h.....	92
Figura 38: Tamanho médio dos PQ's vs Tempo de aquecimento (em preto) e Concentração de PQ's em solução vs Tempo de Aquecimento (em azul) para os PQ's de CdTe-CA.....	93
Figura 39: Difratograma de Raios-X de pó para a amostra de CdTe-AMP(linha preto) e CdTe-CA(linha vermelha) depositadas em substrato de vidro.....	95
Figura 40: Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de alta resolução para os QDs de CdTe/CdS-AMP.	97

Figura 41: Região onde é medido o potencial zeta (A) adaptado de (http://www.malvern.com.br/labpor/technology/zeta_potential/zeta_potential_LD_E.htm) e o plano de corte em PQ's estabilizados por AMP (B) adaptado de (HAN, ZHANG, <i>et al.</i> , 2010).	98
Figura 42: Imagens de Microscopia de fluorescência Confocal de macrófagos marcados com CdTe-AMP(A) e CdTe-CA (B). Estas imagens representam interação não específica dos PQ's com os macrófagos RAW 264.7 na escala: 10 µm.	99
Figura 43: Espectros de absorção para as diferentes proporções de Cd:Zn= 5(A), Cd:Zn=1(B) e Cd:Zn =0,4(C).	101
Figura 44: Espectros de emissão obtidos para as amostras em diferentes proporções: Cd/Zn = 5:1 (A), Cd/Zn= 2,5:1 (B), Cd/Zn = 1:1 (C) e Cd/Zn = 1:2,5 (D) todos obtidos acompanhando o tratamento térmico de 30, 60 e 90 min com suas respectivas fotos de fluorescência em 365 nm.	102
Figura 45: Espectros de absorção e emissão respectivamente para as amostras de CdTe com adição simultânea de zinco e cádmio (A e B - teste 1) e adição de zinco após adição do cádmio (nucleação do CdTe) (B e C - teste 2).	104
Figura 46: Difratogramas de Raios X para as amostras com diferentes proporções entre Cd/Zn com as amostras obtidas após 1 hora de tratamento térmico à 90°C.....	105
Figura 47: Foto do sistema experimental utilizado para eletroredução de selênio, aos 20 min de eletrólise (A) e após 40 min de eletrólise (B).	106
Figura 48: Foto dos PQ's de CdSe-AMP com aquecimento de 1 até 4h, na luz ambiente (A) e depois submetidas a luz UV de comprimento de onda de 365 nm.	109

Figura 49: Espectros de Absorção (A) e Emissão (B) para amostras de CdSe-AMP submetidas a refluxo de 0 a 4h.....	109
Figura 50: Espectro de absorção (linha preta) e emissão (linha azul) dos PQ's de ZnSe estabilizados com AMA obtidos através da metodologia eletroquímica após 30 min de aquecimento.	111
Figura 51: Espectros de emissão (λ_{exc} 365 nm) (LAN, LIN, et al., 2007) (LI, ZHAO e TIAN, 2013) de alíquotas recolhidas após 30 min de aquecimento a 90°C obtidas da síntese de ZnSe em diferentes proporções 1(1Se:2Zn:4AMA), 2(2Se: 1Zn: 4AMA), 3(1Se: 4Zn: 9,6AMA) e 4(1Se: 5,1Zn: 12,4AMA).....	113
Figura 52: Espectros de absorção (A) e emissão (B) para a síntese eletroquímica realizada em diferentes pHs: 8, 10 e 12; com alíquotas retiradas após 30 min de aquecimento a 90°C.	114
Figura 53: Espectro de absorção e emissão do PQ ZnSe com tratamento térmico de 1h estabilizado com AMA.	115
Figura 54: Difratograma de Raios X para o PQ's de ZnSe.....	116
Figura 55: Espectros de absorção obtidos durante a eletrólise de S ⁰ com alíquotas aos 10 e 20 min de eletrólise. Todos os espectros foram obtidos com alíquotas de 100 µL da solução de eletrólise diluídas em 3 mL de solução de NaOH 0,2 mol L ⁻¹	117
Figura 56: Foto da síntese dos PQ's de CdS-AMP após aquecimento de 2h.119	
Figura 57: Fotos das alíquotas de 1 a 4h de tratamento térmico antes e após submetidas a luz UV de λ 365 nm nas diferentes proporções 1:2:2,4 (A) e 1:4:9,6.	120
Figura 58: Espectros de absorção realizados para o acompanhamento da síntese eletroquímica de PQs de CdS submetidos ao tratamento térmico (90°C)	

a cada 1 hora, com diferentes proporções 1:2:2,4 (A) e 1:4:9,6 (B) e espectros de emissão com $\lambda_{exc} = 365$ nm 1:2:2,4 (C) e (D) 1:4:9,6.....	121
Figura 59: Gráfico mostrando a relação entre o diâmetro médio calculado para os nanocristais vs tempo de aquecimento (■) Concentração de nanocristais vs tempo de aquecimento (□) para os PQ's de CdS-AMP.....	123
Figura 60: Difratograma de Raios –X para o PQ's de CdS após tratamento térmico de 1h.....	123
Figura 61: Espectros de absorção e emissão para PQ's de ZnS após tratamento térmico de 0 a 12h a 90°C em duas proporções diferentes de S:Zn:AMP de 1:2:4(A) e (B) e 1:4:8(C) e (D).....	125
Figura 62: Espectros de absorção e emissão mostrando o deslocamento de Stokes para proporções 1:2:4(A) e 1:4:8(B) ambas com 1 hora de aquecimento a 90°C.....	126
Figura 63: Difratograma de Raios-X de PQ's de ZnS com 1h de tratamento térmico	127

Lista de Tabelas

Tabela 1: Exemplos de tipo de semicondutores de acordo com números de elementos constituintes.....	25
Tabela 2: Parâmetros para semicondutores II-VI, massa efetiva do elétron (m^*_e), massa do buraco (m^*_h), ϵ constante de permissividade do vácuo e a_B raio de Bohr e energia de <i>bandgap</i> (GRAHN, 1999).....	27
Tabela 3: Comparação de propriedades entre QDs e Fluoróforos Orgânicos (RESCH-GENDER, GRABOLLE, <i>et al.</i> , 2008).....	33
Tabela 4: Valores de $pK_{a_{SH}}$, $pK_{a_{NH_2}}$ e $pK_{a_{COOH}}$ dos compostos mercaptocarboxílicos e mercaptoamino utilizados como estabilizantes.....	42
Tabela 5: Diferentes proporções entre CdTe-CA, massa dos reagentes utilizados mantendo o valor de 6,5 mg de telúrio e 77 mg de $Cd(ClO_4)_2$ e pH utilizados na síntese para formação dos PQ's de CdTe-CA.	60
Tabela 6: Diferentes proporções entre 1Te: Cd^{2+}/Zn^{2+} :2,4 AMP, massa dos reagentes utilizados mantendo o valor de 6,5 mg de telúrio para formação dos PQ's de CdTe com adição de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	62
Tabela 7: Diferentes proporções entre Se:Zn:AMA, massas dos reagentes utilizadas mantendo o valor de 1 mg de selênio e valores de pH testados	64
Tabela 8: Diferentes proporções entre S:Cd:AMP e as quantidades de $CdCl_2$ e AMP utilizadas nos experimentos para a quantidade fixa de 1 mg de enxofre.	65
Tabela 9: Diferentes proporções entre S:Zn:AMA e as quantidades de $(CH_3CO_2)_2Zn$ e AMA utilizadas nos experimentos para a quantidade fixa de 1 mg de enxofre.	65

Tabela 10: Valores de comprimento de onda da primeira absorção excitônica (λ_{abs}), tamanho médio dos nanocristais (D) e concentração de nanocristais em solução.....	79
Tabela 11: Valores de comprimento de onda para a primeira absorção máxima e tamanho médio calculado para os nanocristais sintetizados.....	84
Tabela 12: Tamanho médio dos nanocristais, concentração das amostras e deslocamento de Stokes obtidos a partir das alíquotas retiradas de 1 às 5 hs de aquecimento a 90 °C das amostras de CdTe-AMP, todos calculados a partir dos espectros de absorção e emissão da Figura 31.....	87
Tabela 13: Sequência dos experimentos realizados para a otimização da síntese do CdTe-CA.....	90
Tabela 14: Valores de tamanho de nanocrystal (D/nm), concentração de nanocristais em solução (mol L ⁻¹), deslocamento de Stokes e FWHM.....	93
Tabela 15: Atribuições dos picos relacionados a processos de oxidação dos nanocristais de CdTe.	97
Tabela 16: Tabela com os valores de comprimento de onda (λ /nm) para as espécies de selênio obtidas na redução de Se ⁰ em solução KOH. (LICHT e FOROUZAN, 1995).	107
Tabela 17: Proporções entre Se/Zn/AMA testadas e os valores de λ_{em} obtidos.	112
Tabela 18: Tamanho de partícula e concentração dos nanocristais em solução das amostras obtidas a partir das alíquotas retiradas de 0 à 4 hs de aquecimento a 90 °C da amostra de CdS-AMP, calculadas a partir dos espectros de absorção da Figura 58.	121

Tabela 19: Resumo dos melhores resultados obtidos na síntese eletroquímica dos PQ's de CdTe, CdSe, CdS, ZnSe e ZnS.	128
--	-----

Listas de Símbolos e Abreviaturas

PQ's	Pontos quânticos
σ	Condutividade elétrica
E_g	Banda de energia proibida
a_B	Raio de Bohr
m_0	massa do elétron em repouso
m_e^*	Massa efetiva do elétron
m_h^*	Massa efetiva do buraco
ϵ	constante de permissividade do vácuo.
ϵ_0	constante dielétrica do meio com o semicondutor
k	Vetor de onda do espaço recíproco.
R	Raio do nanocristal
E_{PQ}	energia de <i>bandgap</i> do ponto quântico
FWHM	full width at half height (Largura a meia altura)
AMP	Ácido 3-Mercaptopropiônico
CA	Hidrocloreto de cisteamina
AMA	Ácido Mercaptoacético
AMS	Ácido Mercaptosuccínico
DAE	Hidrocloreto de 2-(Dimetilamino)etanotiol
DMEM	Dulbecco's Modified Eagle Medium
FBS	Fetal Bovine Serum
DRX	Difratometria de raios X,
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
ζ	Potencial zeta
DLVO	modelo de Derjaguin-Landau-Verwey- Overbeek
CdTe-AMP	Telureto de cádmio estabilizado com ácido 3-mercaptopropiônico
CdTe-CA	Telureto de cádmio estabilizado por hidrocloreto de cisteamina
CdSe-AMP	Seleneto de cádmio estabilizado com ácido 3-mercaptopropiônico
ZnSe-AMA	Seleneto de zinco estabilizado com ácido 3-mercaptopacético
CdS-AMP	Sulfeto de cádmio estabilizado com ácido 3-

mercaptopropiônico

ZnS-AMP Sulfeto de zinco estabilizado com ácido 3-mercaptopropiônico

Sumário

1. Introdução	24
1.1. Semicondutores	24
1.1.1 Confinamento Quântico	27
1.1.2 Propriedades Ópticas e Aplicações Biológicas de Pontos Quânticos	31
1.1.3 Passivação de Pontos Quânticos.....	35
1.2. Síntese de Pontos Quânticos	38
1.2.1 Sistemas Coloidais.....	38
1.2.2 Estabilizantes	39
1.2.3 Mecanismo de Formação dos Pontos Quânticos	42
1.2.4 Histórico de Síntese Coloidal de Pontos Quânticos	44
1.3. Eletroquímica	49
1.3.1 Pontos quânticos sintetizados via metodologias eletroquímicas	51
2. Objetivos	54
3. Procedimento Experimental	55
3.1. Reagentes e equipamentos utilizados para síntese e caracterização dos QDs	55
3.2. Metodologia de Redução Eletroquímica dos Calcogênios (Te^0 , Se^0 e S^0)	55
3.3. Síntese do $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$	57
3.4. Síntese dos PQ's	57
3.4.1. CdTe com ácido Mercaptopropiônico (CdTe-AMP).....	57
3.4.2 CdTe com hidrocloreto de cisteamina (CdTe-CA).....	59

3.4.4 Aplicação dos QDs Sintetizados como marcadores biológicos	60
3.4.5 CdTe-AMP com adição de zinco	61
3.4.6 CdSe com ácido 3-mercaptopropiônico (CdSe-AMP)	62
3.4.7 ZnSe com ácido 3-mercaptopropiônico (ZnSe-AMA)	63
3.4.8 CdS com ácido 3-mercaptopropiônico (CdS-AMP)	64
3.4.9 ZnS com ácido 3-mercaptopropiônico (ZnS-AMP).....	65
3.4.10 Técnicas de Caracterização.....	66
4. Resultados e Discussão	67
4.1 Desenvolvimento da Célula Eletroquímica para Eletroredução de Calcogênios (Te⁰, Se⁰ e S⁰).....	67
4.2 Síntese dos PQ's de CdTe	72
4.2.1 Eletroredução de Te⁰	72
4.2.2 A influência da mudança do íon Li⁺, Na⁺ e K⁺ na síntese do CdTe-AMP	75
4.2.3 A influência da mudança do íon Cl⁻, NO₃⁻ e ClO₄⁻ na síntese do CdTe-AMP	82
4.2.4 Síntese do CdTe-AMP e CdTe-CA.....	85
4.2.5 Aplicação Biológica para os PQ's de CdTe estabilizados por AMP e CA	99
4.3 Síntese dos PQ's de CdTe-AMP com adição de zinco	100
4.4 PQs de CdSe e ZnSe	105
4.4.1 Metodologia de Eletroredução de Se⁰	106
4.4.2 CdSe-AMP	108
4.4.3 ZnSe-AMA.....	110
pH Final da Síntese.....	113
4.5 PQs de CdS e ZnS	116
4.5.1 Metodologia de Eletroredução de S⁰.....	116
4.5.2 CdS-AMP	119

4.5.3 ZnS-AMP	124
4.6 Resumo dos Principais Resultados Obtidos	128
5. Conclusões.....	129
6. Perspectivas.....	131
Referências	132
Anexos I	151
Anexo II	155
Anexo III	156

1.Introdução

1.1. Semicondutores

Os semicondutores são materiais que com relação à condutividade elétrica (σ) apresentam valores de condutividade intermediários aos materiais condutores (metais) e isolantes (MCMURRAY e FAY, 2006.). Para os metais os valores de σ estão entre $10^7 - 10^6 \text{ Sm}^{-1}$, para os semicondutores $\sigma = 10^{-8} - 10^6 \text{ S m}^{-1}$ e para os isolantes $k = 10^{-8} - 10^{-16} \text{ S m}^{-1}$ em supercondutores $\sigma = \infty$. Em materiais semicondutores e isolantes o valor de σ é altamente dependente das condições ambientais, tais como, temperatura, radiação luminosa, pressão, campo magnético, pureza do material etc. (NEAMEN, 2003).

Os diferentes comportamentos entre metais e semicondutores, estão relacionados com os portadores móveis de carga, nos metais esse número é constante em todas as temperaturas, enquanto que nos semicondutores a condutividade varia com a temperatura. Nos semicondutores puros para que os portadores de cargas se tornem livres, as cargas devem ser ativadas por algum tipo de energia, como por exemplo, por agitação térmica.

Os materiais semicondutores estão entre os mais versáteis, com grande variedade estrutural, de composições químicas e propriedades (ópticas, térmicas, elétricas, eletrônicas, entre outras) apresentando aplicações diversas, como por exemplo, em dispositivos microeletrônicos (SCHVARTZMAN, SIDOROV, et al., 2003), computação (BEELER, TRICHAS e MONROY, 2013), comunicação (BENKARA, ZERKOUT e GHAMRI, 2013) dispositivos optoeletrônicos (PANDA e TSENG, 2013), entre outras aplicações.

Dentre as várias classificações dos semicondutores, destacamos a classificação pelos números de elementos constituintes e devido aos grupos da tabela periódica a que pertencem seus elementos, alguns exemplos estão descritos na Tabela 1 (YU e CARDONA, 2010).

Tabela 1: Exemplos de tipo de semicondutores de acordo com números de elementos constituintes.

Elementar	Binário IV	Binário III-V	Binário II-VI	Ternário II-VI	Quaternário II-VI
Si	SiC	GaP	ZnS	CdZnTe	CdZnTeSe
Ge	SiGe	AlP	ZnSe	CdZnSe	
		InP	ZnTe	CdTeSe	
			CdS		
			CdSe		
			CdTe		

Dentre os principais cristais de semicondutores II-VI, foco desta tese, estão às estruturas de rede de diamante (Figura 1A) que apresenta um arranjo cúbica de corpo centrado e blenda de zinco (Figura 1B), com um arranjo do tipo tetraédrico, onde cada átomo está rodeado por quatro outros vizinhos equidistantes, desse modo dizemos que a célula unitária é cúbica de face centrada. Os cristais de sulfeto de zinco e sulfeto de cádmio (ZnS e CdS, respectivamente) apresentam essa estrutura cúbica blenda de zinco.

Outra estrutura menos comum aos cristais de semicondutores é a estrutura hexagonal chamada wurtzita (Figura 2C) que também pode ser encontrada no ZnS, CdSe, entre outros (YU e CARDONA, 2010).

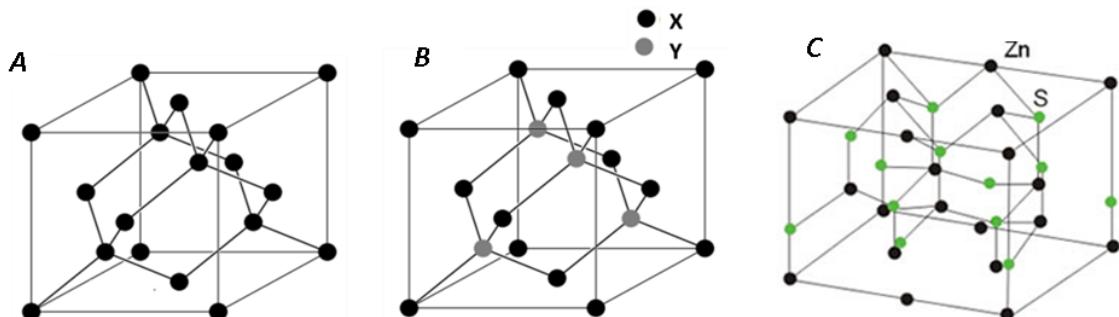


Figura 1: Rede de diamante (A), Blendas de zinco (B) e Wurtzita (C) (Adaptado de (BAKKERS, 2000)).

Nos semicondutores macrocristalinos, a teoria de bandas de energia fornece uma boa descrição sobre seus estados eletrônicos. Simplificadamente considerando a rede cristalina, os elétrons das camadas mais externas dos

átomos sofrem influência dos átomos vizinhos, ocorrendo assim um rearranjo energético dos orbitais. Este rearranjo resulta em uma nova estrutura eletrônica de níveis energéticos muito próximos chamada de banda, que se refere ao material cristalino como um todo e não só aos átomos individualmente (BAKKERS, 2000).

A banda de valência é um conjunto de orbitais ligantes de menor energia totalmente preenchidos e a banda de condução é o conjunto de orbitais antiligantes geralmente vazios. A diferença de energia entre essas bandas é chamada de *band-gap* ou banda de energia proibida (E_g), que corresponde ao valor mínimo de energia para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução Figura 2. Nos semicondutores o valor de E_g está entre 0 e 4 eV para alguns semicondutores II-VI seus valores de E_g estão listados na Tabela 2.

Quando um fóton ($E = h\nu$) com energia maior que E_g é absorvido por um semicondutor, um elétron é excitado para a banda de condução e deixa um buraco (h^+) de carga elétrica oposta na banda de valência, criando um exciton (um estado ligado ‘entre um elétron e um buraco devido à atração Coulombiana) (BAKKERS, 2000) como mostrado na Figura 2.

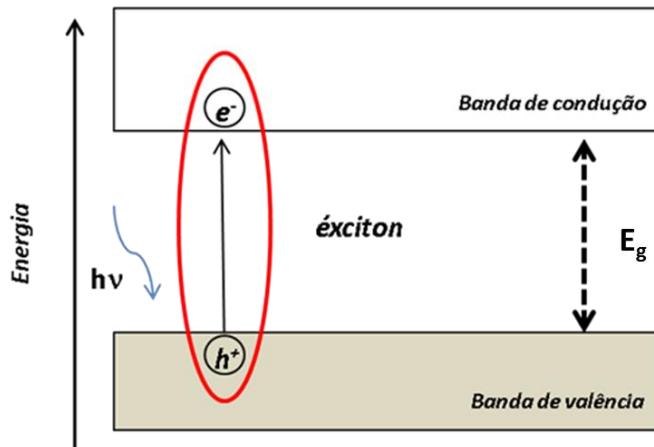


Figura 2. Esquema exemplificando a estrutura de bandas com banda de valência e a banda de condução, a energia de *band-gap* e o exciton (par elétron-buraco).

Considerando o modelo de Bohr para o exciton, no semicondutor macrocristalino, enquanto o elétron se desloca de maneira orbital em torno do buraco, ambos transladam na estrutura cristalina. Pode-se considerar um

éxciton análogo ao átomo de hidrogênio com um próton e um elétron. A separação média do par elétron-buraco é denominada raio de Bohr (a_B), de acordo com a equação (Equação 1) (BAKKERS, 2000):

$$a_B = \frac{4\pi\hbar\varepsilon_0\varepsilon}{m_0e^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] \quad (1)$$

onde, m_0 massa do elétron em repouso, m_e^* e m_h^* são a massa efetiva do elétron e do buraco respectivamente, ε_0 é a constante dielétrica do meio com o semicondutor e ε é a constante de permissividade do vácuo. Alguns dados para os semicondutores II-VI estão listados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros para semicondutores II-VI, massa efetiva do elétron (m_e^*), massa do buraco (m_h^*), ε constante de permissividade do vácuo, a_B raio de Bohr e valores de energia de *bandgap* (E_g) (GRAHN, 1999).

Semicondutor	m_e^*	m_h^*	ε	a_B (nm)	E_g (eV)
ZnS	0,34	1,76	8,9	1,7	3,61
ZnSe	0,16	0,78	7,1	2,8	2,29
ZnTe	0,12	0,6	8,7	4,6	2,39
CdS	0,21	0,68	9,4	3,1	2,49
CdSe	0,11	0,45	10,2	6,1	1,74
CdTe	0,096	0,63	10,2	6,5	1,43

1.1.1 Confinamento Quântico

Em sistemas de dimensionalidade reduzida (3D → 2D ou 1D ou 0D) ocorre o confinamento de elétrons (ou buracos), ou seja, com a redução do grau de liberdade do movimento do elétron em uma ou todas as dimensões, desse modo produzimos sistemas submetidos a um regime de confinamento quântico.

Em confinamento quântico os materiais exibem mudanças significativas nas suas propriedades, principalmente nas propriedades ópticas, devido aos seus estados discretos que se assemelham aos estados eletrônicos de átomos e moléculas, diferentes do semicondutor macroscópico (*bulk*) Figura 3.

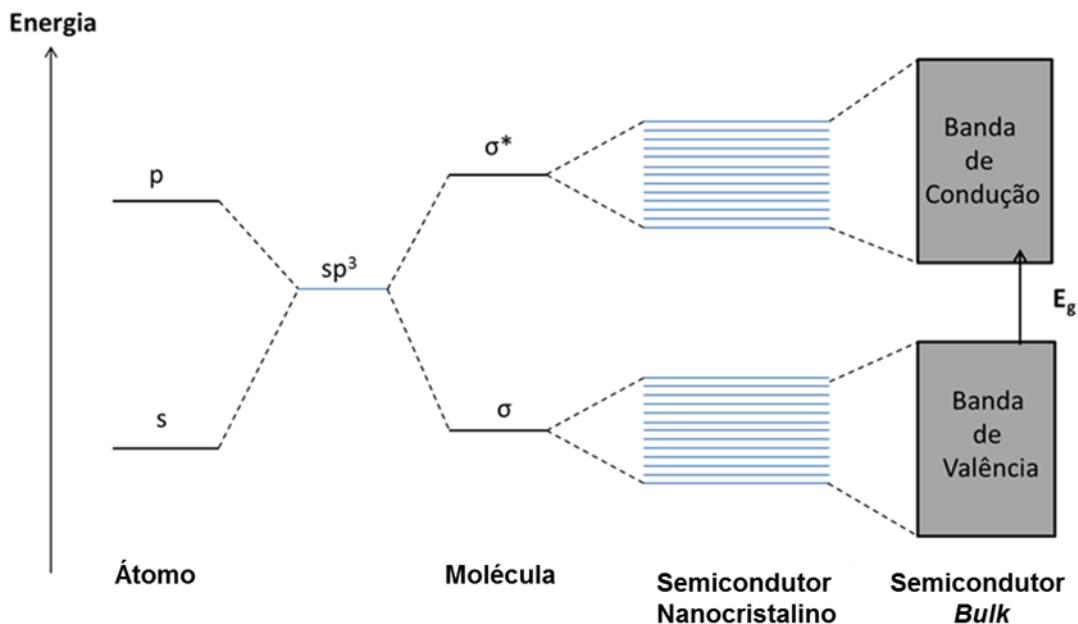


Figura 3. Comparação entre os níveis de energia para átomos, moléculas, semicondutor nanocristalino e semicondutor *bulk* Adaptado de (MORRISON, ESTLE e LANE, 1976).

Dependendo da relação entre o raio do nanocrystal (R) e o raio de Bohr do seu exciton (a_B) temos três tipos de confinamento: Quando $R \gg a_B$, temos um confinamento fraco com níveis de energia quasi-contínuos e quando $R \ll a_B$ podemos ter um confinamento intermediário ou forte, onde o exciton é confinado em um volume espacial, levando assim à discretização dos níveis de energia permitidos (BAKKERS, 2000), (WISE, 2000). Desse modo, com a redução de tamanho, o confinamento quântico descreve uma mudança de níveis de energia quasi-contínuos para os discretos (Figura 3).

Nos semicondutores cristalinos à redução de tamanho a nanômetros (1-10 nm) (MANSUR, 2010) submete-os a um regime de forte confinamento quântico, originando propriedades ópticas únicas dependentes do tamanho do cristal. A esses semicondutores nanocristalinos é dado um nome especial de pontos quânticos (PQ's) ou *Quantum Dots* (Figura 4).

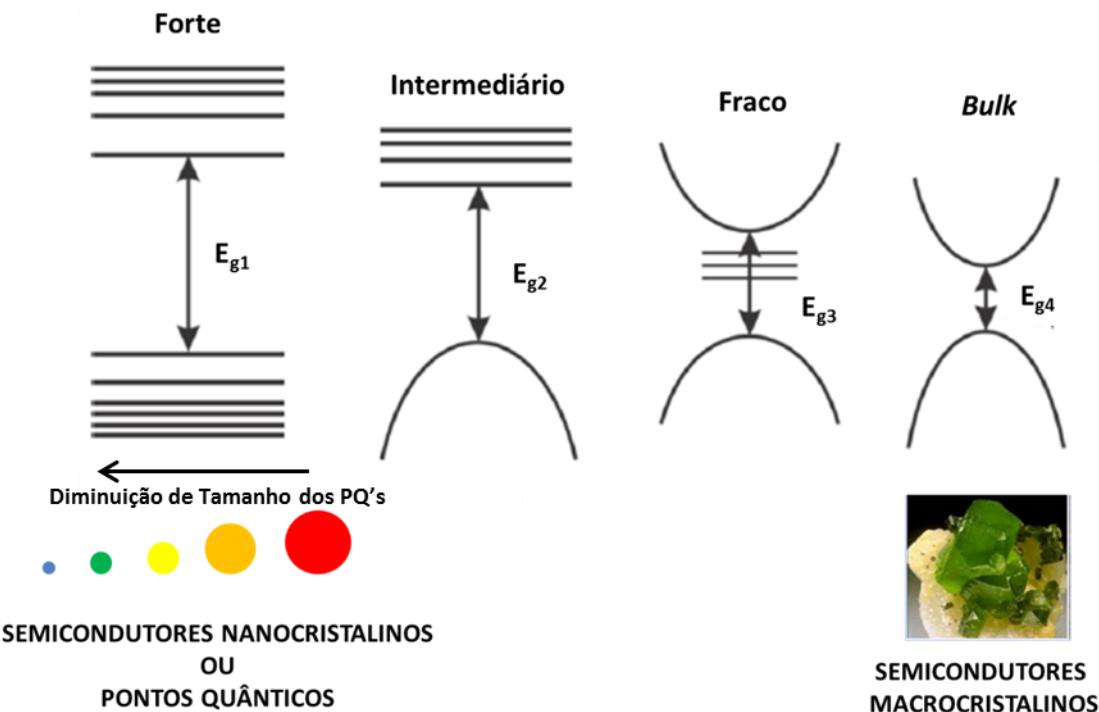


Figura 4: Diferentes tipos de confinamento quântico e a discretização de seus níveis de energia(Adaptado de (FERNANDES, 2013)).

O confinamento quântico tridimensional em PQ's foi primeiramente relatado por Efros e Efros em 1982 (EFROS e EFROS, 1982), a partir desses estudos pode-se considerar que o par elétron-buraco está confinado tridimensionalmente na extensão do nanocrystal. Mais tarde em 1984, Brus (BRUS, 1984) descreveu o confinamento eletrônico em uma caixa esférica utilizando a aproximação da massa efetiva.

Na aproximação da massa efetiva, se considera o elétron em uma banda de energia usando a descrição de um elétron livre, ou seja, a energia do sistema é basicamente energia cinética e substituindo a massa real pela massa efetiva (m^*) temos a equação 2 (RESENDE, 2004).

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (2)$$

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)_{k=k_0}} \quad (3)$$

Onde, \hbar é a constante de Plank(\hbar) dividido por 2π e k é o vetor de onda do espaço recíproco.

Na equação 2, a relação da energia com o quadrado de $|k|^2$ é assumida para o segurar o elétron ou buraco no poço de potencial periódico do semicondutor, com uma massa reduzida que é inversamente proporcional a largura da banda (ALIVISATOS, 1996).

A massa efetiva (m^*) é uma característica de cada banda de energia que possui um valor próprio associado (equação 3). Este valor é relacionado com a curvatura da banda e k_0 está associado a um máximo ou a um mínimo da curvatura da banda de valência ou de condução, ou seja, m^* corresponde a diferentes valores para elétrons e para buracos.

A relação entre o confinamento espacial e a superposição de momento do elétron ($p = \hbar k$), nos leva diretamente a aproximação da partícula na caixa (ALIVISATOS, 1996). Através dessa aproximação de massa efetiva, Brus (BRUS, 1984) obteve uma expressão aproximada para calcular a energia de *bandgap* do ponto quântico (equação 4):

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

Onde, E_{PQ} é a energia de *bandgap* do ponto quântico, E_g é a energia de *bandgap* do material *bulk*, m_e^* é a massa efetiva do elétron, m_h^* é a massa efetiva do buraco, R raio do nanocristal como explicitado anteriormente, ϵ_0 refere-se à permissividade no vácuo e ϵ a constante dielétrica do sólido. O termo em destaque refere-se à aproximação da partícula na caixa para o exciton, de modo que explicita a relação entre a energia do *band gap* e o raio da nanopartícula encontrada nos PQ's e o terceiro termo da equação representa a atração coulombiana entre o par elétron-buraco.

Esse modelo de Brus, não considera outros efeitos observados no nanocristal real, como por exemplo, efeitos atribuídos à estrutura da superfície, porém na prática pode ser utilizado para compreender qualitativamente os

efeitos ópticos observados devido ao confinamento quântico (TRINDADE, O'BRIEN e PICKETT, 2001).

Podemos compreender esses efeitos simplificadamente pela aproximação de partícula na caixa. A relação de energia devido à quantização depende de $1/R^2$, ou seja, quanto menor for o tamanho da partícula maior a energia E_{PQ} . Por outro lado quanto maior for o tamanho da partícula menor a diferença entre a energia E_{PQ} e E_g sendo esta condição limite para o confinamento.

1.1.2 Propriedades Ópticas e Aplicações Biológicas de Pontos Quânticos

Como consequência do forte confinamento quântico em PQ's, são observadas grandes mudanças nas propriedades ópticas, como por exemplo, os espectros de absorção e emissão se tornam dependentes do tamanho do nanocristal. Desse modo, é possível variar o comprimento de onda de emissão máxima mudando o tamanho da nanocristal como mostrado na Figura 5.

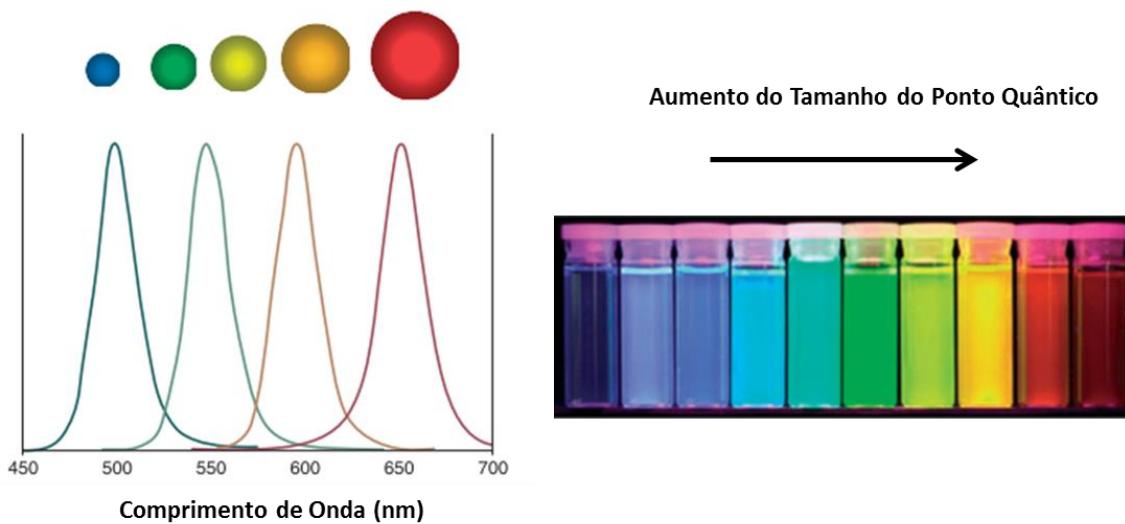


Figura 5: Esquema mostrando a variação do comprimento de onda de emissão dos PQ's com o aumento do tamanho do ponto quântico (Adaptado de (MANSUR, 2010)).

A partir dos espectros de absorção e emissão podemos obter informações sobre dispersividade da amostra, concentração de defeitos de superfície e tamanho médio de partículas aproximado (DAGTEPE, CHIKAN, *et al.*, 2007) e (YU, QU, *et al.*, 2003). A capacidade de monitorar essas

propriedades de acordo com as condições de síntese permitem aos PQ's aplicações em diferentes áreas, como: células solares (PAN, MORA-SERÓ, *et al.*, 2014), diodos emissores de luz (DAI, ZHANG, *et al.*, 2014), detecção de metais (VÁZQUEZ-GONZÁLEZ e CARRILLO-CARRION, 2014), biosensores (BOENEMAN, DELEHANTY, *et al.*, 2012), marcação celular, tumoral e imagem *in vivo*, (XING e RAO, 2008), entre outras aplicações.

Os primeiros relatos de aplicações de PQ's envolvendo aplicações biológicas surgiram em 1998 quando Bruchez Jr e colaboradores (BRUCHEZ JR., MORONNE, *et al.*, 1998) e Chan e colaboradores (CHAN e NIE, 1998) descreveram simultaneamente o uso de CdSe no sistema core-shell, para marcação celular e diagnóstico. Bruchez trabalhou com sistema CdSe(CdS ou ZnS) sintetizados por meio orgânico, formando posteriormente uma camada adicional de sílica fazendo com que os nanocristais sejam dispersos em meio aquoso; Chan utilizou CdSe/ZnS com o estabilizante ácido mercaptoacético (AMA). Esses sistemas foram comparados com fluoróforos convencionais e mostraram-se superiores.

Fluoróforos orgânicos são amplamente utilizados em sistemas de marcação de células, tecidos e organismos (WANG, KONG, *et al.*, 2014). Contudo, apresentam algumas desvantagens comparadas aos PQ's. A primeira delas é o amplo espectro de excitação dos PQ's (Figura 6(A)), podendo assim ser excitado em diferentes comprimentos de onda, enquanto que os fluoróforos apenas um único comprimento de onda deve ser utilizado devido ao estreito espectro de excitação (Figura 6(B)).

Uma vantagem são os valores de deslocamento de Stokes (δ), diferença entre o comprimento de onda de absorção e emissão excitônica, que em PQ's podem variar de até 250 nm que representando valores altos comparados a fluoróforos orgânicos (<50 nm) (RESCH-GENGER, GRABOLLE, *et al.*, 2008), pois representam o amplo espectro que o material pode absorver.

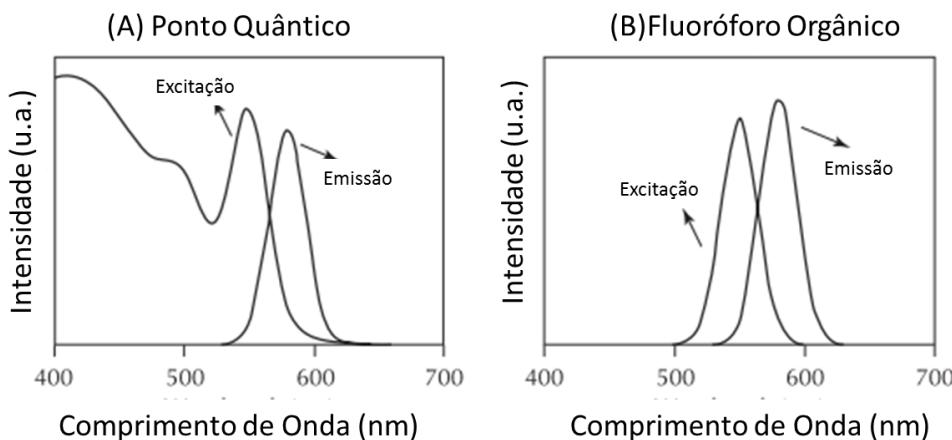


Figura 6: Ilustração dos espectros de excitação e emissão de pontos quânticos (A) e fluoróforo orgânico (B) Adaptado de (SANTOS, FARIAS e FONTES, 2008).

Dentre as vantagens dos PQ's frente à fluoróforos orgânicos algumas estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3: Comparação de propriedades entre QDs e Fluoróforos Orgânicos (RESCH-GENDER, GRABOLLE, *et al.*, 2008).

Propriedade	PQ's	Fluoróforos Orgânicos
FWHM ^a dos espectros de emissão (nm)	Simétrico, 30-90 ^b	Assimétrico, 70–100 nm
Tempos de vida de fluorescência (ns)	10–100 decaimento tipicamente multi-exponencial	1–10 decaimento mono-exponencial
Rendimento Quântico	10-80% ^c	50-100%
Deslocamento de Stokes (nm)	<50 para >150	<50
Estabilidade Fotoquímica	Alta (em λ visível e NIR)	Mediana ou Baixa (em λ visível e NIR)

^a full width at half height (largura a meia altura). ^b Depende do ponto quântico e do estabilizante utilizado. ^c Medidos em relação ao padrão Rodamina 6G.

As desvantagens de PQ's em relação aos fluoróforos estão relacionadas às dificuldades sintéticas e as propriedades ópticas obtidas. Além da compatibilidade dos PQ's em meio fisiológico e dificuldade de internalização

nos sistemas biológicos (RONG, ZHAO e TAO, 2012), porém algumas modificações de superfície (funcionalização) podem ser realizadas possibilitando a aplicação dos PQ's (MEDINTZ, UYEDA, *et al.*, 2005).

Os PQ's entram na célula por um processo natural conhecido como endocitose, em que a célula absorve material através da membrana. Desse modo a célula fica marcada, porém podem acontecer possíveis danos ao sistema biológico e alterações nas propriedades ópticas dos PQ's. Outra forma de aplicação é a marcação específica, utilizando biomoléculas como ácidos nucleicos, aminoácidos, peptídeos, proteínas e polissacarídeos que são introduzidos na superfície dos PQ's tornando-os mais biocompatíveis e passam a interagir especificamente com a superfície celular (SANTOS, FARIAS e FONTES, 2008).

Alguns promissores métodos de diagnóstico de bioimagem vêm sendo desenvolvidos a partir da marcação celular específica *in vitro* e *in vivo* (RAKOVICH, MAHFOUD, *et al.*, 2014) e (KAIRDOLF, SMITH, *et al.*, 2013).

PQ's também vêm sendo aplicados eficientemente como veículos na administração de orientada de fármacos através do nanocompósito PQ-droga, (PROBST, ZRAZHEVSKIY, *et al.*, 2013). Para facilitar a biocompatibilidade desses sistemas, algumas estratégias vêm sendo utilizadas, como por exemplo, encapsulação ou revestimento dos compósitos PQ's-droga com polímeros biocompatíveis e biodegradáveis facilitando a veiculação dos fármacos (YEA, BARREFELTA, *et al.*, 2014).

O que deve ser observado na aplicação desses sistemas de aplicações é a citotoxicidade dos PQ's. Os relatos sobre o uso desses sistemas ainda são inconclusivos e contraditórios.

Chang e colaboradores modificaram a superfície dos PQ's com o objetivo de observar a influência da modificação na sua toxicidade. O polímero biocompatível polietilenoglicol mudou a captação intracelular dos PQ's, porém não alterou a citotoxicidade do mesmo. Concluíram assim que os PQ's entram na célula por endocitose e que a morte celular está relacionada com a quantidade de nanopartículas absorvidas, pois o meio celular pode ser altamente oxidativo para os PQ's liberando os íons em solução e não está relacionado com as moléculas da sua superfície (CHANG, THEKKEK, *et al.*, 2006).

Mais tarde em 2009, Hoshino e colaboradores (HOSHINO, FUJIOKA, et al., 2009) estudaram diferentes estabilizantes como ácidos carboxílicos, álcoois e aminas na superfície de nanocristais de CdSe/ZnS, a fim de avaliar a influência do estabilizante sobre a toxicidade do PQ's. Deste estudo, concluíram que menor toxicidade foi obtida com estabilizantes com grupo álcool e que a toxicidade não depende do tipo de PQ's e sim das moléculas estabilizante em sua superfície, contrariando o estudo de Chang.

Trabalhos posteriores relataram a liberação de íons metálicos do PQ's no meio celular causando morte das células. Principalmente a liberação de íons Cd²⁺ pela destruição do PQ ou pelos íons livres em solução gerando espécies reativas de oxigênio, apoptose celular entre outras consequências (NAGESHA, SELVARASAH, et al., 2008) e (TIWARI, JIN e BEHARI, 2011).

Em estudos mais recentes, Ling Ye e colaboradores (YE, YONG, et al., 2012), mostraram que primatas submetidos à injeção intravenosa de PQ's de CdSe/CdS/ZnS numa dose de 25 mg Kg⁻¹, sobreviveram sem nenhuma evidência de toxicidade. Alguns primatas foram avaliados por até um ano, após o uso dos PQ's e não mostraram efeitos adversos. Este estudo é de grande importância, pois sugere uma potencial aplicação de PQ's em humanos, como por exemplo, em cirurgia guiada por imagem ou remoções de tumores.

Devido as suas propriedades, os PQ's são altamente promissores para aplicações *in vivo*. Porém, a discussão sobre a toxicidade intrínseca a esses sistemas ainda dificultam a sua aplicação. Atualmente existe a busca pela substituição dos íons cádmio por zinco (ZnTe, ZnSe ou ZnS) de modo a reduzir a toxicidade e facilitar o uso desses sistemas para aplicação *in vivo*. A síntese e aplicação de PQ's contendo zinco, ainda é pouco explorada devido a grande dificuldade de produzir de nanocristais de alta qualidade (LIUA, WEIA, et al., 2011).

1.1.3 Passivação de Pontos Quânticos

Em geral, os sólidos cristalinos reais, exibem uma variedade de defeitos estruturais. Esses defeitos são conhecidos como desvios da idealidade do cristal e são resultantes de ligações pendentes na superfície. No caso de

nanocristais, devido a sua elevada área superficial a densidade de defeitos indesejáveis deve ser fortemente controlada, de modo a não influenciar nas suas propriedades.

No caso das propriedades fluorescentes, com os defeitos surgem níveis eletrônicos chamados armadilhas (*traps*) que podem se localizar entre as bandas de valência e a banda de condução do semicondutor (Figura 7A), criando assim vias não radiativas que desativam o éxciton diminuindo ou até suprimindo a luminescência (MANSUR, 2010).

Uma das estratégias para redução de defeitos de superfície é a modificação química desses sítios com o revestimento das partículas utilizando outro semicondutor, resultando assim numa estrutura chamada *core-shell* (núcleo-casca), representado na Figura 7(B).

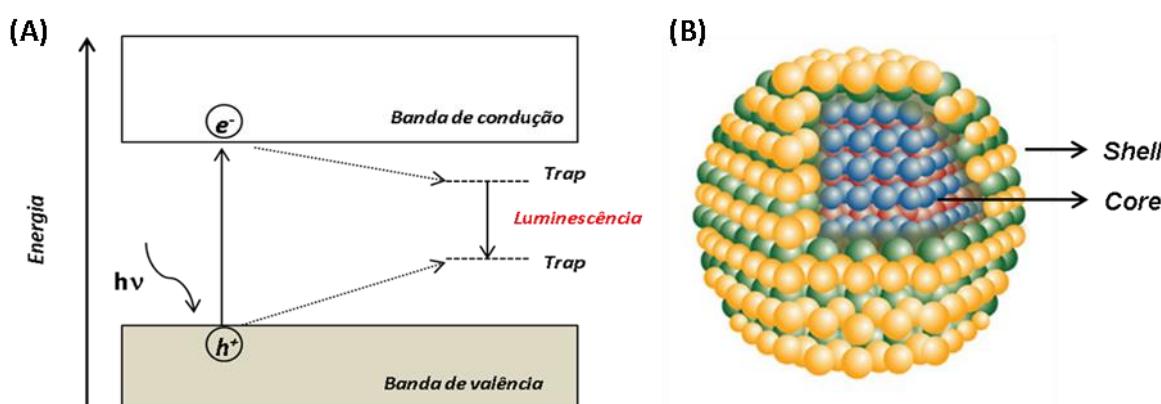


Figura 7. Esquema ilustrando os “*traps*” causados pelos defeitos de superfície em nanocristais de semicondutores (A) e estrutura *core-shell* de nanocristais (B) (Adaptado de (www.techliveinfo.com)).

O processo de formação da casca é chamado de passivação, consiste na formação de uma estrutura que se conecta a superfície do núcleo através de quimissorção, atração eletrostática ou interações hidrofóbicas (SPERLING e PARAK, 2010). Esta modificação deve proceder com a escolha dos semicondutores que estarão no núcleo e na camada de passivação, podendo ser divididos em duas classes - tipo I e tipo II (SILVA, VIOL, *et al.*, 2010).

O **tipo I**, ocorre quando o semicondutor da casca tem o *band-gap* maior que o semicondutor do núcleo, como representado na Figura 8. Isso causa um confinamento do exciton na região do núcleo, de forma que separando fisicamente a superfície ativa do semicondutor do núcleo em relação ao meio reacional, temos menos defeitos de superfície e consequentemente melhores propriedades fluorescentes.

Já na estrutura **tipo II**, os elétrons são confinados na região da casca enquanto que os buracos estão confinados na região do núcleo, dessa forma temos uma separação do exciton. A vantagem dessa estrutura é que se podem alterar as propriedades ópticas mediante a variação da espessura da casca.

Alguns outros aspectos também devem ser observados para escolha do sistema núcleo-casca, como por exemplo, a diferença entre os parâmetros de rede dos semicondutores. Esta diferença deve ser pequena o suficiente para que ambos cristalizem na mesma estrutura, evitando assim a formação de defeitos. A espessura da camada de passivação também deve ser observada, pois deve ser adequada para melhorar as propriedades desejadas (HINES e GUYOT-SIONNEST, 1996).

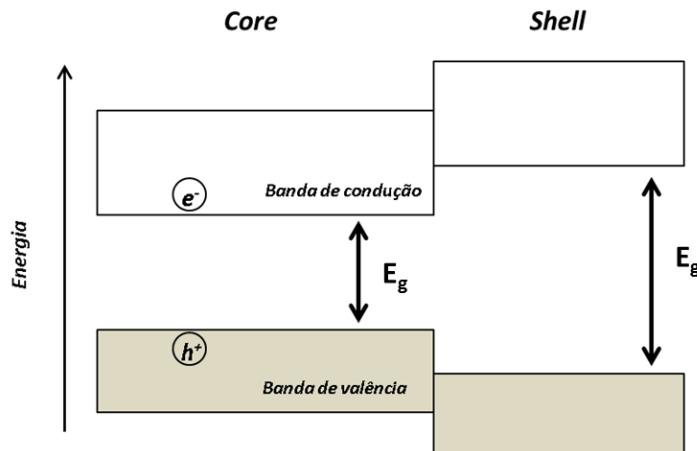


Figura 8. Esquema representando a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução em um sistema core-shell.

As estruturas núcleo-casca do tipo I representam a maior parte dos trabalhos envolvendo PQ's, devido a maior facilidade sintética quando comparadas ao tipo II. Estas estruturas foram primeiramente relatadas na

síntese de PQ' por Hines e Guyot-Sionnest (HINES e GUYOT-SIONNEST, 1996) utilizando reagentes organometálicos e solventes coordenantes (tri-n-octilfosfina-(TOP)), para sintetizar CdSe/ZnS com dispersão inferior a 5%. Os nanocristais apresentaram 3 nm de núcleo e duas camadas de casca de ZnS, resultando em valores de rendimento quântico de 50%, medidos em relação ao Rodamina 560, com comprimento de onda de excitação (λ_{ex}) em 470 nm.

1.2. Síntese de Pontos Quânticos

1.2.1 Sistemas Coloidais

Coloides são quaisquer partículas em dimensões lineares entre 10^{-9} m e 10^{-6} m que apresentam movimento Browniano, ou seja, um movimento randômico causado por choque entre as partículas e as moléculas do fluído. Soluções coloidais são referidas como dispersões ou suspensões, em que as partículas são dispersas ou suspensas numa fase contínua. Em dispersões coloidais as partículas são suficientemente grandes para definir uma interface com meio em que estão dispersas e a sua estabilidade é governada pelas interações entre as superfícies das partículas devido ao seu comportamento termodinamicamente instável (DHONT, 2003).

Dentre as vantagens da síntese coloidal temos a dispensa de uso de substratos para crescer as estruturas e pode ser facilmente aplicado em grande escala comparado com outras metodologias de síntese de nanopartículas. Além de que para aplicações biológicas são utilizadas nanopartículas exclusivamente em meio coloidal.

Alguns fatores são importantes para a manutenção do sistema coloidal, dentre eles estão: a dimensão e a forma das partículas, propriedades físico-químicas da superfície da partícula e da fase contínua, interações entre as partículas e entre a partícula e a fase contínua (MASLIYAH e BHATTACHARJEE, 2006).

A estabilidade dos sistemas coloidais envolvem interações eletrostáticas ou não-coulombianas como as forças de Van der Waals, ambas podem ser

responsáveis pela manutenção do sistema coloidal ou pela agregação e coagulação das partículas. A dispersão coloidal apresenta a tendência espontânea de minimização da área interfacial, entre a fase dispersa e a fase dispersante (DHONT, 2003), para diminuir essa tendência são utilizadas moléculas orgânicas chamadas de estabilizantes.

1.2.2 Estabilizantes

No sistema coloidal, os PQ's apresentam em sua superfície grupos chamados estabilizantes como ilustrado na Figura 9. Os estabilizantes permitem controlar a cinética de síntese, fornecer estabilidade e dispersividade ao sistema coloidal no meio de síntese (aquoso ou orgânico), além de adicionalmente funcionalizar a superfície dos nanocristais pela introdução de grupos funcionais (ROGACH, KORNOWSKI, *et al.*, 1999).

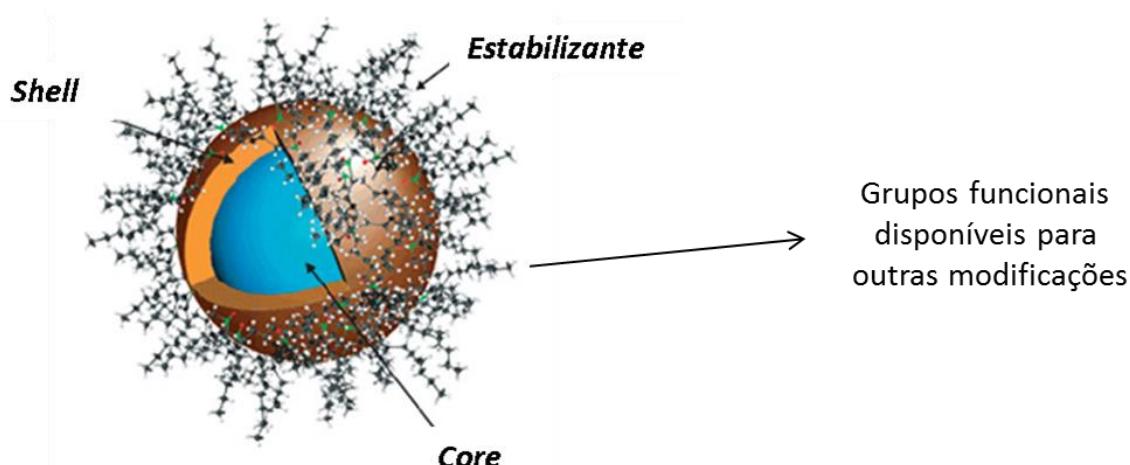


Figura 9. Ilustração de um pontos quânticos do tipo core-shell com grupos estabilizantes (Adaptado de (HE, WANG e CHENG, 2010)).

Na síntese de PQ's em solventes orgânicos, moléculas surfactantes são utilizadas coordenadas (ou não coordenadas) à superfície dos nanocristais, formando assim uma camada hidrofóbica superficial que evita o processo de coalescência por estabilização estérica.

A estrutura desses estabilizantes é composta de uma parte não polar (cadeia de hidrocarbonetos) e uma parte polar terminal (-NH₂, -CONH₂, -COOH e etc.). Como exemplos desses estabilizantes temos trioctilfosfina(TOP), óxido de tri-n-octilfosfina ((C₈H₁₇)₃PO - TOPO), 9-Octadecilamina (C₁₈H₃₅NH₂), N,N-Dioctil-1-octanamina (C₂₄H₄₉NH₂) e ácido (9Z)-octadecenóico (C₁₇H₃₃COOH), entre outras (TRINDADE, O'BRIEN e PICKETT, 2001).

Em síntese de PQ's em meio aquoso, o sistema é diferente, as moléculas estabilizantes estão carregadas negativamente ou positivamente no pH de síntese, promovendo assim a estabilização eletrostática dos nanocrstais em solução devido a repulsão dos íons entre as superfícies dos nanocrstais. O grupo funcional mais utilizado para interagir com a superfície dos nanocrstais é o grupo tiol (-SH), devido a forte interação com superfícies inorgânicas como, por exemplo, nanopartículas de ouro (IVANOV, BEDNAR e HAES, 2009).

As estruturas dos estabilizantes tiólicos são do tipo HS-R-X, sendo R o grupo espaçador e X responsável pelas funções orgânicas presentes nos estabilizantes como, por exemplo, -COOH, -OH e -NH₂. Na literatura, alguns grupos têm estudado a influênciade dessas estruturas carboxílicas sobre as propriedades ópticas dos PQ's (ZHANG, ZHOU, *et al.*, 2003). Esta dinâmica ainda vem sendo discutida, porém sabe-se que esta diretamente relacionada com a temperatura da reação, escolha adequada dos solventes (no caso de meio orgânico), concentração e extensão da cadeia carbônica dos ligantes.

Rogach e colaboradores (ROGACH, KORNOWSKI, *et al.*, 1999), (ROGACH, FRANZL, *et al.*, 2007) descreveram primeiramente PQ's de CdTe/CdS e CdSe/CdS com grupos tióis como estabilizantes (tioalcóois e tioácidos). As moléculas orgânicas são solubilizadas em meio alcalino para desprotonação do grupo tiol, e posteriormente agem na formação a camada de passivação disponibilizando o tiol desprotonado S⁻ para reagir com o cádmio em excesso formando CdS enquanto o COO⁻ proporcionam a dispersão no meio aquoso. Nesse caso, nanocrstais altamente estáveis são produzidos com valores de rendimento quântico entre 40-60% em relação ao padrão Rodamina 6G.

Atualmente a utilização de tióis é extensivamente aplicada para vários nanocrstais em diferentes metodologias na síntese de PQ's: CdSe/CdS

(RONG, ZHAO e TAO, 2012), ZnSe/ZnS (FANG, LI, *et al.*, 2009), CdTe/CdS (ZHANG, ZHOU, *et al.*, 2003), entre outros.

Na Figura 10, estão listados alguns dos principais estabilizantes tiólicos citados na literatura e o pH necessário para a sua utilização em síntese de PQ's em meio aquoso.

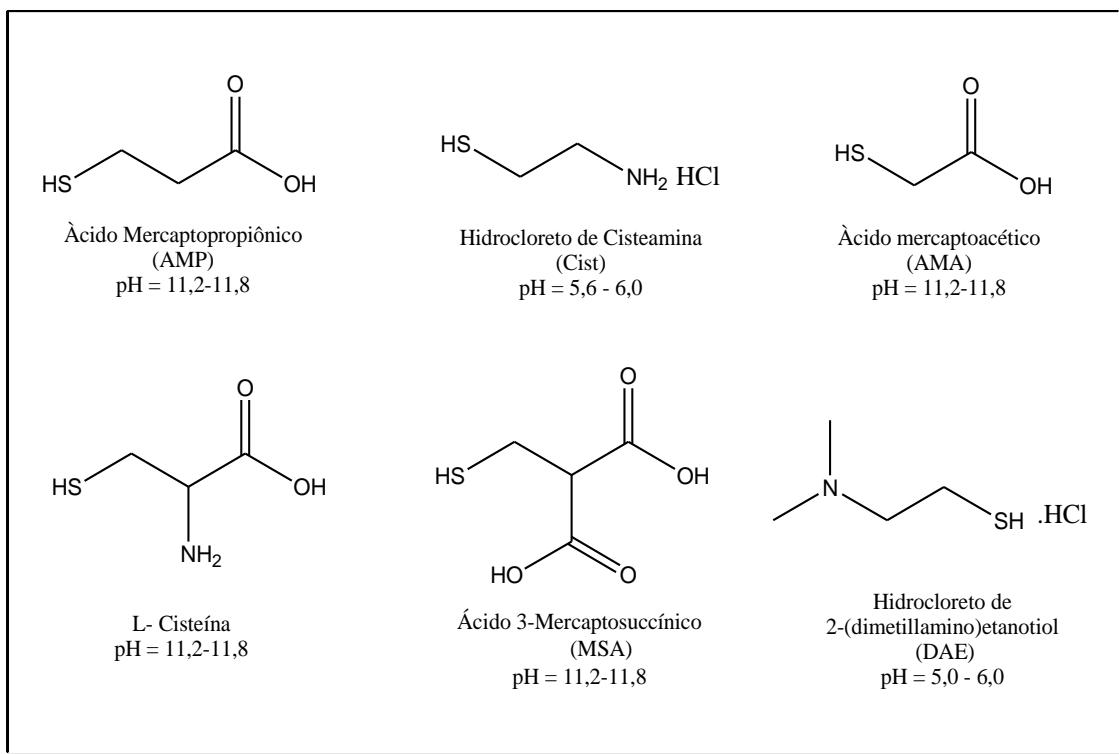


Figura 10. Moléculas Orgânicas comumente citadas como estabilizantes em sínteses de PQ's.

Os estabilizantes utilizados nesta tese os compostos tiólicos: ácido 3-mercaptopropionico (AMP), ácido mercaptoacético (AMA) e hidrocloreto de cisteamina (CA) (Figura 10). Estes compostos são amplamente utilizados na síntese de PQ's em meio aquoso, com alta estabilidade e boa intensidade de luminescência (ZHANG, ZHOU, *et al.*, 2003).

Importante na utilização desses sistemas tiólicos é o pH da síntese, devido à necessidade de desprotonação do tiol, ocorrendo assim a formação de complexos entre os ametais e os grupos orgânicos, logo devemos conhecer os valores de pKa para os compostos utilizados nesta tese para a escolha do pH da síntese (Tabela 4)

Tabela 4: Valores de $pK_{a\text{SH}}$, $pK_{a\text{NH}_2}$ e $pK_{a\text{COOH}}$ dos compostos mercaptocarboxílicos e mercaptoamino utilizados como estabilizantes.

Estabilizantes	$pK_{a\text{SH}}$	$pK_{a\text{NH}_2}$	$pK_{a\text{COOH}}$
AMA	10,55	-	3,53
AMP	10,20	-	4,32
CA	9,19	10,75	-

AMA e AMP (ZHANG, ZHOU, *et al.*, 2003)

CA (<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2-aminoethanethiol#section=LogP>)

1.2.3 Mecanismo de Formação dos Pontos Quânticos

A formação de nanopartículas em geral, depende basicamente da junção de moléculas ou íons pequenos contendo um ou mais átomos que são chamados de precursores. Esses precursores se degradam originando uma nova espécie reativa chamada monômero, que é responsável pelos processos de nucleação e crescimento dos nanocrystalais.

Os fatores como concentração dos precursores, pH, temperatura e tempo de aquecimento afetam a cinética dos processos de nucleação e crescimento dos nanocrystalais (DAGTEPE, 2008). A Figura 11 ilustra o processo de nucleação e crescimento em relação à concentração de precursores e o tempo reacional.

A nucleação é a primeira etapa do processo de formação de partículas em que são formados os primeiros agregados na solução mãe.

Inicialmente ocorre uma rápida adição dos reagentes na reação e a concentração de precursores chega à supersaturação como exemplificado na Figura 11, dessa forma acontece uma rápida nucleação seguida pela diminuição da supersaturação. A nucleação ocorre quando a supersaturação é alcançada pela mudança das propriedades termodinâmicas da solução (SMET, DERIEMAEKER, *et al.*, 1999).

Com o tempo, a concentração decresce até um valor crítico e o crescimento dos núcleos começa a ocorrer pelo consumo das espécies

presentes na solução mãe, formando as partículas cristalinas primárias. A distribuição de tamanho inicial é determinada pelo tempo em que os núcleos são formados e começam a crescer, uma vez que o crescimento dos nanocristais é semelhante para todos.

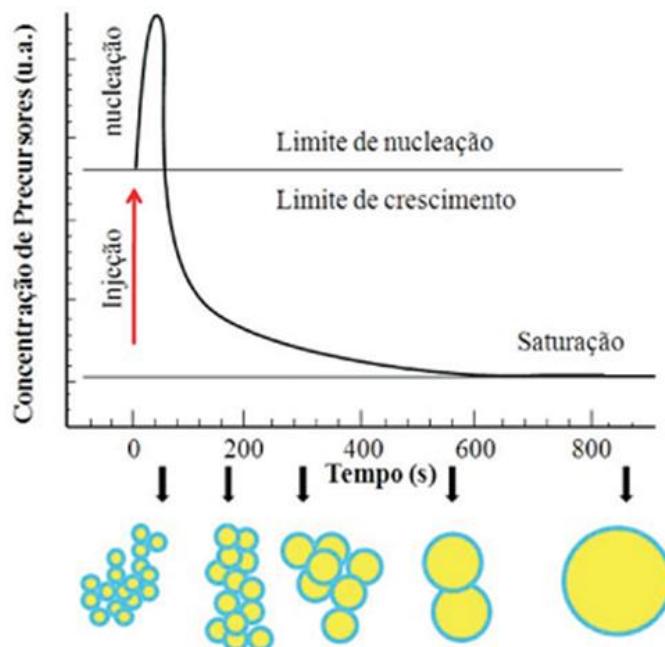


Figura 11. Gráfico ilustrando as etapas de crescimento de partículas em dispersões coloidais, Adaptado de (SILVA, VIOL, *et al.*, 2010).

O controle da velocidade de crescimento dos nanocristais é crucial para a diminuição da sua dispersividade e depende de vários fatores (DHONT, 2003):

- (i) Quantidade de precursores disponíveis na solução;
- (ii) Velocidade de difusão de material para a superfície da partícula, ou seja, viscosidade do meio;
- (iii) Orientação do material incorporado na rede cristalina da partícula;
- (iv) Absorção de impurezas na superfície da partícula, que podem agir como inibidores de crescimento;
- (v) Agregação desordenada partícula-partícula.

A qualidade dos PQ's obtidos baseia-se na capacidade de parar o crescimento dos nanocristais, para o controle do equilíbrio entre o sólido cristalino e os íons metálicos em solução. Uma atenção especial deve ser dada a processos de crescimento em longo prazo e envelhecimento de Ostwald, que resultam em um aumento da distribuição de tamanho, ou seja, alterações na forma, estrutura, dimensão das nanopartículas, formação de aglomerados maiores levando a floculações irreversíveis e consequentemente separação de fases (SANTOS, FARIAS e FONTES, 2008).

O mecanismo de envelhecimento de Ostwald é um processo espontâneo em sistemas coloidais em que as partículas menores se dissolvem fornecendo precursores para construção de partículas maiores, devido a sua maior solubilidade e sua difusão no meio dispersante. Este envelhecimento ocorre pelo efeito Kelvin, que se baseia na existência de um raio intermediário em que a energia livre do sistema é reduzida se o núcleo aumenta ou se dissolve, esse raio é conhecido como raio crítico. Se a dimensão das partículas for menor que o raio crítico, elas se dissolvem contribuindo para o crescimento das partículas com dimensões maiores que o raio crítico (SMET, DERIEMAEKER, *et al.*, 1999).

1.2.4 Histórico de Síntese Coloidal de Pontos Quânticos

Os PQ's podem ser sintetizados por dois tipos de métodos distintos: *top-down* e *bottom-up*. Nos métodos *top-down* o sistema macroscópico é reduzido utilizando técnicas físicas para a obtenção desses materiais por litografia (BERTINO, GADIPALLI, *et al.*, 2007), irradiação de laser (YANG, LING, *et al.*, 2013), ultrassom (ZHAO, TAN, *et al.*, 2012), entre outras metodologias. Comumente os nanocristais sintetizados são depositados como filmes finos sobre um substrato, porém apresentam alta dispersão de tamanho.

Nos métodos *bottom-up* os íons e moléculas se agregam e formam o sistema coloidal, os nanocristais são produzidos em menor escala e com baixa dispersão de tamanho. A principal vantagem do método coloidal é que os nanocristais podem ser utilizados em aplicações biológicas (SANTOS, FARIAS e FONTES, 2008).

Os primeiros relatos sobre preparação de PQ's surgiram em 1982, quando Alfassi *et al.* (ALFASSI, BAHNEMANN e HENGLEIN, 1982) descreveram a síntese de CdS e CdS-ZnS baseados em técnicas de química coloidal. No mesmo ano Ekimov e colaboradores (EKIMOV e ONUSHCHENKO, 1982), preparam a partir de precursores metálicos e calcogenetos, nanocristais crescidos em matrizes de vidro. A partir desse método foram obtidos nanocristais no sistema II-VI (CdTe e CdSe), com baixa densidade e sem controle de tamanho.

Com a busca de novas metodologias de síntese de PQ's, em 1988 Steigerwald e colaboradores (STEIGERWALD, ALIVISATOS, *et al.*, 1988), relataram a síntese de PQ's em sistemas micelares. A partir daí, vários outros trabalhos apresentaram PQ's em sistemas micelares, como micelas reversas dispersas em solventes como trialquilfosfinas e óxidos fosfínicos, micelas como nanoreatores, com maior controle de tamanho dos nanocristais (PILENI, 1997).

Mais tarde 1990, ocorreu um grande avanço nos processos de síntese de PQ's, quando Murray e colaboradores (MURRAY, NORRIS e BAWENDI, 1993), propuseram um método para utilização de organometálicos para produzir CdS, CdSe e CdTe. Nesse processo ocorreu a injeção rápida dos precursores organometálicos, como dimetilcádmio ($\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$) e bis(trimetilsilil)selênio ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{SeSi}_2$), utilizando solventes (base de Lewis) TOP/TOPO em altas temperaturas (300°C), fornecendo nanocristais altamente monodispersos, com nanopartículas variando de 2-12 nm e rendimentos quânticos de fluorescência de 80% comparados com o padrão Rodamina B.

Peng e colaboradores (PENG e PENG, 2001) posteriormente aprimoraram a metodologia de síntese organometálica, utilizando outros precursores do cádmio como óxido de cádmio (CdO), acetato de cádmio ($\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$), cloreto de cádmio (CdCl_2) e sulfato de cádmio (CdSO_4), com o objetivo de investigar a influência dos respectivos íons no processo de síntese e a influência na estabilidade desses materiais. Como alternativa para síntese do CdSe solventes não coordenantes como 1-(octadeceno) ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}$) e outros agentes estabilizantes como octadecilamina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$), dodecilamina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$) foram utilizados. Nanocristais relativamente maiores foram obtidos, devido ao efeito de temperaturas mais altas, em que os estabilizantes

ficam desligados da superfície, ocorrendo assim maior crescimento dos nanocristais (QU, PENG e PENG, 2001).

As metodologias organometálicas possibilitaram de um modo geral, a obtenção de PQ's com baixa dispersão de tamanho, altos valores de rendimento quântico, maior estabilidade química, fotoquímica e a possibilidade de síntese em maior escala para aplicação industrial e atualmente ainda são muito utilizadas. Estes se mostraram altamente promissores para aplicações envolvendo ótica não linear, porém não são compatíveis para aplicações envolvendo sistemas biológicos devido à alta toxicidade (SRINIVASAN e PAINTER, 2007)

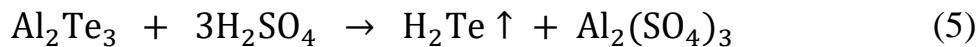
A desvantagem das metodologias organometálicas é devido aos precursores altamente tóxicos, pirofóricos, explosivos e de alto custo. Isto ocasionou uma busca por novas metodologias de síntese dos PQ's, de modo a melhorar as propriedades dos materiais obtidos e reduzir a toxicidade dos precursores visando aplicações biológicas.

As primeiras tentativas de produzir nanocristais biocompatíveis, foram PQ's obtidos por técnicas organometálicas, onde os mesmos poderiam ter suas superfícies modificadas se submetidos a alguns métodos descritos na literatura, como por exemplo, troca de ligantes (BAKER e KAMAT, 2010), silanização dos nanocristais (WOLCOTT, GERION, *et al.*, 2006), formação de interface hidrofílica com moléculas anfifílicas (ANDERSON e CHAN, 2008) e micelização do nanocristais (YU e PENG, 2002).

A metodologia de troca de ligantes se destaca pela introdução de moléculas tiólicas como, HS-alquil-COOH ou HS-alquil-NH₂, onde grupos funcionais solúveis poderiam ser utilizados em processos de bioconjugação. Porém, esses métodos mostraram certa dificuldade na manutenção da estabilidade dos PQ's e um decréscimo nas suas propriedades ópticas comparadas com as amostras originais (YU e PENG, 2002).

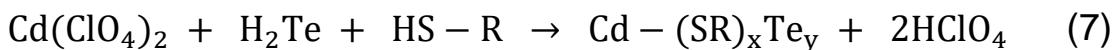
Posteriormente na busca por metodologias mais “verdes”, Rajh e colaboradores (RAJH, MIÉIÉ e NOZIK, 1993) sintetizaram de modo controlável nanocristais de CdTe em solução aquosa. Esse método, consistiu na formação do precursor de telúrio NaHTe a partir o gás teluridreto (H₂Te) de a 0°C (Equação 5). Em seguida foi realizada uma titulação de uma solução de NaOH e o H₂Te para formação do NaHTe (Equação 6), que posteriormente foi

adicionado à solução de íons cádmio em atmosfera de argônio, na presença de polifosfato (hexametafosfato) e o tiol (3-mercaptopropanodiol) para formação dos nanocristais de CdTe. Dentre as características do material, é citada pelos autores uma fraca dependência do tamanho das nanopartículas com comprimento de onda de emissão.



Rogach e colaboradores (ROGACH, KORNOWSKI, *et al.*, 1999) sintetizaram nanocristais de CdTe de alta qualidade, com grupos tiólicos (2-mercaptopropanodiol e 1-tioglicerol) utilizados como estabilizantes. Esse artigo foi um marco na síntese de PQ's em meio aquoso, pois compara diferentes condições reacionais (concentrações de precursores, temperatura e estabilizantes) para obtenção de nanocristais estáveis, apresentando propriedades óticas em meio aquoso comparáveis aos métodos organometálicos.

Na busca para reduzir o número de etapas e simplificar o método de síntese Gaponik e colaboradores (GAPONIK, TALAPIN, *et al.*, 2002), propuseram o borbulhamento do gás do H₂Te numa solução contendo o precursor de cádmio e o estabilizante (equação 7), formando nanopartículas através do aquecimento (equação 8), por um método mais controlável e reproduzível (Figura 12). Devido as boas características dos nanocristais sintetizados, o método foi aplicado para obtenção de outros PQ's de telúrio como HgTe (ROGACH, EYCHMULLER, *et al.*, 2007) e de selênio como ZnSe em meio aquoso, com o borbulhamento do gás H₂Se na solução de perclorato de zinco (Zn(ClO₄)₂.6H₂O) (SHAVEL e GAPONIK, 2004).



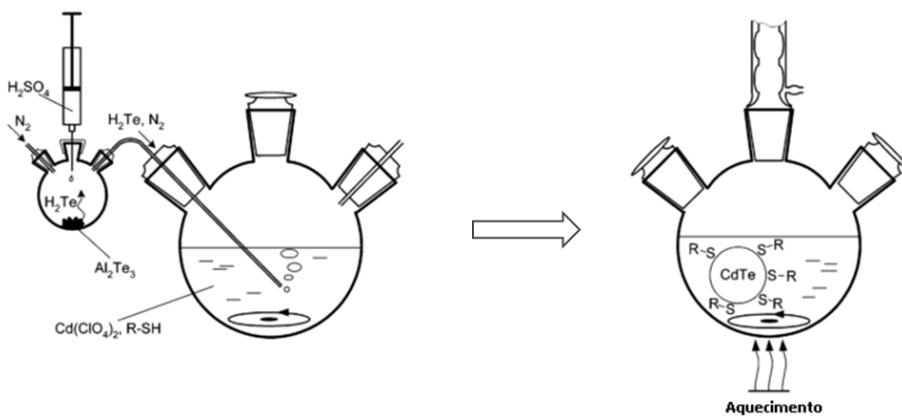


Figura 12. Esquema ilustrativo para o borbulhamento de gás telurídrico na solução de percussor de cádmio e estabilizante, seguido do aquecimento para formação das nanopartículas, adaptado de (GAPONIK, TALAPIN, *et al.*, 2002).

Atualmente, a metodologia mais tradicional para produzir PQ's em meio aquoso é a partir da redução do calcogênio em pó utilizando grande excesso de fortes agentes redutores como, borohidreto de sódio (NaBH_4) e hidrato de hidrazina ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (MURRAY, KAGAN e BAWENDI, 2000). Um dos grandes problemas dessa metodologia é o excesso de agentes tóxicos, pois devem ser removidos antes de qualquer aplicação biológica. Outro problema é o pouco controle das espécies presentes na redução do calcogênio (por exemplo, Se e Te), tornando esse processo todo não controlável e dificultando assim a reprodutibilidade da síntese.

Várias melhorias foram realizadas a partir da metodologia tradicional com agentes redutores para obtenção de PQ's, entre elas estão o método hidrotermal (ZHANG, WANG, *et al.*, 2003), ultrassom (MENEZES, GALEMBECK e JUNIOR, 2011) e irradiação com micro-ondas (LI, QIAN e REN, 2005). Através desses métodos, os nanocristais foram obtidos com redução do tempo reacional, porém em todos os métodos o precursor NaHTe foi obtido ainda através da adição de excesso de NaBH_4 .

Apesar dos métodos aquosos apresentarem baixo custo, menor toxicidade que meios orgânicos e produzirem materiais biocompatíveis, os grandes problemas são a reprodutibilidade e baixa de eficiência quântica, o que limita a aplicação desses materiais em sistemas biológicos. Isto tem impulsionado modificação das estruturas dos PQ's sintetizados em processos

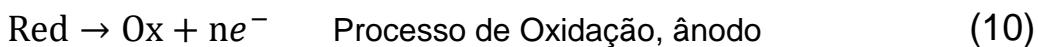
de revestimento com outros materiais (WUISTER e MEIJERINK, 2003), conjugação (HOSHINO, FUJIOKA, *et al.*, 2004), bem como o estudo de novas metodologias de síntese como a metodologia eletroquímica.

1.3. Eletroquímica

O uso da eletroquímica em síntese química é uma estratégia cada vez mais promissora como alternativa à química tradicional, tanto academicamente como em escala industrial (KULESZA, BARROS, *et al.*, 2013). Através de células eletrolíticas reações não espontâneas podem ser realizadas através de processo de transferência de elétrons.

Durante a eletrólise os elétrons migram do pólo negativo (ânodo) onde ocorre a oxidação para o pólo positivo (cátodo) onde ocorre a redução. Reações com eletrodos ocorrem na interface eletrodo-solução, nesta região a distribuição de cargas é diferente do resto da solução e ocorrem processos de adsorção, transferência de elétrons e dessorção das espécies. Alguns fatores são importantes na escolha do eletrodo a ser utilizado, como área do eletrodo e a constituição química do eletrodo.

As reações que acontecem nos eletrodos são representadas da seguinte forma:



Onde Ox representa à espécie oxidada e Red a espécie reduzida.

A eletrólise pode ocorrer através do controle de potencial-cronoamperometria (E) em um sistema de três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar e eletrodo de referência) onde o potencial é mantido constante ao longo da eletrólise, ocorrendo um decréscimo na corrente com o consumo do analito. Já no sistema de corrente controlada-cronopotenciometria (*i*) apenas dois eletrodos são utilizados sem o uso de eletrodo de referência, nesse caso a corrente é fixa ao longo da eletrólise nesse caso em reações

complexas várias espécies podem ser originadas ao longo da reação eletroquímica.

Os processos eletroquímicos apresentam vantagens como: baixo custo, facilidade de automação e seletividade. Além de apresentar várias vantagens na utilização como uma metodologia verde, como (SCHAFFER, 2011):

- ✓ Diminuição de resíduos, pois o elétron não está ligado a um reagente, portanto livre de poluição;
- ✓ Economia de átomos, porque elétrons são transferidos para grupos eletroativos na molécula, não necessariamente outras moléculas precisam ser adicionadas;
- ✓ Diminuição de toxicidade dos reagentes e solventes, não havendo necessidade de agentes redutores ou oxidantes;
- ✓ Eficiência de energia, normalmente os processos ocorrem em temperatura e pressão ambiente e a eletricidade é utilizada eficientemente como reagente redox;
- ✓ Derivatização desnecessária, em eletrossíntese o substrato é ativado seletivamente pela transferência de elétrons sem a necessidade de mudanças anteriores nos substratos;

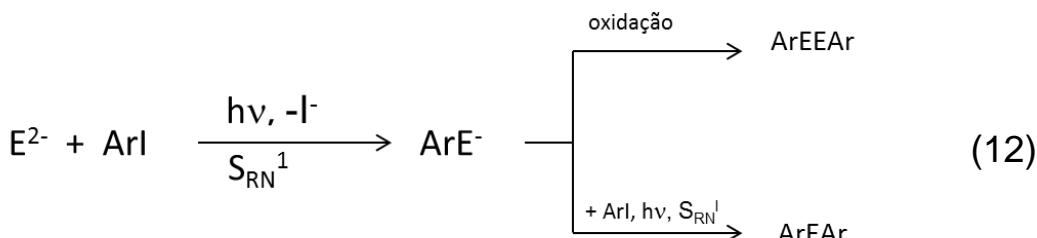
Processos eletroquímicos em escala industrial são bem sucedidas na síntese de alguns compostos orgânicos e inorgânicos responsáveis por avanços tecnológicos relevantes nas indústrias, dentre estes estão: soda-cloro, produção de alumínio, p-aminofenol, adiponitrila, etileno glicol, antraquinona, produtos perfluorados, ácido glioxílico e L-cisteína (SEQUEIRA e SANTOS, 2009).

Algumas espécies são bastante interessantes em eletroquímica, pois exibem múltiplos estados de oxidação, podendo envolver vários pares redox no equilíbrio ácido-base e de oxidação-redução, como por exemplo, reações envolvendo calcogênios como o telúrio, selênio e enxofre (BOUROUSHIAN, 2010).

1.3.1 Pontos quânticos sintetizados via metodologias eletroquímicas

A redução de telúrio foi primeiramente relatada em 1978 por Barbier e colaboradores (BARBIER, BECDELIEVRE e BECDELIEVRE, 1978), que realizaram o processo de cronopotenciometria (redução a corrente constante) em meio ácido e alcalino para produzir eletrodos modificados com óxido de telúrio. Mais tarde, outras metodologias de redução foram realizadas partindo de outras espécies de telúrio como, por exemplo, Te^{4+} (BARBIER, BECDELIEVRE e BECDELIEVRE, 1978).

Os primeiros a aplicar um procedimento eletroredução de calcogênios em síntese de outros compostos foram Thobi-Gauthier e Degrand (THOBIE-GAUTHIER e DEGRAND, 1991), a metodologia consistia em reações de substituição usando cátodos de sacrifício de Se^0 e Te^0 produzindo diselenetos e diteluretos (Se_2^{2-} e Te_2^{2-}) (Equação 11), neste caso para produção de diarilcalcogenetos (equação 12).



O desenvolvimento de metodologias eletroquímicas para produção de intermediários calcogenetos aplicados em síntese orgânica e inorgânica é bastante promissora, porém poucos trabalhos são citados na literatura (DEGRAND e PREST, 1991), (LUDVÍK e NYGÅRDA, 1996), (RODRIGUEZ, ROMEROA, *et al.*, 1999).

As primeiras metodologias eletroquímicas desenvolvidas para síntese de PQ's foram baseadas na geração dos precursores calcogenados $H_2\text{Te}$ e $H_2\text{Se}$ em meio aquoso, em um processo de duas etapas (KOVALENKO, KAUFMANN, *et al.*, 2006) e (LI, ZHAO e TIAN, 2013). Primeiramente com a preparação do eletrodo de selênio ou telúrio misturado ao grafite (grafite/calcogênio), aquecido a 50°C acima do ponto de fusão do calcogêneos

na pressão de 10^{-1} mbar, seguida pela redução dos calcogênio (equação 13) para produção de H_2Te e síntese dos nanocristais (Figura 13).

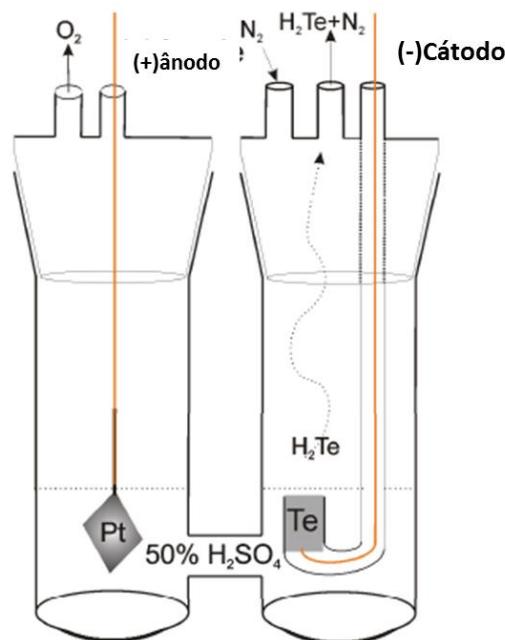
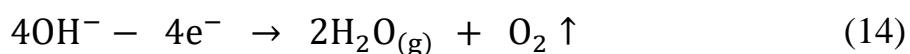


Figura 13. Esquema da síntese eletroquímica de H_2Se (Adaptado de (LI, ZHAO e TIAN, 2013)).

Esse método foi utilizado para gerar nanocristais de HgTe e CdSe com diferentes estabilizantes tiólicos, mostrando-se reproduzível e fornecendo nanocristais de boa qualidade. Porém, dentre as desvantagens do método estão à necessidade de condições específicas para produção dos eletrodos de selênio e telúrio (temperatura e pressão controladas e eletrodos específicos) dificultando a realização do processo em larga escala e a dificuldade do transporte dos respectivos gases devido a sua alta instabilidade e toxicidade.



$\text{A} = \text{Te ou Se}.$

Buscando uma metodologia mais simplificada, Ge e colaboradores (GE, LIU, *et al.*, 2008) relataram a síntese de CdTe por uma metodologia em que o percussor de telúrio é gerado eletroquimicamente em $E = -1,05V$ (vs SCE). Um eletrodo de disco de telúrio sólido foi construído para gerar os íons Te^{2-} , numa solução contendo o precursor de cádmio e AMA como estabilizante em pH 11.

Posteriormente em 2009, Ham e colaboradores (HAM, JEON, *et al.*, 2009) sintetizaram filmes e nanopartículas de CdSe, a partir de modificação eletroquímica em um eletrodo de carbono vítreo, com um filme de selênio. E posteriormente o selênio, foi reduzido em solução eletrolítica de KCl, contendo o precursor de cádmio (CdSO_4) e AMA (Figura 10) como estabilizante. Os nanocristais obtidos apresentaram-se altamente polidispersos com $\text{FWHM} \gg 100\text{ nm}$, não sendo uma metodologia facilmente aplicável na produção de PQ's.

As metodologias eletroquímicas para síntese de PQ's têm a grande vantagem de não utilizar nenhum agente redutor, sendo bastante promissoras para aplicações envolvendo biologia e biomédica. O grande desafio dessas metodologias é propor um método controlável, reproduzível e principalmente que produza nanocristais com qualidade comparável aos métodos orgânicos ou aos métodos tradicionais de síntese em meio aquoso.

O nosso grupo de pesquisa vem trabalhando no desenvolvimento de metodologias eletroquímicas para síntese de PQ's. Este trabalho consiste na aplicação da eletrólise como uma técnica, simples, barata e eficiente para redução de Calcogênios (Te^0 , Se^0 e S^0) e posterior aplicação desses calcogênios na síntese de diferentes tipos de PQ's estáveis e altamente luminescentes, com superfícies positivamente e negativamente carregadas.

2. Objetivos

OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma nova metodologia eletroquímica para redução de calcogênios em meio aquoso para síntese de diferentes pontos quânticos visando aplicações em sistema de marcações biológicas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver uma metodologia eletroquímica para redução de telúrio, selênio e enxofre e identificar as espécies envolvidas no processo de redução;
- Verificar a influência dos íons Li, Na e K na redução eletroquímica e na propriedades ópticas dos PQ's de CdTe obtidos.
- Verificar a influência de diferentes precursores de cádmio na síntese de CdTe e suas propriedades ópticas.
- Aplicar a metodologia desenvolvida na síntese CdTe, CdSe e CdS com estabilizante tiólicos negativamente e positivamente carregados e posteriormente caracteriza-lo estruturalmente e opticamente;
- Sintetizar e caracterizar nanocristais de ZnSe e ZnS com diferentes estabilizantes tiólicos;
- Realização de testes preliminares de marcação de macrófagos com os pontos quânticos sintetizados;

3. Procedimento Experimental

3.1. Reagentes e equipamentos utilizados para síntese e caracterização dos QDs

Todos os reagentes foram utilizados como comprados: Telúrio elementar (Te^0) em pó (99,8%, 200 mesh, *Sigma Aldrich*), óxido de cádmio (CdO , 99,95% *Alfa Aesar*), cloreto de cádmio (CdCl_2 , 99,99%, PM 183,32 g mol⁻¹, *Sigma Aldrich*), nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98 %, PM 297,48 g mol⁻¹ *Sigma Aldrich*), acetato de zinco ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$, 99,99%, PM 183,48 g mol⁻¹, *Sigma Aldrich*), Ácido 3-mercaptopropiônico(AMP) ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$, PM=106,05 g.mol⁻¹, d=1,22 g.mol⁻¹, 99+%, *Sigma Aldrich*), Hidrocloreto de cisteamina(CA) ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NS.HCl}$, 97%, *Fluka*).

As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro modelo 744 pH (Metrohm).

3.2. Metodologia de Redução Eletroquímica dos Calcogênios (Te^0 , Se^0 e S^0)

A redução dos calcogênios telúrio, selênio e enxofre, ocorreram em célula eletroquímica exemplificada na Figura 14. Nos experimentos com potencial constante utilizou-se um potenciómetro/galvanômetro modelo PGSTAT30 (Autolab), software General Purpose Electrochemical System (GPES) versão 4.9 (Eco Chemie), nos experimentos com corrente constante foi utilizada uma fonte DC com dois eletrodos, cátodo (-) e ânodo (+) sem o uso de eletrodo de referência.

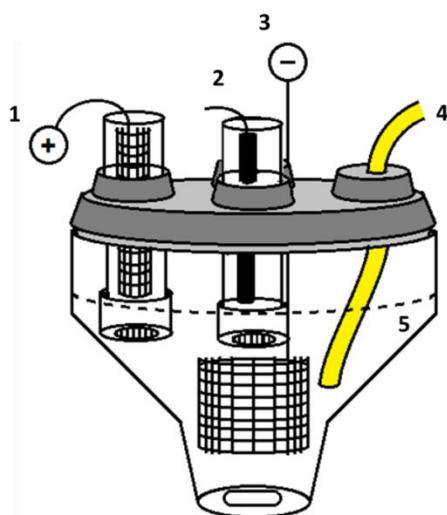


Figura 14. Esquema de uma célula eletroquímica utilizada para o processo de redução a potencial constante.

Onde: (1) uma grade de aço inoxidável ($0,5 \times 40\text{ cm}$) foi usada como eletrodo auxiliar (ânodo) em um compartimento de vidro com solução eletrolítica de $\text{NaOH}\ 0,2\ \text{mol.L}^{-1}$ separada por um membrana Nafion[®], (2) um fio de prata (Ag^0) foi utilizada como eletrodo de pseudo-referência em um compartimento de vidro com solução eletrolítica de $\text{NaOH}\ 0,2\ \text{mol.L}^{-1}$, separada por um membrana Nafion[®] ($E = 36\text{mV}$ vs $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}$ saturado), (3) uma grade de aço inoxidável com área de aproximadamente $2\ \text{cm}^2$ foi utilizada como eletrodo de trabalho, (4) entrada de argônio e (5) solução eletrolítica com solução de $\text{NaOH}\ 0,2\ \text{mol.L}^{-1}$ e uma massa de calcogênio (Te^0 , Se^0 ou S^0) para eletrólise.

➤ Telúrio

Na eletrólise de Te^0 , uma massa de 6,5 mg (0,05 mmol) de telúrio em pó foi adicionada a 25 mL de $\text{NaOH}\ 0,2\ \text{mol L}^{-1}$. A eletrólise ocorreu por dois caminhos:

(A) Eletrólise a potencial constante - cronoamperometria ($E = -1,3\ \text{V}$ vs fio de Ag^0 aplicado durante 30 min passando de carga (Q) de 9,83C.

(B) Eletrólise a corrente constante - cronopotenciometria ($I = -20\ \text{mA}$) foi realizada na mesma célula da Figura 12, porém sem eletrodo de referência.

A eletrólise foi considerada completa quando a solução passou pela coloração roxa intermediária e ficando completamente transparente.

➤ Selênio

No caso da eletroredução do selênio, utilizou-se a mesma cela eletroquímica descrita na Figura 13, em corrente constante sem utilização de eletrodo de referência. Uma massa de selênio de 3,0 mg de selênio (0,038 mmol) disperso em 6 mL de NaOH 0,2 mol L⁻¹ sob atmosfera de argônio. Nesse caso, a eletrólise foi considerada completa quando a solução passou pela coloração amarela (intermediária) tornando-se completamente transparente.

➤ Enxofre

A redução eletroquímica de enxofre ocorreu na célula eletroquímica ilustrada na Figura 13, em corrente constante. Uma massa de 3 mg (0,096 mmol) de enxofre disperso em 6 mL de NaOH 0,2 mol L⁻¹ sob atmosfera de argônio. A eletrólise foi considerada completa quando observamos todo o enxofre (sólido amarelo) desapareceu da solução.

3.3. Síntese do Cd(ClO₄)₂

Adicionamos a um béquer de 100 mL uma massa de 0,642 g (5 mmol) de CdO e 0,859 mL (0,01 mol) de HClO₄. A essa mistura adicionamos 10mL de água e deixou-se aquecendo até evaporação parcial da água, esse procedimento foi realizado repetitivamente até a solução atingir pH = 4, desse modo o Cd(ClO₄)₂ formado estará solubilizado em água.

3.4. Síntese dos PQ's

3.4.1. CdTe com ácido Mercaptopropiônico (CdTe-AMP)

As sínteses dos PQ's de CdTe-AMP e CA seguiram o esquema exemplificado na Figura 15, onde primeiramente foram misturados os

precursores de cádmio e o estabilizante, seguido pela adição dessa solução a cela eletroquímica contendo o telúrio reduzido. Depois os PQ's sintetizados foram deixados sob tratamento térmico.

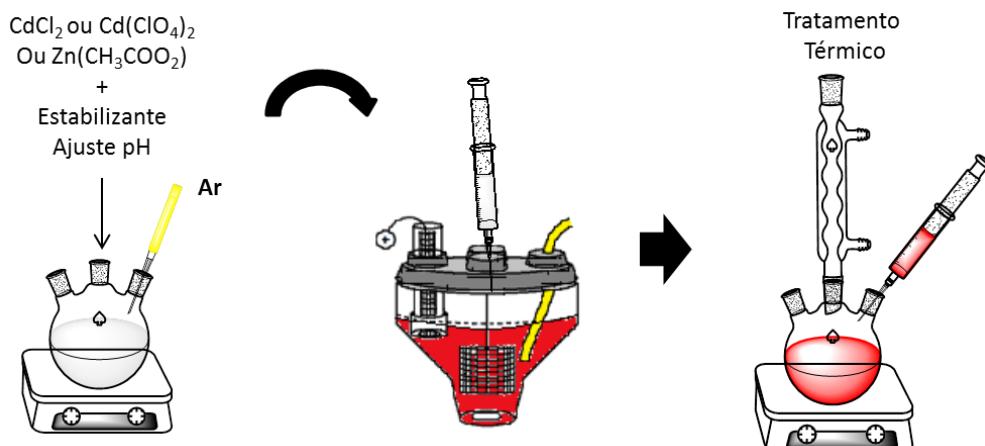


Figura 15: Esquema geral das etapas da síntese dos PQ's de CdTe.

- CdTe em solução de NaOH 0,2M a partir de cloreto de cádmio (proporção – Te:Cd:AMP/ 1:2:2,4).

Em um béquer de 50 mL, pesou-se 18,8 mg CdCl₂ e dissolveu-se em 10 mL de água e adicionou-se 10 µL de AMP. Em seguida o pH foi ajustado para 10-11 com solução de NaOH 1M, essa solução foi deixada em balão de 100 mL sob atmosfera de argônio durante 5 min.

Este procedimento foi realizado também substituindo o NaOH por LiOH e KOH, ambos na concentração 1M para o ajuste de pH.

Posteriormente, esta solução foi adicionada na solução de telúrio reduzido com (LiOH ou NaOH ou KOH) com auxílio de seringa, formando o PQ's. A solução de PQ's foi deixada no balão de 100 mL sob tratamento térmico a 90°C por 5h e foram retiradas alíquotas de 3 mL a cada hora estas alíquotas foram posteriormente caracterizadas por espectroscopia de absorção e emissão.

- CdTe em solução de NaOH 0,2M a partir de Nitrato de Cádmio (proporção – Te:Cd:AMP/ 1:2:2,4).

Em um bêquer de 50 mL pesou-se 24 mg (0,1 mmol) de Cd(NO₃)₂ e dissolvemos em 10 mL de água e adicionou-se 10 µL de AMP. Em seguida o pH foi ajustado com solução de NaOH 1M e essa solução foi deixada em balão de 100 mL sob atmosfera de argônio durante 5 min.

Posteriormente, esta solução foi adicionada com auxílio da seringa a solução de telúrio reduzido em NaOH 0,2 mol L⁻¹, onde são formados os PQ's. A solução de PQ's foi deixada no balão de 100 mL sob tratamento térmico a 90°C por 5h e foram retiradas alíquotas de 3 mL a cada hora estas alíquotas foram posteriormente caracterizadas por espectroscopia de absorção e emissão.

- CdTe em solução de NaOH 0,2M a partir de Perclorato de Cádmio (proporção - 1Te:2Cd:2,4AMP)

Em um bêquer de 50 mL, adicionou-se 1 mL de perclorato de cádmio ((Cd(ClO₄)₂, 331,31 g.mol⁻¹) 0,1 M e 10 µL de AMP misturados a 9 mL de água. Foi ajustado o pH da solução para 10,5 com o auxílio de uma solução de NaOH 1 M e deixado num balão de 100 mL sob atmosfera de argônio durante 5 mim.

Posteriormente, esta solução foi adicionada com auxílio da seringa a solução de telúrio reduzido em NaOH 0,2 M, onde são formados os PQ's. A solução de PQ's foi deixada no balão de 100 mL sob tratamento térmico a 90°C por 5h e foram retiradas alíquotas de 3 mL a cada hora estas alíquotas foram posteriormente caracterizadas por espectroscopia de absorção e emissão, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e potencial zeta.

3.4.2 CdTe com hidrocloreto de cisteamina (CdTe-CA)

A um balão de 125 mL adicionou-se 77 mg de (Cd(ClO₄)₂) e CA, nas proporções indicadas na Tabela 5. Em seguida realizou-se o primeiro controle

de pH ajustando-o para 5-6 e deixamos a solução em atmosfera de argônio durante 15 min.

Após a redução do Te⁰ (descrito no tópico 3.2), adicionou-se a solução de Cd²⁺ e CA na solução de telúrio reduzida, observando uma coloração amarela referente ao PQ. Na solução de CdTe-CA foi realizado o segundo ajuste de pH com uma solução de HCl 1mol.L⁻¹, após isso a solução foi deixada sob aquecimento na temperatura de 90°C por até 5h.

Tabela 5: Diferentes proporções entre CdTe-CA, massa dos reagentes utilizados mantendo o valor de 6,5 mg de telúrio e 77 mg de Cd(ClO₄)₂ e pH utilizados na síntese para formação dos PQ's de CdTe-CA.

Síntese do CdTe-CA	Proporção Te:Cd:CA	M(mg) de CA	pH
1	1: 5: 24	136	5,0
2	1: 5: 12	68	5,0
3	1: 5: 24	136	6,0
4	1: 5: 12	68	6,0

Os QDs sintetizados foram caracterizados por espectroscopia de UV/Vis, espectroscopia de fluorescência, difratometria de raio-X e medida de potencial zeta.

3.4.4 Aplicação dos QDs Sintetizados como marcadores biológicos

A etapa de marcação foi realizada em colaboração com o Grupo de pesquisa NanoBio- UFPE, pela aluna Renata A. Raele – Laboratório de Imunopatologia Keizo Asami-UFPE.

A aplicação dos PQ's obtidos ocorreu com uso de células vivas, Macrófagos murinos peritoneais da linhagem celular RAW 264.7.

Os macrófagos foram cultivados a 37°C e 5% de CO₂, com alto teor de glucose modificado por (DMEM - Dulbecco's Modified Eagle Medium) (Invitrogen) suplementado com 10% de soro fetal bovino (FBS - Fetal Bovine

Serum) (Sigma-Aldrich), antibiótico e antimicótico (ampicillina ou estreptomicina, Sigma-Aldrich).

As células foram suspensas em DMEM 40 (sem FBS e com fenol vermelho) ou em tampão fosfato salino (PBS) pelo uso trypsin e 0.05% de EDTA (Invitrogen). Os macrófagos foram incubados (na proporção de 1:1(v:v) de PQ's: células, 10^6 células.mL $^{-1}$ e 2 μ M de PQ's) por 1h com CdTe-AMP e com CdTe-CA por 30 min ambos a 37°C e 5% de CO₂.

A amostra de CdTe-AMP foi ajustada para o pH fisiológico com ácido cítrico e a amostra de CdTe-CA e foi usada como no mesmo pH de síntese.

As imagens foram obtidas em microscópio multiespectral confocal (FV1000, Olympus) com uso de lente objetiva de 63x (NA = 1.4) e excitação 473 nm. O pinhole para a observação da marcação celular para as amostras de PQ's foi de 200 μ m e 300 μ m.

3.4.5 CdTe-AMP com adição de zinco

Pesou-se CdCl₂ e Zn(NO₃)₂.6H₂O nas quantidades indicadas na tabela 5 e dissolvemos num béquer de 50 mL. Em seguida, as massas foram dissolvidas juntas em 10 mL de água e adicionado 10 μ L (0,1 mmol) de AMP, o pH foi ajustado para 10-11 com solução de NaOH 1M e a solução foi deixada sob borbulhamento de argônio durante 5 min num balão de fundo redondo de 100mL. Essa solução foi adicionada a solução de Te²⁺ reduzido eletroquimicamente e deixada sob refluxo até 2h onde foram retiradas alíquotas de 3 mL a cada 30 min.

Tabela 6: Diferentes proporções entre 1Te: Cd²⁺/Zn²⁺:2,4 AMP, massa dos reagentes utilizados mantendo o valor de 6,5 mg de telúrio para formação dos PQ's de CdTe com adição de Zn(NO₃)₂. 6H₂O.

Cd ²⁺ /Zn ²⁺	M (mg) de CdCl ₂	M (mg) de Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O
5	18,8	5,7
2,5	18,8	11
1	18,8	29
0,4	7,32	28,7
0,2	3,6	28,7

Seguindo o mesmo procedimento citado acima realizamos a síntese do CdTe-AMP adicionando o Zn(NO₃)₂.6H₂O antes da etapa de aquecimento na proporção de Cd:Zn = 1. E submetemos a solução a um tratamento térmico a 90°C retirando alíquota de 0h e 1h.

As alíquotas das proporções Cd²⁺:Zn²⁺ 5, 1 e 0,4 foram analisadas opticamente por espectroscopia de UV/Vis e emissão e caracterizadas estruturalmente por DRX.

3.4.6 CdSe com ácido 3-mercaptopropiônico (CdSe-AMP)

A síntese dos PQ's de CdSe ocorreu seguindo o esquema da Figura 16.

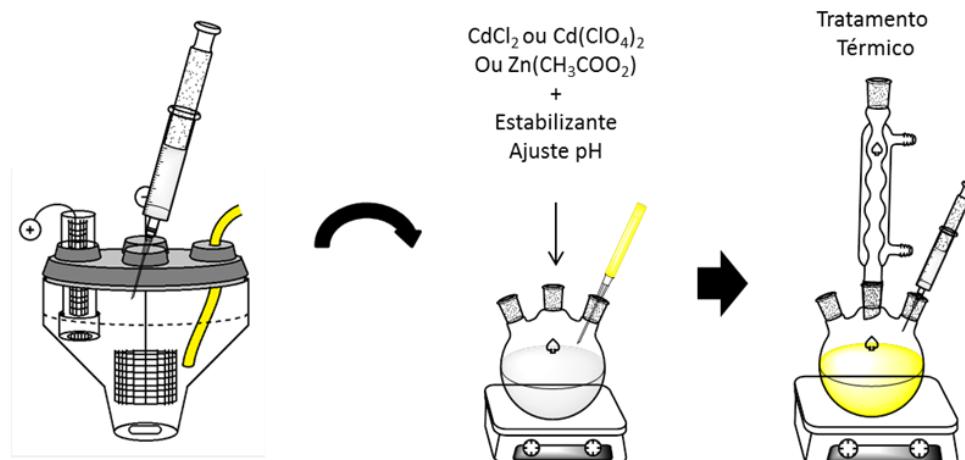


Figura 16: Esquema exemplificando a síntese dos PQ's de CdSe.

Inicialmente seguindo a proporção de $1\text{Se}^{2-}:4\text{Cd}^{2+}:9,6\text{AMP}$, pesou-se em um bêquer 4,62 mg de cloreto de cádmio e dissolvemos em 10 mL de água. Após isso, adicionamos 11 μL de AMP, ajustou-se o pH para 11 e completamos o volume para 48 mL num balão de fundo redondo de 100 mL deixando sob argônio durante 5 min.

Em seguida com auxílio de seringa, adicionamos 2 mL da solução de selênio reduzido eletroquimicamente a solução de Cd-AMP no balão. Os PQ's são produzidos instantaneamente e deixados sob refluxo a 90°C durante até 4h, onde foram retiradas alíquotas de 3 mL a cada hora e posteriormente caracterizadas.

3.4.7 ZnSe com ácido 3-mercaptoproacético (ZnSe-AMA)

Em um bêquer pesou-se acetato de zinco nas condições indicadas na Tabela 7 e em seguida dissolvemos em 10 mL de água e ajustamos o pH apropriadamente também de acordo com a tabela 4 com uma solução de NaOH 1 mol L⁻¹. Deixamos sob borbulhamento de argônio durante 5 min e adicionamos com auxílio de seringa 2 mL da solução de selênio eletroreduzido, nesse caso não notamos mudança de coloração.

A solução de PQ's foi deixada sob refluxo durante 1h e retiradas alíquotas de 30 min e 1h, essas alíquotas foram caracterizadas ópticamente.

Tabela 7: Diferentes proporções entre Se:Zn:AMA, massas dos reagentes utilizadas mantendo o valor de 1 mg de selênio e valores de pH testados.

Proporção Se:Zn:AMA	M (mg) de $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn}$	V(μL) de AMA	pH
1: 2: 4	5,7	3,62	12
2: 1: 4	1,42	1,74	12
1:4:9,6	11	8,4	8
1:4:9,6	11	8,4	10
1:4:9,6	11	8,4	12
1: 5,1: 12,4	25	11	12

3.4.8 CdS com ácido 3-mercaptopropiônico (CdS-AMP)

Adicionamos CdCl_2 e AMP de acordo com a Tabela 8, a um bêquer de 50 mL e dissolvemos em 10 mL de água. Em seguida ajustou-se o pH para 10-11 com solução de NaOH 1mol L^{-1} , deixamos a solução em um balão de 100mL completamos o volume da solução para 48 mL e deixamos sob borbulhamento de argônio durante 5 min. A esta solução adicionamos 2 mL da solução de enxofre já reduzido eletroquimicamente, nesta etapa não notamos mudança de coloração referente aos CdS formados.

A solução de CdS-AMP foi aquecida sob refluxo a 90°C durante 4h onde foram retiradas alíquotas de 3 mL a cada hora e as alíquotas foram caracterizadas posteriormente.

Tabela 8: Diferentes proporções entre S:Cd:AMP e as quantidades de CdCl₂ e AMP utilizadas nos experimentos para a quantidade fixa de 1 mg de enxofre.

Proporção S:Cd:AMP	M(g) de CdCl₂	V(μL) de AMP
1: 2: 2,4	11,5	6,46
1: 4: 9,6	23	25,8

3.4.9 ZnS com ácido 3-mercaptopropiônico (ZnS-AMP)

Em um béquer pesou-se (CH₃CO₂)₂Zn e o dissolvemos em 10 mL de água e adicionamos de AMP com as quantidades relatadas na Tabela 9. Em seguida ajustamos o pH 10-11 com solução de NaOH 1 M e mantem-se atmosfera de argônio por 5 min.

Adicionamos 2 mL da solução de enxofre reduzido, não verificamos a mudança de coloração. A solução contendo os PQ's de ZnS foi aquecida sob refluxo a 90°C, onde foram retiradas alíquotas de 3 mL e caracterizadas posteriormente.

Tabela 9: Diferentes proporções entre S:Zn:AMA e as quantidades de (CH₃CO₂)₂Zn e AMA utilizadas nos experimentos para a quantidade fixa de 1 mg de enxofre.

Proporção S:Zn:AMA	M(mg) de (CH₃CO₂)₂Zn	V(μL) de AMA
1: 2: 4	12,5	10,5
1: 4: 8	25	21

3.4.10 Técnicas de Caracterização

Para a caracterização óptica dos materiais sintetizados foram realizados espectros de absorção no próprio Laboratório de Eletrossíntese Orgânica-LESO no DQF-UFPE, em um espectrômetro Varian/Cary 50 com lâmpada de xenônio. As medidas de fluorescência foram realizadas no laboratório de Terras Raras-BSTR no DQF-UFPE, em um espectrofluorímetro Jobin Yvon Fluorolog-H com lâmpada de deutério, utilizando fenda de emissão de 5 nm, fenda de excitação de 5 nm e incremento 1. Também realizamos medidas de fluorescência em um espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301PC (lâmpada de xenônio) no laboratório de análises químicas (LAQIS)-UFRPE sob as mesmas condições de análises.

A caracterização estrutural ocorreu microscopia eletrônica de transmissão (TEM), realizadas no Centro de Microscopia – UFMG, em um microscópio Tecnai G2-20 FEI 200 kV. E através de difratograma de Raios-X de pó, realizados na central analítica do DQF-UFPE e no CETENE. Em um difratômetro de Raios-X Bruker modelo D8 Advance com fonte de Cu(K α) nas condições de 2 θ de 15° a 60° na taxa de 0,03°.min $^{-1}$. Para as análises de DRX todas as amostras de PQ's foram adicionado etanol para as amostras de ZnSe e isopropanol para os demais nanocristais. Em seguida as amostras foram centrifugadas, em centrifuga Scilogex (modelo DM0412E) com 4500 rpm durante 10 min. Após a centrifugação os precipitados forma depositados em substrato de vidro e secos sob vácuo, para posterior realização de DRX de pó.

As medidas de potencial zeta (ζ) foram realizadas no Laboratório de Polímeros não Convencionais do DF-UFPE, em um equipamento Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments).

4. Resultados e Discussão

Os resultados apresentados nesta tese envolvem o desenvolvimento de uma nova metodologia de eletroredução de calcogênios e sua aplicação na síntese de pontos quânticos (PQ's). Posteriormente, esses PQ's foram caracterizados e os resultados foram comparados com os PQ's obtidos por metodologias tradicionais.

4.1 Desenvolvimento da Célula Eletroquímica para Eletroredução de Calcogênios (Te^0 , Se^0 e S^0)

Substituímos os agentes redutores químicos utilizados nas sínteses tradicionais em meio aquoso por uma etapa de eletroredução. Dessa forma os íons calcogênios precursores (Te^{2-} , Se^{2-} e S^{2-}) necessários para a síntese dos PQ's: CdTe, CdSe, CdS, ZnTe, ZnSe e ZnS; podem ser obtidos em metodologia simples e limpa.

Nos experimentos iniciais optamos por estudar o processo de obtenção do precursor Te^{2-} por redução eletroquímica (equação 15) em meio aquoso, partindo de telúrio (Te^0) em pó disperso em meio aquoso, este procedimento posteriormente pode ser ampliado para os outros calcogênios (Se e S).



X^0 : Te^0 ou Se^0 ou S^0

X^{2-} : Te^{2-} ou Se^{2-} ou S^{2-}

A análise do diagrama de Porbaix (POURBAIX, 1963) com a relação de pH vs E(V) para Te^0 , Se^0 e S^0 (Anexos I, II e III respectivamente) foi necessária. Nos diagramas constam as várias espécies originadas de reações de oxidação e redução dos calcogênios, fornecendo as condições reacionais para obtenção de cada espécie. As condições para as espécies iônicas dos calcogênios desejadas apresentam-se no diagrama de Pourbaix nas seguintes faixas:

- Faixa de pH entre 11-14 em que as espécies Te^{2-} , Se^{2-} e S^{2-} estão presentes em solução aquosa;
- Faixa de potencial ($E(V)$) para realizar as eletrólises entre -1,0 e -1,8 V vs NHE (eletrodo padrão de hidrogênio);

Uma cela eletroquímica tradicional com três eletrodos (eletrodo de referência, eletrodo auxiliar e eletrodo de trabalho) foi utilizada nos experimentos de eletrólise com a aplicação de potencial constante, como exemplificado na Figura 17. Devido ao pH fortemente básico, necessário para a obtenção da espécie Te^{2-} , optamos por utilizar como eletrólito de suporte o NaOH em solução 0,2 mol L⁻¹ (pH 13), onde o Te^0 é disperso. Também é necessária uma atmosfera inerte com borbulhamento de Argônio para manter a solução livre de oxigênio e evitar oxidação das espécies formadas.

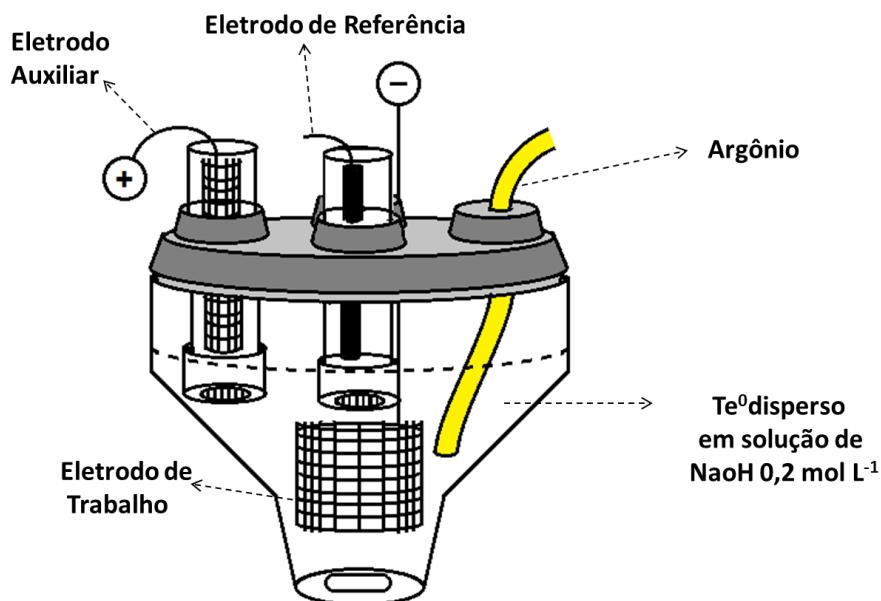


Figura 17: Esquema exemplificando da célula eletroquímica utilizada no processo de eletroredução.

Nos experimentos realizados a potencial constante, foi utilizado um eletrodo de Ag/AgCl, KCl sat. como eletrodo de referência (Figura 18A). Entretanto, o vycor® utilizado como separador dos compartimentos foi degradado durante os procedimentos de eletrólise devido ao ambiente

fortemente básico. Então, optamos por utilizar um fio de prata (Ag^0) como eletrodo de pseudo-referência mostrado na Figura 18B.

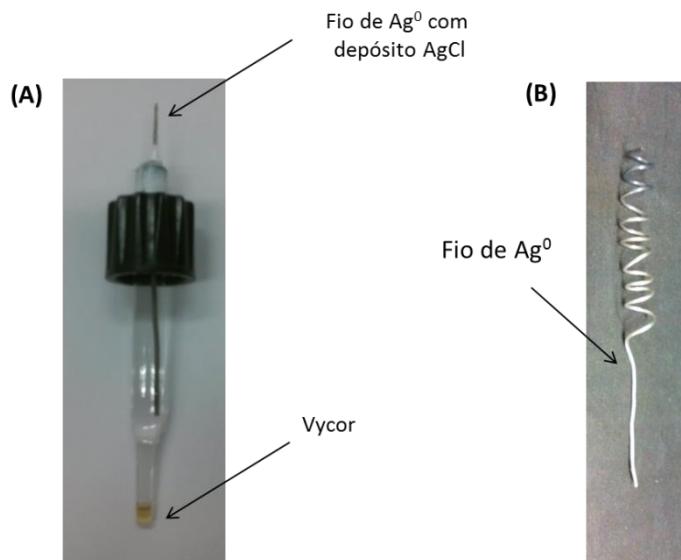
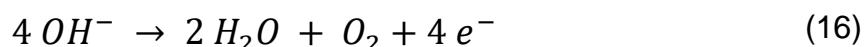


Figura 18: (A) Eletrodo de referência de Ag/AgCl e (B) eletrodo de pseudo-referência de fio de prata (B).

Como eletrodo auxiliar, responsável pela reação da oxidação, foram testados eletrodos de barra de grafite, barra de ferro e rede de aço inox imersos em solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹. O compartimento anódico de vidro (Figura 19A) foi separado da cela eletrolítica para evitar que o oxigênio gerado na reação oxidação (equação 16) interfira na reação de redução.



Inicialmente foi utilizado um vidro poroso como separador (Figura 19A), porém o vidro tem baixa resistência ao pH básico, dessa forma vazamentos de oxigênio para o meio reacional ocorriam constantemente oxidando o Te^{2-} formado, impossibilitando o fim da redução.

Dos materiais testados o que apresentou os melhores resultados impedindo a passagem do oxigênio para o meio reacional foi o Nafion® 117 com espessura de 0,18 mm (Figura 19B). O Nafion é uma membrana comercial obtida a partir da copolimerização do tetrafluoroetileno com o derivado do éter alquil vinílico perfluorado com o ácido fluoro sulfônico (FSO_3H). Dentre as

propriedades dessa membrana estão estabilidade química e térmica, alta condutividade de cátions, e baixa permeabilidade à gases redutores e oxidantes (H_2/O_2). Dessa forma o Nafion® 117, é ideal para uso como separador no compartimento anódico, devido à sua resistência ao pH e por evitar a passagem de oxigênio para meio reacional.

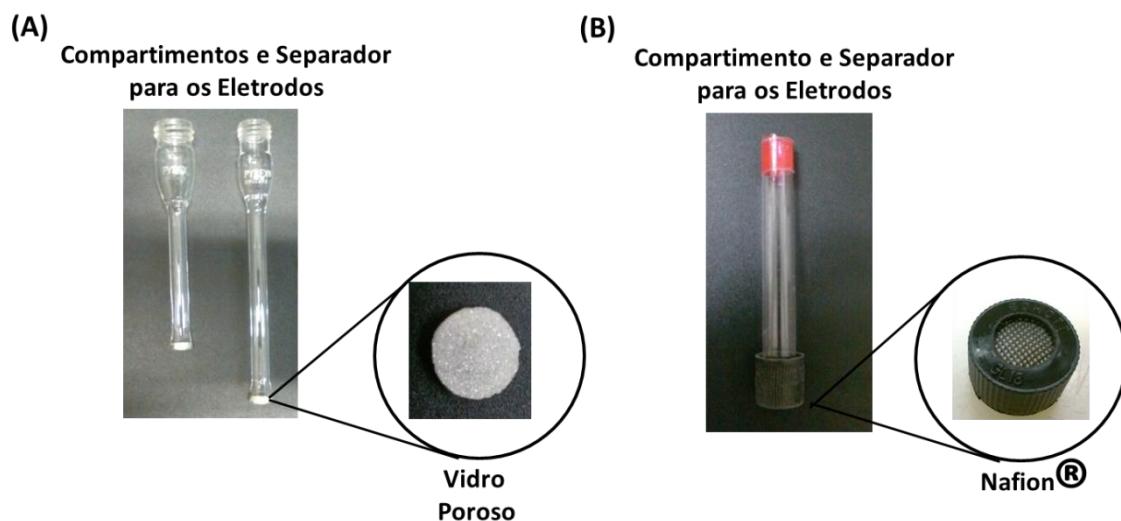


Figura 19: (A) Compartimentos de vidro com separadores de vidro poroso e (B) compartimento de vidro com separador de Nafion®.

O eletrodo de trabalho onde ocorre a redução das espécies deve possuir uma alta área superficial para maior contato entre as espécies a serem reduzidas e o eletrodo. Foram utilizados eletrodos de rede de níquel e aço inoxidável Figura 20, por apresentar grande área superficial ambos apresentaram ótimos resultados, optamos por utilizar a rede de aço inox devido ao seu menor custo.

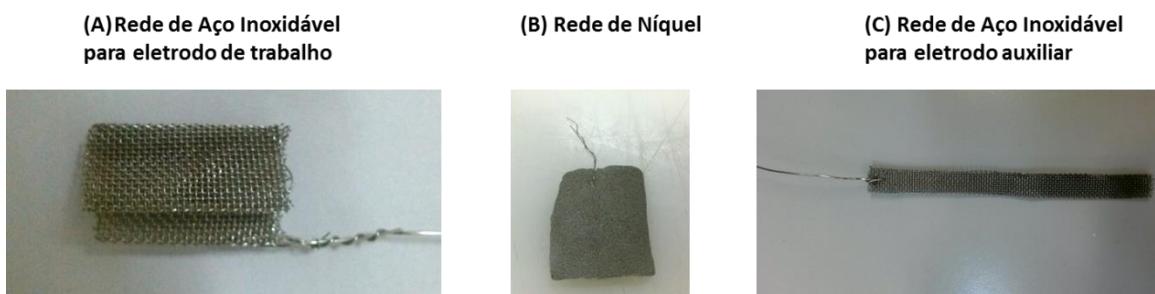


Figura 20: Eletrodos de redes de aço inoxidável (A) e níquel (B) ambos utilizados como eletrodos de trabalho e rede de aço inoxidável como eletrodo auxiliar.

Os testes para a obtenção do Te^{2-} , ocorreram com o controle de potencial (cronoamperometria) utilizando um potenciómetro/galvanostato com potencial constante de -1,3 V (vs Ag^0) aplicado durante 30 min. Com a evolução da eletrólise o telúrio disperso em solução apresenta coloração cinza depois notamos a mudança de coloração da solução de cinza para violeta ($\text{cinza} \rightarrow \text{violeta}$) (Figura 21[1]) que refere-se a espécie $(\text{Te}-\text{Te})^{2-}$ que também é observada em reações de redução de Te^0 utilizando NaBH_4 (MURRAY, KAGAN e BAWENDI, 2000).

Por fim, após o consumo da carga suficiente para reduzir 0,05 mmol de Te^0 ($Q = 9,83 \text{ C}$), a solução retorna a transparência que acreditamos ser devido à espécie Te^{2-} formada (Figura 21[2]) (a confirmação das espécies obtidas na eletroredução do telúrio está apresentada no tópico 4.3.1).

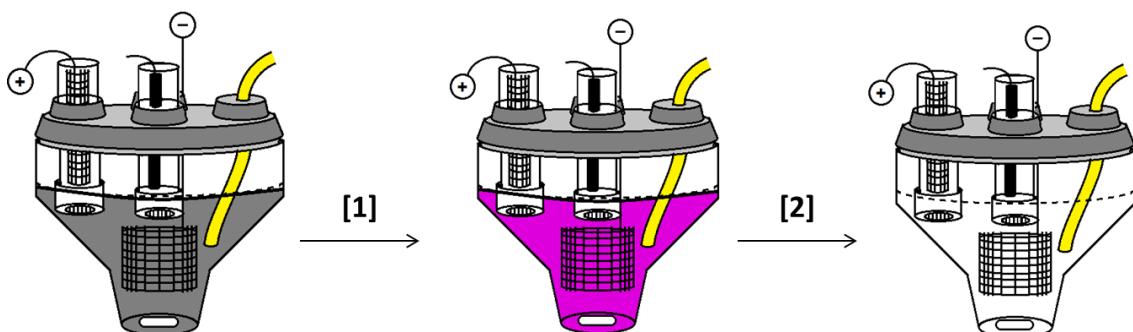


Figura 21: Esquema ilustrativo das etapas da redução do Te^0 , [1] produção da espécie Te_2^{2-} e em [2] formação da espécie Te^{2-} .

Foram realizados testes com eletrólise à corrente constante de -70 mA (cronopotenciometria), com uma fonte de alimentação DC, sem o uso de

eletrodo de referência (Figura 22A e B). A eletrólise ocorreu de forma rápida seguindo as mesmas etapas de coloração, portanto, o sistema eletroquímico pode ser aplicado utilizando uma fonte de corrente simples como pilhas e aplicada também em grande escala.

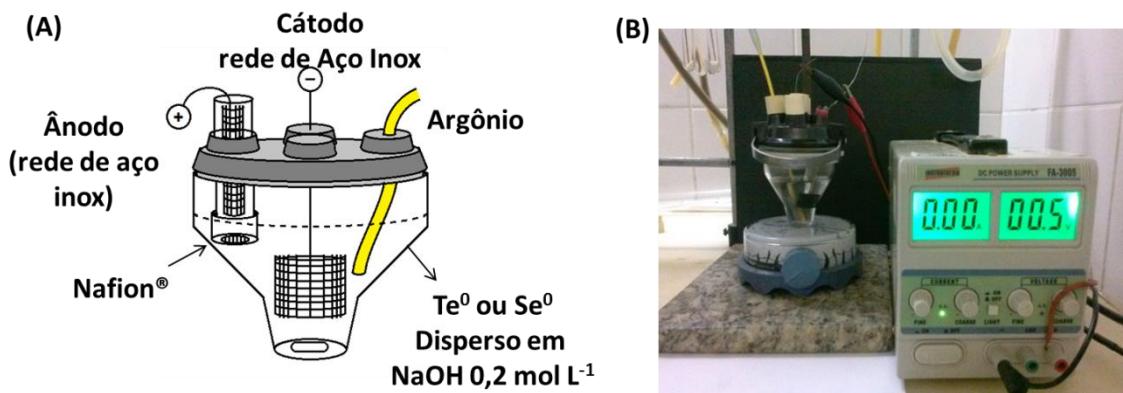


Figura 22: Esquema dos eletrodos na cela eletroquímica usada e foto do sistema real ilustrando a eletrólise do Te^0 com a aplicação de corrente constante.

A corrente de -70 mA é necessária devido à oxidação espécies de telúrio ocorrer rapidamente em contato com oxigênio, desse modo é necessário além da atmosfera de argônio, uma eletrólise com corrente mais alta e agitação intensa e para acelerar o processo de eletroredução.

4.2 Síntese dos PQ's de CdTe

4.2.1 Eletroredução de Te^0

Na eletrólise do Te^0 , para obtenção de Te^{2-} , as condições reacionais utilizadas foram $i = -20 \text{ mA}$ em solução eletrolítica de $\text{NaOH } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH } 13$), como citado anteriormente. Foram eletrolisados $6,5 \text{ mg}$ ($0,05 \text{ mmol}$) de pó de Te^0 com carga teórica consumida de $Q = 9,83 \text{ C}$, correspondendo a um processo de 2e^- (Equação 17).



Durante o processo de eletrólise, inicialmente o Te^0 está disperso na solução (coloração cinza), em seguida ocorre uma mudança de coloração para violeta (Figura 23A) que sugere a formação da espécie ditelureto (Te_2^{2-}) (MYERS, 2007). Com a evolução da eletrólise a coloração violeta volta à transparência, indicando o consumo da espécie Te_2^{2-} como ilustrado da Figura 23B.

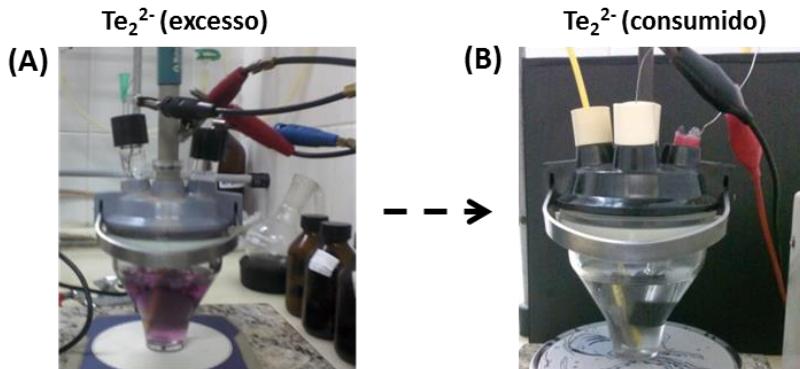


Figura 23: Foto do sistema experimental utilizado para eletroredução de telúrio, aos 10 min de eletrólise (A) e após 20 min de eletrólise (B).

O processo de eletrólise foi acompanhado por espectroscopia de absorção no UV/Vis, com o objetivo de visualizar a absorção das espécies presentes no meio reacional Figura 24 e por fim propor o mecanismo da reação eletroquímica. Como referência (branco) utilizamos a solução de NaOH 0,2 mol. L^{-1} .

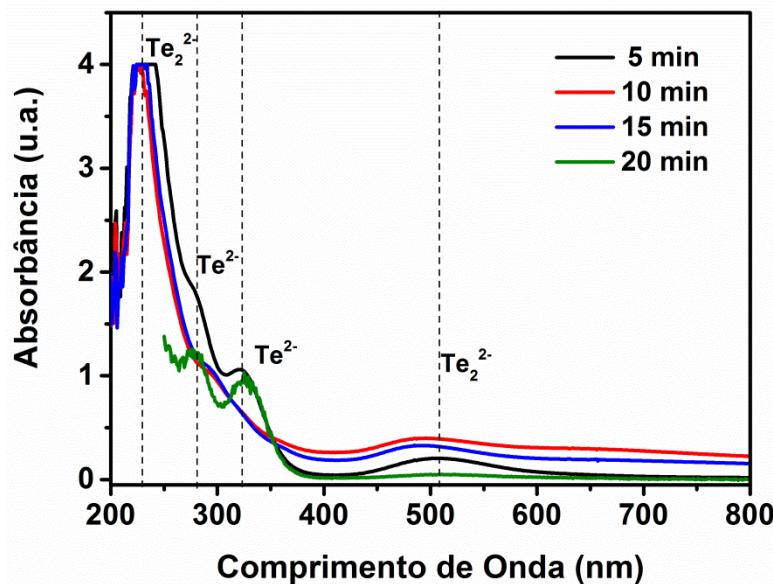
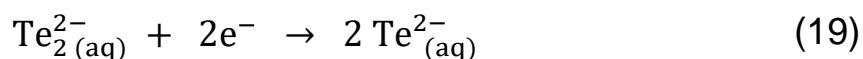
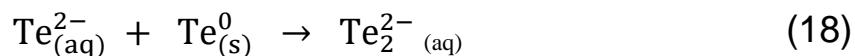


Figura 24: Espectros de absorção obtidos durante a eletrólise de Te^0 com alíquotas aos 5, 10, 15 e 20 min de eletrólise. Todos os espectros foram obtidos com alíquotas de 100 μL da solução de eletrólise diluídas em 3 mL de solução de NaOH 0,2 mol L^{-1} .

Observamos através dos espectros da Figura 24, que no início da eletrólise a solução apresentava coloração violeta, neste momento as espécies Te_2^{2-} e Te^{2-} estão presentes em solução com bandas de absorção em 230 e 510 nm; 277 e 325 nm, respectivamente. Durante a eletrólise, a espécie Te_2^{2-} vai sendo reduzida e ao fim da eletrólise (20 min) observamos apenas as bandas referentes à espécie Te^{2-} quando a solução está totalmente transparente sem absorção no espectro visível (400-700) (MYERS, 2007).

Com os dados do espectro de absorção juntamente com o diagrama de Porbaiux (Anexo I), propomos um mecanismo de eletroredução para o Te^0 :



Na etapa inicial deve ocorrer a formação do íon telureto Te^{2-} , através da redução do telúrio elementar em um processo de 2 elétrons (equação 17), como pode ser observado no espectro de absorção (277 e 325 nm) após 5 min.

Simultaneamente, temos uma reação química de comproporcionamento (equação 18), entre o Te^0 e o Te^{2-} , gerando a espécie ditelureto (Te_2^{2-}), que pode ser identificada pela coloração violeta, também visualizada no espectro (230 e 510 nm) da Figura 24. No final da eletrólise o íon de interesse Te^{2-} é obtido também pela redução eletroquímica do Te_2^{2-} (equação 19) que pode ser confirmado com a manutenção de apenas duas bandas de absorção referentes ao íon Te^{2-} (Figura 24).

Após o consumo da carga suficiente para reduzir 0,05 mmol de Te^0 ($Q = 9,83 \text{ C}$) com a solução incolor partimos para a etapa de preparação dos PQ's de CdTe.

4.2.2 A influência da mudança do íon Li^+ , Na^+ e K^+ na síntese do CdTe-AMP

Foram realizadas reduções eletroquímicas do Te^0 por eletrólise à corrente constante com outros eletrólitos: solução de LiOH 0,2 mol L^{-1} e KOH 0,2 mol L^{-1} , utilizando as mesmas condições descritas anteriormente. Observamos que entre os eletrólitos testados, LiOH , NaOH e KOH , temos uma mudança de solubilidade da base e consequentemente na força iônica do eletrólito de acordo com a Figura 25. Como consequência disso, verificou-se uma variação no potencial de redução necessário para a de eletrólise do Li^+ para o K^+ .



Figura 25: Ilustração do aumento crescente de solubilidade para hidróxidos da família 2A.

O ambiente local afeta fortemente as propriedades físico-químicas das nanopartículas coloidais, isso devido a sua grande área superficial. As propriedades ópticas dos PQ's são governadas pela sua taxa de crescimento dependente das condições. Contudo, as taxas de crescimento são controladas

pela velocidade de difusão dos monômeros e pelo envelhecimento de Ostwald (ZHANG, LIU, *et al.*, 2008). Fatores como pH, tipo de precursor, concentração de precursor, razão entre os monômeros e temperatura são os parâmetros que experimentalmente influenciam nas taxas de crescimento durante a síntese.

Zhang e colaboradores (ZHANG, LIU, *et al.*, 2008) relataram que as taxas de crescimento de nanocristais são governadas principalmente por efeitos de tamanho seguido pelos efeitos eletrostáticos interpartículas, nos estágios iniciais. Utilizando o modelo de Derjaguin-Landau-Verwey- Overbeek (DLVO), Zhang descreveu a dependência da repulsão eletrostática com o tamanho, ou seja, partículas de maior tamanho apresentam menor repulsão interpartícula e crescem mais rapidamente (envelhecimento de Ostwald) enquanto que partículas pequenas muito carregadas crescem mais lentamente. Eles mostraram que a maior contribuição para agregação das nanopartículas em meio aquoso, é principalmente a repulsão eletrostática.

Esses efeitos são pouco estudados na literatura, principalmente quanto se trata de PQ's, o que nos impulsionou estudar como a mudança de cátions e ânions afeta as propriedades ópticas e no crescimento dos PQ's, utilizando os nanocristais de CdTe.

Em 1888 Franz Hoffmeister, foi quem em 1888 primeiro ordenamos a atividade de ânions e cátions sobre a estabilidade de proteínas em meio aquoso (HOFMEISTER, 1888). Atualmente, a ordenação usual para cátions é a seguinte:



Quanto mais à direita da série de Hofmeister, maior a capacidade do íon de desnaturar as proteínas aumentando a sua solubilidade, enquanto que à esquerda os íons tendem a estabilizar a estrutura nativa das proteínas e diminuem a sua solubilidade.

O efeito dos ânions é maior em superfícies hidrofóbicas, como a superfície das proteínas, por isso seus efeitos são mais comumente relatados (SCHWIERZ, HORINEK e NETZ, 2010). Para cátions, existem poucos trabalhos relacionados e principalmente sobre seus efeitos em superfícies hidrofílicas. Estes efeitos causados por cátions e ânions também podem ser

aplicados a nanopartículas coloidais, pois a concentração iônica afeta a estabilidade coloidal (DENIZ, BOSTROM, *et al.*, 2008), (PFEIFFER, REHBOCK, *et al.*, 2014).

Neste contexto, decidiu-se estudar o efeito dos cátions monovalentes de metais alcalinos (Li^+ , Na^+ e K^+) para verificar a mudança no crescimento e nas propriedades luminescentes com a troca do cátion na solução. A escolha das condições reacionais para síntese eletroquímica dos PQ's CdTe-AMP foi baseada nas condições relatadas por Zhang *et al.* (ZHANG, ZHOU, *et al.*, 2003), onde nanocristais de alta qualidade de CdTe foram obtidos pelo método aquoso utilizando NaBH_4 como agente redutor na proporção de 1Te^{2-} : 2Cd^{2+} : $2,4\text{AMP}$.

A solução com os precursores Cd^{2+} e AMP para síntese do CdTe-AMP foi preparada a partir de pesagem de 18,8 mg de CdCl_2 em um bêquer de 50 mL e posteriormente a adição de 10 mL de água e de 10 μL de AMP. O pH da solução foi ajustado para 10-11 com solução NaOH 1 M, a fim de desprotonar do grupo tiólico ($\text{pK}_{\text{aSH}}=10,20$ da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**) para reagir com os íons Cd^{2+} presentes na solução formando do complexo $\text{Cd}^{2+}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COO})^{2-}$, esta solução foi mantida sob argônio durante 5 min.

Em seguida a solução contendo o complexo foi adicionada à solução contendo Te^{2-} eletroreduzido em solução de LiOH ou NaOH ou KOH , onde instantaneamente foi observado a coloração vermelha como mostrado na Figura 26, esta coloração é referente formação dos PQ's de CdTe-AMP de acordo com a equação 20.

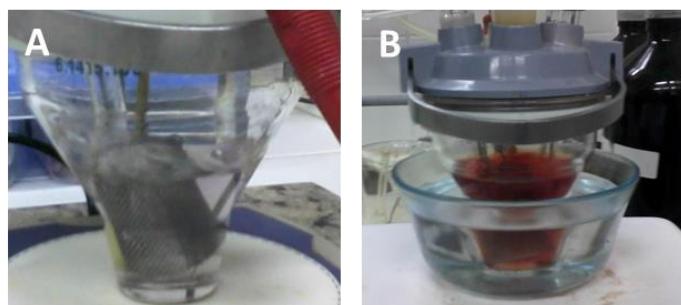


Figura 26: Foto da solução no final da eletrólise (A) e após formação dos PQ's de CdTe-AMP (B).

Os PQ's de CdTe-AMP sintetizados foram caracterizados por espectroscopia de absorção e emissão como representados na Figura 27.

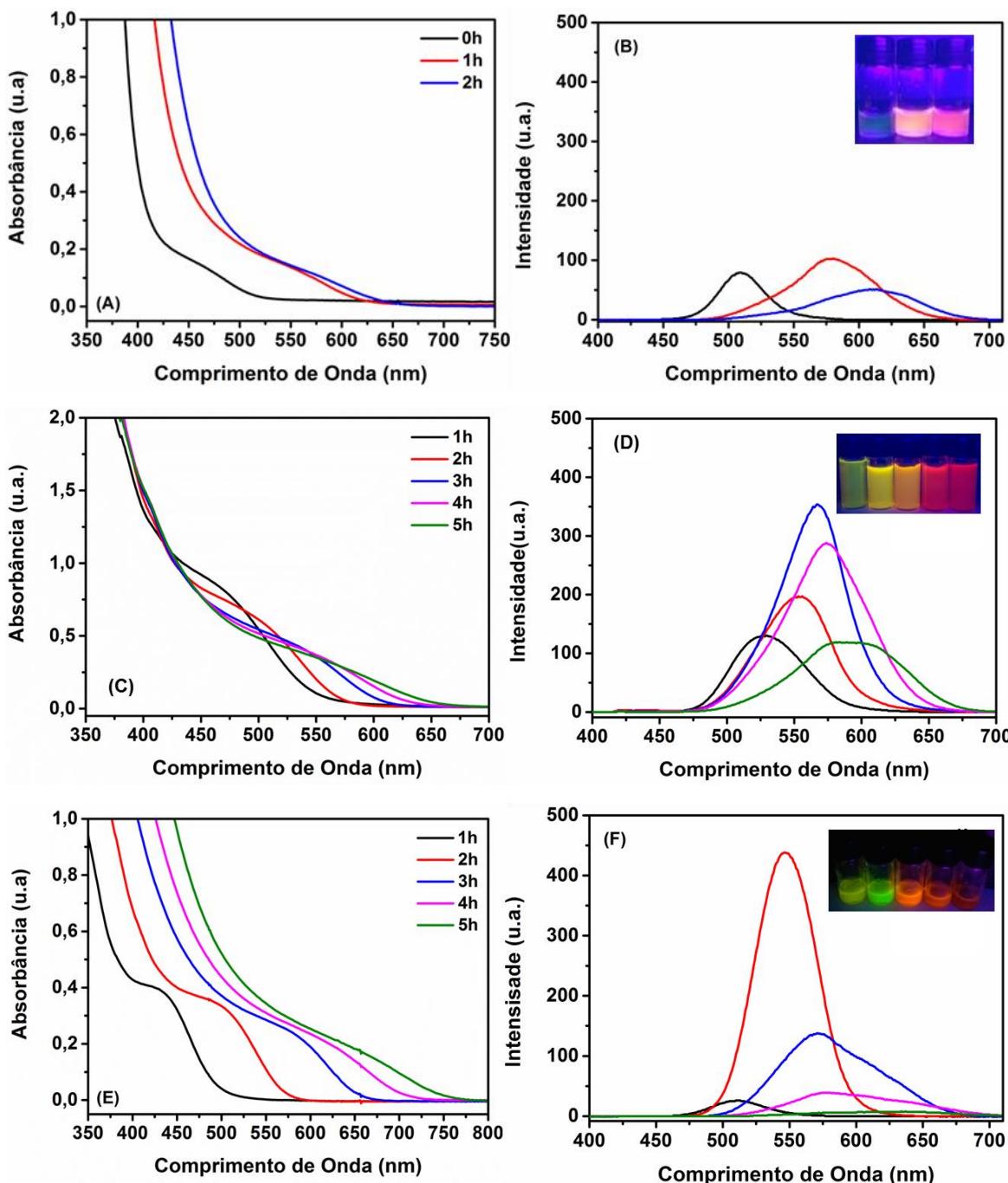


Figura 27: Espectros de absorção dos PQ's de CdTe-AMP sintetizados em solução de $\text{LiOH} 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (A), $\text{NaOH} 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (C) e $\text{KOH} 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (E) e emissão dos PQ's sintetizados em solução de $\text{LiOH} 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (B), $\text{NaOH} 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (D) e $\text{KOH} 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (F).

Yu, W. W. e colaboradores (YU, QU, *et al.*, 2003) desenvolveram a equação empírica (equação 21) para calcular o tamanho médio dos nanocristais através do espectro de absorção para as amostras de CdTe.

$$D(CdTe) = (9,8127 \times 10^{-7})\lambda^3 - (1,7147 \times 10^{-3})\lambda^2 + (1,0064)\lambda - 194,84 \quad (21)$$

Onde, D (nm) é o diâmetro dos PQ's e λ (nm) é o comprimento de onda da primeira absorção excitônica dos nanocristais de CdTe.

A partir da aplicação da equação 21 e com o espectro de absorção, obtemos as informações discriminadas na Tabela 10.

Tabela 10: Valores de comprimento de onda da primeira absorção excitônica (λ_{abs}), tamanho médio dos nanocristais (D) e concentração de nanocristais em solução.

Tempo de Aquecimento 90°	$\lambda_{máx}$ (nm)			D (nm)		
	Li	Na	K	Li	Na	K
0	466	479	-	1,08	1,64	-
1	563	506	442	3,37	2,50	nd
2	570	521	507	3,43	2,82	2,53
3	Ppt	543	573	Ppt	3,16	3,45
4	-	555	614	-	3,29	3,79
5	-	562	ppt	-	3,35	ppt

nd- A equação de Yu (YU, QU, *et al.*, 2003) não é válida para $\lambda_{abs} < 450$ nm.

Os efeitos dos cátions nas superfícies da nanopartículas é pouco entendido e bastante controverso. Wang e colaboradores (WANG, TEJERINA, *et al.*, 2011) reportaram os diferentes cátions em sistemas coloidais de nanopartículas de ouro funcionalizadas com grupos carboxilatos e concluíram que seus resultados não podem ser relacionados com a série de Hoffmeister e

com a água de hidratação dos cátions. A agregação das nanopartículas depende do tamanho e foi acelerada seguindo a ordem de sais $K^+ < Li^+ < Na^+$.

Já Pokhrel e colaboradores (POKHREL, ANDERSEN, *et al.*, 2014) relataram resultados sobre superfícies de nanopartículas de prata carboxiladas (COO^-), onde o comportamento obedece à série de Hoffmeister para o Na^+ e K^+ . Neste caso, o Na^+ interage muito mais fortemente com os grupos carboxilato do que K^+ causando o emparelhamento dos carboxilatos e desestabilizando o sistema coloidal.

No trabalho de Flores e colaboradores (FLORES, KHERB, *et al.*, 2012), mostram que duas superfícies hidrofílicas (TiO_2 e Quartzo) apresentam comportamentos diferentes para os cátions Li^+ , Na^+ e K^+ . Na superfície de TiO_2 não se consegue diferenciar entre Li, Na e K porém na superfície do Quartzo o sódio adsorve mais do que potássio, ou seja o sódio neutraliza melhor a carga negativa da superfície. O lítio é uma exceção, justificada pela diminuição da densidade de carga devido à interação com as moléculas de água de hidratação, que se tornarem mais polarizadas e consequentemente o lítio se comporta como um cátion com baixa densidade de carga.

Em nosso trabalho, de acordo com os valores de tamanhos médio para os PQ's de CdTe-AMP reportados na tabela 8, observamos uma maior taxa de crescimento na reação com $LiOH$, chegando a nanocristais de tamanho médio de 3,43 nm após 2h de aquecimento, seguida pela reação com KOH com nanocristais de 3,79 nm após 4h de aquecimento e sódio com nanocristais de 3,35 nm após 5h de aquecimento.

Na Figura 28 apresentamos um modelo das possíveis interações na superfície dos PQ's. O lítio exibe comportamento de acordo com a Hoffmeister direta, o crescimento dos PQ's nessa solução é fortemente acelerado chegando a partículas de tamanho maior, porém a dispersão coloidal é altamente instável. Esse efeito pode ser devido a maior interação do íon Li^+ com o grupo carboxilato, neutralizando assim a carga do sistema e favorecendo a agregação.

Para o K^+ e Na^+ essa diferença de taxa de crescimento segue a série de Hoffmeister inversa $K^+ < Na^+$, acreditamos que o K^+ interage mais fortemente com a superfície hidrofílica dos nanocristais de CdTe em comparação ao sódio,

ocasionando na diminuição da carga negativa da superfície que aumenta a interação interpartícula acelerando o envelhecimento de Ostwald.

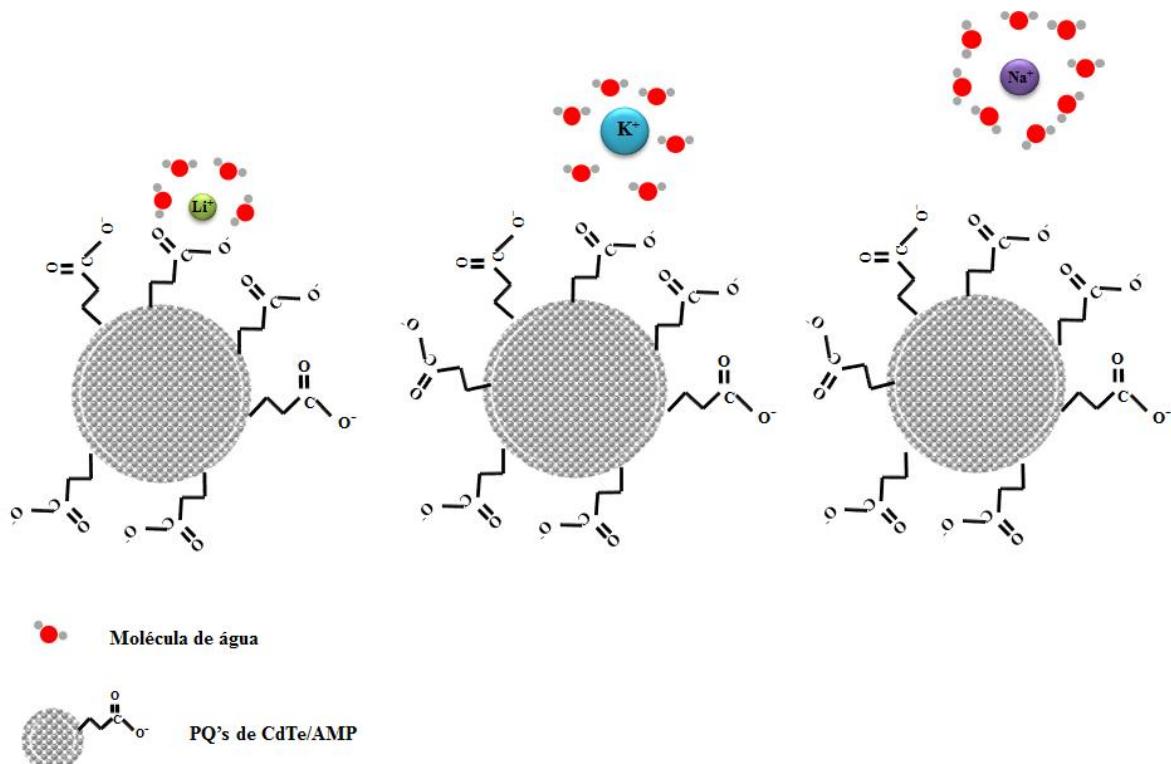


Figura 28: Modelo das interações de Li, Na e K na superfície dos PQ's de CdTe-AMP.

Os íons OH^- apresentam alta adsorção em superfícies hidrofílicas negativas após a adsorção dos cátions, pois se tornam mais chaotropos na presença dessas superfícies (NOSTRO e NINHAM, 2012), ou seja, induzem à quebra das ligações de hidrogênio em meio aquoso. Sendo assim, a carga negativa nas partículas é aumentada e consequentemente existe uma maior repulsão interpartícula que é moderada pela presença dos diferentes cátions.

Os cátions que apresentarem maior adsorção diminuem a repulsão interpartícula causando a aceleração da etapa de envelhecimento de Ostwald e consequente precipitação dos aglomerados de partículas. Comparando a superfície dos PQ's sintetizados com a superfície de quartzo estudada por Flores e colaboradores (FLORES, KHERB, *et al.*, 2012), o comportamento é bastante parecido com relação ao lítio que se comporta de maneira anômala adsorvendo melhor na superfície. Nos PQ's a superfície parece ser muito mais negativa, comparada ao quartzo ou TiO_2 , devido a presença não somente dos

grupos carboxilatos mas também dos íons OH^- , dessa forma os outros cátions (Na^+ e K^+) seguem a série de Hofmeister inversa.

Quanto às propriedades de luminescência, comparando as intensidades relativas nas Figura 26 B, D e F, verificamos que as maiores intensidades para os PQ's sintetizados em NaOH, devido ao crescimento mais controlado menos defeitos de superfície e consequentemente melhores propriedades ópticas.

4.2.3 A influência da mudança do íon Cl^- , NO_3^- e ClO_4^- na síntese do CdTe-AMP

Observando a série de Hoffmaster para os ânions, temos a seguinte ordem:



Os ânions são mais diferenciados que os cátions para adsorção na superfície de proteínas em meio aquoso. Observando as mudanças ocorridas na estrutura da água devido à ação desses íons Collins e Washabaugh (COLLINS e WASHABAUGH, 1985) denominaram duas classes: os ânions *kosmotropos* localizados à esquerda do cloreto são aqueles que induzem à formação de ligação de hidrogênio em meio aquoso e os *chaotropos*, à direita do cloreto, induzem à quebra das ligações de hidrogênio em meio aquoso.

Merk e colaboradores (MERK, REHBOCK, *et al.*, 2014) investigaram a estabilidade coloidal de nanopartículas de ouro frente alguns ânions de Hofmeister, concluindo que o estudo segue a série de Hofmeister direta, onde os ânions *chaotropos* aumentavam a estabilidade coloidal enquanto que os *kosmotropos* contribuíam para a desestabilização do coloide. Partindo desse estudo, decidimos utilizar alguns ânions *chaotropos* na síntese de PQ's de CdTe-AMP e verificar a influência nas suas propriedades.

Nesta etapa fixamos o NaOH como eletrólito na eletroredução do Te^0 e sintetizamos PQ's de CdTe-AMP na proporção 1Te:2Cd:2,4AMP utilizando diferentes sais de cádmio, CdCl_2 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$, seguindo o mesma metodologia sintética descrita no tópico anterior.

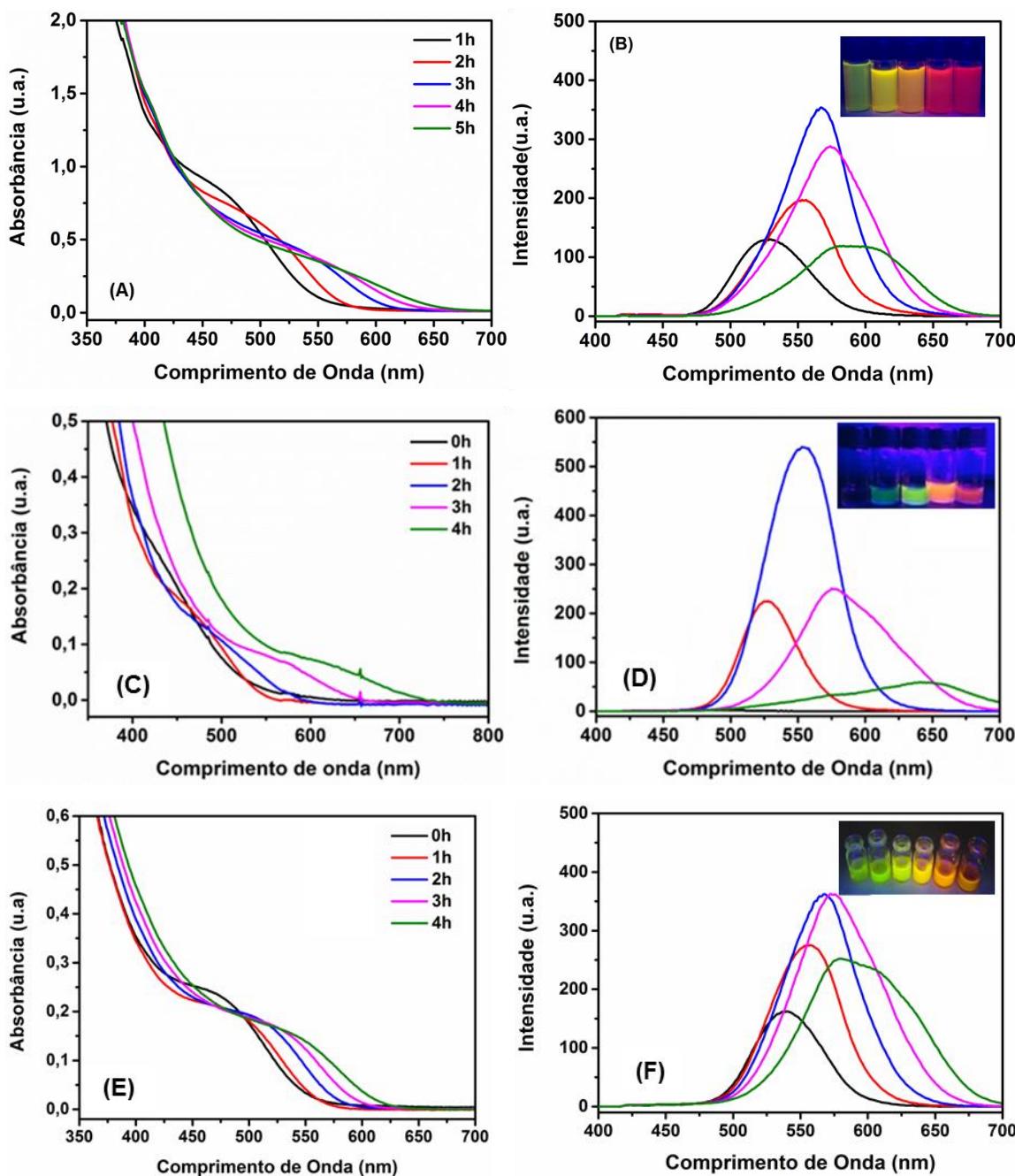


Figura 29: Espectros de absorção dos PQ's de CdTe-AMP sintetizados em solução de CdCl₂ (A), Cd(NO₃)₂ (C) e Cd(ClO₄)₂ (E) e emissão dos PQ's sintetizados a partir de CdCl₂ (B), Cd(NO₃)₂ (D) e Cd(ClO₄)₂ (F).

Tabela 11: Valores de comprimento de onda para a primeira absorção máxima e tamanho médio calculado para os nanocristais sintetizados.

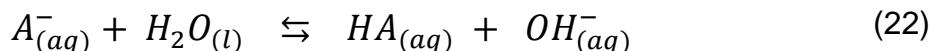
Tempo de Aquecimento 90°	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)			D (nm)		
	Cl^-	NO_3^-	ClO_4^-	Cl^-	NO_3^-	ClO_4^-
0	479	-	-	1,64	-	-
1	506	467	461	2,50	1,13	2,44
2	521	465	518	2,82	1,03	2,79
3	543	496	535	3,16	2,22	2,92
4	555	571	544	3,29	3,43	3,00
5	562	ppt	553	3,35	ppt	3,08

Os PQ's sintetizados foram caracterizados opticamente por espectroscopia de UV/Vis (Figura 29 A, C e E) e de fluorescência (Figura 29 B, D, F) com o objetivo de comparar suas propriedades e verificar a influência do precursor de cádmio. As amostras de 0h precipitaram e não mostraram luminescência para as sínteses mostradas na figura 30 A e B.

A partir dos dados de absorção e da equação de Yu (YU, QU, *et al.*, 2003), foram calculados os tamanhos médios dos nanocristais, tabela 11. A taxa de crescimento para as amostras, utilizando os diferentes sais de cádmio, seguiu a ordem crescente $\text{ClO}_4^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^-$. Todas apresentaram um valor de crescimento até o tamanho de ~3 nm no período entre 4 e 5 horas.

De acordo com a série de Hofmeister, a ordem da taxa de crescimento deve ser $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$, no entanto nossos resultados mostram que a ordem foi $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{ClO}_4^-$. Isso pode ser explicado observando que no nosso sistema os íons em maior concentração são os íons hidroxila (OH^-), que na série de Hofmeister é menos *chaotropo* do que os íons estudados, portanto, a ordem de basicidade dos íons é a seguinte: $\text{OH}^- > \text{ClO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$.

A concentração do íon OH^- é aproximadamente 10^6 vezes maior que os outros ânions ClO_4^- , Cl^- ou NO_3^- na solução de PQ's, então acreditamos que a influência nas taxas de crescimento está principalmente relacionada ao equilíbrio (equação 18):



Onde a capacidade de aumentar a concentração de OH^- na superfície pelo ClO_4^- é determinante para o crescimento mais lento dos PQ's, seguido pelos íons Cl^- e NO_3^- .

Quanto à intensidade relativa de luminescência e valores de FWHM, os PQs sintetizados a partir dos sais $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ e CdCl_2 apresentaram valores similares, com poucos defeitos de superfície como resultado da menor taxa de crescimento.

4.2.4 Síntese do CdTe-AMP e CdTe-CA

Para a síntese dos nanocristais de CdTe-AMP seguimos a proporção já relatada anteriormente de 1Te:2Cd:2,4AMP. A solução com os precursores Cd^{2+} e AMP foi preparada a partir de duas soluções contendo $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 0,01 M e AMP 4,9 %. O pH da solução foi ajustado para 10,5 com solução NaOH 1,0 M, a fim de desprotonar do grupo tiólico com pK_{aSH} indicado na Tabela 8, seguido da complexação com os íons Cd^{2+} presentes em solução e formação da espécie $[\text{Cd}^{2+}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COO})^2]$, mantido sob argônio.

Em seguida, a solução contendo o complexo entre Cd-AMP foi adicionada à cela eletroquímica contendo os íons Te^{2-} gerados por via eletroquímica (Figura 30A). Foi observada uma coloração vermelha referente à formação dos nanocristais de CdTe/AMP (Figura 30B), os quais foram submetidos à um tratamento térmico (90°C) durante 6 horas. Foram retiradas alíquotas de 3 mL a cada hora de reação, que apresentaram luminescência sob excitação com luz UV λ 365 nm (Figura 30C).

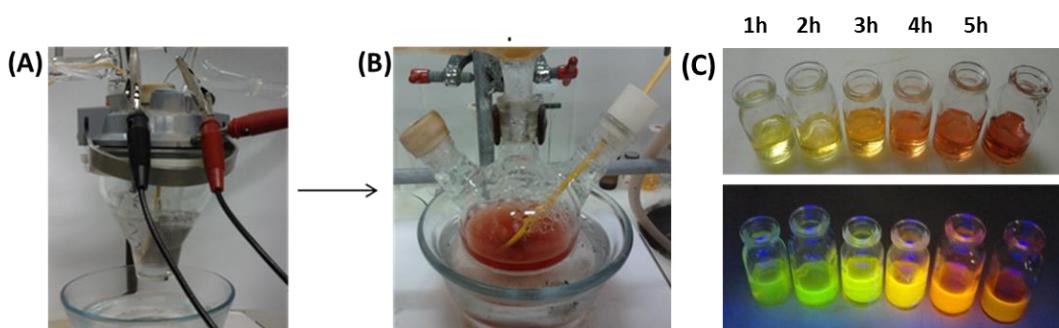


Figura 30: Foto da solução no final da eletrólise (A) e após formação dos PQ's de CdTe-AMP (B) e (C).

As alíquotas foram caracterizadas por espectroscopia de absorção e emissão e o crescimento monitorado (Figura 31).

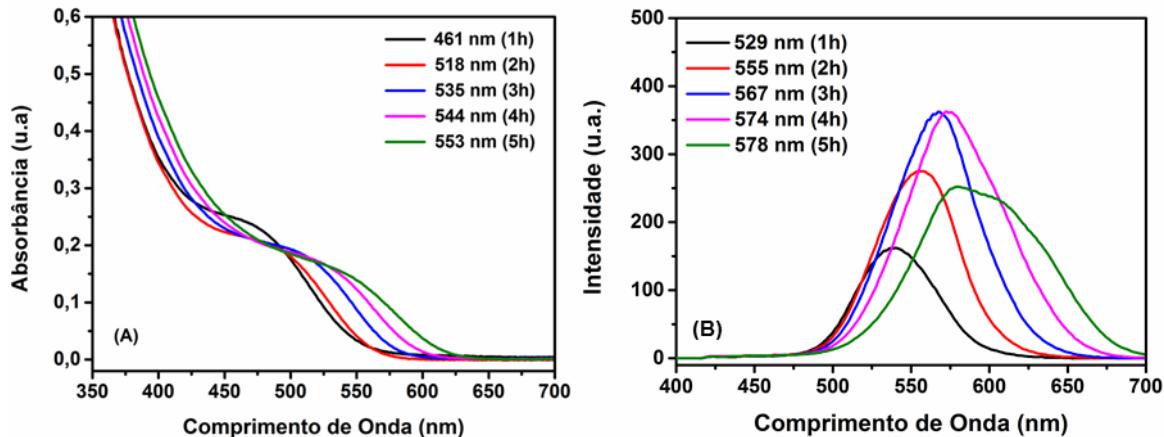


Figura 31: Espectros de absorção(A) e emissão (B) obtidos com o tempo de aquecimento das amostras CdTe-AMP.

Observando os espectros de absorção, segundo a lei de Lambert-Beer (Equação 22) podemos calcular a concentração das amostras em nanopartículas por mL de amostra.

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot L \quad (22)$$

Onde A é a absorbância, C é a concentração da amostra e L é caminho ótico que nesse caso é o comprimento da cubeta de quartzo de 1 cm.

O coeficiente de extinção por mol de partícula (ε) foi calculado por Yu, W.W. e colaboradores (YU, QU, *et al.*, 2003) para nanocrístais de CdTe, CdSe e CdS, através da energia de transição correspondente ao primeiro pico de absorção ΔE em eV e ao diâmetro da partícula (Equação 23). Foi concluído que o valor de ε para nanocrístais não é afetado pelas condições experimentais, método de síntese, troca de ligantes na superfície ou por solventes, sendo um método válido sob qualquer variação experimental de síntese de PQs.

$$\varepsilon = 3450 \Delta E(r)^{2,4} \quad (23)$$

onde ΔE é a energia de transição correspondente ao primeiro transição óptica do primeiro estado excitado em eV e r é o diâmetro do nanocristal em nm.

Os dados obtidos a partir dos espectros de absorção e emissão estão dispostos na Tabela 12:

Tabela 12: Tamanho médio dos nanocristais, concentração das amostras e deslocamento de Stokes obtidos a partir das alíquotas retiradas de 1 às 5 hs de aquecimento a 90 °C das amostras de CdTe-AMP, todos calculados a partir dos espectros de absorção e emissão da Figura 31.

Refluxo (90°C)	D (nm)	Concentração ($\times 10^{-6}$ mol.L $^{-1}$)	Deslocamento de Stokes (nm)	FWHM (nm)
1	2,44	2,25	68	59
2	2,79	1,69	37	61
3	2,92	1,53	32	64
4	3,00	1,45	30	75
5	3,08	1,37	25	105

Na tabela 12, o deslocamento de Stokes (BAGGA, CHATTOPADHYAY e GHOSH, 2005), que é a diferença entre o comprimento de onda máximo de absorção e emissão, diminui com o maior tempo de tratamento térmico e com o aumento do tamanho dos nanocristais. Exceto para as amostras com 5 horas de aquecimento, devido à formação de outras populações de partículas emitindo em diferentes comprimentos de onda. O aumento do tamanho pode ocasionar mais defeitos estruturais devido à aglomeração das partículas, causando alargamento do espectro de emissão e maiores deslocamentos de Stokes.

Em relação aos defeitos estruturais dos nanocristais sintetizados, podemos observar que os espectros de emissão (figura 32B) são simétricos relacionados a amostras homogêneas e apresentam baixos valores de FWHM

até 3h de aquecimento (tabela 12) comparados com PQ's de CdTe sintetizados pelos métodos mais tradicionais (GAPONIK, TALAPIN, *et al.*, 2002).

Os valores de tamanho médio e concentração de nanocristais em solução na tabela 12 foram obtidos através da equação empírica de Yu, W. W. e colaboradores (YU, QU, *et al.*, 2003) a partir do espectro de absorção (Figura 31A). Os valores calculados estão dispostos na Figura 32.

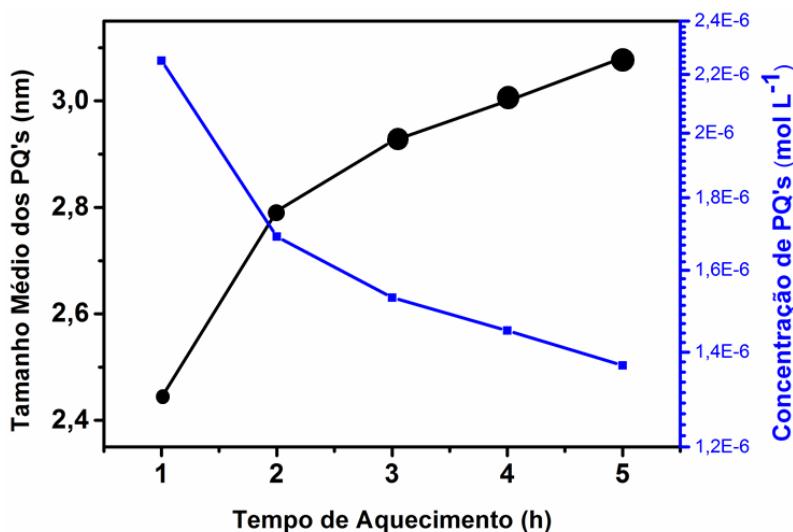


Figura 32: Tamanho médio dos PQ's vs Tempo de aquecimento (em preto) e Concentração de PQ's em solução vs Tempo de Aquecimento (em azul) para os PQ's de CdTe-AMP.

No gráfico em preto da Figura 32 observa-se um rápido crescimento inicial das partículas, entre 0 e 2 horas de aquecimento, devido à elevada concentração de precursores em solução. Após 2 horas de aquecimento a taxa de crescimento se torna mais lenta e praticamente constante. Analisando de outra forma, no início da reação a concentração de nanocristais em solução é alta devido aos núcleos presentes. Com o tratamento térmico, os nanocristais se aglomeram provocando a diminuição na concentração de nanopartículas em solução, observado no Figura 32, gráfico em azul.

Diferente aos nanocristais de CdTe-AMP, na síntese dos PQ's de CdTe-CA (equação 24), o ajuste do pH após a formação dos núcleos é extremamente importante para sua estabilização, pois o processo de redução do Te²⁺ ocorre em pH 13 em que CdTe-CA não é estável.



Wang e colaboradores (WANG, WANG, *et al.*, 2012), relataram a sensibilidade dos PQ's de CdTe a pequenas variação de pH, podendo ocorrer a desestabilização da amostra e diminuição das suas propriedades ópticas. Isso ocorre devido a influência do pH na formação do complexo cádmio-tiol, pois estes precursores podem formar diferentes complexos em meio aquoso (SWAYAMBUNATHAN, HAYES, *et al.*, 1990).

Para a obtenção do CdTe-CA optou-se por mudar o pH da síntese antes e após a formação dos nanocristais, objetivando melhor estabiliza-los. Yang e colaboradores (YANG, LI, *et al.*, 2008) relataram um estudo de pH para síntese de CdTe-CA sintetizados pelo método hidrotermal, onde os nanocristais foram estáveis em pH entre 5-7 formando agregados em pH>7 e pH<5.

A síntese ocorreu partindo de uma solução dos precursores na proporção de 1Te²⁻:5Cd²⁺:12CA (WU, SHI, *et al.*, 2010) onde o Cd(ClO₄)₂ e o estabilizante CA foram adicionados em um volume de 10 mL de água. Em seguida, essa solução foi adicionada a solução de Te²⁻ produzida eletroquimicamente, formando rapidamente o CdTe-CA de acordo com a Figura 33.

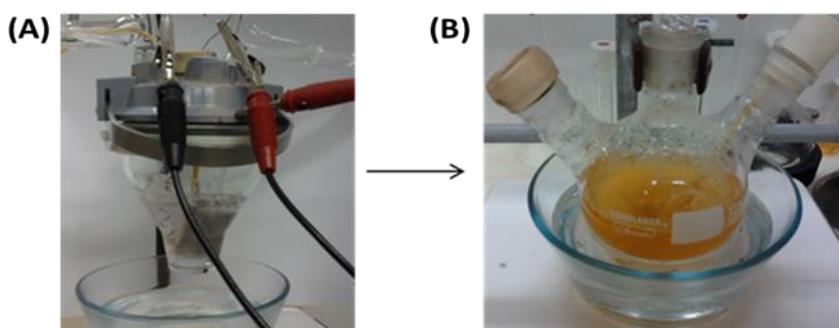


Figura 33: Foto do sistema utilizado para síntese do CdTe/CdS-Cist, antes (A) e após (B) a adição dos precursores a solução de Te²⁻.

Por fim, o ajuste de pH para 5 com solução de HCl 1M, mostrou a estabilização dos nanocristais após 1h de aquecimento a 90°C, onde observou-se a formação de dispersão límpida de coloração laranja que não apresentava

luminescência. Portanto, decidiu-se realizar otimização dos parâmetros sintéticos, como proporção entre os precursores e pH final da síntese para obter os nanocristais com boas propriedades ópticas.

Wang e colaboradores relataram que um excesso de Cd²⁺ é necessário para melhorar a luminescência desses materiais (WANG, WANG, *et al.*, 2012) com base nessas informações, decidimos partir da proporção Te:Cd de 1:5 (WU, SHI, *et al.*, 2010) variando as proporções de estabilizante na solução e pH da síntese.

Realizamos a sequência de experimentos descritas na Tabela 13, acompanhando os espectros de absorção e emissão (Figura 34A e B) em relação aos diferentes parâmetros reacionais.

Tabela 13: Sequência dos experimentos realizados para a otimização da síntese do CdTe-CA.

Síntese do CdTe-CA	Proporção Te:Cd:CA	pH	λ_{abs}/nm	λ_{em}/nm
1	1: 5: 24	5,0	475	556
2	1: 5: 12	5,0	475	511
3	1: 5: 24	6,0	497	544
4	1: 5: 12	6,0	482	519

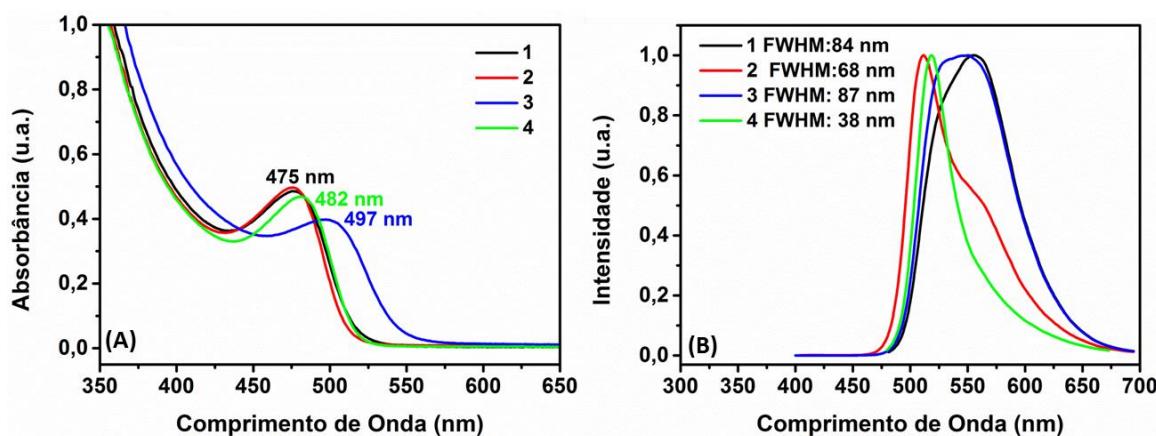


Figura 34: Espectros de absorção e emissão para os PQ's de CdTe-CA obtidos nas condições indicadas na tabela 11.

Nos espectros de absorção da Figura 34A, podemos observar que nos experimentos 2 e 1 (pH 5), o valor de λ_{abs} é 475 nm, ou seja, dobrar a proporção de AMP não mudou o tamanho médio das partículas de 2,52 nm calculado pela equação de Yu, W. W. (YU, QU, *et al.*, 2003). Já com pH 6, os experimentos 4 e 3, quando dobramos a quantidade de estabilizante ocorre o aumento do tamanho médio das partículas de 2,54 e 2,66 nm, isso se deve à diminuição da velocidade de crescimento das partículas.

Em pH mais ácido observamos pouco efeito do excesso de estabilizante do que em pH menos ácido, o que acreditamos estar relacionado ao menor número de espécies protonadas.

Nos espectros de emissão (Figura 34B), vemos no experimento 1 (pH 5) um espectro largo com λ_{em} em 555 nm (verde) e FWHM da banda de emissão de 84 nm, indicando a presença de defeitos na superfície. Quando comparamos com o experimento 2 (pH 5), percebemos que a menor quantidade de estabilizante levou à diminuição da FWHM para 68 nm. O mesmo efeito pode ser observado nos experimentos 3 e 4 (pH 6), ou seja, a diminuição da proporção de CA fez com que o valor de FWHM da banda de emissão passasse de 87 para 38 nm.

A proporção de 1Te:5Cd:12AMP, em pH 6, foi a que apresentou os melhores resultados ópticos, com o valor de FWHM de 38 nm, concordando com os valores encontrados na literatura (~30-60) para amostras com poucos defeitos na superfície (LI, QIAN e REN, 2005).

A síntese prosseguiu de acordo com as condições reacionais indicadas em 3 e realizou-se um acompanhamento da reação durante 5 h com refluxo de 90°C-100°C, retirando alíquotas de 3 mL a cada 1h. Posteriormente as alíquotas foram caracterizadas por absorção e emissão. Podemos ver a luminescência das alíquotas quando submetidas a luz UV de 365 nm (Figura 35B)

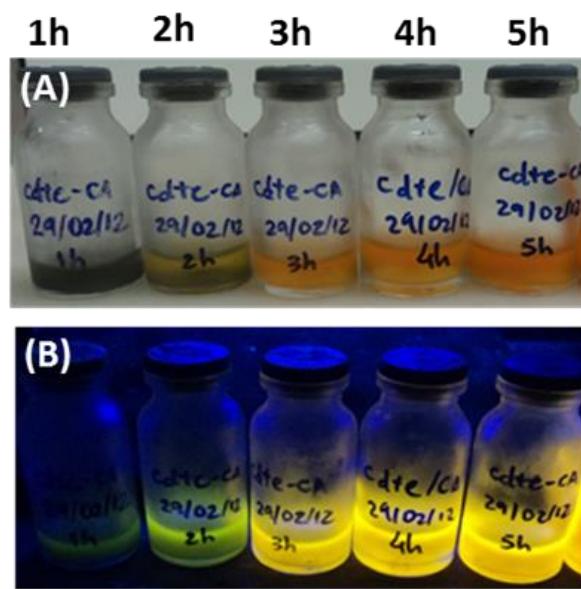


Figura 35: Alíquotas retiradas com tratamento térmico de 1-5h (A) sob UV λ 365 nm (B) e espectro de absorção das alíquotas (C).

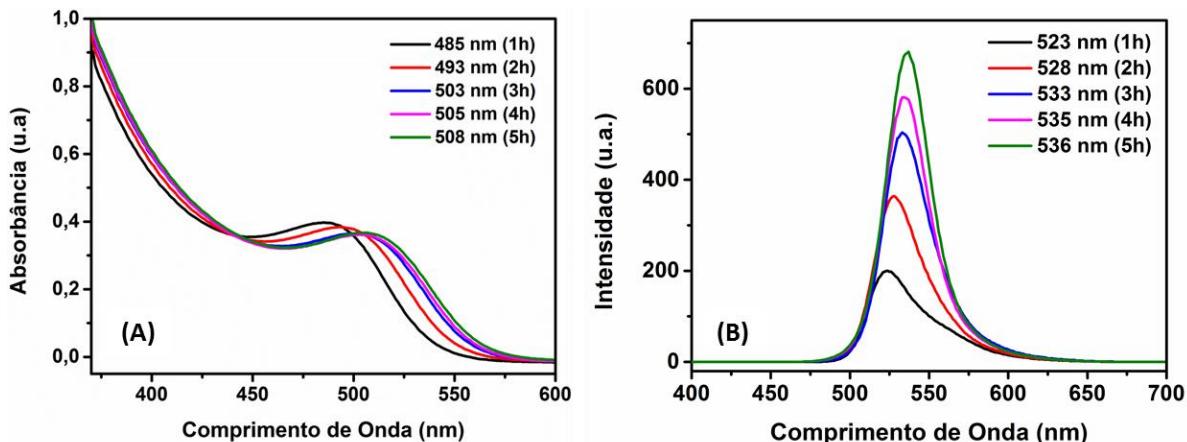


Figura 36: Espectros de Emissão para os PQ's de CdTe-CA após tratamento térmico de 4h.

Os nanocristais de CdTe-CA obtidos apresentam baixa polidispersão, podendo ser visualizados pelos espectros de absorção e emissão (Figura 35).

Através do espectro de absorção, calculamos o tamanho do nanocrystal e sua concentração em solução, ambos utilizando a equação de Yu (YU, QU, *et al.*, 2003). Os dados foram dispostos na Tabela 14:

Tabela 14: Valores de tamanho de nanocristal (D/nm), concentração de nanocristais em solução (mol L^{-1}), deslocamento de Stokes e FWHM.

Refluxo (90°C)	D (nm)	Concentração ($\times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$)	Deslocamento de Stokes (nm)	FWHM (nm)
1	2,57	2,01	38	40
2	2,62	1,93	35	37,6
3	2,69	1,83	30	35,8
4	2,70	1,81	30	34
5	2,71	1,89	28	32

Os valores de deslocamento de Stokes diminuem com o tratamento térmico e consequentemente com o aumento do tamanho da partícula, comportamento esse comum aos PQ's. A intensidade de luminescência aumenta com o tempo de aquecimento de verde (527 nm) a laranja (569 nm) e os valores de FWHM apresentam-se extremamente baixos e diminuem ainda mais com o aumento do tempo de aquecimento, isso se refere a amostras muito homogêneas e com uma quantidade mínima de defeitos estruturais.

Os dados da Tabela 14 estão dispostos no gráfico 38 para melhor visualização do crescimento das partículas.

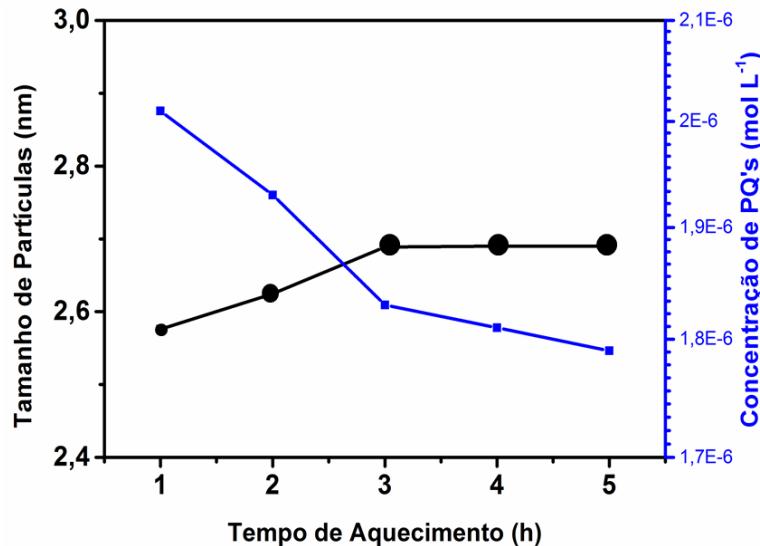


Figura 37: Tamanho médio dos PQ's vs Tempo de aquecimento (em preto) e Concentração de PQ's em solução vs Tempo de Aquecimento (em azul) para os PQ's de CdTe-CA.

Durante o tempo de aquecimento de 1 até 3 horas observamos uma taxa de crescimento baixa que estabiliza após 3 horas não sendo mais observado o crescimento dos nanocristais, provavelmente devido à saturação do meio. Essa cinética de crescimento se deve à grande concentração inicial de Cd²⁺ em solução, os precursores são consumidos e o tamanho das partículas atinge um limite mais rapidamente quando comparado ao mesmo acompanhamento para síntese do CdTe/AMP (Figura 34).

A concentração inicial de nanocristais em solução inicialmente é alta na etapa de nucleação e com o aquecimento os núcleos menores se aglomeram aos maiores, diminuindo a concentração de partículas do meio, que pode ser observado no gráfico 38 (linha azul).

No início da reação, a concentração de nanocristais em solução é alta devido aos núcleos presentes, com o tratamento térmico os nanocristais se aglomeraram e os núcleos menores são consumidos diminuindo sua concentração em solução, o que pode ser observado no gráfico 38 em azul.

Comparação entre os PQ's de CdTe-AMP e CdTe-CA

Comparando os resultados para os dois estabilizantes CdTe-AMP (Figura 32) e CdTe-CA (Figura 37), podemos observar que na presença do estabilizante positivo (CA) ocorre um menor crescimento da partícula comparado ao estabilizante negativo (AMP). A presença de uma partícula positiva confere uma maior repulsão interpartícula comparado as partículas negativas. Isso pode ser explicado pela maior adsorção de ânions na superfície de partículas positivamente carregadas que além de neutralizar a carga da partícula conferem uma superfície “menos positiva”. Como relatado por Collins e colaboradores (COLLINS, 1985), os efeitos de ânions em meio aquoso são muito mais pronunciados que cátions.

Entre nanocristais de CdTe-CA e CdTe-AMP também temos diferenças de nas proporções entre Te:Cd:Estabilizante utilizadas nas síntese, de 1:2:2,4 para CdTe-AMP e 1:5:12 par o CdTe-CA, o fato do nanocristal de CdTe-CA utilizar maior proporção entre os reagentes e o estabilizante também pode afetar o crescimento dos nanocristais tornando-o mais lento. Esse efeito foi relatado por Guo e colaboradores (GUO, YANG e WANG, 2005), que

investigaram os efeitos causados por estabilizantes tiólicos em nanocristais de CdTe.

Caracterização Estrutural dos PQ's de CdTe-AMP e CdTe-CA

Através do difratograma podemos obter informações sobre a estrutura cristalina das PQ's. Para caracterização estrutural dos nanocristais de CdTe-AMP e CdTe-CA realizamos difração de raios-X (DRX) de pó (Figura 38).

As amostras de PQ's escolhidas de CdTe-AMP e CdTe-CA foram aquelas aquecidas a 90° por 1h. O tempo de aquecimento e o tipo de ligante não interfere na estrutura observada a ser observada no DRX (YING-FAN e J.-S, 2009).

A preparação das amostras foi realizada através da adição de álcool isopropílico na proporção Alcool:CdTe 1:1 e em seguida centrifugadas a 4500 rpm durante 10 min para precipitação e agregação das partículas. Por fim, são depositadas em substrato de vidro onde foram deixadas secando sob vácuo.

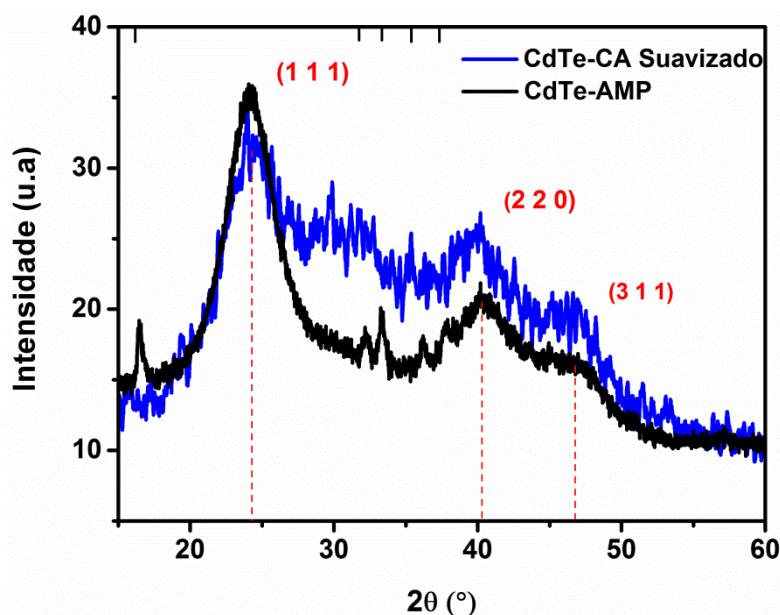


Figura 38: Difratograma de Raios-X de pó para a amostra de CdTe-AMP(linha preta) e CdTe-CA(linha vermelha) depositadas em substrato de vidro.

Na análise de DRX dos PQs de CdTe-CA, foram encontradas dificuldades no processo de preparação da amostra, a qual apresentou rápida

oxidação e dificuldade de secagem, verificamos uma relação sinal/ruído muito alta no resultado, então realizamos uma operação matemática chamada de suavização (Smoothing) para melhor visualização dos picos característicos da difratograma do CdTe-CA no apêndice IV que está na Figura 38.

Nos dois difratogramas observamos os picos característicos relativos ao CdTe núcleo com $2\theta = 24,27^\circ$ referente ao plano (111), $40,45^\circ$ ao plano (220) e $47,36^\circ$ referente a (311) numa estrutura cristalina cúbica tipo blenda de zinco para ambos PQs sintetizados (YING-FAN e J.-S, 2009).

No DRX materiais maciços (bulk) apresentam picos bastante finos, porém Scherrer em 1918 observou que a redução de tamanho do cristal leva a um alargamento dos picos, em cristais nanométricos os picos se apresentam bastante alargados, o que é comumente atribuído à dispersão de tamanho dos nanocristais (HOLZWARTH e GIBSON, 2011).

O tamanho do cristalino pode ser calculado pela fórmula de Scherrer(equação 25):

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (25)$$

onde D_{hkl} é o diâmetro do nanocristal, K fator de correção ($0,7 \leq K \leq 1,7$) que depende da forma da partícula, em partículas esféricas esses valor é 0,9 e β largura a meia altura do pico de Bragg (2θ em radianos) que para o nosso caso utilizamos o pico em $\sim 25^\circ$.

A partir do plano (1 1 1) com $\beta = 7,2^\circ$, o valor calculado para os nanocristais de CdTe-AMP foi de 2,41 nm que está de acordo com o calculado pela equação empírica de Yu (YU, QU, et al., 2003) mostrando que os resultados calculados. Contudo para o PQ's de CdTe-CA, utilizando o DRX tem muito ruídos acreditamos que o valor calculado de 1,4 nm utilizando também o plano (1 1 1) com $\beta=11,1^\circ$, não condiz com o valor real para os nanocristais.

Os outros picos indicados na Figura 38 (*) estão relacionados com problemas de oxidação dos precursores devido ao excesso de oxigênio, formando óxidos de cádmio, telúrio na superfície da placa. Na literatura, estes picos são relatados na obtenção de filmes finos de CdTe depositados sob

diferentes condições (ADJARODI e IMANI, 2011), (YING-FAN e YU, 2009), (ISON, RAO e DUTTA, 2009), suas atribuições estão listados na Tabela 15.

Tabela 15: Atribuições dos picos relacionados a processos de oxidação dos nanocristais de CdTe.

2θ no DRX	Possíveis Atribuições
32,15°	CdTeO ₃
33,28°	CdTeO ₃
36,16°	CdTeO ₃
37,73°	CdO

Também para análise estrutural realizou-se Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) (Figura 39) para os nanocristais de CdTe-AMP, a fim de visualizar o tamanho das partículas. No caso da síntese eletroquímica podemos observar que os tamanhos dos nanocristais obtidos estão entre 2-5 nm, confirmando os dados obtidos pela caracterização espectroscópica e pelo DRX.

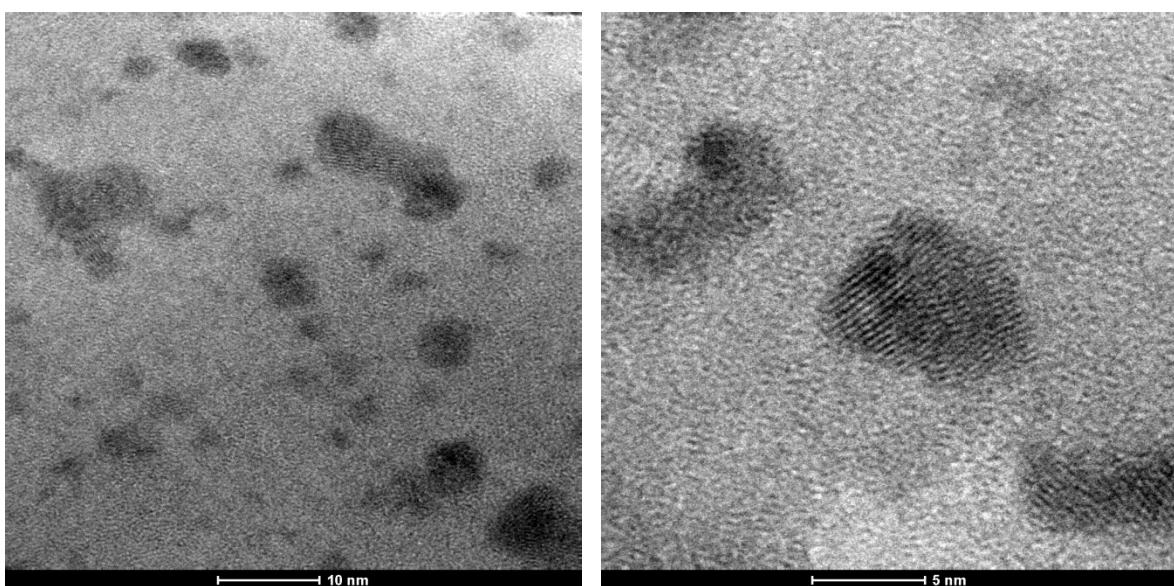


Figura 39: Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de alta resolução para os QDs de CdTe/CdS-AMP.

Para verificar a carga da superfície de PQ's e obter informações aproximadas sobre a estabilidade desses sistemas, realizou-se a medida de

potencial Zeta (ζ) das amostras. O ζ é o potencial medido numa aproximação da superfície da partícula e o plano de corte (Figura 40), sendo a carga nesta região muito sensível a concentração e ao tipo de íon em solução (KIRBY e HASSELBRINK, 2004).

Para partículas pequenas e com baixa densidade, altos valores de ζ (aproximadamente 30 mV) positivo ou negativo são esperados, nesse caso as partículas se repelem mais fortemente, ou seja, a dispersão não irá se agregar facilmente sendo assim mais estável. Em PQ's, a existência de estabilizantes carregados na sua superfície, fornece uma estabilização eletrostática. Dessa forma o potencial zeta pode ser de forma aproximada relacionado com a estabilidade desse sistema.

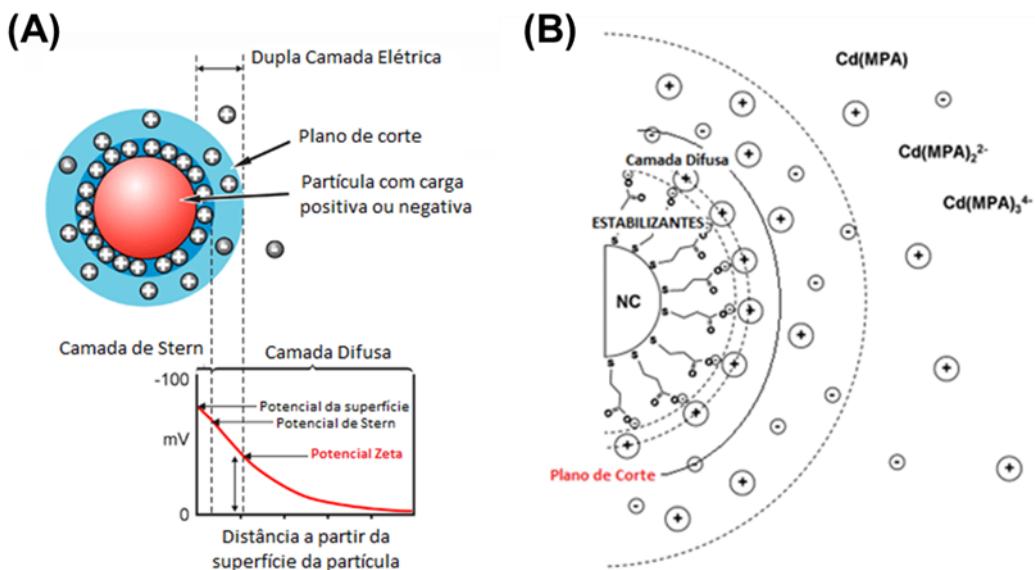


Figura 40: Região onde é medido o potencial zeta (A) adaptado de (www.malvern.com.br) e o plano de corte em PQ's estabilizados por AMP (B) adaptado de (HAN, ZHANG, *et al.*, 2010).

O valor medido de ζ para a amostra de CdTe-AMP foi de -14 mV, o resultado negativo era esperado, pois tratamos de uma partícula negativamente carregada devido ao estabilizante conter o grupo carboxilato ($-COO^-$). Já para os nanocristais de CdTe-CA confirmamos a carga positiva da superfície, com o valor de $\zeta = +32$ mV, positivo devido aos grupos $-NH_3^+$ e estável devido ao valor elevado.

Apesar do sistema CdTe-AMP apresentar um valor de potencial zeta baixo em relação aos PQ's de CdTe estabilizados com grupos tiólicos (descritos na literatura como -20 a -55 mV) a amostra mostrou-se estável.

4.2.5 Aplicação Biológica para os PQ's de CdTe estabilizados por AMP e CA

Para os testes preliminares de marcação celular foram escolhidos os macrófagos, células importantes do sistema imunitário que possuem alto poder de realizar fagocitose.

A marcação de macrófagos RAW 264,7 ocorreu de forma eficiente para ambos os PQ's CdTe-AMP e CdTe-CA. A marcação máxima ocorreu em comprimento de onda de fluorescência máxima na região do verde (λ 500 - 525 nm) como mostrado na Figura 41A para CdTe-AMP e B para CdTe-CA.

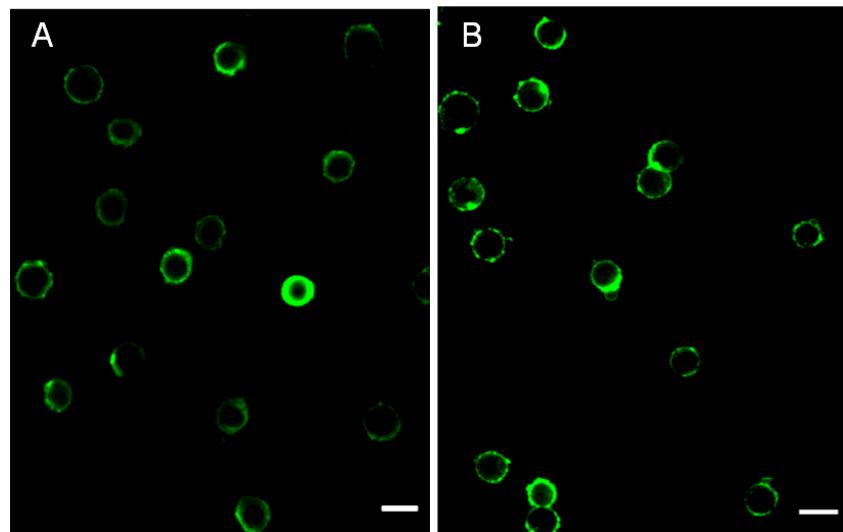


Figura 41: Imagens de Microscopia de fluorescência Confocal de macrófagos marcados com CdTe-AMP(A) e CdTe-CA (B). Estas imagens representam interação não específica dos PQ's com os macrófagos RAW 264.7 na escala: 10 μm .

Com a análise dos parâmetros experimentais observou-se que o PQ's CdTe-CA estabilizado com a carga positiva, promoveu uma marcação mais eficaz do que o PQ's CdTe-AMP estabilizado com carga negativa. O que já era esperado devido já que a carga negativa global da membrana celular atrai PQ's

positivos e repele negativos, favorecendo assim a marcação mais eficiente com o CdTe-CA (LIRA, FONTES, *et al.*, 1993).

No caso estudado, ambos PQ's de CdTe podem interagir por adsorção inespecífica em alvos de cargas opostas, presentes em proteínas da superfície celular. Além disso, também foi possível observar um aumento do número de células marcadas uniformemente, após a incubação com o CdTe-CA.

Os resultados obtidos para a síntese eletroquímica do CdTe-AMP e CdTe-AMP em solução de NAOH e partindo do Cd(ClO₄)₂ e sua aplicação foram publicados na revista Green Chemistry (Artigo em anexo V).

4.3 Síntese dos PQ's de CdTe-AMP com adição de zinco

Recentemente Liu e colaboradores (LIU, TIAN e JIA, 2014) relataram ganho considerável na fluorescência de PQ's de CdTe estabilizados com TGA com adição de zinco, devido a formação de um casca de outro semicondutor ZnS. Contudo os PQ's de CdTe precipitaram com o aumento da concentração de zinco.

A síntese de PQ's terciários II-VI de CdZnTe estabilizados com AMP foi realizada por Li e colaboradores (WANWAN, LIU, *et al.*, 2010) seguindo os métodos tradicionais em meio aquoso, variando as proporções de zinco foram obtidos rendimentos quânticos chegando a aproximadamente 80%, frente à substância padrão rodamina 6G.

Baseados nesses resultados, acreditamos que a adição de zinco na síntese eletroquímica de PQ's CdTe deve fornecer maiores intensidade de luminescência e estruturas diferentes podem ser obtidas de acordo com o método de adição, simultaneamente os sais de cádmio e zinco ou com a adição de zinco depois da etapa de nucleação.

Com a adição simultânea de CdCl₂ e Zn(NO₃)₂.6H₂O na etapa de formação do complexo do metal com o estabilizante AMP. O pH do sistema foi ajustado para valores entre 10 e 11, com uma solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹. As soluções foram mantidas sob argônio durante 5 min e em seguida, adicionado à solução de Te²⁺ (0,05 mmol) reduzido na cela eletroquímica, para a formação dos pontos quânticos estabilizados por AMP. Esses nanocristais foram

mantidos sob aquecimento a 90°C para a avaliação do crescimento das nanopartículas.

Com o objetivo de avaliar a influência da adição de zinco nas propriedades dos PQs, realizou-se um estudo variando a razão molar entre Cd²⁺ e Zn²⁺ adicionado de Cd/Zn = 5, 2,5, 1, 0,4 e 0,2. Os espectros de absorção para as proporções extremas de Cd/Zn = 5:1 e Cd:Zn = 1:2,5 estão dispostos na Figura 42.

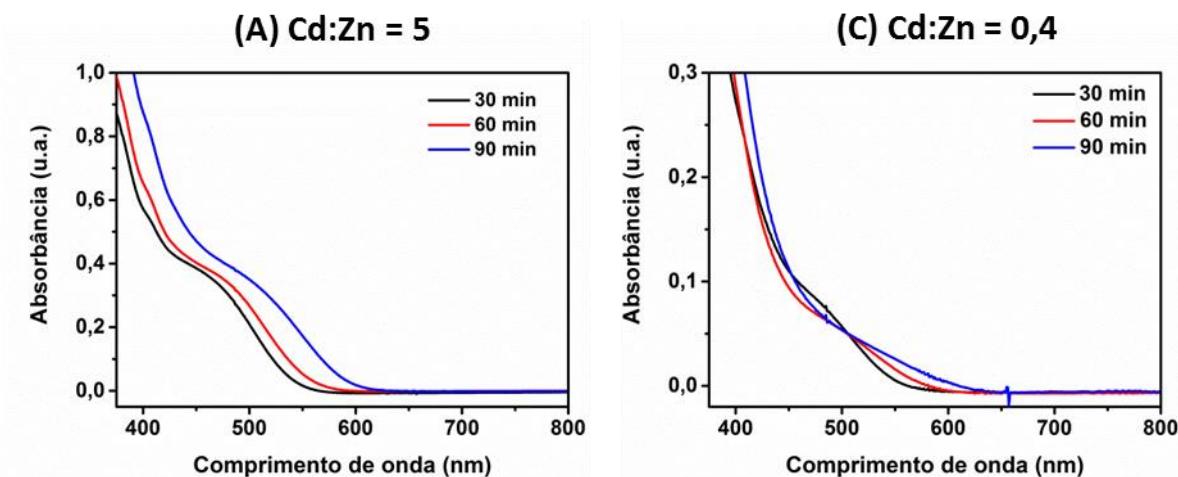


Figura 42: Espectros de absorção para as diferentes proporções de Cd:Zn= 5(A), Cd:Zn=1(B) e Cd:Zn =0,4(C).

Na Figura 42, temos os espectros de absorção para as amostras com as proporções de Cd:Zn 5 e 0,4 em diferentes tempos de aquecimento de 30, 60 e 90 min. As amostras mostram-se homogêneas com absorções compatíveis aos espectros encontrados na literatura para estruturas do tipo Cd_xZn_(1-x)Te (CHENG, LI, *et al.*, 2014). Observamos um maior deslocamento na amostra com maior proporção de Cd:Zn, devido a maior concentração de cádmio sendo maiores nanocristais são obtidos.

Na Figura 42 temos os espectros de emissões para as proporções de Cd:Zn de 5, 2,5, 1 e 0,4.

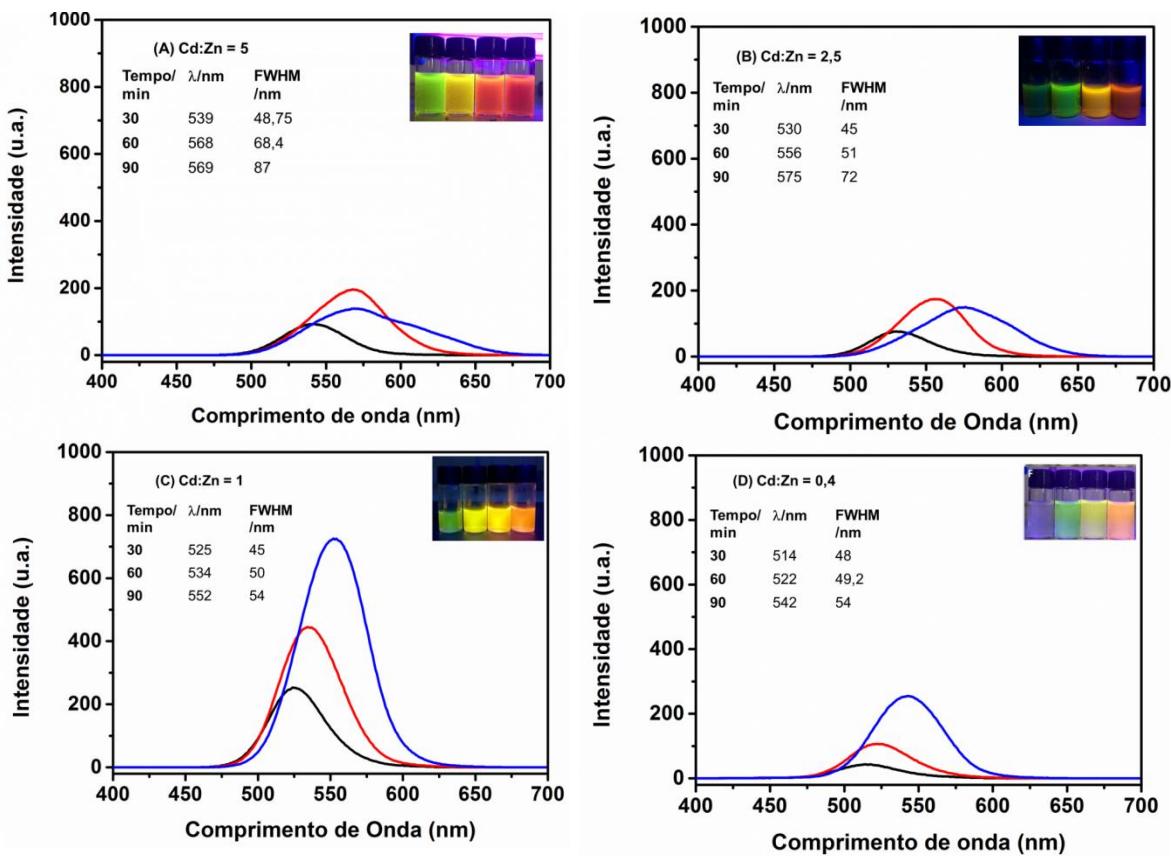


Figura 43: Espectros de emissão obtidos para as amostras em diferentes proporções: Cd/Zn = 5:1 (A), Cd/Zn= 2,5:1 (B), Cd/Zn = 1:1 (C) e Cd/Zn = 1:2,5 (D) todos obtidos acompanhando o tratamento térmico de 30, 60 e 90 min com suas respectivas fotos de fluorescência em 365 nm.

Nos espectros de emissão da Figura 42 A e B, quando a concentração de Cd é maior que a de zinco, as bandas de emissão apresentam-se mais largas com FWHM maiores chegando a valores de até 87 nm, relacionados a defeitos estruturais. Para cristais de CdTe, defeitos intrínsecos relacionados com vacâncias de cádmio são comumente encontrados (BERDING, 1999). Com o aumento da concentração de zinco (Figura 42C e D) os valores de FWHM diminuíram, possivelmente devido à diminuição da concentração de cádmio no interior do nanocristal, consequentemente levando às emissões não radiativas relacionadas aos defeitos que devem ocorrer na superfície do cristal.

Os valores de λ_{em} obtidos também foram menores quando a proporção de zinco utilizada foi maior, vários trabalhos relatam a aumento do *band-gap* quando zinco é introduzido na estrutura do CdTe (SHANMUGAN e MUTHARASU, 2011), (YILMAZ, TUGAY, *et al.*, 2012). Estruturas do tipo

CdZnTe tem seu band gap ajustável entre 1,5 eV (CdTe) e 2,3 eV (ZnTe) de acordo com a proporção Cd:Zn utilizada (SHANMUGAN e MUTHARASU, 2011).

Nos experimentos realizados observamos significantes ganhos de intensidades de luminescência quando a proporção entre Cd/Zn foi de 1:1 (Figura 43C). Nossos resultados estão de acordo com Cheng e colaboradores (CHENG, LI, *et al.*, 2014) que em 2014 relatam rendimentos quânticos de aproximadamente 80% (padrão rodamina 6G) para nanocristais de CdZnTe obtidos na razão Cd/Zn de 1:1.

Os resultados obtidos indicam a formação da estrutura terciária CdZnTe. Contudo, as melhores propriedades ópticas, podem estar relacionadas à formação de uma camada de passivação de ZnS. Isto pode ser confirmado com a comparação com PQ's obtidos através da adição simultânea de Cd e Zn (**teste 1**) e adição de Zn²⁺ após a formação dos nanocristais de CdTe seguida pelo tratamento térmico (**teste 2**) induzir a formação de uma camada de passivação. Os resultados para absorção e emissão dos testes 1 e 2 encontram-se na Figura 44.

Comparando os espectros de absorção (Figura 44 A e C) verificamos maiores valores de absorbância, ou seja, maiores concentrações de partículas para as amostras obtidas no **teste 1** (foram utilizadas as mesmas concentrações de reagente). Com o aquecimento, ocorre o deslocamento batocrômico (*redshift*) da banda de absorção das nanopartículas, indicando a aglomeração e aumento do tamanho médio dos nanocristais obtidos. No entanto, o espectro obtido no **teste 2** apresenta um deslocamento para valores de comprimento de onda mais elevado (550 nm), indicando a formação de uma camada de passivação ZnS sobre o núcleo de CdTe.

Nos espectros de emissão (Figura 44 B e D), é observado um maior deslocamento no comprimento de onda no **teste 2**, para as amostras de 0 até 1 hora de aquecimento com emissão de luz amarela, enquanto que no **teste 1** temos emissão de luz verde; sendo esta mais uma evidência de formação da camada de passivação no **teste 2**.

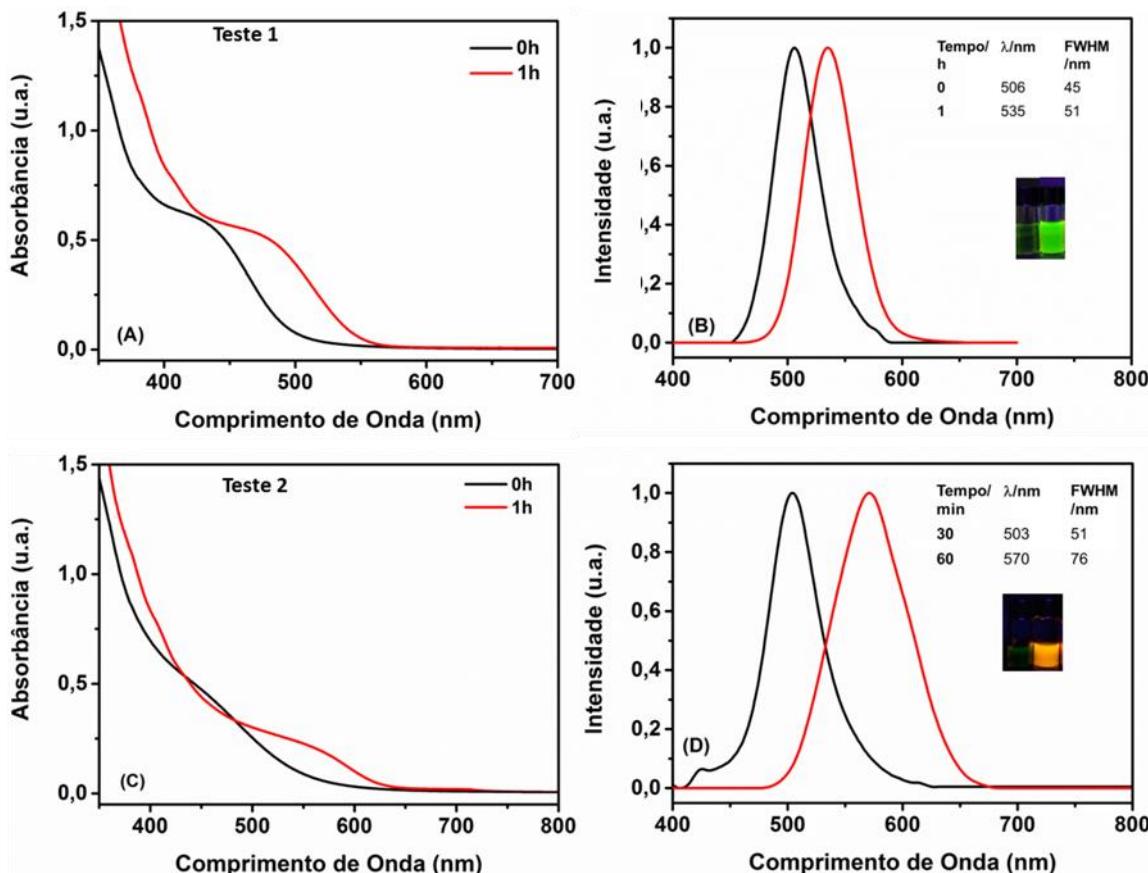


Figura 44: Espectros de absorção e emissão respectivamente para as amostras de CdTe com adição simultânea de zinco e cádmio (A e B - **teste 1**) e adição de zinco após adição do cádmio (nucleação do CdTe) (B e C - **teste 2**).

Concluímos assim que nas sínteses em que o Cd^{2+} e Zn^{+2} foram adicionados simultaneamente a estrutura deve ser do tipo CdZnTe , enquanto que com a adição do zinco posterior a nucleação acreditamos que uma camada de passivação de ZnS deve ser formada. Informações sobre a estrutura desses PQ's obtidos no teste 1, podem ser discutidas com base no difratogramas de raios X na

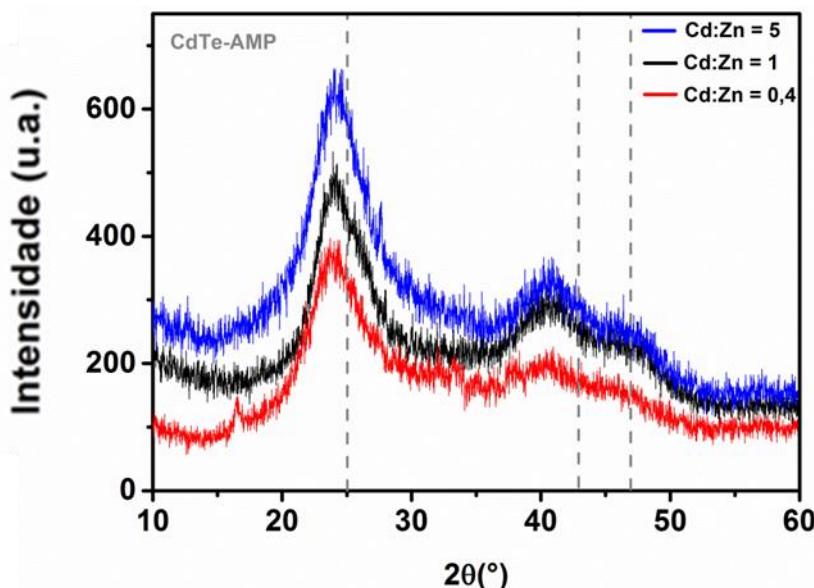


Figura 45: Difratogramas de Raios X para as amostras com diferentes proporções entre Cd/Zn com as amostras obtidas após 1 hora de tratamento térmico à 90°C.

Foram realizadas análises de DRX para as amostras nas diferentes proporções e todas apresentaram uma estrutura cúbica do tipo blenda de zinco com os planos (111), (220) e (311), como pode ser observado nos difratogramas da

Contudo, também notamos deslocamento do plano (111) para pequenos ângulos em relação ao CdTe como ilustrado no gráfico (linhas tracejadas). Este deslocamento não está de acordo com os resultados relatados na literatura (LI, LIU, *et al.*, 2011), que com a adição de íons Zn²⁺ na estrutura cristalina do CdTe indicam o deslocamento dos picos para ângulos maiores. Isso é devido à diminuição do raio do cátion do Cd²⁺ para Zn²⁺, que consequentemente diminui a célula unitária deslocando os picos para maiores ângulos.

4.4 PQs de CdSe e ZnSe

A etapa de redução de Se⁰ e aplicação na síntese de PQ's de CdSe com o estabilizante ácido mercaptoacético (AMA) foi realizada em colaboração com o aluno Denilson Vasconcelos Freitas. Os PQ's obtidos foram publicados (FREITAS, DIAS, *et al.*, 2014), artigo em anexo V. 2.

4.4.1 Metodologia de Eletroredução de Se⁰

A eletrólise do pó de selênio (Se⁰) foi realizada sob corrente constante de -20 mA similarmente a eletroredução do Te⁰, utilizando a célula eletroquímica descrita na figura 16 no tópico 4.1. Em que 5 mg (0,063 mmol) de Se⁰ foi reduzido eletroquímicamente em 5 mL de solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹ (pH =14) sob atmosfera de argônio.

A redução ocorre em um processo de 2e⁻ de acordo com a equação 24.



Durante o processo de redução ocorreu inicialmente à dispersão do selênio na solução (coloração preta) e em seguida foi observado uma mudança para a coloração amarela (Figura 46), cuja coloração corresponde às espécies de polisselenetos que podem se formam durante o processo de eletrorredução, ao final da eletrólise a solução volta a ficar incolor.

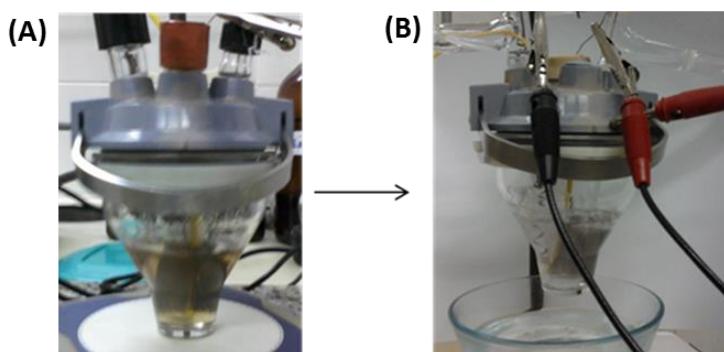


Figura 46: Foto do sistema experimental utilizado para eletroredução de selênio, aos 20 min de eletrólise (A) e após 40 min de eletrólise (B).

Licht et al. (LICHT e FOROUZAN, 1995) descreveram cálculos de absorbância e absorção máxima referentes a equilíbrios envolvendo polisselenetos (equações 25, 26 e 27) gerados em um processo de redução em solução aquosa. Os comprimentos de onda de absorção máxima dessas espécies estão descritos na Tabela 16:

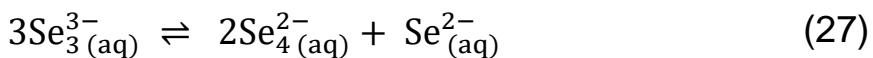
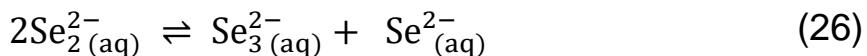
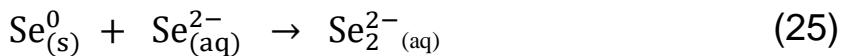


Tabela 16: Tabela com os valores de comprimento de onda (λ/nm) para as espécies de selênio obtidas na redução de Se^0 em solução KOH. (LICHT e FOROUZAN, 1995).

Comprimento de Onda (nm)	Seleneto correspondente
251/ 253	$\text{Se}_2^{2-}/ \text{Se}_3^{2-}$
274	Se^{2-}
431	Se_2^{2-}
251/ 353	$\text{Se}_2^{2-}/ \text{Se}_3^{2-}$
328	Se_3^{2-}
377/ 379	$\text{Se}_4^{2-}/ \text{Se}_3^{2-}$

As espécies presentes na redução eletroquímica foram identificadas através do acompanhamento da eletroredução por realização de UV-Vis presentes no artigo recentemente publicado pelo nosso grupo (FREITAS, DIAS, *et al.*, 2014). Onde o espectro de UV/Vis foi realizado durante a eletrólise de Se^0 em solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹, foram analisadas alíquotas após 9, 18 e 26 min foram recolhidas. As espécies Se_2^{2-} e Se_3^{2-} foram claramente identificadas através das bandas em $\lambda = 274$ e 431 nm, e as espécies Se_3^{2-} e Se_4^{2-} (equações 24, 25 e 26) foram identificadas somente no início do processo de eletrólise. Desta forma, confirmamos a presença das espécies de polisselenetas em todo o processo eletroquímico, porém existe majoritariamente o íon de interesse Se^{2-} ($\lambda = 274$), que pode ser usado na síntese dos PQs de CdSe e ZnSe estabilizados por grupos tiólicos.

4.4.2 CdSe-AMP

Como os nanocristais de CdTe foram sintetizados com alta qualidade utilizando o AMP, decidimos realizar síntese de CdSe utilizando o mesmo agente estabilizante.

A síntese ocorreu inicialmente com a preparação dos complexos entre Cd²⁺- AMP partindo de CdCl₂ e AMP em excesso, numa proporção de 1Cd²⁺:2,4 AMP (GUO, YANG e WANG, 2005) em 10 mL de água. Estes complexos são altamente dependentes do pH (I. TURYAN AND D. MANDLER, 1995) então é necessário o ajuste para o pH 11 com NaOH 1M para a desprotonação do grupo tiólico (pK_a 10,20) e complexação com o Cd²⁺. O complexo é então diluído para 50 mL de água e deixado sob agitação e atmosfera de argônio durante 5 min, para retirada de oxigênio da solução.

A etapa de formação dos PQs de CdSe, foi adaptada em relação a formação dos PQs de CdTe, devido à maior estabilidade da espécie Se²⁻ em comparação com o Te²⁻. Foi adicionado 1,0 mL da solução de eletrólise contendo 1,0 mg de Se²⁻ à solução do complexo com auxílio de seringa. A formação dos PQs pode ser visualizada instantaneamente (equação 28) através da coloração da solução, que passa de incolor para amarelo.



Os PQ's foram submetidos a tratamento térmico a (90°C) durante 4h, onde foram retiradas alíquotas de 1 em 1h (Figura 47A). As alíquotas foram submetidas a luz UV com λ 365 nm demonstrando luminescência no visível de coloração amarela a laranja (Figura 47B).

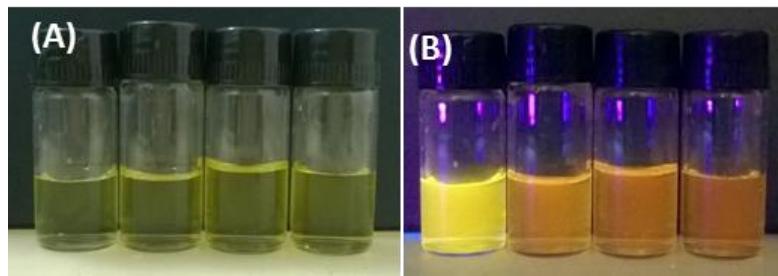


Figura 47: Foto dos PQ's de CdSe-AMP com aquecimento de 1 até 4h, na luz ambiente (A) e depois submetidas a luz UV de comprimento de onda de 365 nm.

Os nanocristais de CdSe-AMP foram caracterizados opticamente com espectros de absorção e emissão com excitação em λ_{exc} 365 nm (Figura 48 A e B).

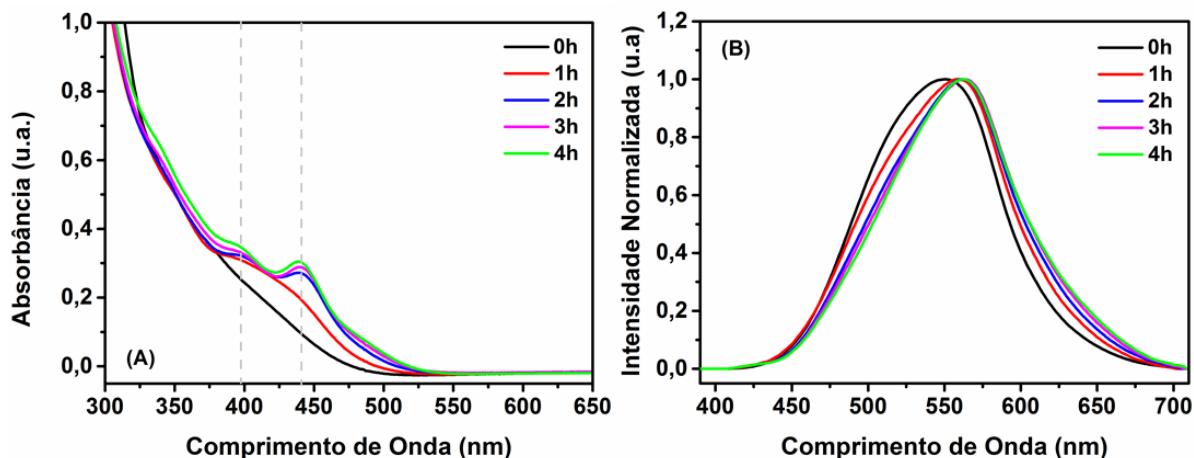


Figura 48: Espectros de Absorção (A) e Emissão (B) para amostras de CdSe-AMP submetidas a refluxo de 0 a 4h.

A absorção dos nanocristais de CdSe/AMP apresenta-se alargada em 0 hora, referente a nanocristais dispersos, com a evolução do processo de aquecimento notamos um aumento da absorção em dois comprimentos de onda específicos com λ_{max} em 397 e 441 nm. Esse comportamento também foi observado por Rogach e colaboradores (ROGACH, KORNOWSKI, et al., 1999) que o atribuíram à formação de agregados termodinamicamente favoráveis, posteriormente este fato foi relatado por outros autores para nanocristais obtidos por diferentes metodologias (QU, PENG e PENG, 2001), (LI, ZHAO e TIAN, 2013).

Não foi observado um crescimento significativo dos nanocristais com o tratamento térmico até 4 horas. Este fato também pode ser observado na figura 48B, onde a emissão dos nanocristais sofre pouco deslocamento da banda de emissão, que vai de λ_{em} 549 até 563 nm. Peng e Li (QU, PENG e PENG, 2001), (LI, ZHAO e TIAN, 2013) relatam para PQs de CdSe baixas taxas de crescimento e a necessidade de longos períodos de aquecimento (entre 12 e 48 horas), que acreditamos ser pouco viável para metodologias de síntese em larga escala.

Outras condições reacionais deverão ser testadas para avaliar melhor as propriedades ópticas desses nanocristais de CdSe-AMP. Porém a metodologia desenvolvida mostra-se eficiente para a obtenção de PQ's de CdSe. Melhores resultados para esses nanocristais foram obtidos em colaboração onde o aluno Denílson Vasconcelos Freitas em sua Dissertação de Mestrado submetida ao Departamento de Química Fundamental – UFPE, sintetizou CdSe e CdTe com o estabilizante AMA (Figura 22). Estes resultados foram publicados pelo grupo na revista Green Chemistry em 2014 (referência no anexo III.2).

4.4.3 ZnSe-AMA

A escolha do ácido mercaptoacético (AMA) como agente estabilizante dos PQs ZnSe teve como base os dados relatados no trabalho de Andrade e colaboradores (ANDRADE, JR., *et al.*, 2009), que sintetizaram ZnSe estabilizado com AMA, na proporção de 1Se:2Zn:4AMA. Esses nanocristais passam por processo de ativação das propriedades de emissão, onde os defeitos de superfície foram reduzidos com a formação de uma camada de passivação de ZnS.

A síntese dos PQ's de ZnSe através da metodologia eletroquímica foi realizada com a preparação do precursor de Zn^{2+} (acetato de zinco) com o estabilizante AMA ajustando o pH da solução para 10 com solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹. Desse modo, ocorre a formação do complexo entre Zn e estabilizante em meio básico.

Em seguida o complexo foi diluído em 49 mL de água e mantido sob argônio. Com auxílio de uma seringa, adicionamos à solução de Zn/AMP, 1,0

mL da solução de selênio reduzido após eletrólise. A solução transparente confirma a formação dos PQs de ZnSe (equação 29), a qual foi aquecida à temperatura de 90°C, sob atmosfera de argônio, e então caracterizada por espectroscopia de absorção e emissão.



Através dos espectros de absorção e emissão (Figura 49) da amostra, após 30 min de aquecimento, pode ser observada uma banda de absorção em aproximadamente 350 nm, e duas bandas de emissão em $\lambda_{\text{em}} = 426 \text{ nm}$ (azul) e 472 nm (azul-verde). A banda de emissão esverdeada é atribuída aos níveis radiativos profundos gerados por defeitos de superfície (KWON, KIM, et al., 2013).

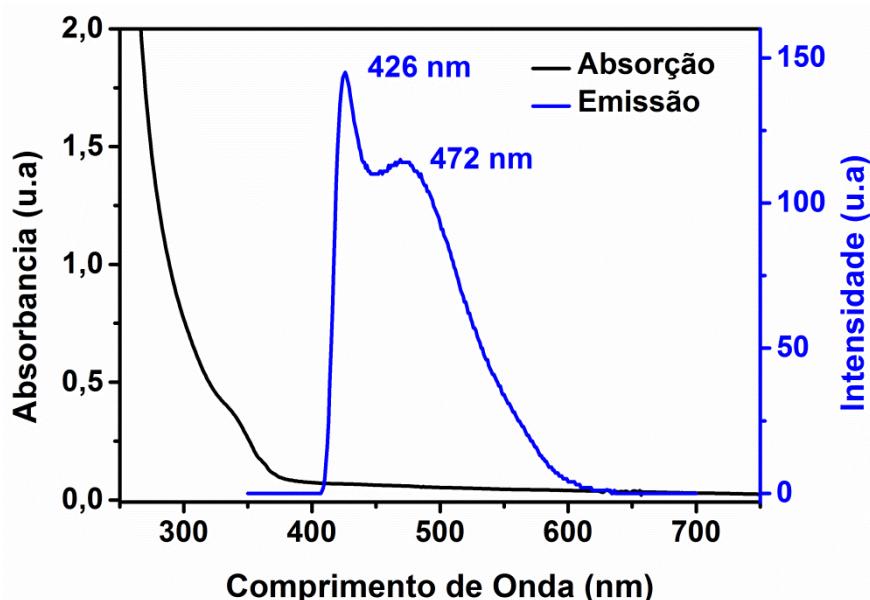


Figura 49: Espectro de absorção (linha preta) e emissão (linha azul) dos PQ's de ZnSe estabilizados com AMA obtidos através da metodologia eletroquímica após 30 min de aquecimento.

Os processos de síntese envolvendo PQs de ZnSe, apresentam uma grande dificuldade na obtenção de nanocristais com boa atividade óptica devido à dificuldade de prevenir os defeitos de superfície. Alguns autores

relatam bandas de emissão entre 350 e 600nm devido à armadilhas que levam à fraca intensidade de luminescência. Dessa forma, utilizam processos pós-síntese de passivação ou precipitação para melhorar as propriedades ópticas desses sistemas (LAN, LIN, *et al.*, 2007), (FANG, LI, *et al.*, 2009).

Neste contexto, foram testadas algumas condições reacionais como a proporção dos precursores e o pH final da síntese, a fim obter a melhor qualidade óptica para os PQ's sintetizados.

Proporções entre os precursores na síntese

A escolha das proporções entre os precursores foi realizada de acordo com autores (ANDRADE, JR., *et al.*, 2009), (LAN, LIN, *et al.*, 2007) que relatam a síntese de PQs de ZnSe com alta qualidade óptica, estabilizados com compostos mercaptocarboxílicos. As proporções testadas estão descritas na Tabela 17 e as respostas observadas para luminescência desses PQs estão mostradas dos espectros de emissão da Figura 50.

Tabela 17: Proporções entre Se/Zn/AMA testadas e os valores de λ_{em} obtidos.

Teste	Proporção	λ_{em} (nm)
1	1Se: 2Zn: 4AMA	434 e 505
2	2Se: 1Zn: 4AMA	479
3	1Se: 4Zn: 9,6AMA	426 e 472
4	1Se: 5,1Zn: 12,4AMA	491

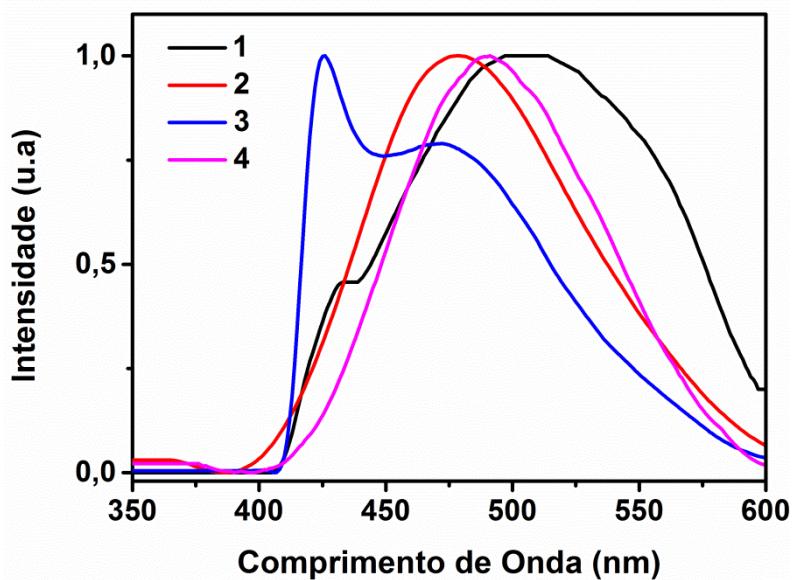


Figura 50: Espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) (LAN, LIN, et al., 2007) (LI, ZHAO e TIAN, 2013) de alíquotas recolhidas após 30 min de aquecimento a 90°C obtidas da síntese de ZnSe em diferentes proporções 1(1Se:2Zn:4AMA), 2(2Se: 1Zn: 4AMA), 3(1Se: 4Zn: 9,6AMA) e 4(1Se: 5,1Zn: 12,4AMA).

Em todas as proporções utilizadas há formação de bandas de emissão $\lambda_{\text{em}} > 450 \text{ nm}$, referentes a níveis radiativos profundos causados por defeitos de superfície presentes nos nanocristais (LAN, LIN, et al., 2007). A partir desses resultados, optou-se por investir em outros estudos mantendo a proporção 1:4:9,6 para Se:Zn:AMA, pois nesta proporção observa-se a emissão referente aos PQ's de ZnSe em 426 nm (azul) mais intensa comparado a emissão referente aos defeitos.

pH Final da Síntese

O pH é um fator determinante na formação de nanocristais estáveis e na performance das suas propriedades ópticas. Alguns autores reportam que o aumento do pH contribui para a velocidade de formação dos nanocristais, originando uma estrutura caroço-casca ZnSe/ZnS mais efetiva e melhores propriedades ópticas (FANG, LI, et al., 2009) e (ZHANG, LI, et al., 2010).

Sendo assim, optamos pelo mesmo procedimento descrito na síntese dos PQs de CdTe/CA, ou seja, ajustar o pH após a nucleação dos nanocristais.

Os valores testados foram 8, 10 e 12, com o acompanhamento através dos espectros de absorção e emissão (Figura 51).

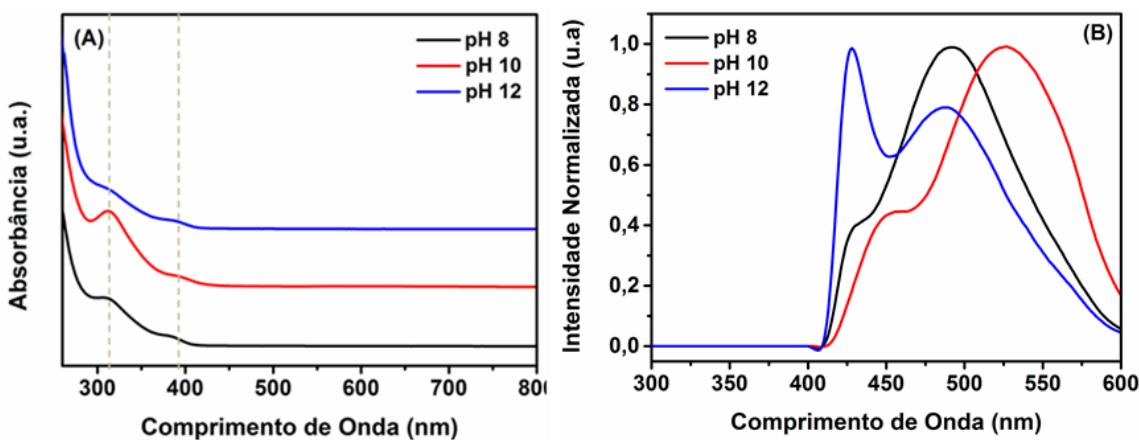


Figura 51: Espectros de absorção (A) e emissão (B) para a síntese eletroquímica realizada em diferentes pHs: 8, 10 e 12; com alíquotas retiradas após 30 min de aquecimento a 90°C.

Nos espectros de absorção (Figura 51A) podemos observar, nos diferentes pHs testados, a presença de duas bandas em comprimentos de onda de 320 nm, referente ao PQ de ZnSe, e em 390 nm referente à absorção originada pelos defeitos de superfície do ZnSe maciço. Nos espectros de emissão, as intensidades relativas das bandas de emissão dos nanocristais de ZnSe foram comparadas para determinação do pH ideal para a síntese.

Os experimentos realizados em pH 8 e 10 apresentaram o mesmo perfil, com dois λ_{em} diferentes, e predominância da banda larga de emissão com $\lambda_{em} > 450$ nm referente à grande concentração de defeitos na superfície. O pH 12 apresentou uma banda de emissão com maior intensidade em 426 nm que representa a emissão de PQs ZnSe, portanto, este foi considerado o pH ideal para nossos experimentos.

Shavel e colaboradores (SHAVEL, GAPONIK e EYCHMULLER, 2004) relataram longos tempos de aquecimento (41 horas) sendo responsáveis pelo aumento de intensidade de luminescência e diminuição de defeitos, contudo observaram baixas taxas de crescimento dos PQs. Na (Figura 52) são apresentados os resultados da síntese de ZnSe-AMA via eletroquímica, com tratamento térmico de 1 hora.

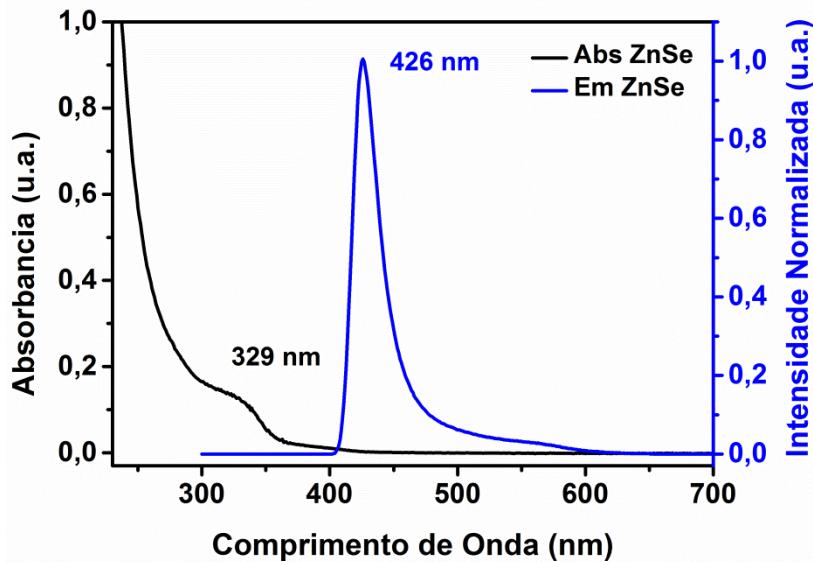


Figura 52: Espectro de absorção e emissão do PQ ZnSe com tratamento térmico de 1h estabilizado com AMA.

O espectro de absorção após 1 hora de aquecimento apresenta uma banda de absorção em 329 nm que corresponde a PQs de ZnSe, uma vez que o semicondutor “bulk” apresenta banda de absorção em 460 nm (SENTHILKUMAR, KALAIVANI, *et al.*, 2013). No espectro de emissão foi observada uma banda com comprimento de onda máximo em 426 nm (azul) e FWHM de 24 nm relacionado à baixa concentração de defeitos superficiais, confirmando a boa qualidade dos PQs obtidos nesta condição.

Os valores de deslocamento de Stokes para os PQs de ZnSe é bastante importante, pois dá informações sobre as armadilhas existentes no nanocristal. No caso dos nanocristais de ZnSe sintetizados via eletroquímica o valor de deslocamento de Stokes obtido de 97 nm pode ser considerado baixo e representa a existência de poucos defeitos confirmados pelo valor de FWHM de 24 nm.

Em seguida, para confirmação da estrutura dos nanocristais obtidos realizamos a análise por DRX, Figura 53 abaixo.

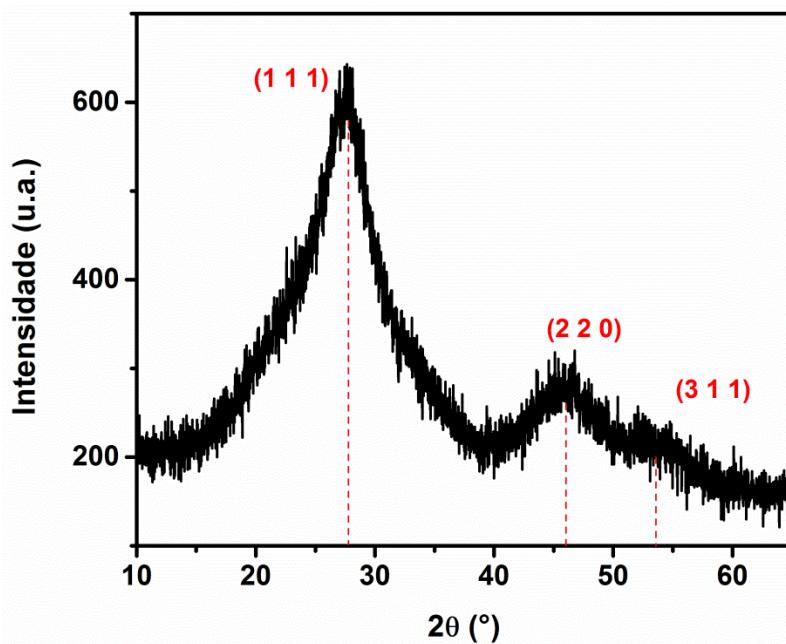


Figura 53: Difratograma de Raios X para o PQ's de ZnSe.

Pode-se observar no padrão de DRX (Figura xx) os picos em 27° , 46° e 54° , que correspondem aos planos (110), (220) e (311), respectivamente. Esses valores são característicos da estrutura de blenda de zinco (cúbico), que correspondem à estrutura cristalina do ZnSe descrita na literatura (SHU, HUANG, *et al.*, 2013).

A partir do plano (111) localizado em 27° , com β de $14,7^\circ$ podemos calcular através da equação de Sherrer (equação 22), o tamanho do cristalito de 6,04 nm, condizente com PQs de ZnSe obtidos por Shen e colaboradores (SHEN, NIU, *et al.*, 2010).

4.5 PQs de CdS e ZnS

4.5.1 Metodologia de Eletroredução de S⁰

O S⁰ é praticamente insolúvel em meio aquoso não permitindo estudos concretos sobre sua redução eletroquímica em meio aquoso, o estudo eletroquímico de sulfetos e polissulfetos é comumente relatado em meio orgânico de DMF, DMSO, acetonitrila, entre outros (BOUROUSHIAN, 2010).

Reações de disproporcionamento em meio fortemente alcalino de NaOH em água com a presença de sulfetos (HS^- e S^{2-}) e polissulfetos (S_n^{2-}).

A eletrólise do enxofre (S^0) ocorreu utilizando o mesmo sistema da célula eletroquímica desenvolvida para redução de telúrio e selênio (Figura 16), onde 7 mg de enxofre disperso em 14 mL de solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹ pH 13. A eletrólise ocorreu em corrente constante de 20 mA, controlada por uma fonte DC.

Comparando a redução do Te^0 e do Se^0 a eletrólise a corrente constante de -70 mA do S^0 (equação 30) é mais dificultada, não observamos mudança de coloração na solução eletrolítica para identificar o andamento da redução. As espécies envolvidas não apresentam coloração e o final da eletrólise é determinado pelo desaparecimento do enxofre em solução.



Segundo Bouroushian, M. as espécies polisulfetos (S_2^{2-} , S_3^{2-} , S_4^{2-} e S_5^{2-}) apresentam a coloração laranja e de acordo com o diagrama de Pourbaix (Anexo III) em pH 13-14 a espécie presente é o HS^- é formado, o que nos levou a acreditar que durante a eletrólise não foram gerados espécies polisulfetos.

As espécies geradas durante a eletrólise foram analisadas através de espectroscopia de absorção UV-Vis (Figura 54).

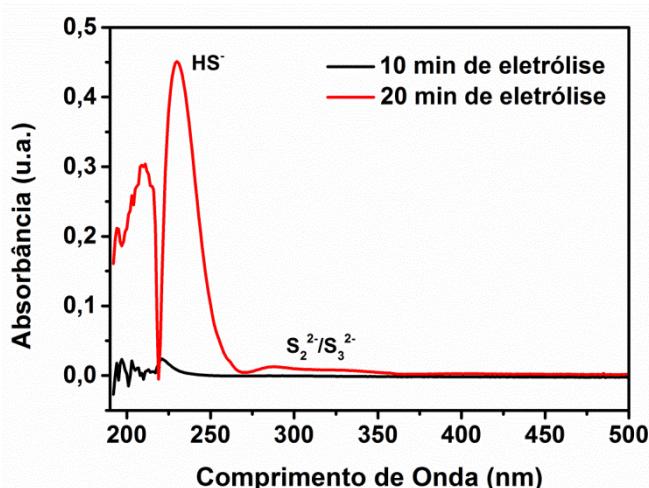


Figura 54: Espectros de absorção obtidos durante a eletrólise de S^0 com alíquotas aos 10 e 20 min de eletrólise. Todos os espectros foram obtidos com

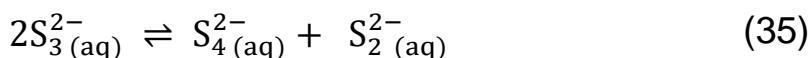
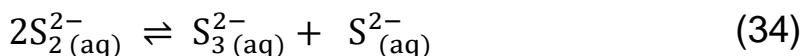
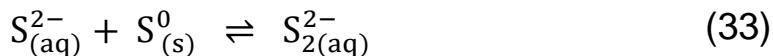
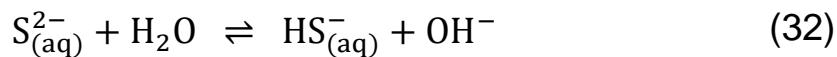
alíquotas de 100 µL da solução de eletrólise diluídas em 3 mL de solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹.

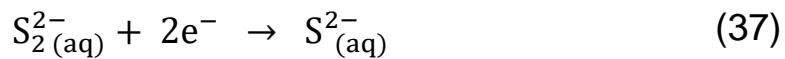
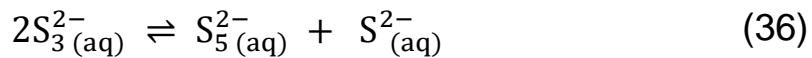
Debiemme-Chouvy e colaboradores (DEBIEMME-CHOUVY, WARTELLE e SAUVAGE, 2004) relataram bandas de absorção de íons hidrogenossulfeto (HS⁻) em comprimento de onda na região do UV (~ 250 nm). Estes valores estão de acordo com as bandas de absorção encontradas no espectro da Figura 54, obtido após a eletrólise de enxofre elementar em solução NaOH 0,2 mol L⁻¹.

Khan (KHAN, 2012), relatou um estudo sobre as soluções eletrolíticas de polissulfetos em meio alcalino (NaOH), utilizando espectroscopia de UV-ATR, mostrando a absorção de HS⁻ em 230 nm e em soluções de Na₂S com adição de porções de S⁰ apresenta absorções entre 200 e 230 nm, com máximo em 218 nm, atribuindo este pico a espécies oxidadas de HS⁻.

Desse modo, podemos propor um mecanismo para a eletroredução de enxofre, com um processo de 2e⁻ como descrito na reação 31. Reações paralelas podem ocorrer devido ao meio reacional de eletroredução, por exemplo, a reação 32, as espécies foram confirmadas no espectro de absorção da Figura 54, onde o íon HS⁻ presente em solução apresenta absorção em aproximadamente 230 nm.

Várias espécies polisulfetos podem ser geradas (equações 33, 34, 35 e 36), porém são rapidamente consumidas, gerando outros intermediários reacionais como o S₂²⁻ (equação 33 e 35) que também é reduzido em um processo de 2e⁻ gerando S²⁻(equação 37).





Acreditamos que a espécie HS^- foi gerada majoritariamente sendo precursora para a síntese de PQ's de CdS e ZnS.

4.5.2 CdS-AMP

Aplicamos a metodologia para eletroredução de enxofre para a síntese de PQ's de CdS. A síntese ocorreu partindo da solução de enxofre reduzido sendo adicionada a uma solução contendo um complexo entre $CdCl_2$ e AMP nas proporções de S:Cd:AMP de 1:2:2,4 e 1:4:9,6, a formação de um complexo $[Cd\text{-AMP}]$ é confirmada após dissolução do precipitado em pH 10-11, ajustado com solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹(equação 38).



Após a adição do enxofre reduzido com o auxílio de seringa, não verificamos mudança de coloração da solução nem luminescência em nenhuma das proporções testadas, porém após o tratamento térmico (1-4h) a coloração vai se tornando amarela (Figura 55) referente ao CdS-AMP formado.



Figura 55: Foto da síntese dos PQ's de CdS-AMP após aquecimento de 2h.

Partindo das condições reacionais relatadas por Huy e colaboradores (HUY, SEO, *et al.*, 2011) decidimos realizar o estudo das proporções de S/Cd/AMP (1:2:2,4 e 1:4:9,6). As amostras nestas proporções quando submetidas à luz UV com λ 365 nm apresentaram luminescência como mostrado na Figura 56 abaixo:

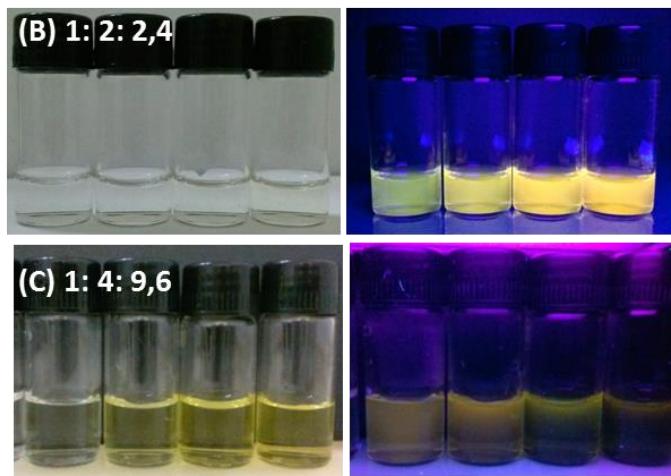


Figura 56: Fotos das alíquotas de 1 a 4h de tratamento térmico antes e após submetidas a luz UV de λ 365 nm nas diferentes proporções 1:2:2,4 (A) e 1:4:9,6.

Os resultados de absorção e emissão constam na Figura 57. E a partir dos espectros de absorção podemos calcular o diâmetro dos nanocristais pela equação empírica de Yu e colaboradores (YU, QU, *et al.*, 2003) equação 39. E posteriormente pode-se calcular o valor de ε de acordo com a equação 40 e a concentração dos nanocristais em solução pela lei de Lambert-Beer. Os dados calculados estão dispostos na Tabela 18 e nas Figura 57A e C para melhor visualização dos efeitos do tratamento térmico no tamanho das partículas e na concentração dos nanocristais em solução.

$$D(CdS) = (-6,6521 \times 10^{-9})\lambda^3 + (1,9557 \times 10^{-4})\lambda^2 - (9,2352 \times 10^{-2})\lambda + 13,29 \quad (39)$$

$$\varepsilon = 21536 (D)^{2,3} \quad (40)$$

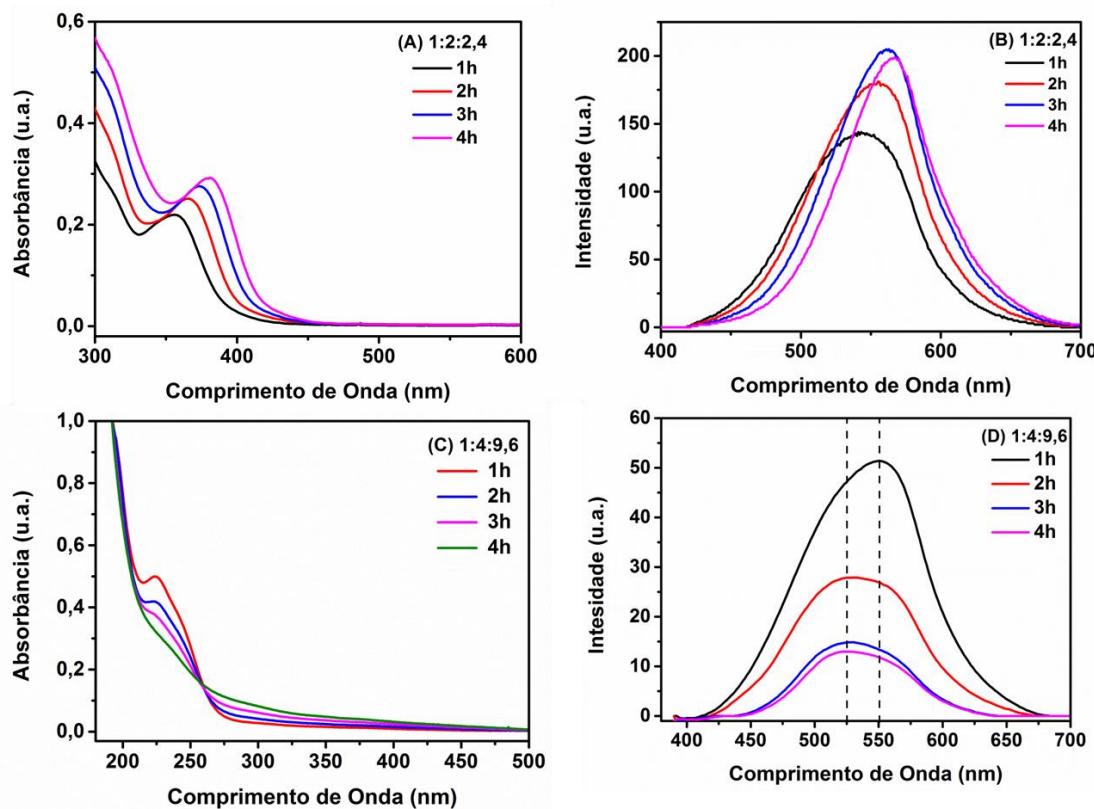


Figura 57: Espectros de absorção realizados para o acompanhamento da síntese eletroquímica de PQs de CdS submetidos ao tratamento térmico (90°C) a cada 1 hora, com diferentes proporções 1:2:2,4 (A) e 1:4:9,6 (B) e espectros de emissão com $\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm 1:2:2,4 (C) e (D) 1:4:9,6.

Tabela 18: Tamanho de partícula e concentração dos nanocrystalis em solução das amostras obtidas a partir das alíquotas retiradas de 0 à 4 hs de aquecimento a 90 °C da amostra de CdS-AMP, calculadas a partir dos espectros de absorção da Figura 57.

Tempo de Δ	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$	D/nm	[CdS]/ $\times 10^{-6}$	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$	D/nm	[CdS]/ $\times 10^{-6}$
	1:4:9,6	1:4:9,6	mol.L ⁻¹	1:2:2,4	1:2:2,4	mol.L ⁻¹
			1:4:9,6			1:2:2,4
1	224	1,66	7,14	356	2,19	1,59
2	225	1,65	6,09	365	2,40	1,54
3	226	1,63	5,47	372	2,57	1,42
4	232	1,56	4,76	379	2,76	1,30

Comparando os resultados da síntese nas proporções 1:2:2,4 e 1:4:9,6 visualizamos o efeito da razão entre os precursores nos espectros de absorção (Figura 57). Aumentando a proporção de AMP em 4x para 9,6, obtemos partículas menores como mostrado na Tabela 18, provavelmente devido ao aumento da concentração do estabilizante que é responsável por aumentar a repulsão entre os nanocristais de CdS, dificultando a crescimento dos PQs.

Como relatado por Huy e colaboradores (HUY, SEO, *et al.*, 2011) a intensidade de luminescência é fortemente dependente da proporção Cd/S e um excesso de enxofre diminui a intensidade de luminescência. Como não existem íons Cd²⁺ livres presentes na solução, o tiolato (RS⁻) pode ligar-se com o ânion do cádmio de CdS e esta ligação provoca o aumento da camada de passivação na superfície dos nanocristais de CdS. Isto leva à remoção de defeitos eletrônicos a partir da superfície e contribui para o aumento da luminescência. Na adição contínua, a superfície fica saturada com os tióis e não mais ocorre o aumento da luminescência. Isto pode ser confirmado em nossos experimentos, comparando os espectros da Figura 57B e D, quando a relação Cd/S é maior, a intensidade de luminescência a amostra diminui com a evolução do tratamento térmico.

Quando utilizamos a proporção 1S:2Cd:2,4AMP ocorre um aumento da intensidade de luminescência com o aumento do tempo de tratamento térmico. Um comportamento contrário é observado na proporção 1S:4Cd:9,6AMP, onde duas populações exibem luminescência com diferentes máximos 526 e 550 nm. Durante o aquecimento a intensidade de luminescência aumenta em 550 nm e diminui em 526 nm.

Portanto, a proporção de S:Cd:AMP é 1:2:2,4 foi a melhor condição reacional encontrada para a síntese dos PQs de CdS/AMP. Nestas condições foram obtidas amostras monodispersas no espectro de absorção (Figura 57C) que se mantiveram com o crescimento das partículas após o tratamento térmico. Na Figura 59, podemos observar o aumento do tamanho dos nanocristais em uma taxa de crescimento linear, simultâneo à diminuição da sua concentração em solução.

No espectro de emissão (Figura 58) temos o deslocamento para o vermelho. Acompanhado de uma diminuição de FWHM de 97 nm após 1 hora de aquecimento, e para 72 nm com 4 horas de aquecimento, sugerindo o

amadurecimento de Ostwald, em que a distribuição de tamanho diminui com o tratamento térmico.

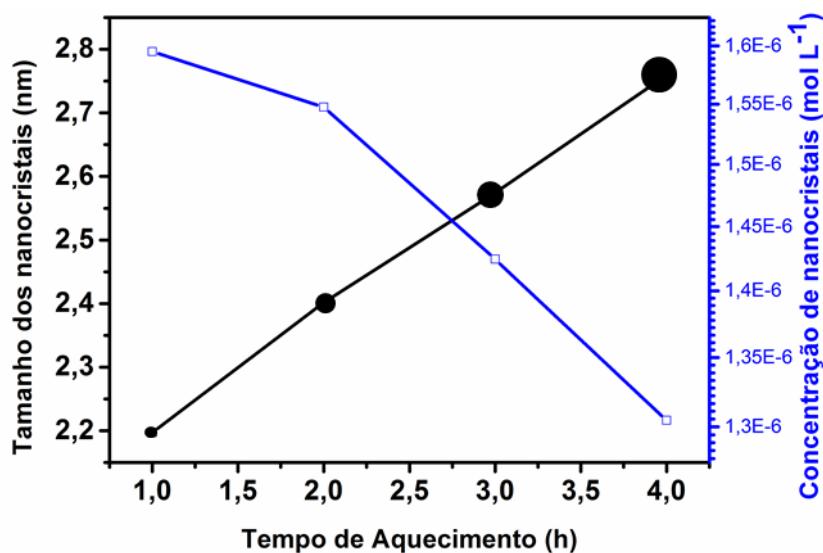


Figura 58: Gráfico mostrando a relação entre o diâmetro médio calculado para os nanocristais vs tempo de aquecimento (■) Concentração de nanocristais vs tempo de aquecimento (□) para os PQ's de CdS-AMP.

A identificação dos planos cristalinos para os nanocristais de CdS foi realizada através de DRX, como mostra o Difratograma na Figura 59.

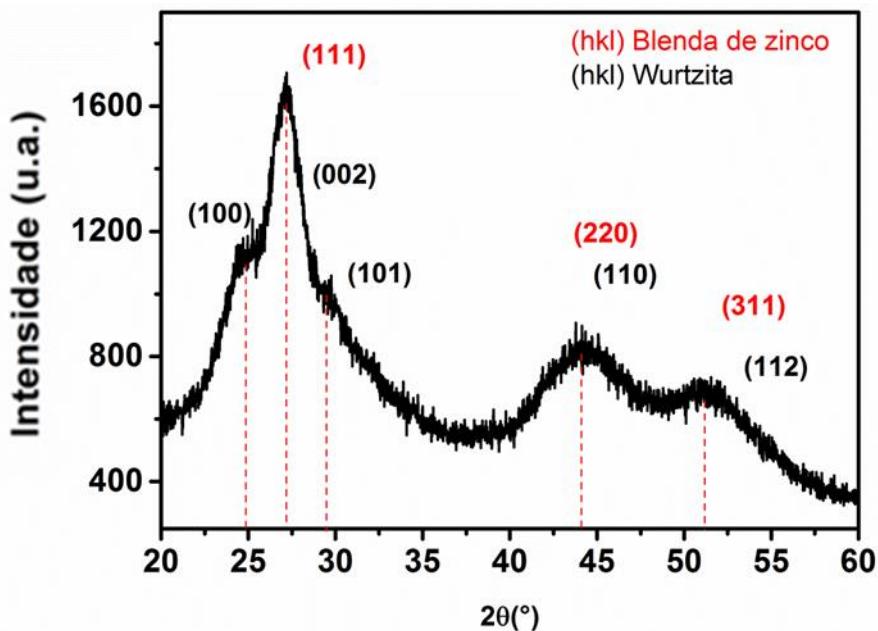


Figura 59: Difratograma de Raios -X para o PQ's de CdS após tratamento térmico de 1h.

Para os nanocristais CdS-AMP sintetizados, verificamos uma mistura das fases cúbica e hexagonal. A cristalização de PQ's de CdS foi estudada por Sato e colaboradores (SATO, 1959), que concluíram sobre as diferentes fases (cúbico (blendita de zinco), hexagonal (wurtzita) e um híbrido cúbico-hexagonal) encontradas nesses nanocristais obtidos a partir de diferentes tipos de sal de cádmio como, por exemplo, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ e CdCl_2 .

Fu e colaboradores (FU, ZHOU, *et al.*, 2005) relataram adicionalmente que a estrutura de CdS não só depende dos sais de cádmio, mas também da precursor de enxofre. Dentre as causas para as diferenças estruturais, Ramsden e colaboradores (RAMSDEN, WEBBER e GRATZEL, 1985) relatam a solvatação dos reagentes e forças interfaciais que influenciam no tipo de rede cristalina formada.

Neste contexto, acreditamos que utilizando a metodologia eletroquímica e o precursor de cádmio CdCl_2 , uma estrutura híbrida cúbica e hexagonal é formada, pois o difratograma da Figura 59 apresenta os picos (100) em 25° e (101) em $29,7^\circ$ referentes a estrutura hexagonal, além dos picos (111) em $27,12^\circ$, (220) em $44,18^\circ$ e (311) em $51,51^\circ$ referentes a estrutura cúbica (GHOWS e ENTEZARI, 2011).

Através da equação de Scherrer (equação 22) podemos ter uma estimativa do tamanho dos nanocristais. Utilizamos o pico (111) com valor de $\beta = 8,05^\circ$ para calcular o tamanho de 2,17 nm, concordando com o valor calculado pela equação de Yu (YU, QU, *et al.*, 2003) para a reação com 1h de aquecimento.

4.5.3 ZnS-AMP

A síntese dos nanocristais de ZnS foi iniciada com a preparação do complexo entre o estabilizante e o Zn^{2+} , onde acetato de zinco foi adicionado a AMP e o pH foi ajustado para 12 com o auxílio de NaOH 1M. Em seguida, para formação dos PQ's, a esta solução foi adicionado 1mL da solução de eletrólise contendo o enxofre reduzido eletroquimicamente, produzindo assim os PQ's de ZnS, porém não observa-se mudança na coloração da solução.

Foram testadas proporções baseadas em metodologias tradicionais de S:Zn:AMP de 1:2:4 e 1:4:8 (LI, SHIH e SHIH, 2007), os nanocristais sintetizados foram caracterizados por espectroscopia de absorção UV/Vis e emissão mostrados na Figura 60.

Nas duas condições apresentadas vemos que o λ_{abs} é bastante similar, ou seja, foram produzidos nanocristais com os diâmetros próximos. Sendo coerente devido à razão Zn:AMP ser mantida nas duas proporções.

Em relação aos espectros de emissão (Figura 60), ambos com emissões intensas, porém apresentam altos valores de FWHM e valores de λ_{em} na região da emissão dos defeitos superficiais.

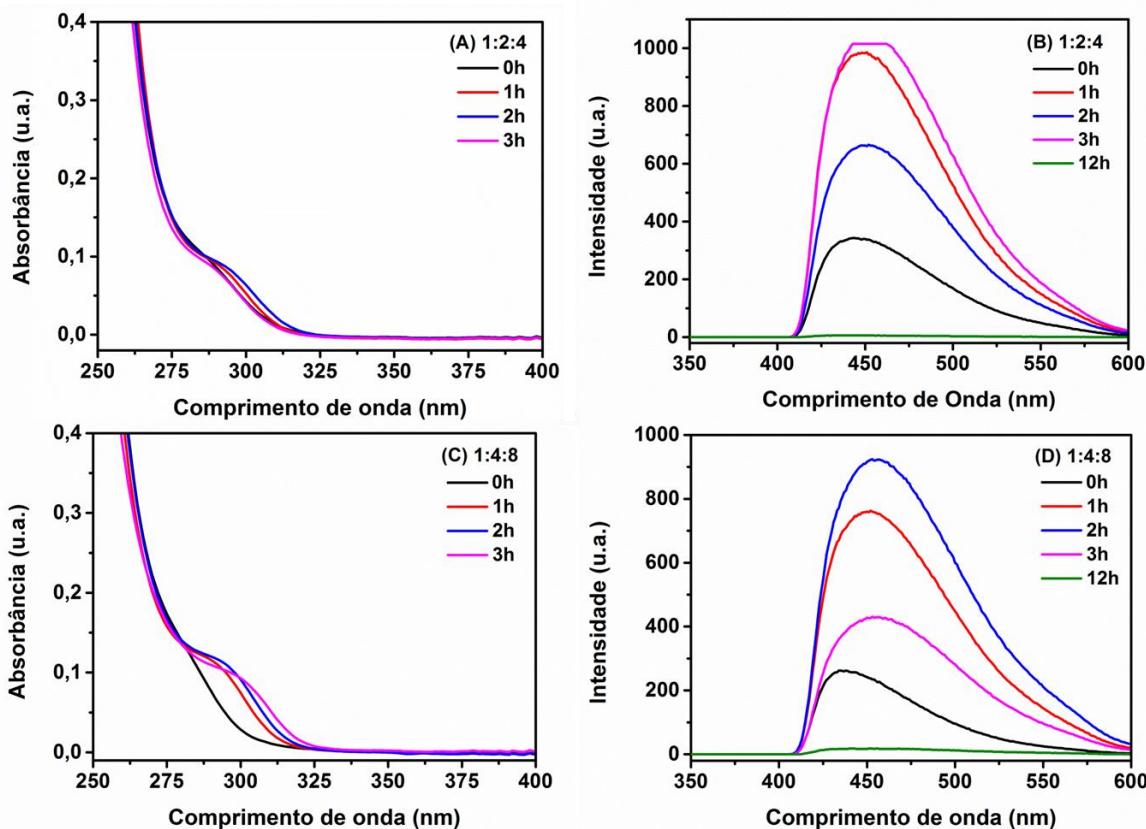


Figura 60: Espectros de absorção e emissão para PQ's de ZnS após tratamento térmico de 0 a 12h a 90°C em duas proporções diferentes de S:Zn:AMP de 1:2:4(A) e (B) e 1:4:8(C) e (D).

Vários autores (ZHANG, LIU e SUN, 2013), (LI, SHIH e SHIH, 2010), (NIRMALA, JOSHI, *et al.*, 2013), (CHEN, WANG, *et al.*, 1997) relatam a síntese de PQ's de ZnS e seus defeitos estruturais associados. Estes defeitos

proporcionam emissão de armadilhas localizadas entre a banda de valência e a banda de condução que geralmente estão localizadas em λ que variam de 420 e 510 nm e exibem baixa intensidade de luminescência quando excitados em λ_{exc} baixos de aproximadamente 280 nm (ZHANG, LIU e SUN, 2013).

Essas emissões relacionadas aos defeitos do nanocristal foram primeiramente discutidas por Chestnoy e colaboradores (CHESTNOY, HARRIS, *et al.*, 1986) que relacionam a intensidade dessas emissões com o tamanho do nanocristal, quanto menor o nanocristal mais intensa é a emissão dos defeitos, ou seja, também está relacionada com os efeitos quânticos de tamanho.

Nos resultados de emissão apresentados na Figura 61, o tempo de refluxo ocasionou um leve deslocamento para o vermelho (*red-shift*) nas emissões em relação ao tratamento térmico, isto devido ao aumento do tamanho do nanocristal como esperado para os PQ's. Também são obtidos grandes deslocamentos de Stokes de 158 nm (Figura 61A) e 157 nm (Figura 61B) em consequência de armadilhas profundas de superfície (CHEN, WANG, *et al.*, 1997).

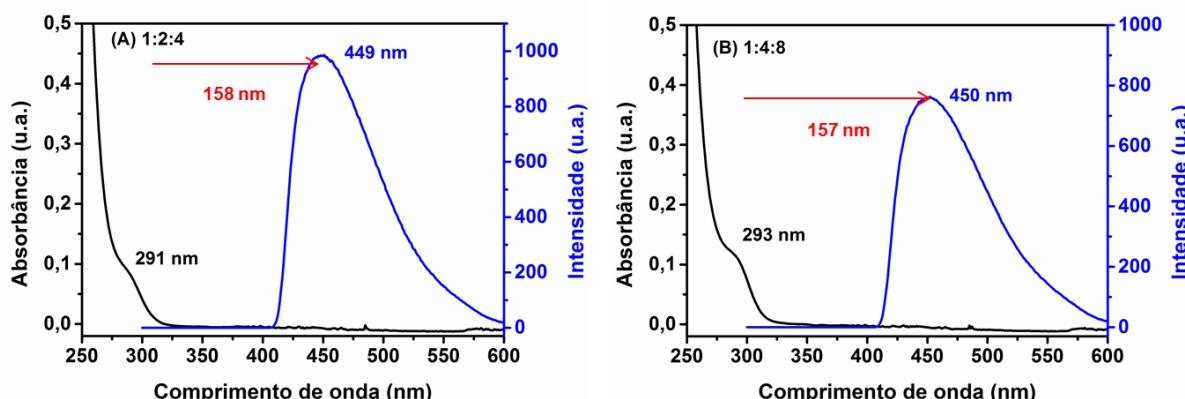


Figura 61: Espectros de absorção e emissão mostrando o deslocamento de Stokes para proporções 1:2:4(A) e 1:4:8(B) ambas com 1 hora de aquecimento a 90°C.

O aumento da intensidade de luminescência das armadilhas pode ser causado pela presença dos íons hidróxido. Alguns autores (ZHANG, LIU e SUN, 2013) relataram previamente que em meio fortemente alcalino, os grupos OH⁻ doadores de elétrons na superfície dos PQs de ZnS, podem aumentar a intensidade de luminescência relacionada às armadilhas devido a

recombinação radiativa dos elétrons injetados. Os planos cristalinos referentes a estrutura do ZnS podem ser visualizados no difratograma de Raios-X na Figura 62.

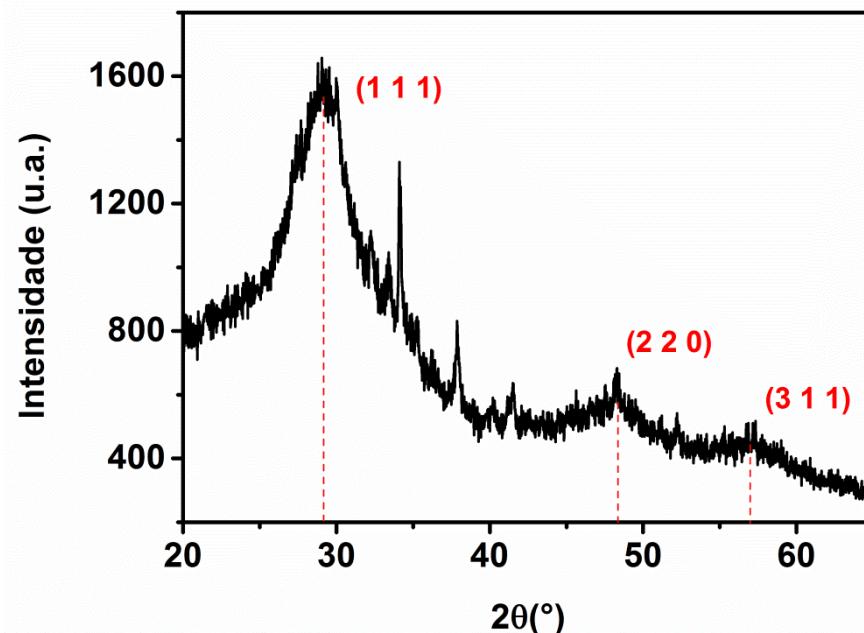


Figura 62: Difratograma de Raios-X de PQ's de ZnS com 1h de tratamento térmico.

Podemos observar no difratograma que os planos (111) em $29,16^\circ$, (220) em $48,36^\circ$ e (311) em $56,99^\circ$ referentes a uma estrutura cúbica blenda de zinco (LI, SHIH e SHIH, 2010). Os outros picos presentes no difratograma representam a oxidação do nanocristal (HEERDEN e SWANEPOEL, 1997). Os outros sinais referem-se a óxidos de cádmio que são formados, como já relatado para o CdTe (Tabela 15).

A partir da equação de Scherrer (equação 22), utilizando no difratograma (Figura 62) o pico (111) com valor de β de $6,4^\circ$, podemos calcular o tamanho do nanocristal de 2,71 nm.

Em resumo, os PQ's de ZnS sintetizados via eletroquímica estão de acordo com os obtidos pelas metodologias tradicionais de síntese. Apresentando absorções e emissões compatíveis com os PQ's descritos na literatura científica, algumas mudanças deverão ser posteriormente realizadas a fim de reduzir esses defeitos de superfície acima descritos.

4.6 Resumo dos Principais Resultados Obtidos

Os melhores resultados encontrados para a síntese eletroquímica dos PQ's de CdTe, CdSe, CdS, ZnSe e ZnS obtidos com diferentes estabilizantes estão descritos na tabela 19.

Tabela 19: Resumo dos melhores resultados obtidos na síntese eletroquímica dos PQ's de CdTe, CdSe, CdS, ZnSe e ZnS.

PQ's	Estab.	pH de síntese	Precursor de Cd ²⁺ ou Zn ²⁺	Proporção	D/nm	λ _{máx} Emissão	FWHM /nm	ΔS/nm	Estrutura Cristalina
CdTe	AMP	10,5	Cd(ClO ₄) ₂	Te:Cd:AMP/ 1:2:2,4	2,44-3,08	529 nm (verde) até 578 nm (laranja)	59-105	68-25	Cúbica (blendade zinco)
CdTe	CA	6	Cd(ClO ₄) ₂	Te:Cd:AMP/ 1:2:2,4	2,57-2,71	523 nm (verde) até 536 nm (amarelo)	40-32	38-28	Cúbica (blendade zinco)
ZnSe	AMA	12	C ₄ H ₆ O ₄ Zn.2H ₂ O	Se:Zn:AMA/ 1:4:9,6	6,04	426 nm (azul)	24	97	Cúbica (blendade zinco)
CdS	AMP	10,5	CdCl ₂	S:Cd:AMP/ 1:2:2,4	2,19-2,76	555(verde) até 567 (amarelo)	97-72	>150	Cúbica (blendade zinco) e Hexagonal (wurtzita)
ZnS	AMP	10,5	C ₄ H ₆ O ₄ Zn.2H ₂ O	Se:Zn:AMP/ 1:2:4	2,71	450 nm (azul)	>100	158	Cúbica (blendade zinco)

5. Conclusões

Nesta tese apresentamos um processo eletroquímico eficiente, para eletrorredução de calcogênios, onde os íons produzidos eletroquimicamente Te^{-2} , Se^{-2} e HS^{-2} foram devidamente caracterizados por espectrofotometria de UV/Visível. Esse processo foi devidamente aplicado na síntese de PQ's de CdTe, CdSe, CdS, ZnSe e ZnS em meio aquoso com diferentes estabilizantes (AMP, CA e AMA).

A produção de PQ's em meio aquoso via eletroquímica mostrou-se simples, rápida e controlável podendo ser facilmente aplicada em escala industrial, sem a utilização de agentes redutores tóxicos que são comumente aplicados em sínteses de PQ's tradicionais.

Os nanocristais de CdTe foram sintetizados com estabilizantes negativamente (AMP) e positivamente (CA) carregados e ambos PQ's apresentaram propriedades estruturais e espectroscópicas de acordo os descritos na literatura, confirmando que a metodologia é bastante promissora.

Os PQ's de CdTe-AMP também foram sintetizados em solução de hidróxidos de metais alcalinos (LiOH , NaOH e KOH) e os resultados mostraram uma maior taxa de crescimento dos nanocristais para a síntese com LiOH , seguida pelo KOH e NaOH , este efeito é devido a diferente adsorção dos cátions ($\text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$) na superfície dos PQ's, sendo seguindo a ordem. Também foi avaliada a adsorção dos ânions com o uso de diferentes sais de cádmio (CdCl_2 , $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ e $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) na síntese do CdTe, o que resultou em diferentes propriedades ópticas e mudança na taxa de crescimento desses nanocristais.

Também foi estudado a influência da adição de zinco frente aos nanocristais de CdTe. Entre os resultados obtidos acreditamos que mudanças estruturais ocorreram dependendo do tipo de adição do zinco. Quando o cádmio e zinco foram adicionados em conjunto acreditamos que houve formação da estrutura CdZnTe. Porém, quando a adição de zinco ocorreu após a etapa de nucleação, acreditamos que ocorreu a formação de uma camada de passivação de ZnS.

Os nanocristais de CdSe, CdS, ZnSe e ZnS também foram sintetizados com sucesso pela rota eletroquímica, apresentando qualidade óptica comparáveis com os nanocristais obtidos pelos métodos tradicionais.

6. Perspectivas

Realizar caracterização adicional para os PQ's de CdS, ZnS e ZnSe através de microscopia eletrônica de transmissão e potencial zeta.

Aprofundar os estudos sobre o efeito íons monovalentes e estender para os bivalentes na síntese dos PQ's de CdTe, realizando medidas de potencial zeta, tempo de vida e condutividade para diferentes concentrações dos cátions no sistema coloidal. E realizar alguns estudos estruturais e microscopia eletrônica de transmissão para obter informações sobre a dispersividade das amostras.

Aprofundar as caracterizações dos PQ's de CdTe-AMP com adição de zinco para confirmar a obtenção das estruturais CdZnTe-AMP e CdTe/CdS/ZnS através de DRX, espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo (SAXS) para estudo das proporções de Cd²⁺ e Zn²⁺ na estrutura e confirmação se a camada de passivação de ZnS foi formada.

Referências

- ADJARODI, A.; IMANI, M. **A novel nanostructure of cadmium oxide synthesized by mechanochemical method.** Materials Research Bulletin, 46, 1949-1954, 2011.
- ALFASSI, Z.; BAHNEMANN, D.; HENGLINE, A. J. Photochemistry of colloidal metal sulfides. Photoelectron emission from cadmium sulfide and cadmium sulfide-zinc sulfide cocolloids. **The Journal of the Physical Chemistry**, 86, 4656, 1982.
- ALIVISATOS, P. A. Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry**, 100, 13226-13239, 1996.
- ANDERSON, R. E.; CHAN, W. C. W. Systematic Investigation of Preparing Biocompatible, Single, and Small ZnS-Capped CdSe Quantum Dots with Amphiphilic Polymers. **American Chemical Society Nano**, 2, 1341-1352, 2008.
- ANDRADE, J. J. et al. Synthesis and characterization of blue emitting ZnSe quantum dots. **Microelectronics Journal**, 40, 641–643, 2009.
- BAGGA, A.; CHATTOPADHYAY, P. K.; GHOSH, S. The Origin of Stokes Shift in Semiconductor Quantum Dots. **Mesoscale and Nanoscale Physics (cond-mat.mes-hall)**, 1-4, 2005.
- BAKER, D. R.; KAMAT, P. V. Tuning the Emission of CdSe Quantum Dots by Controlled Trap Enhancement. **Langmuir**, 26, 11272–11276, 2010.
- BAKKERS, E. **Charge Transfer between Semiconductor Nanocrystals and a Metal.** 1º. ed., Universiteit Utrecht, 2000. 8 p.

BARBIER, M.; BECDELIEVRE, A. M.; BECDELIEVRE, J. Electrochemical study of tellurium oxido-reduction in aqueous solutions, **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 94, 47–57, 1978.

BEELER, M.; TRICHAS, E.; MONROY, E. III-nitride semiconductors for intersubband optoelectronics: a review. **Semiconductor Science and Technology**, 28, 074022, 2013.

BENKARA, S.; ZERKOUT, S.; GHAMRI, H. Synthesis of Sn doped ZnO/TiO₂ nanocomposite film and their application to H-2 gas sensing properties, **Materials Science in Semiconductor Processing**, 16, 1271-1279, 2013.

BERDING, M. A. Native defects in CdTe. **Physical Review B**, 60, 8943, 1999.

BERTINO, M. F.; GADIPALLI, R.R.; MARTIN, L. A.; YAMILOV, A.; HECKMAN, B. R.; LEVENTIS, N.; GUHA, S.; KATSOUDA, J.; DIVAN, R.; MANCINI, D., Quantum dots by ultraviolet and x-ray lithography. **Nanotechnology**, 315603, 2007.

BOENEMAN, K.; DELEHANTY, J. B.; SUSUMU, K.; STEWART, M. H.; DESCHAMPS, J. R.; MEDINTZ I. L., Quantum dots and fluorescent protein FRET-based biosensors. **Adv Exp Med Bio**, 733, 63-74, 2012.

BOIROUSHIAN, M. Eletrochemistry of Metal Chalcogenides. **Monographs in Electrochemistry**. Berlin: Springer, v. XII, 2010. p. 57-75.

BRUCHEZ JR., M. P.; MORONNE, M.; GIN,P.; WEISS, S.; ALIVISATOS, A. P., Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels. **Science**, 281, 2013–2016, 1998.

BRUS, L. E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. **Journal of Chemical Physical**, 80, 4403-4408, 1984.

CHAN, W. C.; NIE, S. Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection. **Science**, 281, 2016-2018, 1998.

CHANG, E.; THEKKEK N.; YU W. W.; COLVIN V. L.; DREZEK R., et al. Evaluation of Quantum Dot Cytotoxicity Based on Intracellular Uptake. **Small**, 2, 1412-1417, 2006.

CHEN, W.; WANG, Z.; LIN, Z.; LIN, L., Absorption and luminescence of the surface states in ZnS nanoparticles. **Journal of Applied Physical**, 82, 3111-3115, 1997.

CHEN, W.; WANG, Z.; LIN, Z.; LIN, L., Thermoluminescence of ZnS nanoparticles. **Applied Physical Letters**, 70 , 1465-67, 1997.

CHENG, J. LI, D.; CHENG, T.; REN, B.; WANG, G.; Li, J. Aqueous synthesis of high-fluorescence CdZnTe alloyed quantum dots. **Journal of Alloys and Compounds**, 589 , 539–544, 2014.

CHESTNOY, N.; HARRIS, T.D.; HULL, R.; BRUS, L. E. Luminescence and Photophysics of CdS Semiconductor Clusters: The Nature of the Emitting Electronic State. **The Journal of Physical Chemistry**, 90, 3393-3399, 1986.

CLOUDPEERMEDIA TECHNOLOGIES, WWW.TECHLIVEINFO.COM.
Disponivel em: <<http://techliveinfo.com/quantum-dot-latest-display-technology/>>. Acesso em: 26 fev. 2015.

COLLINS, K. D.; WASHABAUGH, W. M. The Hofmeister effect and the behaviour of water at interfaces. **Quartely Reviews of Biophysics**, 18, 323-422, 1985.

DAGTEPE, P.; Chikan V., Effect of Cd/Te Ratio on the Formation of CdTe Magic-Sized Quantum Dots during Aggregation, **The Journal of Physical Chemistry**, 112, 9304–9311, 2008.

DAGTEPE, P.; Chikan,V.; Jasinski, J; Leppert, V. J., Quantized Growth of CdTe Quantum Dots; Observation of Magic-Sized CdTe Quantum Dots. **The Journal of Physcal Chemistry C**, 111, 14977-14983, 2007.

DAI, X. ZHANG, Z.; JIN, Y.; NIU, Y.; CAO, H.; LIANG, X.; CHEN,L.; WANG, J.; PENG X., Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots. **Nature** , 515, 96–99, 2014.

DEBIEMME-CHOUVY, C.; WARTELLE, C.; SAUVAGE, F.-X. First Evidence of the Oxidation and Regeneration of Polysulfides at a GaAs Electrode, under Anodic Conditions. A Study by in Situ UV-Visible Spectroelectrochemistry. **Journal of Physical Chemistry B**, 108, 18291-18296, 2004.

DEGRAND, C.; PREST, R. Direct electrochemical synthesis of symmetrical aromatic diselenides and ditellurides by SNR1 substitution using Se and Te electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 282, 281–286, 1991.

DENIZ, V.; BOSTRON, M.; BRATKO, D.; TAVARES, F.W.; NINHAM, B. W., Specific ion effects: Interaction between nanoparticles in electrolyte solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 319, 98–102, 2008.

DHONT, J. K. G. **An Introduction to Dynamics of Colloids**. Amsterdam: Elsevier Science, v. 2, 2003. 4-6 p.

EFROS, A. L.; EFROS, A. L. Interband Absorption Light in a Semiconductor Sphere. **Soviet Physics of Semiconductors**, 16, 772 - 775, 1982.

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

FANG, Z.; LI, Y.; ZANG, H.; ZHONG, X.; ZHU, L., Facile Synthesis of Highly Luminescent UV-Blue-Emitting ZnSe/ZnS Core/Shell Nanocrystals in Aqueous Media. **The Journal of the Physical Chemistry C**, 113, 14145–14150, 2009.

FERNANDES, G. L. **Estudo das propriedades ópticas, morfológicas e magnéticas de pontos quânticos de CdTe e CdMnTe em matriz vítrea.** Universidade Federal de Uberlândia - Pós graduação em Física, 2013.

FLORES, S. C.; KHERB, J.; KONELICK, N.; CHEN, X.; CREMER, P. S.; The Effects of Hofmeister Cations at Negatively Charged Hydrophilic Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, 116, 5730–5734, 2012.

FREITAS, D. V., DIAS, J. M. M.; PASSOS, S. G. B.; SOUZA, G. C. S.; NETO, E. T.; NAVARRO, M., Electrochemical synthesis of TGA-capped CdTe and CdSe quantum dots. **Green Chemistry**, 16, 3247-3254, 2014.

FU, Z.; ZHOU, S.; SHI, J.; ZHANG, S., Effects of precursors on the crystal structure and. **Materials Research Bulletin**, 40, 1591–1598, 2005.

GAPONIK, N.; TALAPIN, D. V.; ROGACH, A. L.; HOPPE, K.; SHEVCHENKO E. V.; KORNOWISK, A.; EYCHMULLER, A.; WELLER, H., Thiol-Capping of CdTe Nanocrystals: An Alternative to Organometallic Synthetic Routes. **Journal of Physical Chemistry B** , 106, 7177-7185, 2002.

GAPONIK, N.; Talapin, D. V.; Rogach, A.L.; Hoppe, K.; Shevchenko, E. K.; Kornowski, A.; Eychmüller, A.; Weller, H. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 7177-7185, 2002.

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

GHOWS, N.; ENTEZARI, M. H. A novel method for the synthesis of CdS nanoparticles without surfactant. **Ultrasonics Sonochemistry**, 18 , 269–275, 2011.

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

GUO, J.; YANG, W.; WANG, C. Systematic Study of the Photoluminescence Dependence of Thiol-Capped CdTe Nanocrystals on the Reaction Conditions. **Journal of the Physical Chemistry B**, 109, 17467-17473, 2005.

SUN-YOUNG, H.; SO-YEON, J.; UNG-KI, L.; MIN-SOON, P.; KI-JUNG, P.; NOMYUNG, NO-SEUNG; RAJESHWAR, KRISHNAN; RAJESHWAR, K., Electrochemical Synthesis of CdSe Nanoparticles Using a Se-modified RVC Electrode and Mercaptoacetic Acid as a Stabilizer, 30, 1201-1203, 2009.

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

HE, X.; WANG, K.; CHENG, Z. In vivo near-infrared fluorescence imaging of cancer with nanoparticle-based probes. **WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology**, 349-366, 2010.

HEERDEN, U. J. L. V.; SWANEPOEL, R. XRD analysis of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. **Thin Solid Films**, 299, 72–77, 1997.

HINES, M. A.; GUYOT-SIONNEST, P. Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry**, 100, 468-471, 1996.

HOFMEISTER, F. Zur Lehre von der Wirkung der Salze.[Tradução About the science of the effect of salts.]. **Arch Exp Pathol Pharmakol**, 24, 247-260, 1888.

HOLZWARTH, U.; GIBSON, N. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. **Nature Nanotechnology**, 6, 534. 2011.

HOSHINO, A.; FUJIOKA, K.; OKU, T.; SUGA, M; SASAKI, Y. F.; OHTA, T., Physicochemical Properties and Cellular Toxicity of Nanocrystal Quantum Dots Depend on Their Surface Modification, **Nano Letters**, 4, 216, 2004.

[http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2-aminoethanethiol#section=LogP>](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2-aminoethanethiol#section=LogP).
Acesso em: 05 jan. 2015.

Huy, B.T. ; Seo, M. H. ; Lim, J. M. ; Shin, D. S. ; Lee, Y.I. ; Kim, S. S. ; Jang, K. ; Song, T. A Systematic Study on Preparing CdS Quantum Dots. **Journal of the Korean Physical Society**, 59, 3293-3299, 2011.

TURYAN, I.; MANDLER. D., Electrochemical study of the Cd(II)/Cd(Hg) system in 2-mercaptopropionic acid solutions. **Electrochimica Acta**, 40, 1093–1100, 1995.

ISON, V. V.; RAO, A. R.; DUTTA, V. Characterization of spray deposited CdTe films grown under different ambient conditions. **Solid State Science**, v., 11, 2003-2007, 2009.

IVANOV, M. R.; BEDNAR, H. R.; HAES, A. J. Investigations of the mechanism of gold nanoparticle stability and surface functionalization in capillary electrophoresis. **American Chemical Society Nano**, 34 , 386-394, 2009.

JOTHI, N. S. N.; JOSHI, A.G.; VIJAY, R. J., MUTHUVINAYANGAN, A.; SAGAYARAJ, P., Investigation on one-pot hydrothermal synthesis, structural and optical properties of ZnS quantum dots. **Materials Chemistry and Physics**, 186-191, 2013.

KAIRDOLF, B. A.; SMITH, A. M., STOKES, T. H.; WANG, M. D.; YOUNG, A. N.; SHUMING N., Semiconductor quantum dots for bioimaging and

biodiagnostic applications. **Annual Review Analytical Chemistry**, 6, 143-62, 2013.

KHAN, S. A. UV-ATR Spectroscopy Study of the Speciation in Aqueous Polysulfide Electrolyte Solutions. **International Journal of Electrochemical Science**, 7, 561 - 568, 2012.

KIRBY, B. J.; HASSELBRINK, E. F. Zeta potential of microfluidic substrates: Theory, experimental techniques, and effects on separations. **Electrophoresis**, 25, 187-202, 2004.

KOVALENKO, M.; Kaufmann, E.; Pachinger, D.; Roither, J.; Huber, M.; Stangl, J.; Hesser, G.; Schäffler, F.; Heiss, W., Colloidal HgTe Nanocrystals with Widely Tunable Narrow Band Gap Energies: From Telecommunications to Molecular Vibrations, **Journal of American Chemical Society**, 128, 3516-3517, 2006.

KULESZA, J.; BARROS, B. S.; SILVA, I.M.V.; SILVA, G. G.; JUNIOR, S. S.; Efficient and environmentally friendly electrochemical synthesis of the metallacalixarene [Cu(1,3-bdc) DMF] 2H₂O. **CrystEngComm**, 15, 8881-8882, 2013.

KWON, B.-H.; KIM, H.; KIM, Y.; KANG, D.; YOUNG, D. J, Synthesis of ZnSe Quantum Dots Using a Continuous-Flow Microreactor and Their White Emission through Energy Transfer. **ECS Solid State Letters**, 8, R27-R30, 2013.

LAN, G-Y.; LIN, Y-W; HUANG, Y-F.; GHANG, H-T., Photo-assisted synthesis of highly fluorescent ZnSe(S) quantum dots in aqueous solution. **J. Mater. Chem.**, 17, 2661–2666, 2007.

LI, H.; SHIH, W. Y.; SHIH, W.-H. Non-heavy-metal ZnS quantum dots with bright blue photoluminescence by a one-step aqueous synthesis, 18 (2007) 1-6. **Nanotechnology**, 18, 2007. 1-6, 2006.

LI, H.; SHIH, W. Y.; SHIH, W.-H. Highly Photoluminescent and Stable Aqueous ZnS Quantum Dots. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 49, 578–582, 2010.

LI, L.; QIAN, H.; REN, H. Rapid synthesis of highly luminescent CdTe nanocrystals in the aqueous phase by microwave irradiation with controllable temperature. **Chemical Communication**, 528-530, 2005.

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

LI W.W.; LIU J.; SUN K.; DOU H.J. & TAO K. Highly fluorescent water soluble Cd(x)Zn(1-x)Te alloyed quantum dots prepared in aqueous solution: one-step synthesis and the alloy effect of Zn. **Journal of Materials Chemistry**, 20, 11, 2133-2138, 2010.

LICHT, S.; FOROUZAN, F. Speciation Analysis of Aqueous Polyselenide Solutions. **Journal Electrochemical Society**, 1546–1551, 1995.

LIRA R.B.; CAVALCANTI, M.B.; SEABRA, M.A.; SILVA, D.C.; AMARAL, A.J.; SANTOS, B.S.; FONTES, A., Non-specific interactions of CdTe/Cds Quantum Dots with human blood mononuclear cells. **Micron**, 43, 1993.

LIU, X.; TIAN, J.; JIA, J. A facile way to obtain CdTe nanocrystals powders with enhanced fluorescence emission. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 451, 85–89, 2014.

LIU, J.; WEI, X.; QU, Y.; CAO, J.; CHEN, C.; JIANG, H., Aqueous synthesis and bio-imaging application of highly luminescent and low cytotoxicity Mn²⁺-doped ZnSe nanocrystals. **Materials Letters**, 65, 2139–2141, 2011.

LUDVÍK, J.; NYGÅRDA, B. Electrochemistry of aromatic diselenides and ditellurides in aprotic media. Preceding formation of mercury-containing compounds. **Electrochimica Acta**, 41, 1661–1665, 1996.

MALVERN INSTRUMENTS LTD, WWW.MALVERN.COM.BR. Disponível em:
<http://www.malvern.com.br/labpor/technology/zeta_potential/zeta_potential_LDE.htm>. Acesso em: 03 ago. 2013.

MANSUR, H. S. Quantum dots and nanocomposites. **Wiley interdisciplinary reviews. Nanomedicine and nanobiotechnology**, 2, 113-129, 2010.

MASLIYAH, J. H.; BHATTACHARJEE, S. **Electrokinetic and Colloid Transport Phenomena**. 6. ed., Wiley-Interscience, v. 84, 2006.

MCMURRAY, J.; FAY, R. C. **Chemistry**. 4^a. ed. São Paulo: Prentice Hal, v. I, 2006.

MEDINTZ, I. L.; UYEDA, H. T.; GOLDMAN, E.R.; MATTOUSSI, H., Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. **Nature Materials**, 4, 435 - 446, 2005.

MENEZES, F. D.; GALEMBECK, A.; JUNIOR, S. A. New methodology for obtaining CdTe quantum dots by using ultrasound, **Ultrasonics Sonochemistry**, 18, 1008-1011, 2011.

MERK, V.; REHBOCK, C.; BECKER, F.; HAGEMANN, U.; NIENHAUS, H.; BARCIKOWSKI, S., In Situ Non-DLVO Stabilization of Surfactant-Free, Plasmonic Gold Nanoparticles: Effect of Hofmeister's Anions. **Langmuir**, 30, 4213–4222, 2014.

MORRISON, M. A.; ESTLE, T. L.; LANE, N. F. **Quantum State of Atoms, molecules and solids**. New Jersey: Prentice-Hall, 1976.

MURRAY, C. B.; KAGAN, C. R.; BAWENDI, M. G. Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals Assemblies. **Annual Review of Materials Research**, 30, 545-610, 2000.

MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites. **The Journal of American Chemical Society**, 115, 8706-8715, 1993.

MYERS, R. J. Second Dissociation Constant of H₂Te and the Absorption Spectra of HTe⁻, Te²⁻ and Te²²⁻ in Aqueous Solution. **Journal Solution Chem**, 36, 395–403, 2007.

WANG, L.; NAGESHA, D. K.; SELVARASAH; DOKMECI, M. R.; CARRIE, R. L., Toxicity of CdSe Nanoparticles in Caco-2 Cell Cultures. **Journal of Nanobiotechnology**, 6, 11, 2008.

NEAMEN, D. A. **SEMICONDUCTOR PHYSICS AND DEVICES: BASIC PRINCIPLES**. 3^a. ed. New York: McGraw-Hill, 2003.

NOSTRO, P. L.; NINHAM, B. W. Hofmeister Phenomena: An Update on Ion Specificity in Biology. **Chemical Review**, 112, 2286-2322, 2012.

PAN, Z.; MORA-SERÓ, I.; SHEN, Q.; ZHANG, H.; LI, Y.; ZHAO, K.; WANG, J.; ZHONG, X.; BISQUERT, J.; High-Efficiency “Green” Quantum Dot Solar Cells. **Journal of the American Chemical Society**, 136, 9203–9210, 2014.

PANDA, D.; TSENG, T. One-dimensional ZnO nanostructures: fabrication, optoelectronic properties, and device applications. **Journal of Materials Science**, v. 48, p. 6849-6877, 2013.

PENG, Z. A.; PENG, X. Formation of High-Quality CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals Using CdO as Precursor. **The Journal of American Chemical Society**, 123, 183, 2001.

PFEIFFER, C.; REHBOCK, C; HÜHN, D.; CARRILLO-CARRION, C.; DE ABERASTURI D.J.; MERK, V.; BARCIKOWSKI, S.; PARAK, W.J.; Interaction of colloidal nanoparticles with their local environment: the (ionic) nanoenvironment around nanoparticles is different from bulk and determines the physico-chemical properties of the nanoparticles. **Journal of the Royal Society Interface**, 11, 1-13, 2014.

PILENI, M. P. Nanosized Particles Made in Colloidal Assemblies, 13, 3266, 1997.

POKHREL, L. R.; ANDERSEN, C.P.; RYGIEWICZ, P. T.; JOHNSON, M. G.; Preferential interaction of Na⁺ over K⁺ with carboxylate-functionalized silver nanoparticles. **Science of the Total Environment**, 490 , 11–18, 2014.

POURBAIX, M. **Atlas d'Equilibres Electrochimiques ~25°C.** 1^o ed. ed. Paris: Gauthier Villars, 1963.

PROBST, C. E.; Zrazhevskiy, P.; Bagalkot, V.; Gao, X., Quantum dots as a platform for nanoparticle drug delivery vehicle design. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 65, 703–718, 2013.

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

RAJH, T.; MIÉIÉ, O. I.; NOZIK, A. J.. Synthesis and Characterization of Surface-Modified Colloidal CdTe Quantum Dot, **Journal of Physical Chemical**, 97, 11999-12003, 1993.

RAKOVICH, T.; MAHFOUD, O. K.; MOHAMED, B. M.; PRINA-MELLO, A.; CROSBIE-STAUNTON, K.; VAN DEN BROECK, T.; DE KIMPE, L.; SUKHANOVA, A.; BATY, D.; RAKOVICH, A.; MAIER, S. A.; ALVES, F.; NAUWELAERS, F.; NABIEV, I.; CHAMES, P.; VOLKOV, Y., Highly sensitive

single domain antibody-quantum dot conjugates for detection of HER2 biomarker in lung and breast cancer cells. **ACS Nano**, 8, 2014. 5682-95.

RAMSDEN, J. J.; WEBBER, S. E.; GRATZEL, M. Luminescence of Colloidal CdS Particles in Acetonitrile and Acetonitrile/Water Mixtures. **The Journal of Physical Chemistry**, 89, 2140-2143, 1985.

RESCH-GENDER, U.; GRABOLLE, M.; CAVALIERE-JARICOT, S.; NITSCHKE, R.; NANN, T., Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. **Nature Methods**, 763-775, 2008.

RESENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2^a. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004.

RODRIGUEZ, A.; ROMEROA, J.; GARCÍA-VÁZQUEZA, J. A.; DURÁNA, M. L.; SOUSA-PEDRARESA, A.; SOUSA, A.; ZUBIETAB, J.; Electrochemical synthesis of copper and silver pyridine-2-selenolato complexes: crystal structure of (6-trimethylsilylpyridine-2-selenolato)silver(I), [Ag₆(6-Me₃SipySe)₆]. **Inorganica Chimica Acta**, 284, 133–138, 1999.

ROGACH, A. L.; KORNOWSKI, A.; GAO, M.; EYCHMU1LLER, A.; WELLER, H., Synthesis and Characterization of a Size Series of Extremely Small Thiol-Stabilized CdSe Nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry B**, 103, 3065-3069, 1999.

ROGACH, A. L.; FRANZL, T.; KLAR, T. A.; FELDMANN, J.; GAPONIK, N.; LESNYAK, V.; SHABEL, A.; EYCHMÜLLER, A.; RAKOVICH, Y. P.; DONEGAN, J. F., Aqueous Synthesis of Thiol-Capped CdTe Nanocrystals: State-of-the-Art, 111, 14628-14637, 2007.

ROGACH, A. L.; EYCHMÜLLER, A.; HICKEY, S. G.; KERSHAW, S. V., Infrared-emitting colloidal nanocrystals: synthesis, assembly, spectroscopy, and applications, 536, 2007.

RONG, X. L.; ZHAO, Q.; TAO, G. H. Aqueous synthesis of CdSe and CdSe/CdS quantum dots with controllable introduction of Se and S sources, 3, 961-964, 2012.

SANTOS, B. S.; FARIAS, P. M. A.; FONTES, A. Semiconductor Quantum Dots for Biological Applications, **Handbook of Self Assembled Semiconductor Nanostructures for Novel Devices in Photonics and Electronics**, p. 773-798, 2008.

SATO, R. Structure of Precipitated Cadmium Sulphide as studied by Single-Crystal Electron Diffraction Pattern. **Nature**, 184, 2005 - 2006, 1959.

SCHAFER, H. J. Contributions of organic electrosynthesis to green chemistry. **Comptes Rendus Chimie**, 14, 745–765, 2011.

SCHVARTZMAN, M.; SIDOROV, V.; RITTER, D.; PAZ, Y., Passivation of InP surfaces of electronic devices by organothiolated self-assembled monolayers. **Journal of Vacuum Science & Technology B** , 21 , 148, 2003.

SCHWIERZ, N.; HORINEK, D.; NETZ, R. R. Reversed Anionic Hofmeister Series: The Interplay of Surface Charge and Surface Polarity. **Langmuir**, 26, 7370–7379, 2010.

SENTHILKUMAR, K.; KALAIVANI, T.; KANAGESAN, S.; BALASUBRAMANIAN, V.; BALAKRISHNAN, J., Wurtzite ZnSe quantum dots: synthesis, characterization and PL properties. **Journal of Materials Science: Materials Electronic**, 24, 692–696, 2013.

SEQUEIRA, C. A. C.; SANTOS, D. M. F. Electrochemical Routes for Industrial Synthesis. **The Journal of Braziliam Chemical Society** , 20, 387-406, 2009.

SHANMUGAN, S.; MUTHARASU, D. Studies on morphological change and optical properties for various Zn concentrations in CdTe thin film prepared by stacked elemental layer method. **Journal of Alloys and Compounds**, 509 , 2143–2148, 2011.

SHAVEL, A.; GAPONIK, N. Efficient UV-Blue Photoluminescing Thiol-Stabilized Water-Soluble Alloyed ZnSe(S) Nanocrystals, **The Journal of the Physical Chemistry C**, 108, 5905-5908, 2004.

SHEN, H.; NIU, J. Z.; WANG, H.; LI, X.; LI, L.S.; CHEN, X., Size- and shape-controlled synthesis of ZnSe nanocrystals using SeO₂ as selenium precursor. **Dalton Transaction**, 39, 11432–11438, 2010.

SHU, C.; HUANG, B.; CHEN, X.; WANG, Y.; LI, X.; DING, L.; ZHONG, W., Facile synthesis and characterization of water soluble ZnSe/ZnS quantum dots for cellular imaging. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 104, 143-149, 2013.

SILVA, F. O.; VIOL, L. C. S.; FERREIRA, D. L.; ALVES, J. L. A., SCHIAVON, M. A., O Estado da Arte da Síntese de Semicondutores Nanocristalinos Coloidais. **Química Nova**, 33, 1933-1939, 2010.

SMET, Y. D.; Deriemaeker, L.; Parloo, E.; Finsy, R., On the Determination of Ostwald Ripening Rates from Dynamic Light Scattering Measurements. **Langmuir**, 15, 2327-2332, 1999.

SPERLING, R. A.; PARAK, W. J. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, 368, 1333-1383, 2010.

SRINIVASAN, K.; PAINTER, O. Linear and nonlinear optical spectroscopy of a strongly coupled microdisk–quantum dot system. **Nature**, 450, 862-865, 2007.

STEIGERWALD, M. L; ALIVISATOS, A. P.; GIBSON, J. M.; HARRIS, T. D.; KORTAN, R. MULLER, A. J.; THAYER, A. M.; DUNCAN, T. M.; DOUGLASS, T. C.; BRUS, L. E., Surface Derivatization and Isolation of Semiconductor Cluster Molecules., **Journal American Chemical Society**, 110, 3046-3050, 1988.

SWAYAMBUNATHAN, V.; SCHMIDT, K. H.; LIAO, Y. X.; MEISEL, D., Thiol surface complexation on growing cadmium sulfide clusters. **Journal of American Chemical Society**, 112, 3831-3837, 1990.

THOBIE-GAUTHIER, C.; DEGRAND, C. Direct Electrochemical Synthesis of Diary Dichalcogenides by SRNI Reactions Using Sacrificial Se and Te Cathodes, **Journal Applied Electrochemical**, 56, 5703-5707, 1991.

TIWARI, D. K.; JIN, T.; BEHARI, J., Bio-distribution and toxicity assessment of intravenously injected anti-HER2 antibody conjugated CdSe/ZnS quantum dots in Wistar rats, **International Journal of Nanomedicine**, 6, 463–475, 2011.

TRINDADE, T.; O'BRIEN, P.; PICKETT, N. L. Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives.. **Chemical Matterials**, 13, 3843-3858, 2001.

TUBTIMTAE, A.; ARTHAYAKUL, K.; TEEKWANG, B.; HONGSITH, K.; CHOOPUN, S., MnTe semiconductor-sensitized boron-doped TiO₂ and ZnO photoelectrodes for solar cell applications. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 405, p. 78-84, 2013.

VÁZQUEZ-GONZÁLEZ, M.; CARRILLO-CARRION, C. Analytical strategies based on quantum dots for heavy metal ions detection. **Journal of Biomedical Optics**, 19, 101503, 2014.

WANG, D.; TEJERINA, B.; LAGZI, I.; KOWALCZYK, B.; GRZYBOWSKI, B, A., Bridging Interactions and Selective Nanoparticle Aggregation Mediated by Monovalent Cations. **ACS Nano**, 5, 2011. 530–536, 2011.

WANG, R.; WANG, Y.; FENG, Q.; ZHOU, L.; GONG, F.; LAN, Y., Synthesis and characterization of cysteamine-CdTe quantum dots via one-step aqueous method. **Materials Letters**, 66, 261-263, 2012.

WANG, S.; KONG, H.; GONG, X.; ZHANG, S.; ZHANG, X., Multicolor imaging of cancer cells with fluorophore-tagged aptamers for single cell typing. **Analytical Chemistry**, 86, 8261-6, 2014.

WISE, F. W. Lead Salt Quantum Dots: the Limit of Strong Quantum Confinement. **Accounts of Chemical Research**, 33, 773-780, 2000.

WOLCOTT, A.; GERION, D.; VISCONTE, M.; SUN, J.; SCHWARTZBERG, A.; CHEN, S.; ZHANG, J. Z., Silica-Coated CdTe Quantum Dots Functionalized with Thiols for Bioconjugation to IgG Proteins, **The journal of the Physical Chemistry C**, 110, 5779-5789, 2006.

WU, C.; SHI, L.; LI, Q.; JIANG, H.; SELKE, M.; BA, L.; WANG, X., Probing the Dynamic Effect of Cys-CdTe Quantum Dots toward Cancer Cells in Vitro. **Chemical Research Toxicologic**, 23, 82-88, 2010.

WUISTER, S. F.; MEIJERINK, A. Synthesis and luminescence of CdS quantum dots capped with a silica precursor, 105, 35-43, 2003.

XING, Y.; RAO, J. Quantum dot bioconjugates for in vitro diagnostics & in vivo imaging. **Cancer Biomarkers**, 4, 2008. 307–319, 2008.

YANG, J.; LING, T.; WU, W-T; LIU, H.; GAO, M.; LING, C.; LI, L.; DU, X.-W. A top-down strategy towards monodisperse colloidal lead sulphide quantum dots. **Nature Communications**, 4, 2013. 1695, 2013.

YANG, W.-H.; LI, W.-W. Li; DOU, H.-J.; Kang Sun Hydrothermal synthesis for high-quality CdTe quantum dots capped by cysteamine. **Materials Letters**, 62, 2564–2566, 2008.

YE, L.; YONG, K.-T.; LIU, L.; ROY, I.; HU, R.; ZHU J.; CAI, H.; LAW W.-C.; LIU, J.; WANG, K.; LIU, J.; LIU, Y.; HU, Y.; ZHANG, X.; SWIHART, M. T.; PRASAD, P. N., A pilot study in non-human primates shows no adverse response to

intravenous injection of quantum dots. **Nature Nanotechnology**, 7, 453-458, 2012.

YEA, F.; BARREFELTA, Å.; ASEMA, H.; ABEDI-VALUGERDIA, M.; EL-SERAFA, I.; SAGHAFIANA, M.; ABU-SALAHB, K.; ALROKAYANB, S. MUHAMMEDC, M.; HASSANA, M., Biodegradable polymeric vesicles containing magnetic nanoparticles, quantum dots and anticancer drugs for drug delivery and imaging. **Biomaterials**, 35, 3885–3894, 2014.

YILMAZ, E.; TUGAY E.; AKTAG, A.; YILDIZ, I.; PARLAK, M.; TURAN, R., Surface morphology and depth profile study of Cd_{1-x}Zn_xTe alloy nanostructures. **Journal of Alloys and Compounds**, 545, 90–98, 2012.

YING-FAN, L.; J.-S, Y. Selective synthesis of CdTe and high luminescence CdTe/CdS quantum dots: The effect of ligands. **Journal of Colloid and Interface Science**, 333, 690 – 698, 2009.

YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconducting: Physics and Materials Properties**. 4^a. ed. Berlin: Springer, 22 p., 2010.

YU, W. W.; QU, L.; GUO, W.; PENG, X., Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. **Chemical Materials**, 15, 2854-2860, 2003.

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

ZHA, G.; ZHOU, H.; GAO, J.; WANG, T.; JIE, W., Highly fluorescent water soluble Cd_xZn_{1-x}Te alloyed quantum dots prepared in aqueous solution: one-step synthesis and the alloy effect of Zn, **Vacuum**, 86, 242-245, 2011.

ZHANG, H.; WANG, L.; XIONG, H.; HU, L.; YANG, B.; LI, W., Hydrothermal Synthesis for High-Quality CdTe Nanocrystals, **Advanced Materials**, 15, 1712-1715, 2003.

ZHANG, H.; ZHOU, Z.; YANG, B., The Influence of Carboxyl Groups on the Photoluminescence of Mercaptocarboxylic Acid-Stabilized CdTe Nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, 107, 8-13, 2003.

ZHANG, H.; LIU, Y.; ZHANG, J. WANG, C.; LI, M.; YANG, B., Influence of Interparticle Electrostatic Repulsion in the Initial Stage of Aqueous Semiconductor Nanocrystal Growth. **Journal of Physical Chemistry C**, 112, 2008. 1885-1889, 2008.

ZHANG, J.; LI, J.; ZHANG, J.; XIE, R.; YANG, W., Aqueous Synthesis of ZnSe Nanocrystals by Using Glutathione As Ligand: The pH-Mediated Coordination of Zn²⁺ with Glutathione. **Journal of Physcal Chemistry C**, 114, 2010. 11087–11091, 2010.

ZHANG, R.; LIU, Y.; SUN, S. Facile synthesis of water-soluble ZnS quantum dots with Strong luminescent emission and biocompatibility. **Applied Surface Science**, 282, 960–964, 2013.

ZHAO, J.; TAN, R.; GUO, Y.; LU, Y.; XUA, W.; SONG, W., SnO mesocrystals: additive-free synthesis, oxidation, and top-down fabrication of quantum dots. **CrystEngComm**, 14, 4575–4577, 2012.

Anexos I

Diagramas de Porbaiux para os Calcogênios

Os diagramas de Pourbaix ou digrama de potencial-pH, foram desenvolvidos por Marcel Pourbaix (Bélgica, 1904-1998), são diagramas que relacionam o potencial de um metal com o pH da solução, estes diagramas permitem prever se o metal apresenta ou não tendência a reduzir ou oxidar nesse meio (BOUROUSHIAN, 2010).

Estes são diagramas de fases isotérmicos que representam o equilíbrio entre as três fases possíveis de um sistema metálico: o metal: $M(s)$, $M^{n+}_{(aq)}$ e o óxido ou sal de íons metálicos $M_xO_y(s)$ ou $M_aX_b(s)$.

São representados graficamente pela relação relaciona o potencial em função do pH dos vários equilíbrios reacionais, ou seja $E(V) \times pH$.

Os diagramas de Pourbaiux para os calcogênios tratam da relação entre o potencial e o pH em meio aquoso. Os diagramas representam importantes valências (-2, +4 e +6) para as espécies derivadas de calcogênios e só são válidos na ausência de substâncias com os quais estas espécies de calcogênios formam complexos solúveis ou sais insolúveis.

Na interpretação do diagrama observamos as linhas tracejadas que delimitam a região de estabilidade da água em todos os diagramas e observamos as regiões de estabilidade das espécies de interesse.

Os diagramas de Pourbaiux para os equilíbrios telúrio-água, selênio-água e enxofre-água a 25°C estão representados abaixo

Diagrama de Pourbaix para o Telúrio

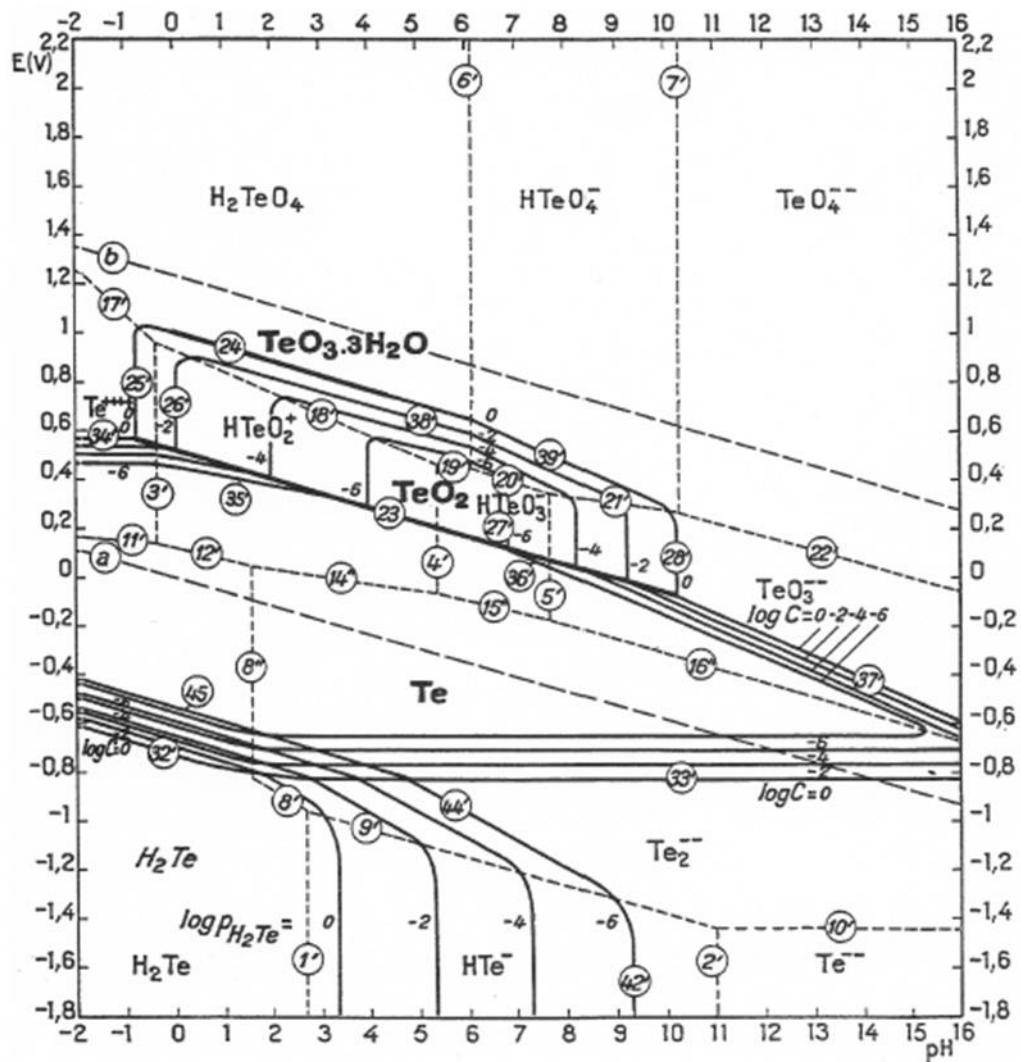


Diagrama de Pourbaix para o Selênio

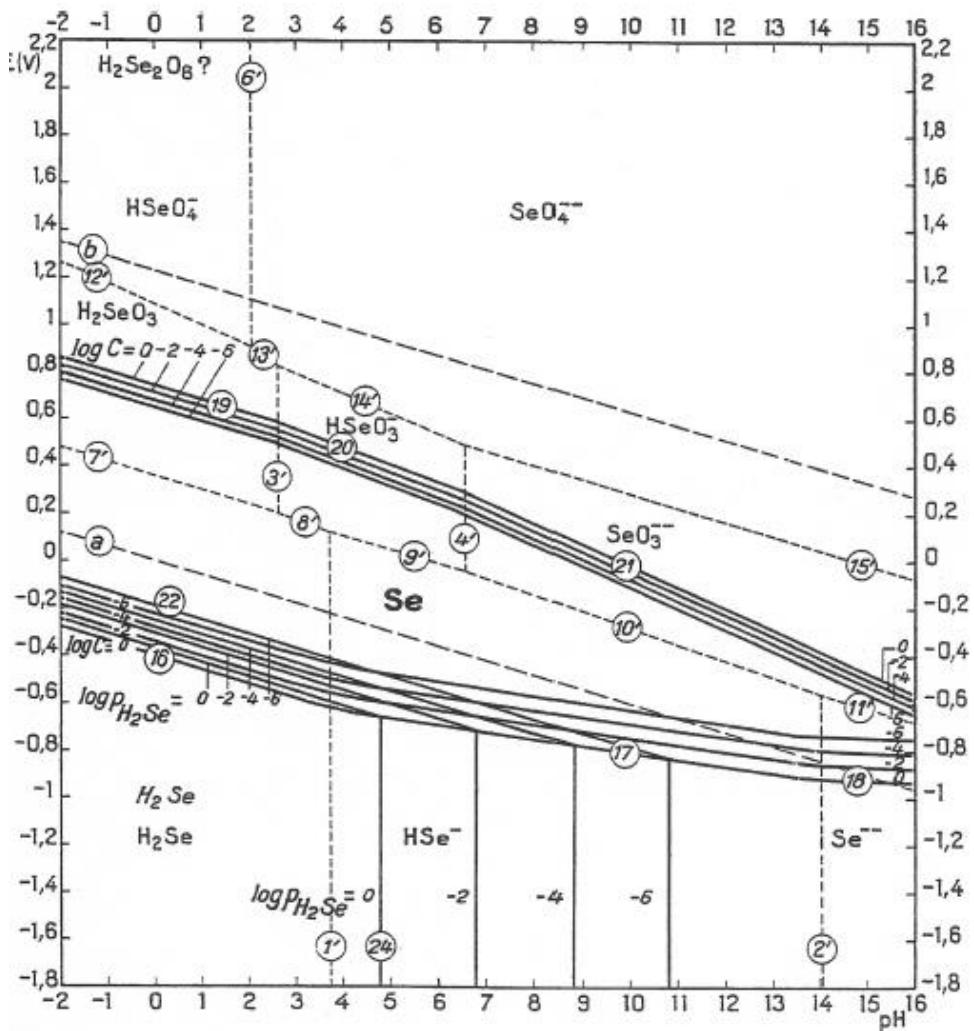
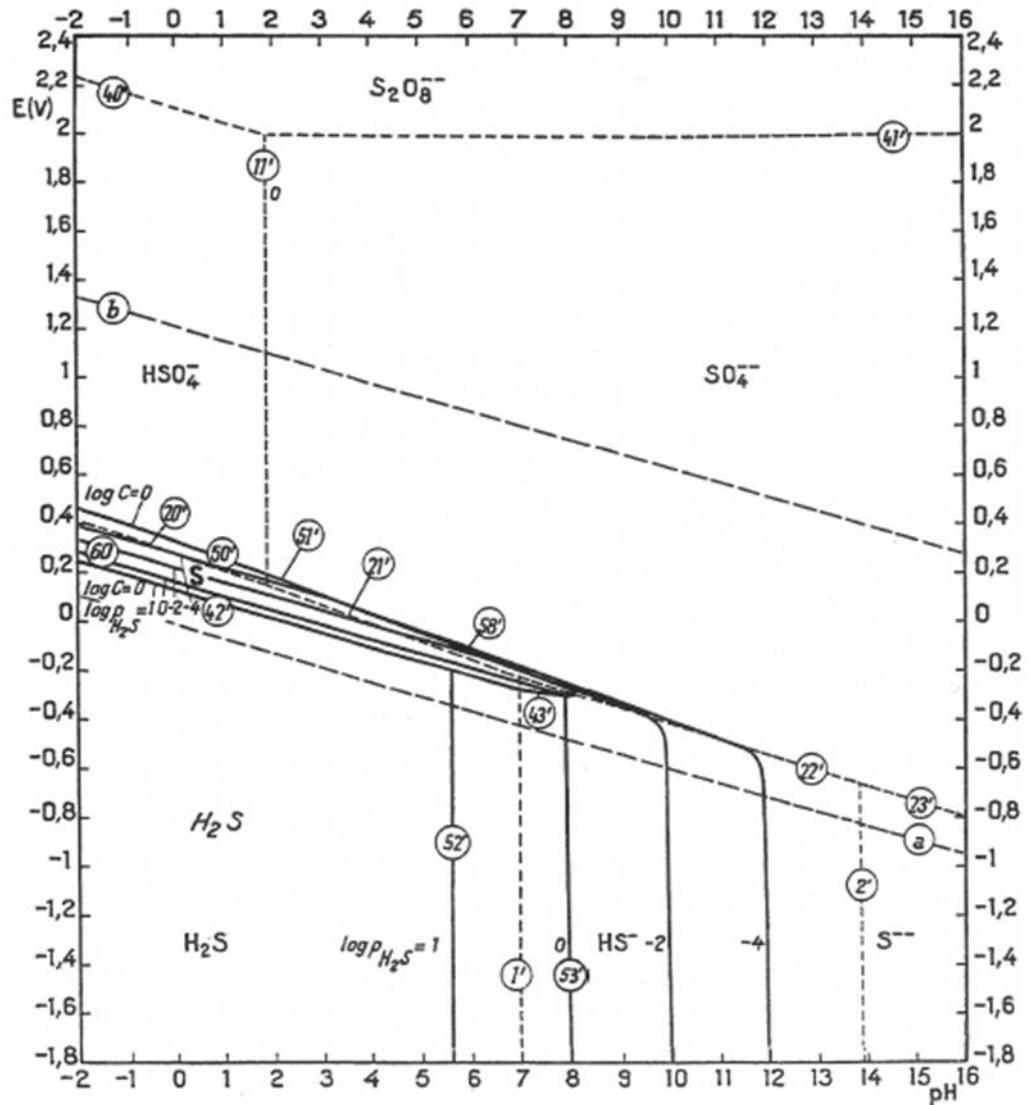
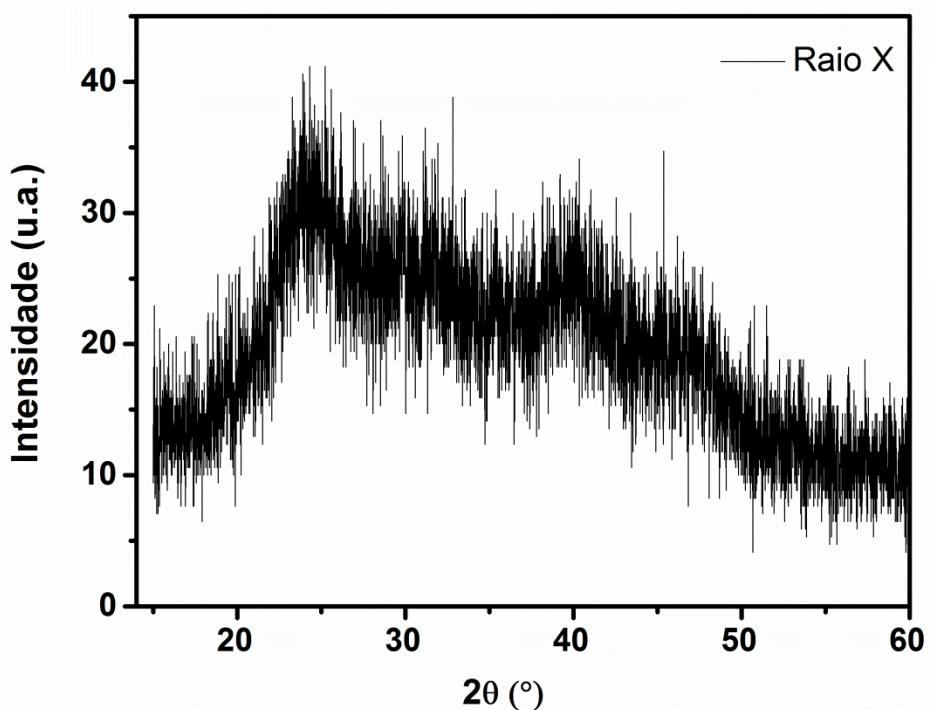


Diagrama de Pourbaix para o Enxofre



Anexo II



Difratograma de Raios-X de pó para a amostra de CdTe – CA depositada em substrato de vidro.

Anexo III

Artigos publicados referentes à metodologia desenvolvida nesta tese:

- 1- RIBEIRO, R. T.; DIAS, J. M. M.; PEREIRA, G. A.; FREITAS, D. V.; MONTEIRO, M.; CABRAL FILHO, P. E.; RAELE, R. A.; FONTES, A.; NAVARRO, M.; SANTOS, B., Electrochemical synthetic route for preparation of CdTe quantum-dots stabilized by positively or negatively charged ligands, **Green Chemistry**, 15, 1061-1066, 2013.
- 2- FREITAS, D.V.; DIAS, J. M. M.; PASSOS, S. G. B.; SOUZA, G. C. S.; TEIXEIRA N., E.; NAVARRO, M., Electrochemical synthesis of TGA-capped CdTe and CdSe quantum dots, **Green Chemistry**, 16, 3247-3254, 2014.