



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências da Saúde
Departamento de Ciências Farmacêuticas
Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas



Dissertação de Mestrado

**Síntese e Caracterização de Pontos Quânticos de CdTe e
CdS/Cd(OH)₂ Revestidos com Sílica**

Polyana Bezerra Souto Santos

Recife-PE Brasil
Agosto/2013



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências da Saúde
Departamento de Ciências Farmacêuticas
Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas



Dissertação de Mestrado

**Síntese e Caracterização de Pontos Quânticos de CdTe e
CdS/Cd(OH)₂ Revestidos com Sílica**

Polyana Bezerra Souto Santos

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas do Centro de Ciências da Saúde da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências Farmacêuticas na Área de Concentração de Produção e Controle de Qualidade de Medicamentos.

Orientadora: Prof^a Dr^a Beate Saegesser Santos
Coorientadora: Dr^a. Claudilene Ribeiro Chaves

Recife – PE Brasil
Agosto/2013

Ficha catalográfica elaborada
Bibliotecária: Mônica Uchôa, CRB4-1010

S237s Santos, Polyana Bezerra Souto.
Síntese e caracterização de pontos quânticos de CdTe e CdS/Cd(OH)₂ revestidos com sílica / Polyana Bezerra Souto Santos. – Recife: O autor, 2013.
77 f.: il.; tab.; 30 cm.

Orientador: Beate Saegesser Santos.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, CCS. Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, 2013.
Inclui referências.

1. Pontos Quânticos. 2. Sílica. 3. Nanotecnologia. I. Santos, Beate Saegesser (Orientador). II. Título.

615.3 CDD (23.ed.) UFPE (CCS2014-183)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências da Saúde
Departamento de Ciências Farmacêuticas
Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas



Dissertação de Mestrado

**Síntese e Caracterização de Pontos Quânticos de
CdTe/CdS e CdS/Cd(OH)₂ Revestidos com Sílica**

Data: 12 de agosto de 2013

Banca Examinadora

Prof. Dra. Giovannia Araújo Lima Pereira – Depto Química Fundamental,
UFPE

Prof. José Gildo de Lima – Depto Ciências Farmacêuticas, UFPE

Prof^ª. Beate Saegesser Santos – Depto Ciências Farmacêuticas, UFPE

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

REITOR

Prof. Dr. Anísio Brasileiro de Freitas Dourado

VICE-REITOR

Prof. Dr. Sílvio Romero de Barros Marques

PRÓ-REITOR PARA ASSUNTOS DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. Francisco de Sousa Ramos

DIRETOR DO CENTRO DE CIÊNCIAS DA SAÚDE

Prof. Dr. José Thadeu Pinheiro

VICE-DIRETOR DO CENTRO DE CIÊNCIAS DA SAÚDE

Prof. Dr. Márcio Antônio de Andrade Coelho Gueiros

CHEFE DO DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS

Prof. Dr. Antônio Rodolfo de Faria

VICE-CHEFE DO DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS

Prof. Dr. Dalci José Brondani

COORDENADOR DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS

Prof^ª. Dr^ª. Almir Gonçalves Wanderley

VICE-COORDENADORA DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS

Prof^ª. Dr^ª. Ana Cristina Lima Leite

O presente trabalho foi desenvolvido no laboratório de Biofísica Química/Departamento de Biofísica e Radiobiologia da Universidade Federal de Pernambuco e resulta de interação com o grupo de pesquisas

NanoBio



Ao meu pai, Dorgival Bezerra dos Santos (in memoriam), por todo esforço, dedicação, pelos ensinamentos e princípios que seguiram e seguirão comigo durante toda minha caminhada.

AGRADECIMENTOS

Ao final desta etapa da minha vida, feita por momentos felizes e tristes, contei com o apoio de muitas pessoas que ajudaram a alcançar essa vitória, e por isso merecem meus agradecimentos, respeito e admiração.

Agradeço a Deus pelo dom da vida, por ter me iluminado guiando meus passos me concedendo força, fé e sabedoria, firmando o conhecimento e o entendimento enquanto percorria o meu caminho rumo a um crescimento maior e a uma conquista de minhas realizações.

À minha ilustre orientadora Dr^a Beate Santos, por sua dedicação, paciência, comprometimento e competência durante toda a elaboração deste trabalho, me ensinando o segredo vital das palavras perante a concretização desse sonho que hoje é real.

À minha coorientadora Clau por todos os ensinamentos desde o início, tanto na teoria como na parte experimental, pela paciência, atenção e ajuda na elaboração deste trabalho.

Ao meu pai Dorgival Bezerra dos Santos (In Memoriam), por um incentivo maior para que eu realizasse o Mestrado, pelos ensinamentos, investimentos e por sempre acreditar em meu potencial, gostaria muito que estivesse aqui comigo compartilhando e se orgulhando desse momento especial em minha vida, mas sei que onde o senhor estiver estará muito feliz pela realização desse sonho. Essa vitória é sua, eternas saudades!

À uma grande mulher, minha mãe Ana Nery Silva Souto Santos, pelo amor incondicional, por se fazer sempre presente em minha vida, por todos os ensinamentos e princípios que contribuíram para construção do meu caráter, pela amizade e cumplicidade, por muitas vezes deixar de realizar alguns dos seus sonhos para que eu pudesse realizar os meus.

Pelo seu grande empenho em preencher o vazio deixado após o falecimento do meu pai, assumindo o papel dele em minha vida com grande esforço e dedicação. Muito obrigada por tudo.

À minha irmã Inayana Bezerra Souto Santos, que de uma maneira única me deu força e coragem, me apoiando em todos os momentos da minha vida. Muito obrigada minha irmã por existir e contribuir com todos os ensinamentos, tantos conhecimentos,

tantas palavras, tantos momentos que passamos juntas. *“Mano, você sempre foi mais que um companheiro nas horas difíceis foi tão verdadeiro, me deu a certeza que no fim vou vencer, todas as dificuldades, muralhas, barreiras, você me dizia que depois da poeira um lindo horizonte vai aparecer”*(...).

A minha irmã caçula Rayana Bezerra Souto Santos, que mesmo distante me proporciona felicidade verdadeira, pura e sincera. Por todos os conselhos dados, pelos momentos vividos. Espero que estejamos sempre juntas minha irmã, jamais esquecerei tudo que passamos e de todos os momentos em que estive ao meu lado, dos sorrisos, das lágrimas, da felicidade. Muito obrigada por tudo que você representa e, agradeço a Deus por ter colocado ao meu lado uma pessoa como você, pois tenho a certeza que nunca deixaremos de estar próximas uma da outra.

Aos meus avós, Joaquim Souto Mendes (In Memoriam) pela confiança e momentos de alegria, a minha avó Evanilda Silva Souto Mendes por todo amor e por todas as orações em meu favor e ao meu tio Thyago Alexandre da Silva Mendes, por mostrar que ser especial não o diferencia dos demais pelas características percebíveis aos olhos e sim pela gigante força de vontade, inocência e amor que reside em seu interior.

Agradeço a um grande amigo, um companheiro por excelência, um homem íntegro, um homem de fé, meu eterno namorado, Marcel Luciano, por todas as alegrias que você me proporciona, por todos os sorrisos que arranca de mim, por estar ao meu lado todos os dias, enfim, por ter contribuído de maneira direta ou indireta, para a concretização deste sonho.

Agradeço aos meus amigos que me ajudaram a sentir com menos intensidade o peso desta tarefa: Prof^ª Cláudia, Prof^º Ricardo, Prof^ª Adriana, Cida, Antônio, Vinícius, Diogo, Natália, Paulo, João, Tiago e os muitos mais que me fugiram na listagem, mas não nas intenções.

Enfim, a todas as pessoas que estiveram ao meu lado contribuindo para meu sucesso e para meu crescimento pessoal, meus sinceros agradecimentos.

“Concede-nos Deus Pai a clareza de entendimento e a fé absoluta para que façamos de todas as lições trazidas pela vida e de todas as palavras que alcançam nossos ouvidos mãos hábeis capazes de fazer de nós seres iluminados, sábios e, sobretudo capazes de amar com absoluta plenitude. Somos teus filhos, pequenos e imperfeitos, porém desejosos de encontrar através de nossa própria transformação o caminho que nos leve de volta ao Senhor, que nos leve de volta para casa. Fique conosco Deus Pai, esteja sempre ao nosso lado nessa jornada em que tentamos encontrar a melhor versão de nós mesmos...”

Chico Xavier

Resumo

Materiais semicondutores nanoestruturados em regime de confinamento quântico, também conhecidos como pontos quânticos, PQs, que correspondem desde 1998 a uma nova classe de fluoróforos, sofrem influência do tamanho em suas propriedades ópticas. Além dos efeitos quânticos, a modificação química da superfície também tem um grande efeito sobre suas propriedades óticas e elétricas. Uma forma de contornar os problemas decorrentes de modificações químicas na superfície impostas pela vizinhança é o recobrimento de PQs com algum material pouco reativo, tal como a sílica (SiO_2), quimicamente estável e que propicia excelente isolamento do meio. O presente trabalho visou desenvolver e otimizar metodologias que resultassem no recobrimento superficial de pontos quânticos de CdTe e CdS/Cd(OH)₂ com sílica (SiO_2) de forma tanto a propiciar melhor estabilidade de suas propriedades ópticas em meio biológico bem como minimizar a liberação de componentes citotóxicos presente nas partículas. As nanopartículas de CdTe e CdS/Cd(OH)₂ foram sintetizados em meio aquoso segundo metodologias baseadas em química coloidal, descritas na literatura, aplicando polifosfato de sódio, ácido mescaptosuccínico (MSA) e ácido mercaptopropiônico (AMP) como agentes estabilizantes. A silanização aplicou o método de Stöber usando o tetraetilortossilicato (TEOS) como precursor da sílica em meio básico. Foi realizado um estudo sistemático variando-se as condições experimentais (concentração de TEOS, de NH_4OH e volume de EtOH) para a silanização do CdTe-MSA. As nanopartículas obtidas após o processo de silanização foram caracterizadas por espectroscopia de absorção eletrônica, espectroscopia de emissão e excitação, bem como através de espectroscopia de absorção na região do infravermelho. As frequências de absorção observadas no espectro de infravermelho demonstram a presença de sílica. De uma forma geral, as nanopartículas de CdTe-MSA (3 nm) e as de CdS/Cd(OH)₂ (5 nm) silanizadas obtiveram uma estabilidade e intensidade de fluorescência maior que as nanopartículas não-silanizadas.

PALAVRAS – CHAVE: Pontos Quânticos. Sílica. Nanotecnologia.

Abstract

Quantum dots are nanostructured semiconductor materials in the quantum confinement region, also known as quantum dots (QDs). Since 1998 they represent a new class of fluorescent labels. In addition to the quantum effects, the chemical modification of their surface has also a large effect on the optical and electrical properties of the materials. One way to circumvent problems arising from unwanted chemical modifications on the surface is coating the QDs with a less reactive material in a biological medium. This work aimed to develop new methodologies that results in the surface coating of CdS/Cd(OH)₂ and CdTe quantum dots with a layer of silica (SiO₂), which is an extremely stable material which provides excellent environmental insulation, providing better stability in water and preventing the release of cytotoxic components. The semiconductor nanoparticles were synthesized in aqueous medium according to known methods based on colloidal chemistry using mercaptopropionic acid, mercaptosuccinic acid or sodium polyphosphate as the stabilizing agents. The Stöber based colloidal methodology was applied in the silanization procedure . Several tests were performed for coating using tetraethylorthosilicate (TEOS) as a precursor of silica in different concentrations. The silanized nanoparticles were characterized by absorption and emission spectroscopy and infrared absorption spectroscopy. A systematic study on the optimization of the emission intensity of silanized CdTe-MSA varying some experimental conditions (EtOH volume, TEOS and NH₄OH concentration) was performed. The infrared absorption frequencies show the presence of silica in CdTe-MSA QDs. A general conclusion demonstrate that silanized CdTe-MSA (3 nm) and CdS/Cd(OH)₂ (5 nm) QDs showed an increased stability and emission intensity when compared to the non-silanized nanoparticles.

Keywords: Quantum Dots. Silica. Nanotechnology.

Lista de Figuras

Figura 1.1: Espectros de absorção e emissão típicos de pontos quânticos e corantes para marcação convencional	20
Figura 1.2: Ponto Quântico tipo “core-shell” (núcleo – casca)	21
Figura 1.3: Exemplo de Passivação dos Pontos Quânticos	22
Figura 3.1 – Diagrama esquematizando os principais aspectos da configuração eletrônica durante a transição de átomos para partículas.	28
Figura 3.2 – Variação de emissão de dispersões coloidais aquosas de Pontos Quânticos de CdTe (a) e os correspondentes espectros de absorção óptica UV-Vis (b) e de fotoluminescência (c) das amostras.	30
Figura 3.3 – Variação do <i>bandgap</i> em função do tamanho de pontos quânticos semicondutores. A região energética entre 2 e 3 eV corresponde ao espectro visível da radiação eletromagnética.	31
Figura 3.4 - Diagrama de <i>LaMer</i> , que mostra as diferentes fases de formação da partícula em função da concentração da solução e tempo de reação.	35
Figura 3.5 - Esquema ilustrativo da passivação de superfície de um ponto quântico de CdTe por camadas de CdS.	37
Figura 4.1: Representação esquemática síntese de PQs de CdS com H ₂ S em meio aquoso.	44
Figura 4.2 – Estruturas químicas das moléculas utilizadas na estabilização dos PQs de CdS e CdTe.	45
Figura 4.3 - Representação esquemática síntese de PQ de CdTe utilizando o MSA em meio aquoso.	46
Figura 4.4: Representação esquemática síntese de PQ de CdTe utilizando o AMP em meio aquoso.	46
Figura 5.1 - Espectros de absorção das suspensões de CdS/Cd(OH) ₂ (controle) e CdS/Cd(OH) ₂ após a silanização utilizando a metodologia descrita na Sequência 1 (Seção 4.2.6).	52
Figura 5.2 – Variação do espectro de emissão de PQs de CdS/Cd(OH) ₂ dos sistemas antes e após o processo de silanização utilizando a sequência 1	53

(Seção 4.2.6).

Figura 5.3 - Espectroscopia de Absorção da suspensão de CdS/Cd(OH) ₂ e CdS/Cd(OH) ₂ após a silanização utilizando a sequência 2	54
Figura 5.4 – Variação do espectro de emissão de PQs de CdS/Cd(OH) ₂ dos sistemas antes e após o processo de silanização utilizando a sequência 2.	55
Figura 5.5 - Modelo Estrutural de uma superfície de nanocristal de CdTe onde alguns átomos de Te da superfície foram substituídos pelo tiol (S-R) apresentado por Borchert et al. (Borchert, 2003)	56
Figura 5.6 – Espectros de Absorção das suspensões de PQs de CdTe/CdS com AMP dos sistemas antes e após o processo de silanização variando as concentrações de TEOS	57
Figura 5.7 - Espectros de Emissão das suspensões de PQs de CdTe/CdS com AMP dos sistemas antes e após o processo de silanização variando as concentrações de TEOS	58
Figura 5.8 – Espectros de absorção de PQs de CdTe-MSA antes e após a silanização com diferentes concentrações de TEOS.	59
Figura 5.9 - Espectros de emissão de PQs de CdTe-MSA antes e após a silanização com diferentes concentrações de TEOS.	60
Figura 5.10 - Espectros de absorção de PQs de CdTe-MSA antes e após a silanização com diferentes concentrações de EtOH.	61
Figura 5.11 - Espectros de emissão de PQs de CdTe-MSA antes e após a silanização com diferentes concentrações de EtOH	62
Figura 5.12 – Esquema reacional de catálise ácida e básica que ocorre no processo sol-gel aplicado à silanização dos PQs.	63
Figura 5.13 - Espectros de absorção de PQs de CdTe-MSA antes e após a silanização com diferentes concentrações de NH ₄ OH	64
Figura 5.14 - Espectros de emissão de PQs de CdTe-MSA antes e após a silanização com diferentes concentrações de NH ₄ OH	65
Figura 5.15 - Espectros de absorção de PQs de CdTe-MSA antes e após a silanização utilizando as concentrações ótimas obtidas	65
Figura 5.16 - Espectros de emissão de PQs de CdTe-MSA antes e após a silanização utilizando as concentrações ótimas obtidas	66
Figura 5.17 – Espectros de emissão para comparar a evolução temporal dos	67

sistemas: suspensão de CdTe controle (linha tracejada) e suspensão de CdTe/SiO₂ após 100 dias (linha cheia) o processo de silanização.

Figura 5.18 – Espectros de absorção para comparar a evolução temporal dos s sistemas: suspensão de CdTe controle (linha tracejada) e suspensão de CdTe/SiO₂ após 100 dias (linha cheia) do processo de silanização. 67

Figura 5.19 – Espectros de emissão de infravermelho dos PQs de CdTe antes e após o processo de silanização. 68

Figura 5.20 – Espectro de absorção de infravermelho dos PQs de CdTe após o processo de silanização, região entre 2000-400 cm⁻¹. 69

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Fórmula Química, energia de <i>band gap</i> , e estrutura dos materiais semicondutores mais comuns na área de Pontos Quânticos (PQs)	29
Tabela 3.2 – Alcóxidos de silício empregando tetraalcoxisilanos para obtenção de sílica	40
Tabela 4.1 – Volumes de reagentes utilizado para tentativa de revestimento de PQs de CdS/Cd(OH) ₂ com camada de SiO ₂ utilizando a Sequência 1	48
Tabela 4.2 – Volumes de reagentes utilizado para tentativa de revestimento de PQs de CdS/Cd(OH) ₂ com camada de SiO ₂ utilizando a Sequência 2	48
Tabela 4.3 – Volumes de reagentes utilizado para tentativa de revestimento de PQs de CdTe/CdS – AMP e PQs de CdTe/CdS – MSA com camada de SiO ₂ utilizando a Sequência 2	48
Tabela 4.4 – Volumes de reagentes utilizados para tentativa de revestimento de PQs de CdTe com camada de SiO ₂ : variação do EtOH	49
Tabela 4.5 – Volumes de reagentes utilizados para tentativa de revestimento de PQs de CdTe com camada de SiO ₂ : variação da NH ₄ OH	49

Lista de Abreviaturas, siglas e símbolos

1. PQS - pontos quânticos
2. TEOS - tetraetilortosilicato
3. CdS - Sulfeto de Cádmio
4. T - temperatura
5. r_B - raio de Bohr
6. λ - comprimento de onda
7. D - diâmetro
8. μL - microlitros
9. nm – nanômetro
10. mg - miligrama
11. CdTe - Telureto de Cádmio
12. MSA - Ácido Mercaptosuccínico
13. AMP - Ácido Mercaptopropiônico
14. Cps - contagem por segundo
15. NH_4OH - amônia
16. $[\text{Na}(\text{PO}_3)]_9$ - Polifosfato de Sódio
17. $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ - Perclorato de cádmio
18. H_2S - gás sulfídrico
19. NaBH_4 - Boro-hidreto de sódio
20. EtOH - Etanol
21. M - molar
22. SiO_2 - sílica
23. UV – VIS - ultravioleta ao visível
24. TOM - Teoria do Orbital Molecular
25. QD - quantum dot
26. ZnO - Óxido de Zinco
27. PL - fotoluminescência

28. ZnS e ZnSe - Sulfeto de Zinco e Seleneto de Zinco

29. Eg - *bandgap*

30. BV e BC - banda de valência e banda de condução

TOPO E TOP - óxido de trioctilfosfina e estabilizante trioctilfosfina

Sumário

1.Introdução	20
2. Objetivos	24
2.1 Objetivo geral	24
2.2 Objetivos específicos	24
3. Referencial Teórico	25
3.1 Nanotecnologia	25
3.2 Nanopartículas de Semicondutores – Pontos Quânticos	27
3.3 Sínteses de pontos quânticos coloidais de semicondutores II-VI	32
3.4 Mecanismos de crescimento das nanopartículas	34
3.5 Passivação dos pontos quânticos	36
3.6 Sílica e o processo de silanização: métodos Sol-Gel	39
4. Metodologia	43
4.1 Reagentes	43
4.2 Sínteses	43
4.2.1 Síntese de pontos quânticos de CdS/Cd(OH) ₂	43
4.2.2 Passivação de pontos quânticos de CdS com Cd(OH) ₂	44
4.2.3 Síntese dos pontos quânticos de CdTe	44

4.2.4 Utilizando Ácido Mercaptosuccínico como Estabilizante	45
4.2.5 Utilizando o Ácido Mercaptopropiônico como estabilizante	46
4.2.6 Silanização dos PQs	47
4.3 Caracterização dos materiais preparados	50
5. Resultados e Discussão	51
5.1 Descrição geral das suspensões de CdS/Cd(OH) ₂ e CdS/Cd(OH) ₂ silanizadas	51
5.2 Caracterização das Nanopartículas de CdS/Cd(OH) ₂ e CdS/Cd(OH) ₂ silanizadas	51
5.3 Descrição geral das suspensões de CdTe e CdTe silanizadas, usando dois estabilizantes: AMP e MSA.	55
5.3.1 Processo de silanização de CdTe-AMP	56
5.3.2 Processo de silanização de CdTe-MSA	58
5.3.3 Variação da [EtOH] no processo de silanização	60
5.3.4 Variação da [NH ₄ OH] no processo de silanização	62
6. Conclusões e Perspectivas	70
6.1 Perspectivas	70
Referências	71

1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é uma área da ciência onde são estudados os fenômenos materiais em escala nanométrica (1-100 nm). Estes, exibem um comportamento diferente ou até mesmo completamente novo em relação aos materiais produzidos em escalas microscópicas e macroscópicas. É uma área que vem revolucionando o campo da ciência e tecnologia no âmbito internacional onde cada vez mais pesquisadores de diversas áreas adere esse campo, promovendo uma explosão de novas ideias e oportunidades.

Uma das aplicações que vem recebendo bastante atenção é a utilização de nanocristais fluorescentes como sondas fluorescentes. A prática de detecção de substâncias por fluorescência em ensaios biológicos é vastamente aplicada nas áreas médica e biológica, onde são utilizados corantes orgânicos ou proteínas fluorescentes para marcar e detectar essas substâncias. No entanto, as proteínas fluorescentes e principalmente os corantes apresentam estreito espectro de absorção, pequeno espectro de emissão e principalmente elevada citotoxicidade e alta fotodegradação dificultando a visualização dos eventos dinâmicos da amostra por períodos prolongados de tempo (MICHALET, 2005 E SUKHANOVA, 2008).

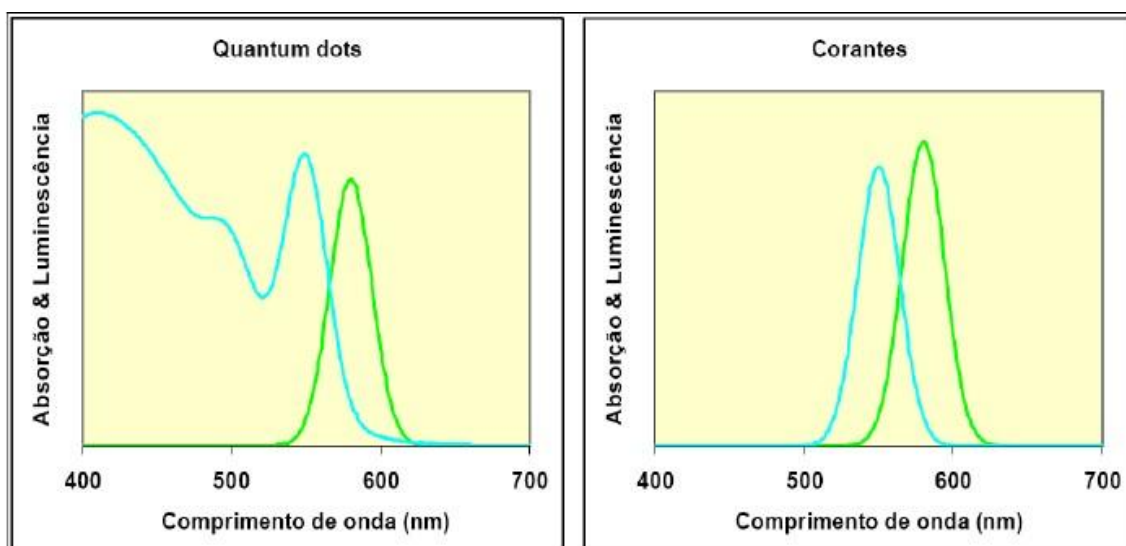


Figura 1.1: Espectros de absorção e emissão típicos de pontos quânticos e corantes para marcação convencional

Desde 1998 (BRUCHEZ, 1998 E CHAN, 1998), a utilização de nanocristais fluorescentes de semicondutores ou pontos quânticos vem substituindo cada vez mais os marcadores fluorescentes convencionais pois estes, apresentam grandes vantagens como: baixa citotoxicidade, estreito espectro de emissão, múltiplas marcações e o efeito de fotodegradação da fluorescência é cerca de 100 vezes menor nos pontos quânticos do que em moléculas orgânicas (permitindo que as amostras sejam expostas a luz e as imagens sejam obtidas com maior intensidade de luminescência) (SUKHANOVA, 2008, MICHALET, 2005 E MEDINTZ, 2005).

Desde 2002, o grupo de pesquisas Nanotecnologia Biomédica vem produzindo estes materiais nanoestruturados utilizando-os como sondas fluorescentes em diferentes sistemas biológicos bem como em detecção de proteínas relacionadas ao desenvolvimento de protocolos para diagnóstico (SANTOS, 2002; MENEZES *et al.*, 2005; FARIAS *et al.*, 2005; CHAVES, 2006; SANTOS, 2008; CARVALHO, 2010).

Os pontos quânticos (PQs) têm sido obtidos, a partir da química coloidal, por meio de uma variedade de técnicas experimentais. Diversas rotas sintéticas têm sido propostas com o objetivo de aperfeiçoar e simplificar os métodos de síntese já existentes e, assim, tornar possível a obtenção de nanocristais com uma distribuição estreita de tamanhos, alta cristalinidade e menos defeitos de superfície (ROGACH *et al.*, 2002).

Apesar de todas as vantagens, as aplicações dos PQs coloidais como marcadores fluorescentes só aconteceram a partir da segunda metade de década de 1990 por conta de sua baixa eficiência quântica (relação entre absorção e emissão de luz). A principal razão para essa baixa eficiência vinha da presença de defeitos de superfície nos PQs. O papel da superfície nos PQs é crítico devido a grande razão superfície/volume de partículas nanométricas. Uma maneira de contornar esses problemas é crescer uma "casca" (camada de passivação) de umas poucas camadas de átomos de um material com um *bandgap* maior que o "núcleo". Esse processo da formação da "casca" é denominado passivação e as partículas resultantes apresentam uma estrutura física do tipo core/shell (núcleo/casca) (MICHALET, 2008).

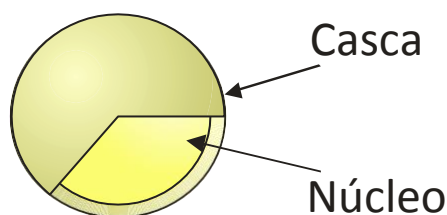


Figura 1.2: Ponto Quântico tipo “core-shell” (núcleo – casca)

Um exemplo de passivação é o ponto quântico de sulfeto de cádmio CdS/Cd(OH)_2 utilizado em aplicações biológicas (SANTOS, 2002; FARIAS *et al.*, 2005; CHAVES, 2006). Porém sua camada de passivação (Cd(OH)_2) é lábil quando em contato com diversas classes de compostos e como o pH do meio encontra-se geralmente em torno de 7,0 essa camada pode ser dissolvida. Além da dificuldade da conservação de suas propriedades fluorescentes pode haver liberação Cd^{2+} gerando processos citotóxicos (CHAVES, 2011).

Então para se evitar a liberação dessas substâncias e no intuito de aumentar a fluorescência destes sistemas, uma solução proposta desde o começo da década de 1990 é o revestimento dos PQs com sílica (SiO_2) que confere a partícula uma estabilidade muito maior no meio biológico (BRUCHEZ *et al.*, 1998). A partir desta cobertura é possível também adicionar grupos funcionais que conferem maior repulsão eletrostática entre as partículas devido à existência de cargas adicionais que são dependentes de valores de pH do meio.

Além dos desafios relacionados à síntese, há aqueles relacionados ao direcionamento biológico, ou seja, a processos de funcionalização e bioconjugação que tem por objetivo tornar o PQ compatível com sistemas biológicos, ou seja, recobrir os PQs com material biocompatível e direcionador.

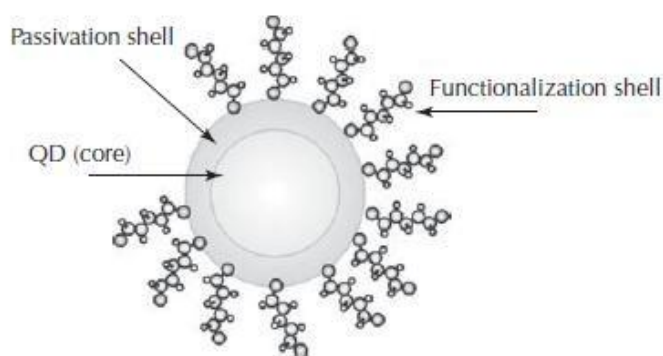


Figura 1.3: Exemplo de Passivação dos Pontos Quânticos

Neste sentido, este trabalho visou desenvolver metodologias que resultem no recobrimento superficial de PQs com camada de sílica. Muitas das investigações relacionadas à produção e/ou utilização de nanoestruturas têm sido direcionadas ao estudo do comportamento de suas “propriedades” em função da escala de tamanho das

mesmas. Além dos efeitos quânticos, a modificação química da superfície também tem um grande efeito sobre as propriedades óticas e elétricas dos materiais. Uma forma de contornar os problemas decorrentes dessas modificações químicas na superfície é o recobrimento de pontos quânticos com algum material pouco reativo no meio biológico (por exemplo, SiO_2). Além da estabilidade coloidal, ela evitaria problemas de liberação de íons tóxicos ao meio por oxidação mediada por luz UV que foi observada em PQs com capas inorgânicas. A estabilidade química da sílica também deve evitar que a capa seja degradada no ambiente químico interno das células e a consequente perda de eficiência ou o aparecimento de processos de transferência de energia. Desta forma, podemos usar PQs obtidos a partir da rota de síntese proposta e deixá-los mais estáveis através do processo de silanização. Com isso teremos pontos quânticos eficientes, simples de obter e versáteis a ponto de serem passíveis de aplicações em diversas áreas visto que com a capa de sílica, podemos mudar o pH e até mesmo a natureza da solução sem maiores danos a partículas. Através destas características, o trabalho destaca o estudo da conservação das propriedades fluorescentes dos pontos quânticos em meio aquoso para aplicações biológicas.

2. OBJETIVOS

A seguir será exposto os objetivos norteadores dessa dissertação.

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral consiste na obtenção, caracterização e recobrimento de pontos quânticos de CdS/Cd(OH)₂ e de CdTe com camada de sílica.

2.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos destacamos as seguintes etapas:

- (i) Sintetizar pontos quânticos de sulfeto de cádmio (CdS) e telureto de cádmio (CdTe) em meio aquoso;
- (ii) Caracterizar tanto espectroscopicamente quanto estruturalmente as suspensões sintetizadas;
- (iii) Modificar quimicamente a superfície (funcionalização) através do recobrimento dos pontos quânticos ou nanopartículas com sílica (SiO₂), utilizando-se o método sol-gel de Stöber;
- (iv) Caracterizar tanto espectroscopicamente quanto estruturalmente as nanopartículas silanizadas utilizando: espectroscopia vibracional de infravermelho, espectroscopia de absorção e emissão no UV-visível.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

Pontos quânticos são nanocristais de semicondutores com tamanho menor do que o raio de Bohr do semicondutor *bulk*. Nesta escala, elétrons e buracos sofrem forte confinamento quântico nas três dimensões, modificando completamente as propriedades ópticas do cristal, que podem ser, agora, controladas.

3.1 Nanotecnologia

Por definição, os materiais nanoestruturados apresentam, pelo menos, uma de suas dimensões em tamanho nanométrico, ou seja, em escala 1/1.000.000.000, ou um bilionésimo do metro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Nessa escala de tamanho, os materiais apresentam novas propriedades, antes não observadas quando em tamanho micro ou macroscópico, por exemplo, a tolerância à temperatura, a variedade de cores, as alterações da reatividade química e a condutividade elétrica (GALEMBECK & RIPPEL, 2004).

Devido ao aumento da razão entre a área superficial e o volume do nanomaterial, os efeitos de superfície se tornam mais importantes conferindo a esses materiais características específicas para determinadas aplicações (TOMA, 2004; TANSIL, 2005).

Para investigar as células e os processos celulares, é muito importante visualizar as estruturas e compartimentos celulares que estão envolvidas na sua bioquímica. As células são quase transparentes à luz e, geralmente, não há possibilidade de observação direta dos compartimentos celulares (MICHALET *et al.*, 2005). Neste caso, as estruturas de interesse são identificadas com marcadores que possibilitem essa observação direta através de microscopia avançada (AZZAZY *et al.*, 2006).

No entanto, foi com o advento da nanotecnologia que as perspectivas para a utilização de nanopartículas em diagnósticos de doenças tornaram-se a principal promessa das pesquisas médicas, principalmente com os estudos que envolvem administração de medicamentos, terapia e investigação genética, marcação molecular e métodos de detecção óptica, desencadeando uma revolução molecular (BORM, 2006).

Os Pontos Quânticos, nanopartículas de semicondutores, é um nanomaterial muito promissor, que vem ganhando cada vez mais espaço no mercado tecnológico, tanto na área de tecnologia de informação quanto na área de biotecnologia (SZENT-GYORGVÍ *et al.*, 2008) .

Com isso, a nanotecnologia atual apresentou um profundo impacto sobre ampla possibilidade de aplicações, trazendo benefícios em muitos aspectos da vida. Recentemente, pesquisadores estudaram a possibilidade de acompanhar a migração celular embrionária ou adulta refletida a partir da fluorescência de nanocristais pelas suas células descendentes, depois de implantado em um organismo adulto (HARISINGHANI *et al.*, 2007). Nos últimos anos, os nanocristais fluorescentes têm sido testados em muitas aplicações biotecnológicas que utilizam fluorescência, incluindo a tecnologia de ensaios de DNA e imunofluorescência de células de origem animal. Alguns dos primeiros e mais bem sucedidos testes utilizaram esses marcadores fixados em imunofluorescências para sinalização de células e tecidos; imunocoloração da membrana de proteínas (SUKHANOVA *et al.*, 2007), fluorescência de microtúbulos (AKERMAN *et al.*, 2002), de actina (SZENT-GYORGVÍ *et al.*, 2008), de antígenos nucleares e fluorescência para hibridização *in situ* em cromossomos (MICHALET *et al.*, 2005).

As habilidades dos nanomarcadores para monitorar interações ultra-estruturais em continuidade os tornam ideais para aplicações em terapias. Além disso, o potencial de revestimento de nanomarcadores com os anticorpos, colágeno e outras micromoléculas torna-os biocompatível para uso em diagnóstico. Szentgyorgvi *et al.*(2008), mostraram que as nanopartículas eram mais fluorescentes que os marcadores fluoróforos convencionais. Parak *et al.* (2005), também observaram que os marcadores semicondutores coloidais com base imunofluorescente são mais eficientes que marcadores de superfície celular e têm grande eficiência para marcação de citoesqueleto, núcleo e outras organelas intracelulares. Eles também demonstraram que pontos quânticos coloidais bioconjugados são valiosos para monitoramento e imagiologia do DNA *in vivo*.

Gao *et al.*, (2004), relataram que na imagiologia do câncer, em estudos em animais *in vivo* com pontos quânticos, ocorre captação, conservação e distribuição desses marcadores principalmente no fígado, baço, cérebro, coração, rins e pulmões em ordem decrescente. Esses avanços na nanomedicina oferecem a possibilidade de novas

oportunidades na detecção precoce do diagnóstico para o tratamento de doenças e, sem dúvida, a nanotecnologia terá um profundo impacto sobre um grande número de aplicações médicas mais baratas e seguras (MEDINA *et al.*, 2007).

3.2 Nanopartículas de Materiais Semicondutores – Pontos Quânticos

A pesquisa sistemática de efeitos quânticos de dimensão em partículas de semicondutores foi impulsionada por estudos desenvolvidos pelos grupos de Louis Brus, nos Estados Unidos (SHAVEL *et al.*, 2004) e de Alexander Efros, na antiga União Soviética (GAPONIK *et al.*, 2002). Estes investigadores observaram que as propriedades ópticas de materiais semicondutores, a partir de certas dimensões de partícula, eram dependentes do seu tamanho médio, tendo estabelecido uma base teórica para a compreensão dos efeitos quânticos de dimensão nestes materiais.

Estes efeitos de dimensão decorrem de alterações que se verificam na estrutura eletrônica de um determinado semicondutor quando o tamanho médio de partícula varia, tal como ilustra esquematicamente a Figura 3.1.

Do ponto de vista da química clássica, a matéria é formada por núcleos e elétrons, onde o número de elétrons de um átomo depende do elemento ou do estado eletrônico em que o átomo esteja. Os elétrons estão confinados ao átomo pela ação do núcleo em orbitais atômicos, onde a energia de cada orbital é quantizada e cada orbital suporta um máximo de 2 elétrons com spins opostos. De maneira simplificada, a combinação de orbitais de átomos diferentes pode ocorrer de maneira construtiva e destrutiva, formando, respectivamente, orbitais moleculares ligantes e antiligantes, onde os elétrons se encontram deslocalizados por toda a molécula (TANSIL & GAO, 2006).

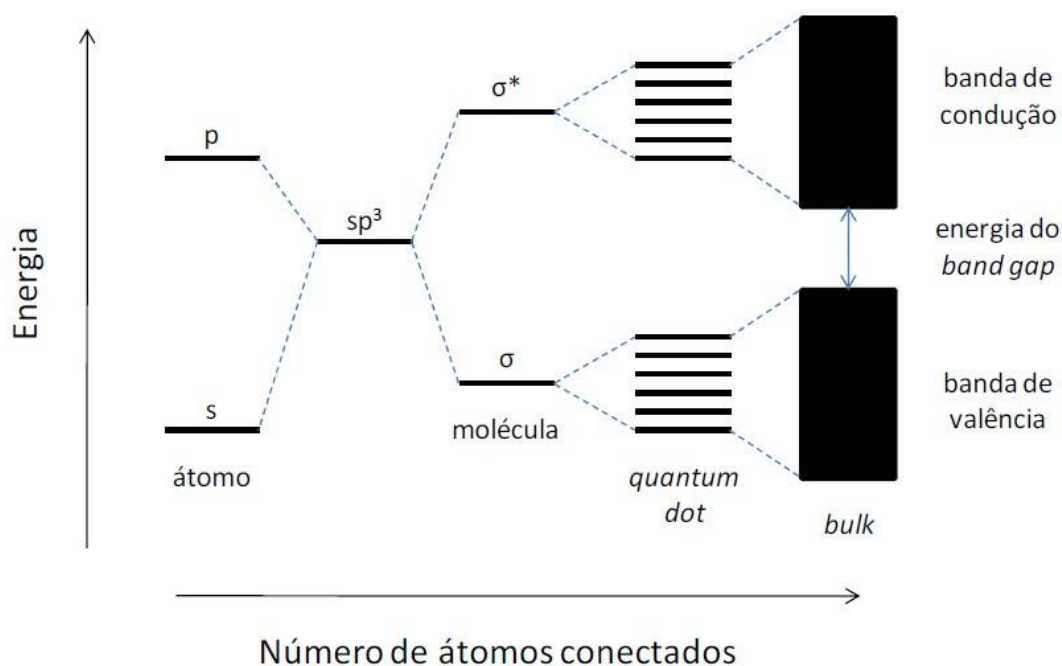


Figura 3.1 – Diagrama esquematizando os principais aspectos da configuração eletrônica durante a transição de átomos para partículas (Tansil & Gao, 2006).

A teoria utilizada para explicar a formação destes orbitais moleculares, a Teoria do Orbital Molecular (TOM), pode ser ampliada para explicar as estruturas e propriedades de sólidos, como os metais e os semicondutores. De acordo com a TOM, N orbitais atômicos formam N orbitais moleculares. Em um sólido, o valor de N é suficientemente grande para aproximar os níveis de energia, tornando-os uma banda quase contínua (TANSIL & GAO, 2006).

Na Figura 3.1, podemos observar a formação de bandas pela sobreposição de orbitais ligantes e antiligantes da ligação química. A região que apresenta orbitais moleculares vazios ou incompletos é chamada de banda de condução e, energeticamente, fica acima da banda de valência, onde todos os orbitais moleculares estão completos. O intervalo entre estas duas bandas é conhecido como *band gap* e possui um valor distinto para cada material. A propriedade de condutores, semicondutores e isolantes é dada pela disposição energética das bandas tomadas. A Tabela 3.1 mostra os valores de *band gaps* para diversos materiais semicondutores, assim como sua estrutura e fórmula química.

Tabela 3.1

Fórmula Química, energia de *band gap*, e estrutura dos materiais semicondutores mais comuns utilizados na forma de Pontos Quânticos (PQs).

Semicondutor	E_g (eV)	Estrutura	Semicondutor	E_g (eV)	Estrutura
CdS	2,42	Blenda de zinco	PbSe	0,26	Sal-gema
CdSe	1,74	Wurtzita	PbTe	0,29	Sal-gema
CdTe	1,50	Blenda de zinco	HgS	0,50	Blenda de zinco
ZnS	3,80	Wurtzita	HgSe	0,30	Blenda de zinco
ZnSe	2,58	Blenda de zinco	HgTe	0,14	Blenda de zinco
ZnTe	2,28	Blenda de zinco	GaAs	1,43	Blenda de zinco
PbS	0,37	Sal-gema	ZnO	3,35	Hexagonal

Fonte:(TANSIL & GAO, 2006)

Nestes materiais, a condução de elétrons partindo da banda de valência à banda de condução fica restrita a níveis discretos de energia, o que chamamos de confinamento quântico. Desta forma, um nanocristal semicondutor que apresenta este efeito sobre os portadores de carga (elétrons, buracos e éxcitons) possui estrutura eletrônica que se assemelha aos estados eletrônicos de átomos e moléculas. Tais nanocristais são muitas vezes chamados de “átomos artificiais” ou, mais comumente, *quantum dots* (TANSIL & GAO, 2006).

Assim como o *band gap*, o espectro de emissão também é dependente do tamanho dos nanocristais. Em nanopartículas de semicondutores, o espectro de luminescência se desloca para a região ultravioleta com a redução do tamanho dos nanocristais (KOKORIN & BAHNEMANN, 2003). Este efeito foi observado em vários nanocristais, entre eles, CdS, CdSe, CdTe, ZnO. Na Figura 3.2 pode-se observar imagens de dispersões coloidais aquosas de nanocristais de telureto de cádmio (CdTe) com diferentes cores de emissão, em função do tamanho das nanopartículas, bem como os espectros de absorção óptica (UV-Vis) e de fotoluminescência (PL) dessas amostras. Na Figura 3.2 (b) é possível observar um deslocamento da banda de absorção óptica de 480 para 556 nm (*red shift*), devido à formação de partículas maiores ao longo da

evolução da síntese. De maneira semelhante, na Figura 3.2 (c), fica evidente um deslocamento das bandas de emissão em direção a comprimentos de ondas maiores, de 507 nm da primeira amostra para 592 nm na última amostra, o que corresponde a uma variação nas cores de emissão, como mostrado na Figura 3.2 (a).

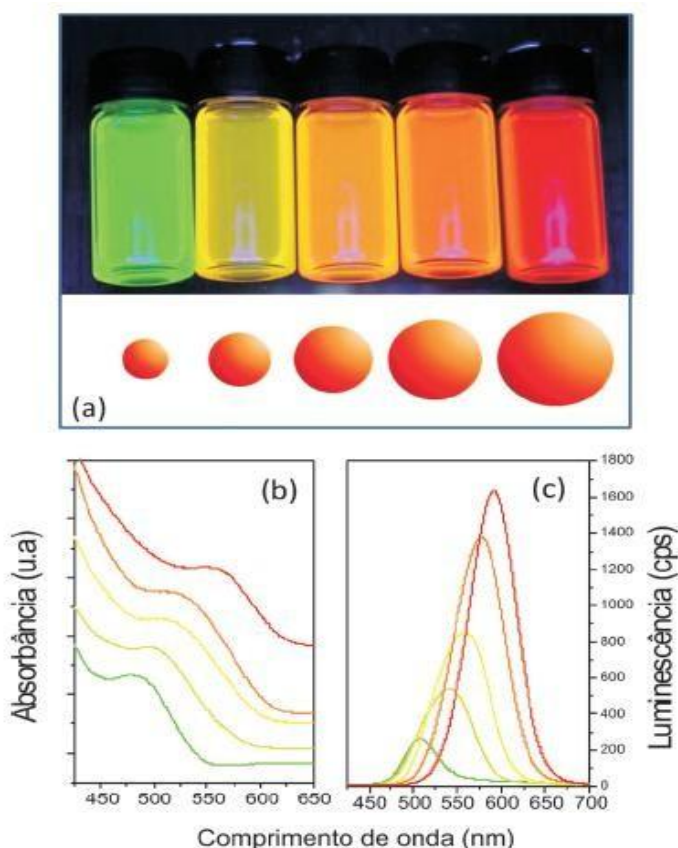


Figura 3.2 – Variação da fluorescência de dispersões coloidais aquosas de PQs de CdTe com o tamanho (a); os correspondentes espectros de absorção óptica no UV-Vis (b) e os espectros de fluorescência das amostras (c) (Kokorin & Bahnemann, 2003)

Alguns materiais têm uma maior faixa de sintonização do que outros, isso varia de acordo com a composição e as características químicas de cada semicondutor como podemos observar na Figura 3.3.

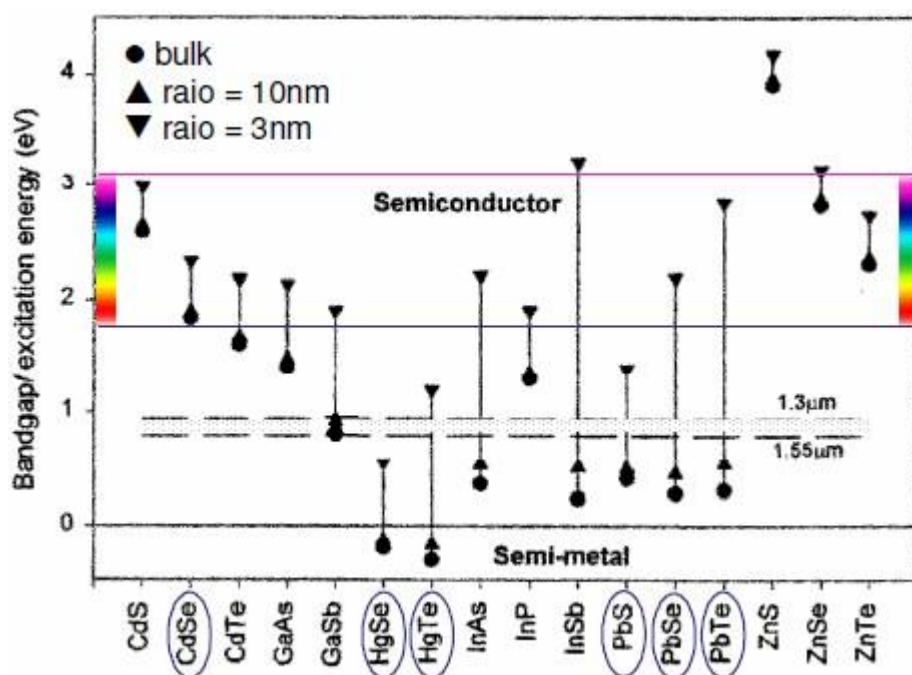


Figura 3.3 – Variação do *bandgap* em função do tamanho de pontos quânticos semicondutores. A região energética entre 2 e 3 eV corresponde ao espectro visível da radiação eletromagnética (Moreira, 2005).

Essas novas características que materiais (já bem conhecidos na escala macroscópica) adquirem quando escalonados nanometricamente é que os fazem ter um grande potencial de aplicações em diferentes áreas de pesquisa, desde a microeletrônica até as Ciências da Vida. Isso se deve principalmente as novas propriedades ópticas que são alcançadas controlando o tamanho desses nanomateriais (SANTOS, 2008 E MENEZES, 2005).

Sendo assim, pode-se definir pontos quânticos como partículas fluorescentes de semicondutores de dimensão nanométrica (1 a 10 nm) com emissão de luz sintonizável pelo tamanho (MEDINTZ, 2005, MICHALET, 2005 E WU, 2003). Essa denominação vem do fato desses nanocristais de semicondutores estarem sob o efeito do regime de confinamento quântico (KIPPENY, 2002).

Pontos Quânticos podem ser sintetizados com uma variedade de materiais semicondutores e são referidos como nanocristais tipo II-VI, III-V ou IV-VI, baseado na combinação de elementos pertencentes às respectivas famílias da tabela periódica. Neste trabalho objetiva-se a síntese e uso de pontos quânticos do tipo II-VI, nanocristais de semicondutores formados pela combinação entre metais de transição da família IIB e

calcogenetos da família VIA, mais especificamente entre o Cd(II) e os calcogenetos S e Te.

3.3 Sínteses de pontos quânticos coloidais de semicondutores II-VI

Devido às interessantes propriedades ópticas e elétricas provenientes da variação do diâmetro da partícula, vários métodos de síntese vêm sendo desenvolvidos para controlar o tamanho dos PQs além de obtê-los de forma controlada, com estabilidade físico-química e alta eficiência de luminescência. Neste contexto, Trindade *et al.*, (TRINDADE *et al.*, 2001) revisaram uma série de metodologias que pode ser aplicada para a preparação de diversos nanocristais semicondutores em meio coloidal. Uma vez que o tamanho influencia as propriedades do material, parâmetros de síntese, tais como o tempo, temperatura, pH e presença de moléculas passivantes, são ajustados a fim de se controlar as modificações nas propriedades almejadas. Desta forma, um largo número de técnicas para a preparação de nanocristais de CdS e CdTe tem sido aplicado, entre elas a evaporação (SANCHEZ-LOPES *et al.*, 1999), irradiação ultrassônica em solução aquosa (SHAO *et al.*, 2004), método solvotérmico (XIA *et al.*, 2008), irradiação microondas (MAJUMDER *et al.*, 2010), síntese química por fluxo de aerossol (DIDENKO & SUSLICK, 2005), método sol-gel (RAO *et al.*, 1997), abordagem envolvendo duas fases (JIAN & GAO, 2006), e método de crescimento em solvente (SPANHEL *et al.*, 1987). O controle do tamanho também pode ser feito através do uso de agentes passivantes, tais como polímeros hidrofílicos, tióis de vários tipos, fosfatos, que além do controle do tamanho, ajudam na estabilização das partículas (ZOU *et al.*, 2009).

Dentre essas técnicas para a síntese de nanocristais destacam-se o método conhecido como *top-down*, que utiliza técnicas físicas em que os nanocristais podem ser fragmentados por litografia, e o método *bottom-up*, que emprega técnicas de química coloidal. Por meio de técnicas físicas, é possível produzir uma grande quantidade de material. No entanto, a obtenção de nanocristais com tamanhos uniformes, isto é, com uma distribuição estreita de tamanhos, torna-se comprometida quando se utilizam tais técnicas. Além disto, considera-se que o maior problema com a abordagem *top-down* é

a imperfeição da estrutura da superfície. Em contrapartida, por meio da química coloidal, é possível sintetizar materiais, em que não haveria diferença nas propriedades físicas, independentemente das rotas de síntese, desde que a composição química, cristalinidade, e a microestrutura do material em questão fossem idênticas.

A técnica *bottom-up* desempenha um papel importante na fabricação e processamento de nanoestruturas e nanomateriais. Há várias razões para isso, uma delas é a obtenção de nanoestruturas com menos defeitos, composição química mais homogênea e melhor ordenação a curto e longo alcance (CAO, 2004). Nesta abordagem, para a obtenção de semicondutores metálicos, são utilizados basicamente dois tipos de síntese química coloidal: a síntese não aquosa (orgânica) e a síntese aquosa. Por meio de síntese não aquosa, em que se utilizam solventes orgânicos, é possível obter nanocristais de CdS e CdTe em faixas distintas de tamanhos e com melhor controle deste parâmetro. Esse método de síntese é baseado na rápida injeção de precursores organometálicos, em um solvente orgânico, como óxido de trioctilfosfina (TOPO), e o agente estabilizante trioctilfosfina (TOP). No entanto, este método de síntese conhecido como rota organometálica, ou método TOP/TOPO, utiliza precursores extremamente tóxicos, pirofóricos, de custo elevado e que necessitam de altas temperaturas de reação (REISS, 2008; MURRAY *et al.*, 1993). Além disso, os nanocristais obtidos por essa rota são praticamente instáveis em meio aquoso e, portanto, não são compatíveis com sistemas biológicos, o que é um fator limitante para a aplicação desses materiais em dispositivos biomédicos (PENG & PENG, 2001).

Diversos métodos têm sido propostos para a síntese aquosa, baseados na injeção do precursor calcogeneto em uma solução aquosa, contendo o precursor metálico, seguida por um período de refluxo na temperatura de ebulição da água. Nesse sistema, grupos polifosfatos, tióis ou aminas de cadeias curtas são utilizados como ligantes, além de polímeros biocompatíveis, estes últimos em estágio recente de pesquisa. Todos os precursores citados têm grupos funcionais que servem para diminuir os defeitos de superfície dos nanocristais, para a estabilização das nanopartículas e obtenção de pontos quânticos com superfície já ativa e para ancorar proteínas e outros grupos funcionais para marcação específica (ROGACH, 2008). O primeiro sistema de nanocristais de CdTe sintetizado em meio aquoso foi relatado na literatura em 1996, cuja síntese foram utilizados agentes estabilizantes tióis, tais como mercaptoetanol e tioglicerol. A partir de

então um grande progresso tem sido observado na obtenção de PQs dispersos em água com excelentes propriedades luminescentes (GAO *et al.*, 1998).

Além dos estudos que estão relacionados com a influência de diferentes agentes estabilizantes, o tempo de reação também é de fundamental importância para obtenção de PQs que absorvem e emitem em diferentes comprimentos de onda (ZHENG *et al.*, 2010; XUE *et al.*, 2011). Todavia, outros tipos de agentes estabilizantes como os polímeros biocompatíveis estão sendo estudados, com o intuito de produzir novos sistemas com uma toxicidade reduzida, grande aumento de estabilidade e biocompatibilidade.

3.4 Mecanismos de crescimento das nanopartículas

Podemos dividir o crescimento de nanopartículas em três etapas interdependentes: nucleação, crescimento e amadurecimento. Conforme a nucleação e o crescimento vão ocorrendo, a concentração dos precursores na solução decresce, o que faz com que as taxas de nucleação e de crescimento diminuam. Neste sentido, o sistema tende ao equilíbrio, o que faz com que fatores termodinâmicos tomem espaço frente aos fatores cinéticos, podendo levar a modificações polimórficas e transições de fase, uma vez que há no meio, cristais formados em diferentes tempos o que gera entre eles uma diferença de tamanho. Quando o amadurecimento de *Ostwald* entra em ação, os cristais maiores crescem em detrimento dos cristais menores. Finalmente, devido à variação na supersaturação e à presença de impurezas, há às vezes mudança de estado cristalino (BOISTELLE & ASTIER, 1988).

A Figura 3.4, conhecida como diagrama de *LaMer*, ilustra o processo de nucleação e subsequente crescimento.

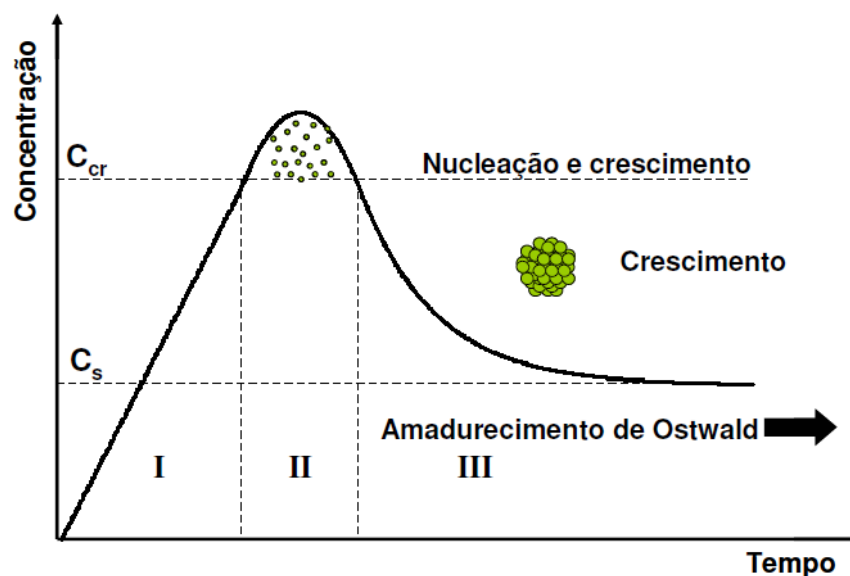


Figura 3.4 - Diagrama de *LaMer*, que mostra as diferentes fases de formação da partícula em função da concentração da solução e tempo de reação (Boistelle & Astier, 1988)

Quando a concentração do soluto aumenta em função do tempo, nenhuma nucleação ocorreria mesmo acima da solubilidade de equilíbrio. Quando a concentração decresce até ultrapassar a energia crítica, a nucleação cessa, porém o sistema evolui até que a concentração do soluto atinja o equilíbrio. Para tal, os núcleos preexistentes agregam material da fase líquida, dando início à fase de crescimento da partícula. A Figura 3.4 mostra a relação entre as taxas de nucleação e crescimento do soluto (HAUTA & DELMON, 1986).

Para as sínteses de nanopartículas com distribuição de tamanhos uniforme, seria ideal se todos os núcleos se formassem ao mesmo tempo e com o mesmo tamanho. Neste caso, todos os núcleos tenderiam a ter tamanhos iguais ou similares, pois seriam formados nas mesmas condições e teriam, portanto, a mesma cinética de crescimento posterior. Para que isso ocorra é desejável que o período de nucleação ocorra num intervalo muito curto de tempo. Na prática isso é obtido aumentando abruptamente a concentração do soluto a um patamar de alta supersaturação e, logo a seguir, diminuindo-a para abaixo do patamar de nucleação. Abaixo desta concentração não haverá mais a formação de núcleos, apenas o crescimento dos núcleos já existentes. A distribuição de tamanhos das nanopartículas pode ser posteriormente aumentada ou diminuída controlando-se apropriadamente a cinética de crescimento dos núcleos (MOREIRA, 2005).

O processo de crescimento do núcleo cristalino envolve várias fases, entre elas: **1)** a geração dos monômeros, exemplo, os íons de cádmio, selênio e telúrio; **2)** difusão do monômero do *bulk* para a superfície da partícula; **3)** adsorção do monômero na superfície de crescimento e **4)** crescimento da superfície devido à incorporação irreversível de monômeros na superfície sólida. Estas fases podem ser agrupadas em dois processos. Fornecer o monômero para a superfície de crescimento é denominado difusão, o que inclui as três primeiras fases mencionadas, enquanto a outra fase é nomeada de crescimento (amadurecimento). A difusão controlada das nanopartículas resulta numa distribuição de tamanhos diferente de um processo cujo amadurecimento é a fase controlada (MOREIRA, 2005).

3.5 Passivação dos pontos quânticos

As aplicações dos PQs coloidais como marcadores fluorescentes só aconteceram a partir da segunda metade de década de 1990 por conta de sua baixa eficiência quântica. A principal razão para essa baixa eficiência vinha da presença de defeitos de superfície nos PQs. O papel da superfície nos PQs é crítico devido a grande razão superfície/volume de partículas nanométricas.

Defeitos de superfície podem ocorrer devido à variação do padrão cristalino que geram ligações insatisfeitas. Estes defeitos podem criar níveis de energia que capturam os elétrons e/ou os buracos fotoexcitados, diminuindo a eficiência de luminescência (SANTOS, 2002). A redução do número de ligações soltas nas superfícies dos cristais com consequente aumento da luminescência é um processo chamado *passivação*. A passivação da superfície consiste em crescer uma camada de material inorgânico em torno do ponto quântico, com uma energia de “*gap*” maior que a do material do ponto quântico. Se a espessura dessa camada for suficientemente grande, os portadores de carga (elétrons excitados) não conseguem acessar os defeitos da superfície externa, sendo obrigados a decair de forma radiativa, ou seja, através da luminescência. Este tipo de passivação, em que se usa uma camada de um outro semicondutor crescido sobre o ponto quântico, define uma classe de pontos quânticos chamados de caroço-casca (*core-shell*) (SANTOS, 2002).

Os semicondutores nanocristalinos do tipo caroço/casca são formados por uma combinação de dois semicondutores distintos, em que um deles constitui o caroço (*core*), que é recoberto por uma camada externa contendo outro tipo de semiconductor (*shell*). Nesses sistemas, além de se elevar o rendimento quântico de fotoluminescência, tem-se também um ganho de estabilidade dos nanocristais. Além disso, a escolha adequada dos materiais do caroço e da casca permite estender a emissão desses nanomateriais para uma ampla faixa de comprimentos de onda do espectro (MALIK *et al.*, 2004). A Figura 3.5 apresenta um exemplo de estruturas caroço-casca de CdTe/CdS. Um exemplo de passivação é a precipitação de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ sobre pontos quânticos de sulfeto de cádmio, estes utilizados como sondas fluorescentes em sistemas biológicos (SANTOS, 2002; FARIAS *et al.*, 2005; CHAVES, 2006). Porém esta camada de passivação - $\text{Cd}(\text{OH})_2$ - é lábil quando em contato com diversas classes de compostos e como o pH do meio fisiológico encontra-se geralmente em torno de 7,0 essa camada pode ser dissolvida. Além da dificuldade da conservação de suas propriedades fluorescentes pode haver liberação Cd^{2+} gerando processos citotóxicos (CHAVES, 2011).

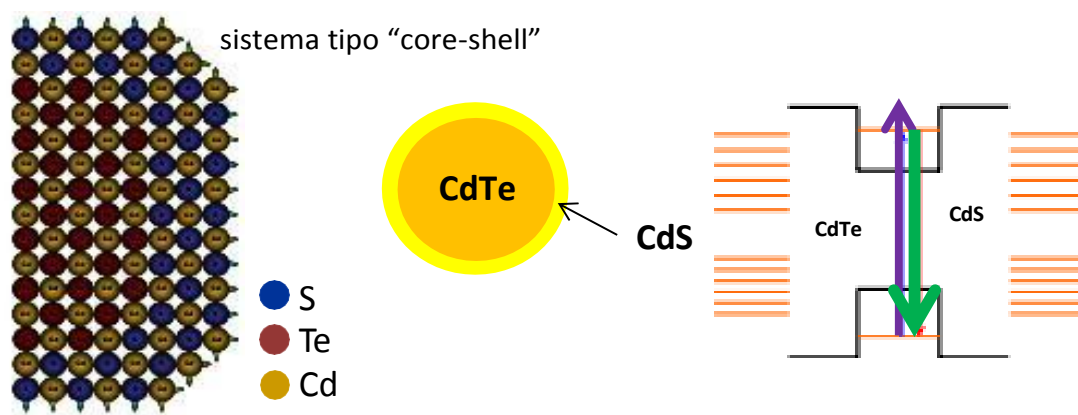


Figura 3.5 – Esquema ilustrativo da passivação de superfície de um ponto quântico de CdTe por camadas de CdS.

Alguns materiais muito usados como passivantes/estabilizantes dos pontos quânticos são compostos orgânicos com radicais de enxofre (tióis), que são adsorvidos pela superfície do nanocristal formando uma camada protetora. Esta técnica, apesar de ter mostrado resultados satisfatórios (ROSSETTI *et al.*, 1984; EKIMOV *et al.*, 1985), torna os pontos quânticos coloidais muito suscetíveis ao pH e à temperatura do meio,

pois não há uma ligação forte entre o enxofre e o cádmio. Uma forma mais eficiente de encapsar os pontos quânticos é usando materiais inorgânicos. Dentre estes, os mais comuns são ZnS e ZnSe que são crescidos epitaxialmente na superfície do nanocristal. Estas coberturas mostram-se mais eficientes que as orgânicas, pois sua ligação forte e homogênea deixa o ponto quântico mais estável. Porém, estudos têm mostrado que coberturas orgânicas e até mesmo algumas inorgânicas (ZnS) têm se mostrado pouco eficientes (DERFUS *et al.*, 2004; KIRCHNER *et al.*, 2005) sob longo efeito de excitação UV, ao permitirem a oxidação do calcogênio e, com isso, a liberação de componentes citotóxicos a partir do cristal, dificultando as aplicações biológicas. A solução proposta, que é o objetivo deste trabalho, é o uso de SiO₂ como capa protetora, pois é um material extremamente estável e que propiciaria um excelente isolamento do meio, evitando a oxidação e demais reações com o ponto quântico.

Para se evitar, então, a liberação dos íons tóxicos e no intuito de aumentar a fluorescência destes sistemas uma solução proposta desde o começo da década de 1990 é o revestimento dos PQs com sílica (SiO₂) que confere às partículas uma estabilidade muito maior no meio biológico (BRUCHEZ *et al.*, 1998). É possível também adicionar à sílica grupos funcionais que conferem maior repulsão eletrostática entre as partículas devido à existência de cargas adicionais que são dependentes de valores de pH do meio.

A sílica e seus derivados têm sido amplamente utilizados como passivantes de PQs por serem materiais inertes, uma vez que não só impedem a difusão de carreadores de carga gerados após a fotoexcitação, bem como a difusão de oxigênio do ambiente, mas também atuam na passivação destes nanocristais (MULVANEY *et al.*, 2000; LI & QU, 2007; YANG *et al.*, 2013). Por estas razões, PQs ancorados em matrizes de sílica são amplamente aplicados em diversos contextos, tais como, em sensores de moléculas inorgânicas em meio aquoso (LI & QU, 2007) e em aplicações ópticas (facilitada pela transparência óptica da matriz de sílica) (MULVANEY *et al.*, 2000).

Sílicas modificadas por diversos tipos de grupos funcionais também têm sido utilizadas para a formação de nanobioconjugados, onde a camada de sílica que envolve o PQ faz ligação destas partículas com moléculas biológicas. Tais materiais têm sido aplicados em biossensores, em diagnósticos médicos e sistemas de carreamento e liberação de fármacos (SCHROEDTER *et al.*, 2002). Um exemplo interessante de tais sistemas utilizando células vivas mostrou que a falta de genotoxicidade de PQs de CdSe/ZnS ancorados em sílica indicou que a matriz preveniu satisfatoriamente a

interação de Cd, Se, Zn e S com proteínas e DNA nos núcleos celulares, apresentando um impacto mínimo na sobrevivência das células (CHEN & GERION, 2004). Em geral, PQs apresentam potencial uso em campos como a óptica não-linear, luminescência, eletrônica, catálise, conversão de energia solar, optoeletrônica (TRINDADE *et al.*, 2001), aplicações em diagnósticos e sensores na área biomédica (HEZINGER *et al.*, 2008; JOKERST *et al.*, 2009), entre outras.

3.6 Sílica e o processo de silanização: métodos Sol-Gel

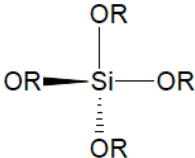
A sílica (SiO_2) de maneira geral apresenta algumas propriedades físicas (p. ex. resistência ao calor, maior área superficial e boa força mecânica) e principalmente químicas que intensificam seu interesse e suas aplicações. Primeiro, a sílica formada na superfície das nanopartículas pode minimizar a atração dipolar entre as nanopartículas em meio líquido, evitando dessa forma, a agregação e sedimentação das nanopartículas, além de protegê-las de lixiviação em ambiente ácido. Devido à existência abundante de grupos silanóis em sua superfície (Si-OH), a sílica pode ser facilmente ativada para promover através de ligações covalentes a funcionalização com vários grupos funcionais (FERREIRA, 2004). Finalmente, e mais importante, a camada de sílica promove uma superfície quimicamente inerte para as nanopartículas em sistemas biológicos, além de evitar a ação do sistema Retículo Endotelial (RES) que faz parte do sistema imune, e aumenta a meia-vida das nanopartículas no fluxo sanguíneo de minutos a horas ou até dias (DENG *et al.*, 2005).

A funcionalização da superfície de sílica é um assunto já muito estudado e observa-se na literatura a incorporação de uma grande variedade de grupos reativos (EL-NAHHAL *et al.*, 2007). Pode-se citar como exemplos, grupos carboxílicos que podem se ligar covalentemente a grupos amina de biomoléculas, via reação com carbodiimida (GERION *et al.*, 2001). Grupos tiol são importantes para imobilização de oligonucleotídeos (HILLIARD *et al.*, 2002) e grupos amina podem se ligar a uma grande variedade de fármacos e moléculas fluorescentes via reação com derivados isotiocianatos dessas moléculas (WANG *et al.*, 2006).

A obtenção de sílicas a partir de alcóxidos de silício emprega tetraalcóxissilanos ($\text{Si}(\text{OR})_4$) como os descritos mostra a Tabela 3.2.

Tabela 3.2

Alcóxidos de silício empregando tetraalcóxissilanos para obtenção de sílica e em processos de silanização via sol-gel.

	R	Nome	Sigla
	$-\text{CH}_3$	tetrametoxissilano	TMOS
	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	tetraetoxissilano	TEOS
	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	tetra- <i>n</i> -propoxissilano	TPOS
	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	tetra- <i>n</i> -butoxissilano	TBOS

Os precursores de sílica mais usuais no processo sol-gel são o ortosilicato de tetraetila, mais conhecido como tetraetoxissilano (TEOS) e o ortosilicato de tetrametila, tetrametoxissilano (TMOS). As sílicas produzidas a partir de tetraalcóxissilanos podem ser modificadas pela adição de organoalcóxissilanos a qualquer momento do processo. Como a maioria dos precursores apresenta uma baixa solubilidade em água, é usual o emprego de solventes orgânicos (como etanol, por exemplo) para promover a homogeneização entre alcóxissilanos e soluções aquosas de catalisadores.

O processo de silanização consiste basicamente no recobrimento do material, no presente caso, nanocristais de semicondutores II-VI, com uma capa de sílica amorfa, conferindo à partícula maior estabilidade no meio. Neste sentido, a silanização através do processo Sol-Gel é um método muito utilizado para síntese de materiais nanoestruturados por permitir uma síntese direta desses materiais em meio coloidal. Além disso, possibilita a obtenção de materiais com elevada pureza e homogeneidade, grande área superficial e uma porosidade controlada.

O termo “sol-gel” é uma abreviação para “solution-gelling” que denota seu princípio: processo no qual um sol sofre uma transição a um gel. Uma solução ou sol consiste em uma dispersão de partículas coloidais (dimensões entre 1 e 10^3nm) inicialmente constituído de precursores dissolvidos em uma fase líquida, o qual se organiza em uma rede polimérica interconectada através de sucessivas associações, formando o gel (FERREIRA, 2004).

A síntese de sílica via método sol-gel pode ser dividida em duas classes, dependendo da natureza do precursor inorgânico utilizado: (1) a dos sais de metais alcalinos e (2) a dos organoalcoxissilanos.

Para as sínteses com organoalcoxissilano como precursores há a necessidade de se usar um agente homogeneizante. Um catalisador ácido ou básico deve ser usado para acelerar o processo de hidrólise, sendo que em ambos os casos a reação acontece com ataque nucleofílico do oxigênio da água ao átomo de silício (FERREIRA, 2004). A condensação (Si-O-Si) neste processo pode ocorrer por reação entre o organoalcoxissilano (-SiOR) e um silanol (-SiOH), com eliminação do álcool correspondente. As reações de hidrólise e condensação ocorrem simultaneamente, sendo que em condições básicas a taxa de condensação aumenta com a formação de ligações Si-O-Si, tendendo assim a formar redes mais ramificadas e estruturadas que reações realizadas sob condições ácidas (YING *et al.*, 1993).

De acordo com Bogush e Zukoski (1991), o crescimento das partículas de sílica é determinado pelas taxas de hidrólise (reação limitante) e condensação, indicando que este é um fenômeno com reação limitada na superfície da partícula. Assim, a taxa de nucleação (crescimento das partículas) é principalmente dependente das concentrações iniciais de água e amônia, por isso, o pH reacional é uma variável tão importante. A taxa de nucleação é resultante do balanço de massa na superfície da partícula de sílica, limitada pela difusão das espécies reativas (monômeros hidrolisados).

Nanopartículas de sílica foram sintetizadas pela primeira vez por Stöber (1968), através de reações de hidrólise e condensação de organoalcoxissilanos, em solução alcoólica e na presença de água e solução de amônia, sendo que esta reação resulta em esferas regulares de sílica de ordem micrométrica, com uma distribuição de tamanhos muito estreita. Esta reação é dependente do tempo de síntese e da temperatura, bem como das concentrações de água, amônia e do próprio organoalcoxissilano (no presente caso, TEOS). Esses fatores determinam o grau de polimerização da rede, interferindo diretamente na organização da estrutura da sílica formada.

Os experimentos realizados por Stöber e seus colaboradores (1968) consistiram na síntese de esferas de sílica utilizando-se de água, solução de amônia, álcool e tetraalquil-silicato em razões molares distintas. Como solventes foram usados metanol, etanol, propanol e n-butanol. Esses alcoóis ou uma mistura destes foram submetidos à agitação e, em seguida, foi adicionada uma solução de amônia. Posteriormente verteu-se

sobre esta mistura o organoalcoxissilano ou tetra-alquil-silicato correspondente (metil, etil, n-propil, n-butil e n-pentil), permanecendo sob agitação por até 24 h. Essas sucessivas sínteses levaram a algumas observações importantes: i) na ausência de amônia forma-se sílica de morfologia irregular, ii) o uso de alcoóis de alta massa molecular leva a uma diminuição da velocidade de condensação e aumenta o tamanho médio das partículas; iii) para se evitar dois tamanhos de partículas deve-se proceder a reação à temperatura ambiente e sob agitação. Estas conclusões foram bastante relevantes, pois além de terem permitido uma ampla aplicação deste método, permitiu também que fosse utilizado com certas modificações em sínteses de novos compostos.

No presente trabalho o método de Stöber será utilizado para a deposição controlada de sílica na superfície de PQs de CdS e CdTe.

4. METODOLOGIA

Nesta seção discutiremos os métodos que utilizamos nas sínteses dos pontos quânticos, assim como os processos de silanização.

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados na preparação dos PQs estão descritos abaixo e foram utilizados sem purificação extra:

- Polifosfato de Sódio $[\text{Na}(\text{PO}_3)]_9$ (*Sigma Aldrich*, 96%)
- Perclorato de cádmio $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ (*Sigma Aldrich*, 99,9%)
- H_2S (*White Martins*, 98%)
- Telúrio (*Sigma Aldrich*, 99,99%)
- Boro-hidreto de sódio (*Sigma Aldrich*, 99,99%)
- Ácido Mercaptosuccínico - MSA (*Sigma Aldrich*, 97%)
- Ácido Mercaptopropiônico - AMP (*Sigma Aldrich*, >99%)
- Etanol PA (*VE TEC*, PA)
- Tetraetilortosilicato – TEOS (*Sigma Aldrich*, 98%)
- NH_4OH (*Vetec*, PA)

4.2 Sínteses

A seguir será descrito as etapas para a síntese dos pontos quânticos, bem como para a silanização dos mesmos.

4.2.1 Síntese de pontos quânticos de $\text{CdS}/\text{Cd}(\text{OH})_2$

Em um balão volumétrico, adicionou-se, 95,5 mL de água deionizada (Milli-Q), 2,0 mL de uma solução a 0,0051 g/mL de polifosfato de sódio $[\text{Na}(\text{PO}_3)]_9$ (estabilizante) e 2,5 mL de uma solução 0,01 M de perclorato de cádmio $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$. De

acordo com Santos 2002, para a obtenção de nanocristais com diâmetro em torno de 7,0 nm o pH ideal da solução de $[\text{Na}(\text{PO}_3)]_9$ e $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ deve estar 8,5. Após o ajuste do pH da solução, o sistema foi vedado e com auxílio de uma seringa injetou-se 750 μL de H_2S (White Martins, 98%) na solução, o equivalente a $2,5 \times 10^{-5}$ mols de S^{2-} , fonte de enxofre. A razão molar inicial entre os íons Cd^{2+} e S^{2-} foi de $\text{Cd}/\text{S}=1:1$. O meio reacional foi agitado constantemente durante 10 min. Observou-se a mudança da coloração do sistema de incolor para amarelo. Essa coloração evidencia a formação das nanopartículas de sulfeto de cádmio (CdS). A suspensão foi mantida à $T \sim 10^\circ\text{C}$ por 24 h até a passivação.

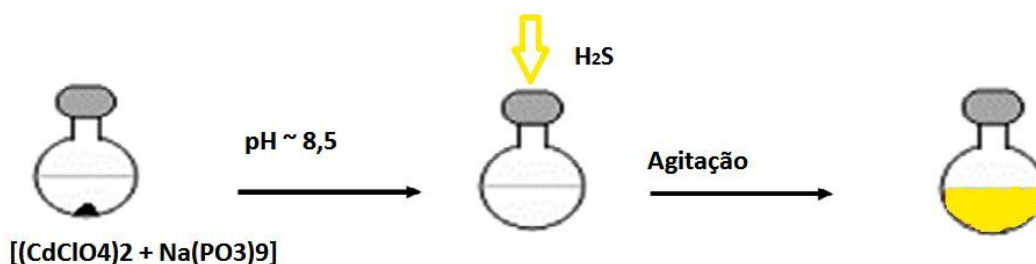


Figura 4.1: Representação esquemática síntese de PQs de CdS com H_2S em meio aquoso.

4.2.2 Passivação de pontos quânticos de CdS com $\text{Cd}(\text{OH})_2$

Após 24 h de preparação das nanopartículas de CdS , o pH da suspensão é novamente ajustado com solução de NaOH (1 mol.L^{-1}), elevando-o a 10,5. Em seguida, adiciona-se lentamente uma alíquota de 6 mL solução de perclorato de cádmio $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ a $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, sob agitação constante.

4.2.3 Síntese dos pontos quânticos de CdTe

Foram utilizados dois tipos de agentes estabilizantes tióis nesse trabalho: o ácido mercaptosuccínico (AMS) e o ácido mercaptopropiônico (AMP) (Figura 4.2). Essas moléculas são facilmente adsorvidas nas superfícies dos pontos quânticos devido à

afinidade dos átomos de enxofre pelo cádmio. A camada formada ajuda na eliminação dos defeitos da superfície dos nanocristal.

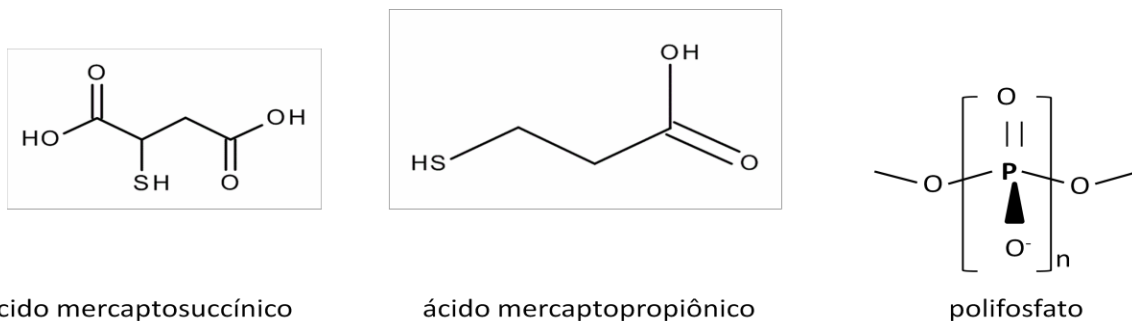


Figura 4.2 – Estruturas químicas das moléculas utilizadas na estabilização dos PQs de CdS e CdTe.

4.2.4 Utilizando Ácido Mercaptosuccínico como Estabilizante

O primeiro precursor da síntese, o íon telureto (Te^{2-}), é obtido a partir da redução de telúrio metálico sob atmosfera de argônio, em um balão de uma boca a temperatura entre 70-80°C. Utilizou-se a atmosfera de argônio para substituir o oxigênio gasoso presente na água, prejudicial para o processo de redução do calcogênio. Foi adicionado 0,013g de Telúrio na forma de pó, e em seguida 200 μL de NaOH a 1mol.L^{-1} sob agitação magnética. O boro-hidreto de sódio, pesado (0,114g) foi dissolvido em 5 mL de água e, logo após, injetado no sistema. Ao atingir a temperatura desejada (70-80°C) iniciou-se a redução do Telúrio, que passou da coloração cinza (Te^0) até a obtenção da coloração transparente (Te^{2-}).

Já o segundo precursor, Cd^{2+} , foi preparado utilizando um balão de duas bocas, onde adicionou-se 20 mL de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)$ $0,02\text{ mol.L}^{-1}$ e 80 mL de água deionizada. O Ácido mercaptosuccínico foi pesado (0,034g), diluído em 5 mL de água e incorporado ao sistema. O pH foi ajustado para 10,5 e observou-se turvação do sistema.

Logo após a redução do Telúrio a Te^{2-} , o mesmo foi transferido para o balão de duas bocas contendo o perclorato de cádmio e o MSA com o auxílio de uma seringa. A solução permaneceu sob atmosfera inerte por 15 min, enquanto a temperatura foi elevada para 90-100°C. Em seguida, o sistema permaneceu sob aquecimento por mais 7h e 45 minutos para o desenvolvimento da fase de crescimento das partículas coloidais.

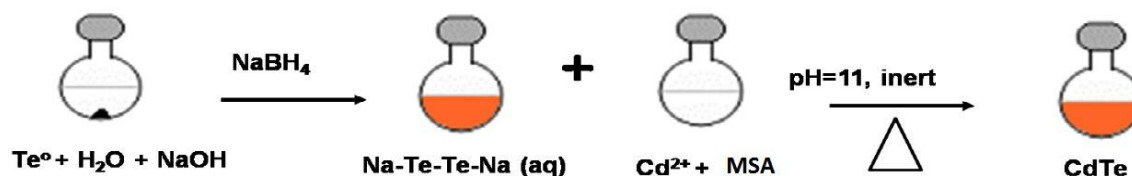


Figura 4.3 - Representação esquemática síntese de PQ de CdTe utilizando o MSA em meio aquoso.

4.2.5 Utilizando o Ácido Mercaptopropiônico como estabilizante

O primeiro precursor da síntese, o íon telureto (Te^{2-}), é obtido a partir da redução de telúrio metálico sob atmosfera de argônio, em um balão de uma boca a temperatura entre 70-80°C. Utilizou-se a atmosfera de argônio para substituir o oxigênio gasoso presente na água, prejudicial para o processo de redução do calcogênio. Foi adicionado 0,013g de Telúrio na forma de pó, e em seguida 200 μL de NaOH a 1M sob agitação magnética. O boro-hidreto de sódio, pesado (0,114g) foi dissolvido em 5 mL de água e, logo após, injetado no sistema. Ao atingir a temperatura desejada (70-80°C) iniciou-se a redução do Telúrio, que passou da coloração cinza (Te^0) até a obtenção da coloração transparente (Te^{2-}).

Já o segundo precursor, Cd^{2+} , foi preparado utilizando um balão de duas bocas, onde foi adicionado 20 mL de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$, 80mL de água deionizada. E 1 mL de ácido mercaptopropiônico a 4,9%. O pH foi ajustado para 10,5 e observou-se turvação do sistema. Logo após a redução do Telúrio a Te^{2-} , o mesmo foi transferido para o balão de duas bocas contendo o perclorato de cádmio e o AMP com o auxílio de uma seringa. A solução permaneceu sob atmosfera inerte por 15 minutos, enquanto a temperatura foi elevada para 90-100°C. Em seguida, o sistema permaneceu sob aquecimento por mais 3h para o desenvolvimento da fase de crescimento das partículas coloidais.

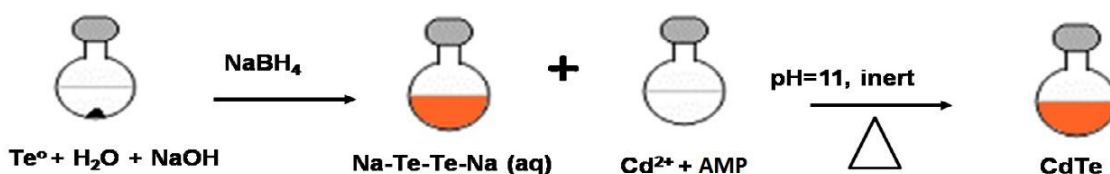


Figura 4.4: Representação esquemática síntese de PQ de CdTe utilizando o AMP em meio aquoso.

4.2.6 Silanização dos PQs

Os parâmetros iniciais para o revestimento e o procedimento de síntese sol-gel para revestimento de PQs de CdS/Cd(OH)₂ ou CdTe com sílica baseou-se no método proposto por Stöber *et al.* (Stöber *et al.*, 1968) e adaptado a partir da metodologia desenvolvida por Chaves, 2006 (CHAVES, 2006) e por Mine e colaboradores (MINE *et al.*, 2003). As metodologias descritas a seguir foram duas, a Sequência 1, onde se utilizou a rotaevaporação para redução do volume dos sistemas, enquanto que na Sequência 2 a redução foi feita através de centrifugação das suspensões:

Sequência 1: na suspensão de CdS/Cd(OH)₂ e CdTe foi adicionado sob agitação constante os seguintes compostos nesta ordem: etanol (EtOH), o tetraetilortosilicato (TEOS), e por último, o hidróxido de amônio (NH₄OH). O intervalo para adição de cada reagente foi de 5 min. Esse sistema ficou sob agitação por 24 h a 25°C. Em seguida o EtOH foi retirado por rotaevaporação a 50 °C e o sobrenadante foi ressuspensionado em 20 mL de água deionizada.

Sequência 2: na suspensão de CdS/Cd(OH)₂ ou CdTe foram adicionados sob agitação constante os seguintes compostos nesta ordem: etanol (EtOH), o tetraetilortosilicato (TEOS), e por último, o hidróxido de amônio (NH₄OH). O intervalo para adição de cada reagente foi de 5 minutos. Esse sistema ficou sob agitação por 24 h a 25°C. Em seguida a solução foi centrifugada por 6 min a 4.500 rpm a 25 °C para a retirada do EtOH e ressuspensionada em 20 mL de água deionizada.

Para sistemas obtidos foram realizados no mínimo 5 reproduções.

Por possuir valores de adição muito pequenos, o TEOS a 98% foi diluído numa proporção 1:10 (1 ml de TEOS para 9 ml de EtOH). Para a formação da casca de SiO₂ sobre os PQs de CdS/Cd(OH)₂ foi utilizado as duas sequências onde variamos as concentrações de TEOS nas soluções como descritas nas Tabela 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1

Volumes de reagentes utilizados para tentativa de revestimento de PQs de CdS/Cd(OH)₂ com camada de SiO₂ utilizando a Sequência 1.

Amostra	Componentes			
	H ₂ O + PQs	EtOH	TEOS	NH ₄ OH
CdS1	15 mL + 5 mL	78,67 mL	22 µL	2,32 mL
CdS2	15 mL + 5 mL	78,66 mL	11 µL	2,32 mL
CdS3	15 mL + 5 mL	78,65 mL	2,1 µL	2,32 mL

Tabela 4.2

Volumes de reagentes utilizados para tentativa de revestimento de PQs de CdS/Cd(OH)₂ com camada de SiO₂ utilizando a Sequência 2.

Amostra	Componentes			
	H ₂ O + PQs	EtOH	TEOS	NH ₄ OH
CdS1	15 mL + 5 mL	78,67 mL	22 µL	2,32 mL
CdS2	15 mL + 5 mL	78,66 mL	11 µL	2,32 mL
CdS + EtOH	15 mL + 5 mL	78,65 mL	-	-

Para a formação da casca de SiO₂ sobre os PQs de CdTe foi utilizado a sequência 2, onde as concentrações de TEOS foram variadas nas soluções, tanto para os CdTe sintetizados com AMP quanto para os CdTe sintetizados com MSA como descritas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3

Volumes de reagentes utilizados para tentativa de revestimento de PQs de CdTe/CdS – AMP e PQs de CdTe/CdS – MSA com camada de SiO₂ utilizando a Sequência 2

Amostra	Componentes			
	H ₂ O + PQs	EtOH	TEOS	NH ₄ OH
CdTe 1	15 mL + 5 mL	78,67 mL	2,1 µL	2,32 mL
CdTe 2	15 mL + 5 mL	78,66 mL	11 µL	2,32 mL

CdTe 3	15 mL + 5 mL	78,65 mL	22 µL	2,32 mL
---------------	--------------	----------	-------	---------

Os experimentos utilizando os PQs de CdTe – AMP não emitiram fluorescência após sua silanização e foi então decidido dar continuidade aos experimentos utilizando os PQs sintetizados com MSA.

Para a otimização do processo de silanização dos PQs de CdTe foram utilizadas diferentes concentrações de EtOH e NH₄OH. Foram considerados resultados otimizados os que levaram a uma melhor intensidade de fluorescência e melhor estabilidade do sistema coloidal. Na Tabela 4.4 estão descritas as diferentes quantidades utilizadas de EtOH para o processo de silanização, enquanto que na tabela 4.5 estão descritas as diferentes quantidades de NH₄OH utilizadas.

Tabela 4.4

Volumes de reagentes utilizados para tentativa de revestimento de PQs de CdTe com camada de SiO₂: variação do EtOH.

Amostra	Componentes			
	H₂O + PQs	EtOH	TEOS	NH₄OH
CdTe 1	15 mL + 5 mL	10 mL	22 µL	2,32 mL
CdTe 2	15 mL + 5 mL	30 mL	22 µL	2,32 mL
CdTe 3	15 mL + 5 mL	50 mL	22 µL	2,32 mL
CdTe 4	15 mL + 5 mL	70 mL	22 µL	2,32 mL
CdTe 5	15 mL + 5 mL	90 mL	22 µL	2,32 mL

Tabela 4.5

Volumes de reagentes utilizados para tentativa de revestimento de PQs de CdTe com camada de SiO₂: variação da NH₄OH.

Amostra	Componentes			
	H₂O + PQs	EtOH	TEOS	NH₄OH
CdTe 1	15 mL + 5 mL	90 mL	22 µL	1,3 mL
CdTe 2	15 mL + 5 mL	90 mL	22 µL	2,3 mL

CdTe 3	15 mL + 5 mL	90 mL	22 µL	3,3 mL
CdTe 4	15 mL + 5 mL	90 mL	22 µL	4,3 mL

4.3 Caracterização dos materiais preparados

Espectroscopia de Emissão e Excitação: os espectros de emissão e excitação foram obtidos utilizando-se suspensões aquosas das nanopartículas em um espectrofotômetro *Perkin-Elmer* modelo *Lambda6*. Os espectros de emissão apresentados foram todos obtidos excitando-se a $\lambda = 365$ nm.

Espectroscopia de Absorção no ultravioleta visível (UV-vis): fez-se uso de um espectrofotômetro Thermo Scientific modelo Evolution 60 BB. As medidas foram realizadas na região de 400 – 700 nm. Os espectros foram medidos à temperatura ambiente utilizando água como referência. A estimativa de tamanho dos PQs de CdS é obtida através da relação empírica de Vossmeier *et al* (Vossmeier, 1994) e a dos PQs de CdTe foi obtida utilizando-se a relação empírica de Dagtepe *et al* (Dagtepe, 2007) descrita através da Equação 1:

$$d = (1,38435 - 0,00066 \lambda) / (1 - 0,00121 \lambda) \quad \text{Eq. 1}$$

onde d = diâmetro do PQ e λ é o comprimento de onda do primeiro máximo de absorção observado para o CdTe.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho: Para as análises de espectroscopia na região de infravermelho, foi utilizado um espectrômetro com Transformada de Fourier, modelo Spectrum 400, fabricante Perkin Elmer, operando entre 400 a 4000 cm^{-1} (infravermelho próximo) no modo de transmissão, com resolução de 4 cm^{-1} , acumulando 4 espectros. As amostras para análises foram preparadas em pastilhas de KBr.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, descreveremos os resultados obtidos assim como as técnicas de caracterização utilizadas.

5.1 Descrição geral das suspensões de CdS/Cd(OH)₂ e CdS/Cd(OH)₂ silanizadas

Neste trabalho foram realizadas tentativas para deposição de sílica sobre os PQs de CdS/Cd(OH)₂ e CdTe através da hidrólise e condensação de tetraetilortosilicato em sua superfície. As concentrações de água, amônia e TEOS são fatores importantes que regulam o tamanho e a distribuição das partículas na reação sol-gel de alcóxidos (SANTOS, 2002; MINE *et al.*, 2003). Desta forma, diferentes proporções destes compostos foram testadas no resultado final da silanização das partículas. A seguir são expostos os resultados referentes aos sistemas obtidos.

5.2 Caracterização das Nanopartículas de CdS/Cd(OH)₂ e CdS/Cd(OH)₂ silanizadas

O sistema obtido de PQs de CdS/Cd(OH)₂ apresentou-se estável, fluorescente, com aspecto límpido e com ausência de precipitação.

Para os PQs de CdS/Cd(OH)₂ silanizados de acordo com a Sequência 1 (Seção 4.2.6) os sistemas apresentaram-se com uma leve turvação, mas observou-se que continuaram estáveis por aproximadamente um mês. As suspensões nominadas CdS1a e CdS2a apresentaram fluorescência enquanto que o CdS3a (que continha maior quantidade de TEOS) não apresentou fluorescência.

Já os PQs de CdS/Cd(OH)₂ silanizados de acordo com a Sequência 2 (Seção 4.2.6), apresentaram-se estáveis, com aspecto límpido, ausência de precipitação e com alta emissão de fluorescência.

Todos os sistemas foram mantidos a $T = 10^{\circ}\text{C}$ e observados ao longo de 6 meses. As suspensões CdS1b e o CdS2b obtidas através da sequência 2 foram os únicos que continuaram estáveis e que apresentaram fluorescência ao término desse período.

As suspensões foram analisadas através de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível estimando-se o tamanho médio das partículas através da relação experimental feita por Vossmeier *et al.* (VOSSMEIER, 1994). Este correlaciona os valores do primeiro máximo de absorção de nanopartículas de CdS com o diâmetro médio das partículas (dentro do regime de confinamento quântico, $r_B < 10$ nm) medidos por espalhamento de raios-X de baixo ângulo (SAXS). De acordo com a Figura 5.1, o primeiro máximo de absorção dos CdS CdS/Cd(OH)₂ silanizados da sequência 1 fica em torno de $\lambda = 450$ nm o que equivale a um diâmetro de $d = 5$ nm.

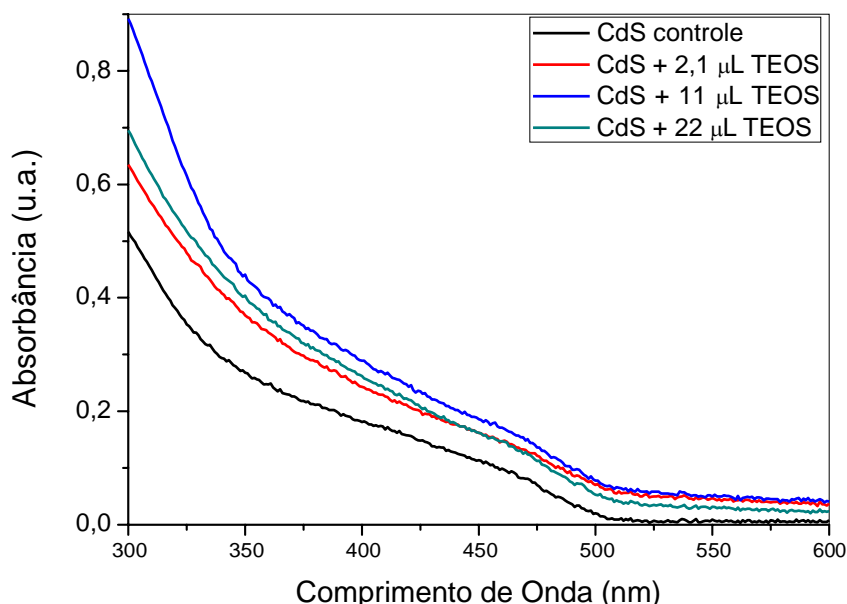


Figura 5.1 - Espectros de absorção das suspensões de CdS/Cd(OH)₂ (controle) e CdS/Cd(OH)₂ após a silanização utilizando a metodologia descrita na Sequência 1 (Seção 4.2.6).

Outra observação espectral é a do levantamento da linha de base dos espectros de absorção indicando espalhamento de luz presente nas suspensões. De fato, os sistemas apresentaram leve turvação sob inspeção visual. Algumas hipóteses podem ser formuladas para explicar este fenômeno. Observa-se na literatura a formação de géis termorreversíveis em sistemas contendo polifosfato e metais alcalinos terrosos ou metais de transição que levam à turvação dos sistemas (SANTOS, 2002). Esta turvação

decorre da aglomeração de cadeias de polifosfatos com a expulsão de moléculas de água de seu interior. Este efeito é reversível, mas neste caso a aproximação das cadeias durante a rotaevaporação das suspensões a $T = 50^{\circ}\text{C}$ podem ter promovido a aproximação dos PQs, PQs-silanizados e dos resíduos de sílica que permaneceram no meio, desestabilizando o sistema.

Na Figura 5.2 observam-se os espectros de emissão dos mesmos sistemas. Através da análise dos espectros, nota-se que houve o surgimento de uma nova banda, na região do azul (400 - 470 nm). A banda de menor energia pode estar relacionada a processos de recombinação do éxciton mais eficiente em partículas menores de CdS que possam ter sido preferencialmente silanizadas, favorecendo o processo nestas partículas. Em relação à intensidade de emissão observa-se que quanto maior a concentração de TEOS utilizada, maior a intensidade de fluorescência do sistema final.

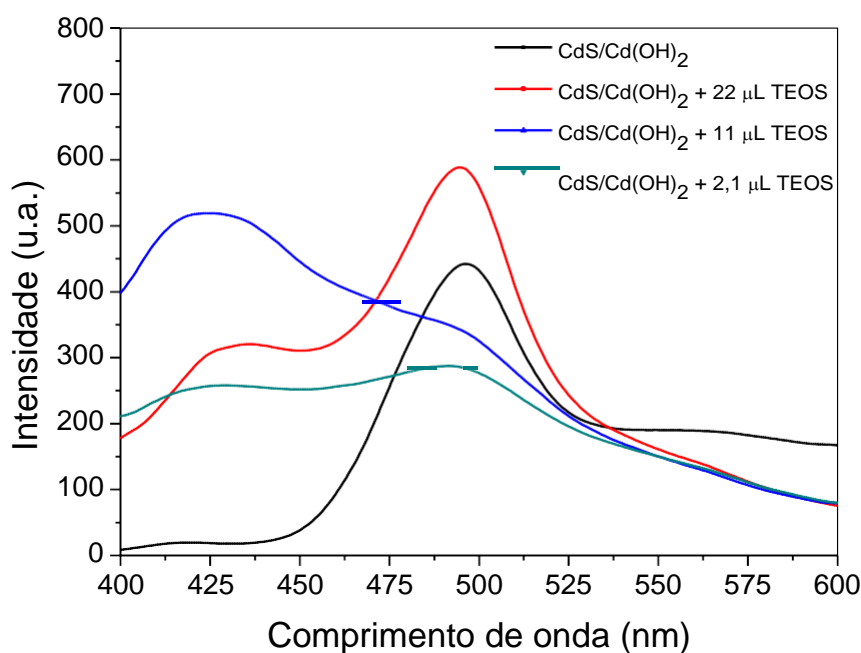


Figura 5.2 – Variação do espectro de emissão de PQs de CdS/Cd(OH)_2 dos sistemas antes e após o processo de silanização utilizando a sequência 1 (Seção 4.2.6).

Novos experimentos foram realizados, utilizando as mesmas concentrações para os CdS1a (22µL TEOS) e CdS2a (11 µL TEOS) que na sequência 1.

O espectro da Figura 5.3 refere-se aos PQs de CdS/Cd(OH)_2 silanizados de acordo com a Sequência 2. Pode-se notar que o primeiro máximo de absorção fica em

torno de $\lambda = 450$ nm o que equivale a um diâmetro de $d = 5$ nm, no mesmo regime de tamanho que os sistemas rotaevaporados. Analisando-se os espectros obtidos na Figura 5.4, nota-se um aumento significativo da emissão nas nanopartículas silanizadas. Podemos observar que não houve alteração no comprimento de onda de emissão máxima ($\lambda = 487$ nm). Esta banda é característica do processo de fluorescência devido à recombinação excitônica (Santos, 2002). Para obtenção do espectro de emissão utilizamos uma excitação em 365 nm. Também notamos que os PQs silanizados apresentaram uma maior fluorescência que a suspensão de PQs controle.

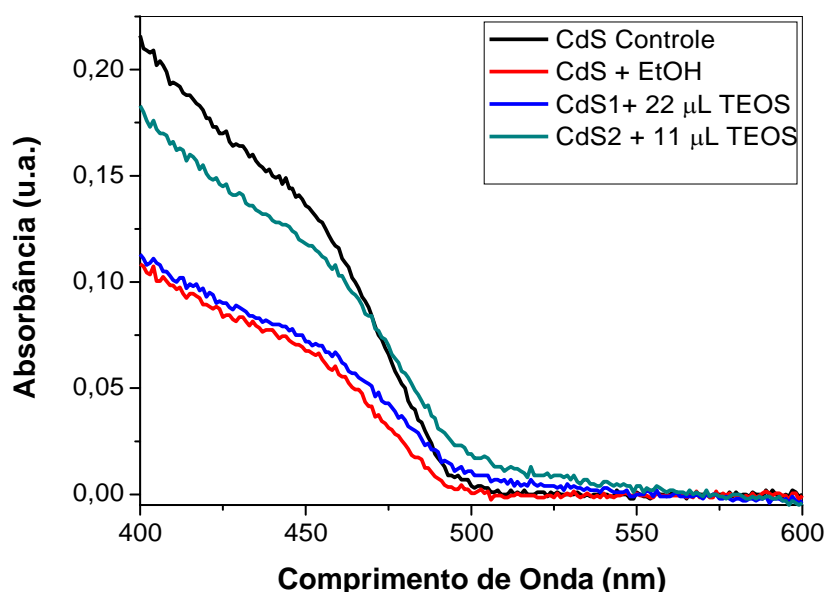


Figura 5.3 - Espectroscopia de Absorção da suspensão de CdS/Cd(OH)₂ e CdS/Cd(OH)₂ após a silanização utilizando a sequência 2

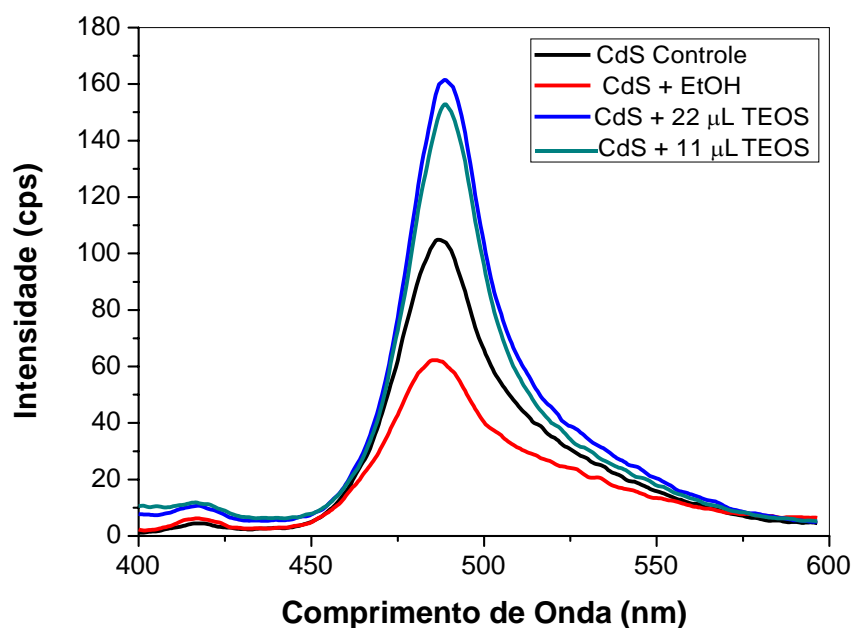


Figura 5.4 – Variação do espectro de emissão de PQs de CdS/Cd(OH)₂ dos sistemas antes e após o processo de silanização utilizando a sequência 2.

O CdS1b como mostra o espectro (Figura 5.4), obteve uma intensidade de luminescência cerca de 150% maior que a da suspensão de PQs controle. Assim sendo, observa-se que, de uma forma geral, o processo de silanização utilizando a sequência 2 aumentou a intensidade de luminescência dos PQs de CdS/Cd(OH)₂.

5.3 Descrição geral das suspensões de CdTe e CdTe silanizadas, usando dois estabilizantes: AMP e MSA.

Os nanocristais de CdTe produzidos apresentaram uma coloração alaranjada escura, alta luminescência e estabilidade, com ausência de precipitação e turvação. Guardados a $T = 10^{\circ}\text{C}$, esses PQs se mantiveram estáveis e luminescentes por mais de um ano.

A alta eficiência de luminescência de PQs de CdTe aquoso estabilizado com grupos alquil-tióis se deve ao fato de que na superfície os átomos de enxofre (S) acabam se ligando ao retículo cristalino formando monocamadas de CdS, que tem “bandgap”

mais alto que o CdTe, e assim gerando um sistema “core-shell” (H. BORCHERT *et al.*, 2003) como mostrado na Figura 5.5. O controle do crescimento destas camadas, ou seja da passivação, é feito controlando-se as condições da síntese.

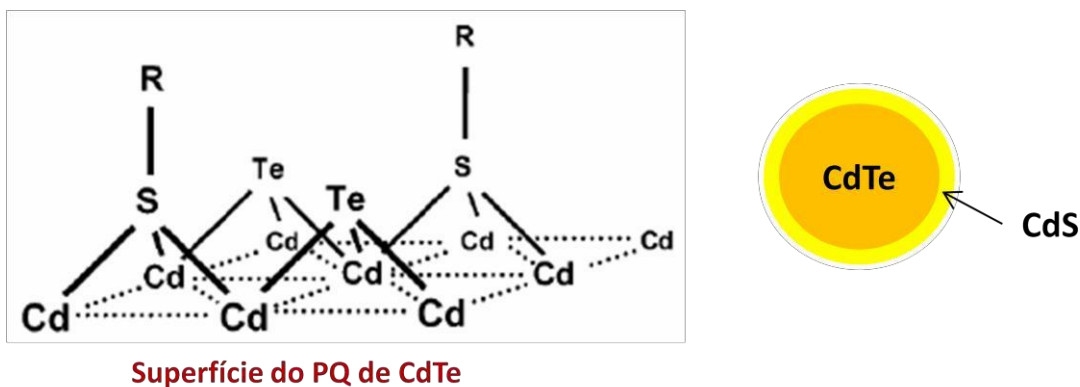


Figura 5.5 - Modelo Estrutural de uma superfície de nanocristal de CdTe onde alguns átomos de Te da superfície foram substituídos pelo tiol (S-R) apresentado por Borchert *et al.* (Borchert, 2003) formando uma camada de CdS sobre a nanopartícula.

Os sistemas de CdTe-AMP silanizados apresentaram-se turvos, instáveis e com grande perda de fluorescência, com relação à suspensão original. Diferentemente, os sistemas de CdTe-MSA silanizados apresentaram-se estáveis, com aspecto límpido, com ausência de turvação e com alta fluorescência.

Para melhorar o processo de silanização das nanopartículas de CdTe, foram variadas as concentrações dos componentes da síntese visando o aumento da luminescência com o compromisso da manutenção da estabilidade das nanopartículas silanizadas. Para a silanização utilizando diferentes concentrações de TEOS, foram utilizadas as suspensões de CdTe-MSA sintetizadas e adotado o mesmo procedimento e concentrações de TEOS que utilizadas para a silanização das nanopartículas de CdTe-AMP. As silanizações foram feitas com base na Sequência 2, descrita nos métodos experimentais.

5.3.1 Processo de silanização de CdTe-AMP

Ao efetuar as etapas de silanização observou-se que no final as suspensões estavam turvas, com maior turbidez para os sistemas com maior quantidade de TEOS adicionado. Sistemas apresentaram pH em torno de 10,1 para os PQs silanizados e pH = 10,9 para a suspensão controle de PQs de CdTe. O tamanho dos PQs de CdTe-AMP, de acordo com a estimativa empírica de Dagtepe *et al.*, é $d = 2,6$ nm (DAGTEPE, 2006).

Os espectros de absorção dos sistemas resultantes do processo de silanização (Figura 5.6) ficaram bem diferentes da suspensão original de PQs de CdTe mostrando perda de definição e evidência de espalhamento de luz (levantamento da linha de base observada ao longo de todo o espectro). Este espalhamento com perda de definição do espectro original sugere a presença de aglomerados de partículas provavelmente de sílica residual e também o desaparecimento dos PQs de CdTe no meio. Os espectros de emissão das suspensões controle e silanizadas de PQs de CdTe-AMP (Figura 5.7) evidenciam grande perda de fluorescência com o aumento da quantidade de TEOS utilizado no processo.

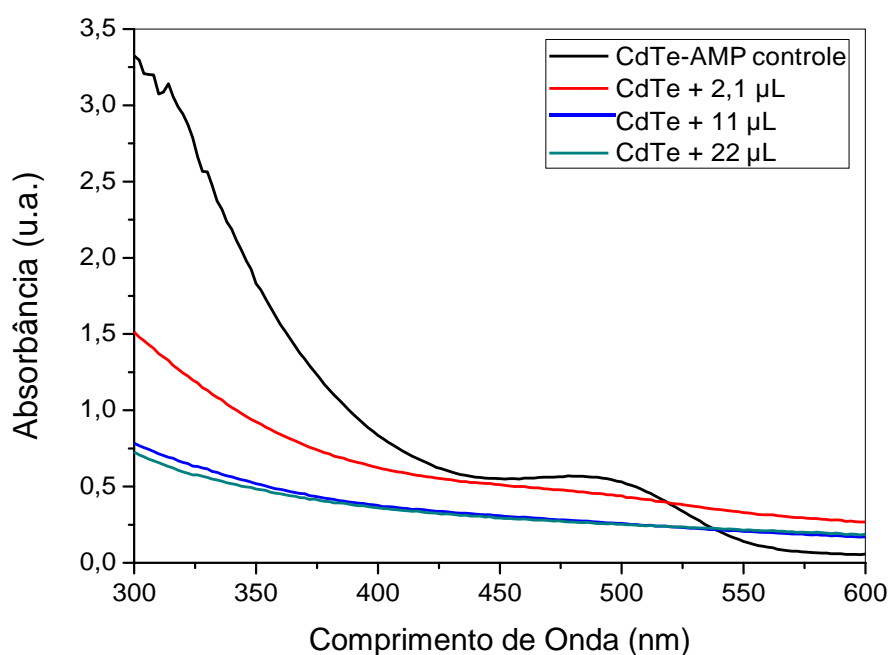


Figura 5.6 – Espectros de Absorção das suspensões de PQs de CdTe/CdS com AMP dos sistemas antes e após o processo de silanização variando as concentrações de TEOS

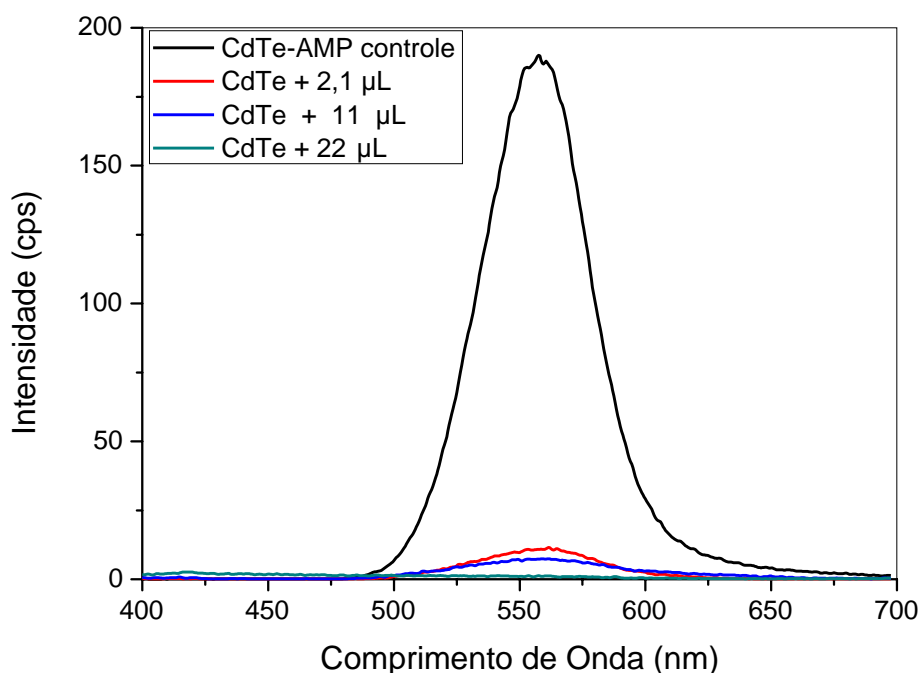


Figura 5.7 - Espectros de Emissão das suspensões de PQs de CdTe/CdS com AMP dos sistemas antes e após o processo de silanização variando as concentrações de TEOS

A perda da emissão dos PQs está geralmente relacionada à perda da camada de passivação, o que pode ocorrer durante alguma das etapas do processo de silanização. Mas neste caso observou-se um comportamento não esperado. O balão reacional contendo os PQs após 24 h de agitação após a silanização apresentou-se altamente fluorescente em sua parede interna, evidenciando algum tipo de aderência das nanopartículas a esta superfície. Este efeito foi observado para todas as reproduções ($n > 5$). A aderência das partículas na superfície interna pode justificar o padrão observado para os espectros tanto de absorção como o de emissão. No entanto este efeito ainda não foi relatado na literatura e não será investigado neste trabalho.

5.3.2 Processo de silanização de CdTe-MSA

De uma forma geral, as suspensões de CdTe-MSA após o processo de silanização mantêm-se límpidas de coloração alaranjada e com ausência de turvação, em

contraste com as suspensões que utilizaram CdTe-AMP. Os espectros de absorção da Figura 5.8 mostram as suspensões antes e após a silanização com diferentes concentrações de TEOS.

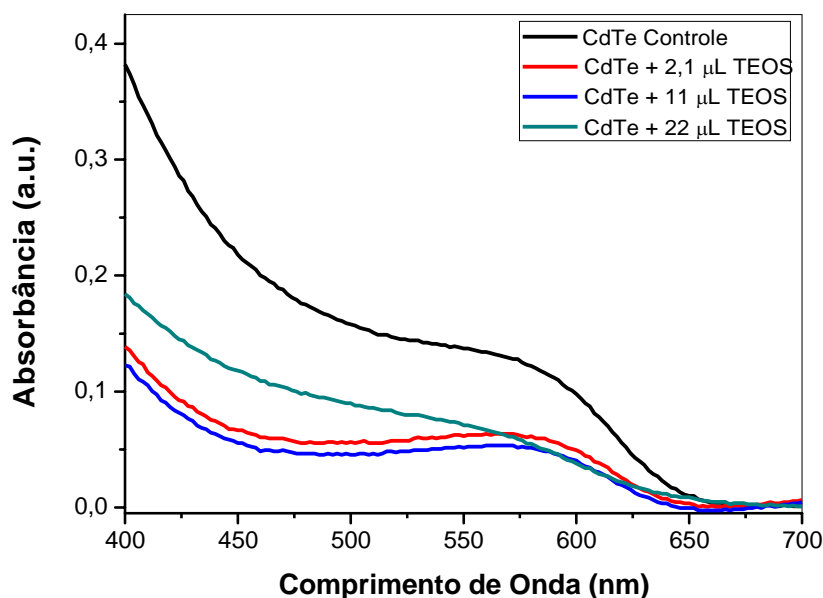


Figura 5.8 – Espectros de absorção de PQs de CdTe-MSA antes e após a silanização com diferentes concentrações de TEOS.

Na Figura 5.8, os espectros de absorção mostram que não há mudança no primeiro pico de absorção ($\lambda = 574$ nm), sugerindo que não houve variação detectável das nanopartículas depois do processo de revestimento. De acordo com a relação empírica de Dagtepe *et al.* (DAGTEPE, 2006). O diâmetro médio dos PQs de CdTe-MSA é $d = 3,3$ nm. Os espectros de fluorescência dos mesmos sistemas (Figura 5.9) demonstram um aumento significativo na intensidade de emissão comparada ao do controle proporcional ao aumento da quantidade de TEOS utilizada no processo de silanização.

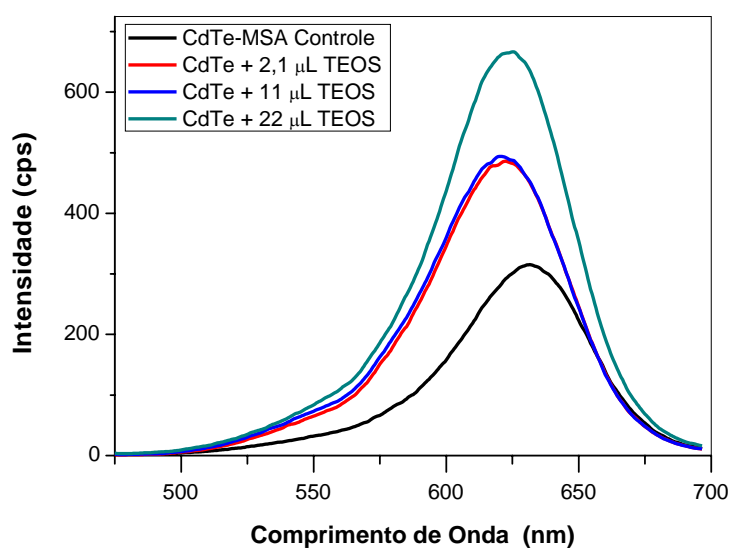


Figura 5.9 - Espectros de emissão de PQs de CdTe-MSA antes e após a silanização com diferentes concentrações de TEOS.

A partir desta tendência foram realizados outros experimentos (não mostrados) os quais utilizaram uma maior quantidade de TEOS e foi observada a precipitação dos PQs e sua redução de emissão. Assim, o maior valor de TEOS foi utilizado para nortear os experimentos de verificação da variação de etanol e NH_4OH nas propriedades finais dos PQs silanizados.

5.3.3 Variação da $[\text{EtOH}]$ no processo de silanização

Variando-se o volume de etanol na realidade resultou na variação do volume reacional, inicialmente de $V_r = 100,97 \text{ mL}$ para diferentes volumes. O resultado desta variação nas propriedades ópticas das suspensões é evidenciada nas Figuras 5.10 e 5.11. Através da análise dos espectros de absorção (Figura 5.10) sugere-se que o tamanho das partículas não sofreu variação sugerindo que o volume total do meio reacional não altera este parâmetro.

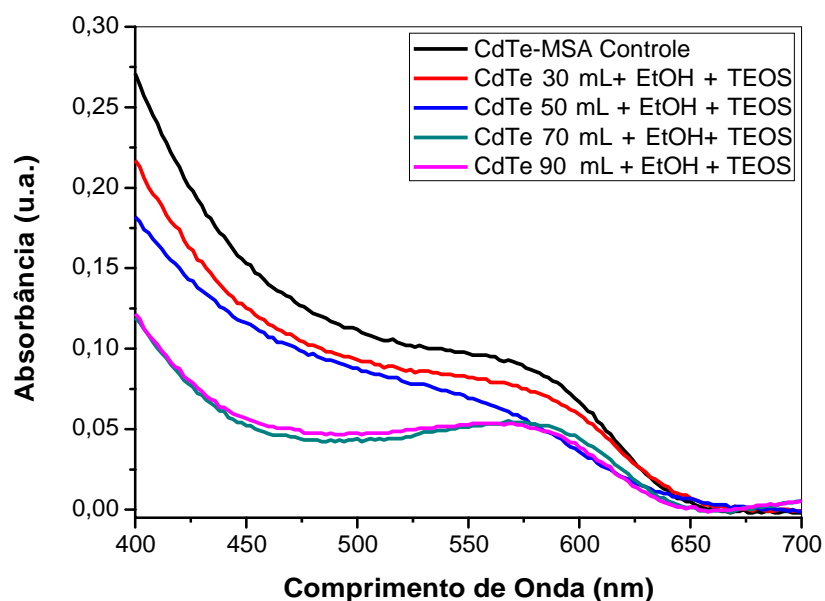


Figura 5.10 - Espectros de absorção de PQs de CdTe-MSA antes e após a silanização com diferentes concentrações de EtOH.

No entanto, observa-se grande variação na intensidade de fluorescência como demonstra a série de espectros de emissão na Figura 5.11. Quanto maior a quantidade utilizada de etanol no meio, maior a intensidade de emissão. Convém lembrar que todos os espectros foram realizados considerando-se as partículas redispersas num mesmo volume final (20 mL) evitando assim a influência da densidade óptica na variação da intensidade. Observa-se um aumento relativo de 121% com o maior volume aplicado na silanização.

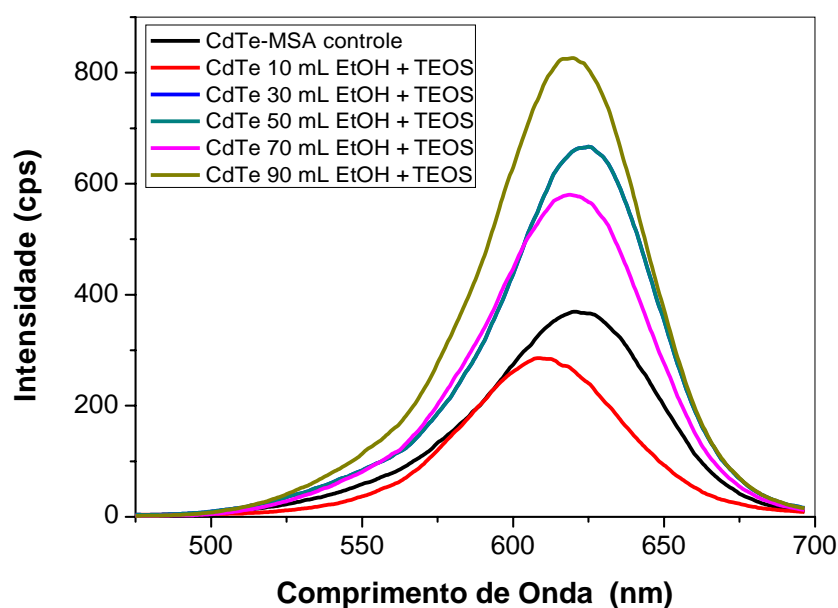


Figura 5.11 - Espectros de emissão de PQs de CdTe-MSA antes e após a silanização com diferentes concentrações de EtOH.

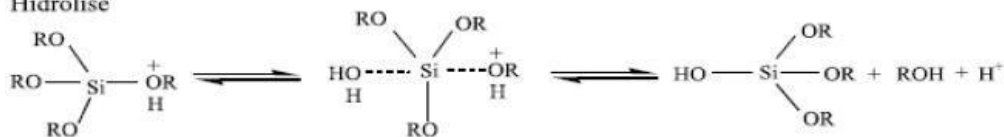
5.3.4 Variação da $[NH_4OH]$ no processo de silanização

A partir da otimização das concentrações do precursor da sílica (22 μ L de TEOS) e do volume de EtOH (90 mL), novos experimentos foram realizados para analisar qual concentração ótima do catalisador na reação de silanização dos PQs de CdTe-MSA. Para o processo de silanização, tanto um catalisador ácido quanto um catalisador básico devem ser usados para acelerar o processo de hidrólise, como apresentado nos esquemas de catálise ácida e básica da Figura 5.12. Em ambos os casos a reação acontece com ataque nucleofílico do oxigênio da água ao átomo de silício (FERREIRA, 2004). Vale ressaltar que no processo sol-gel as reações de hidrólise e condensação ocorrem simultaneamente, sendo que em condições básicas a taxa de condensação é relativamente mais rápida que a taxa de hidrólise. A taxa de condensação aumenta com a formação de ligações Si-O-Si, tendendo assim a formar redes mais ramificadas e estruturadas do que reações realizadas sob condições ácidas (YING *et al.*;

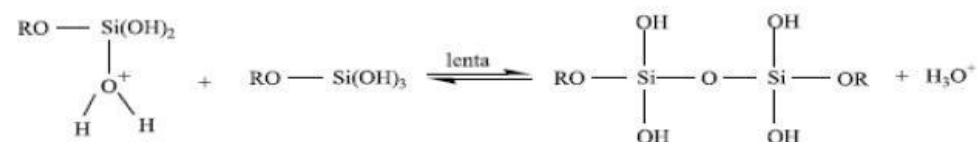
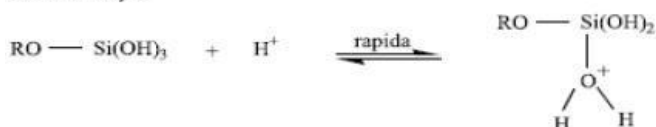
1993). A adição de amônia aumenta a força iônica da solução e catalisa a hidrólise e condensação dos alcoxissilanos (MINE & KONNO, 2001).

CATÁLISE ÁCIDA

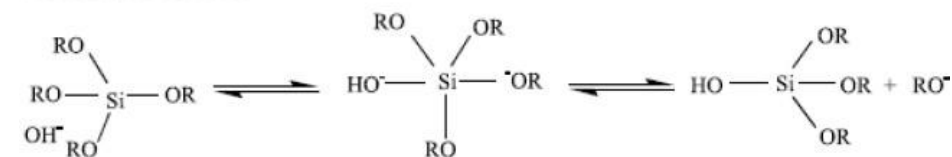
Hidrólise



Condensação



CATÁLISE BÁSICA



Condensação

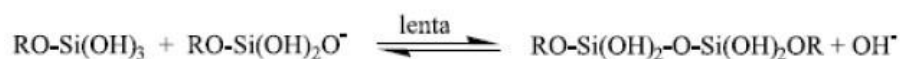


Figura 5.12 – Esquema reacional de catálise ácida e básica que ocorre no processo sol-gel aplicado à silanização dos PQs.

Após as silanizações com diferentes quantidades de amônia (Seção 4.2.6), foi verificado que as silanizações catalisadas com 1,3 e 4,3 mL de amônia resultaram em suspensões não fluorescentes bem como observou-se que uma grande quantidade de PQs ficaram impregnados no balão volumétrico.

A variação da força iônica no meio reacional foi investigada por Bogush e Zukoski (1991), onde se observou que o crescimento das partículas de sílica é

determinado pelas taxas de hidrólise (reação limitante) e condensação, indicando que este é um fenômeno com reação limitada na superfície da partícula. Assim, a taxa de nucleação (crescimento da camada na partícula) é principalmente dependente das concentrações iniciais de água e amônia. Logo, sugere-se que com uma quantidade reduzida de amônia não ocorreu o processo de hidrólise do TEOS causando a precipitação dos PQs devido á grande variação da força iônica do meio. Já em concentrações elevadas, provavelmente os núcleos dos PQs se agregaram antes de serem revestidos com a camada de sílica, devido ao aumento da força iônica que favorece a agregação das partículas de CdTe.

As silanizações catalisadas com 2,3 e 3,3 mL de amônia apresentaram alta fluorescência e a manutenção do tamanho original dos PQs (Figuras 5.13 e 5.14). A Figura 5.14 mostra uma comparação entre os PQs de CdTe silanizados com diferentes quantidades de amônia, onde percebe-se uma pequena variação na intensidade da emissão de fluorescência.

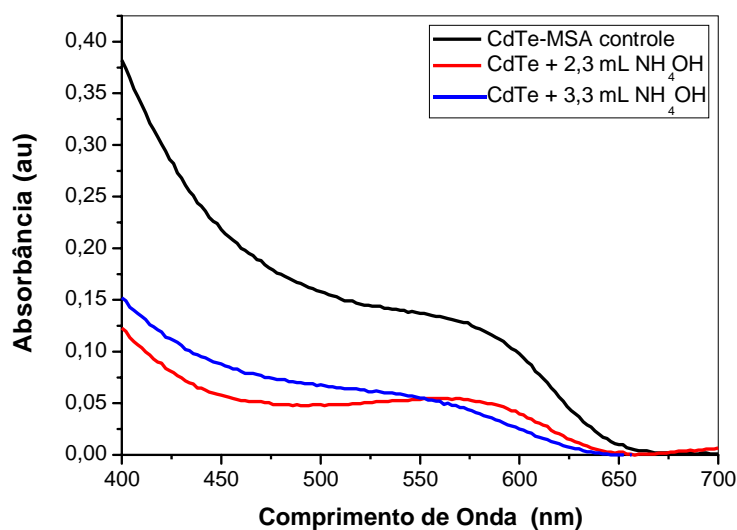


Figura 5.13 - Espectros de absorção de PQs de CdTe-MSA antes e após a silanização com diferentes concentrações de NH₄OH.

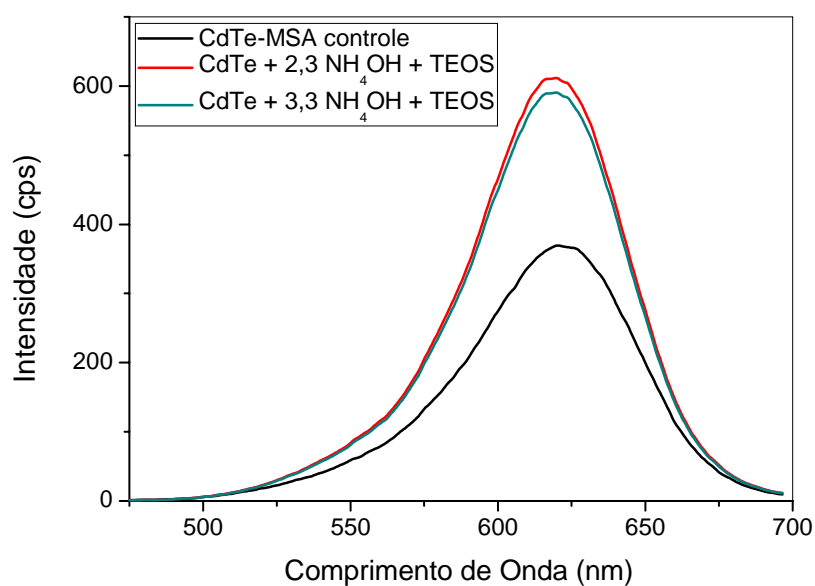


Figura 5.14 - Espectros de emissão de PQs de CdTe-MSA antes e após a silanização com diferentes concentrações de NH_4OH .

Após os sucessivos testes variando as concentrações de TEOS, etanol e amônia, obtiveram-se as concentrações ótimas do sistema, como mostram as Figuras 5.15 e 5.16.

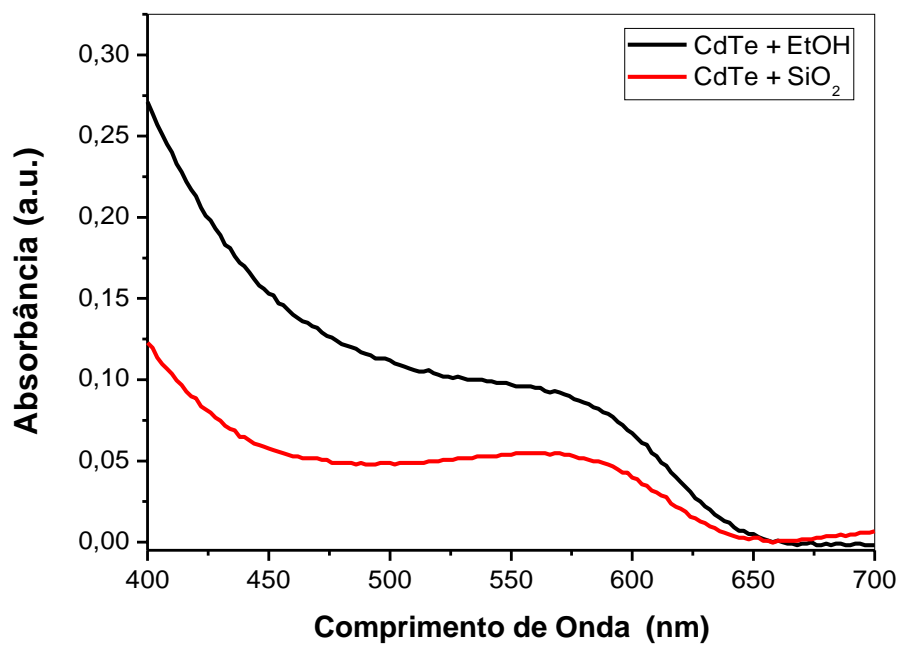


Figura 5.15 - Espectros de absorção de PQs de CdTe-MSA antes e após a silanização utilizando as concentrações ótimas obtidas.

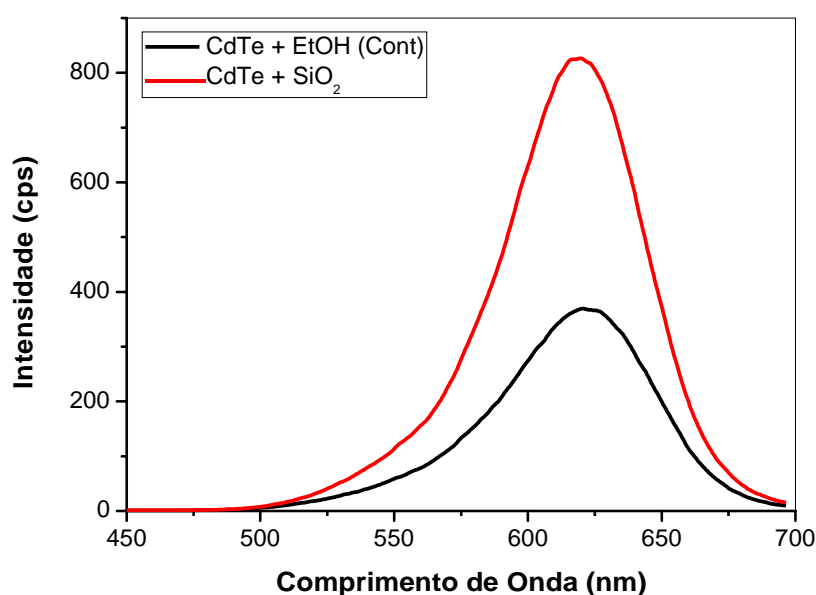


Figura 5.16 - Espectros de emissão de PQs de CdTe-MSA antes e após a silanização utilizando as concentrações ótimas obtidas.

Nas concentrações de 90 mL de etanol, 0,21 μ L de TEOS e 2,32 mL de amônia observou-se a suspensão de PQs de CdTe-MSA-SiO₂ com ausência de precipitação e turvação no sistema e maior luminescência. Comparando os sistemas obtidos, (Figura 5.16) verifica-se que a emissão do CdTe revestido quase triplicou em relação ao CdTe controle não apresentando um deslocamento de onda significativo.

Após 100 dias da silanização, os espectros foram refeitos (Figura 5.17) e notou-se um decaimento significativo na luminescência tanto das nanopartículas revestidas quanto das nanopartículas controle. Também pode ser observado que no comprimento de onda de emissão máxima do CdTe controle houve um pequeno deslocamento de 3 nm para comprimento de onda menor (CdTe controle 100 d = λ = 624 nm). Em contrapartida, o comprimento de onda de emissão máxima das nanopartículas de CdTe com sílica foi deslocada em 12 nm para comprimentos de onda mais curto (612 nm) quando comparado com o controle. Isso pode ser causado pela constante mudança na estrutura da superfície dos PQs CdTe após a formação da camada de sílica.

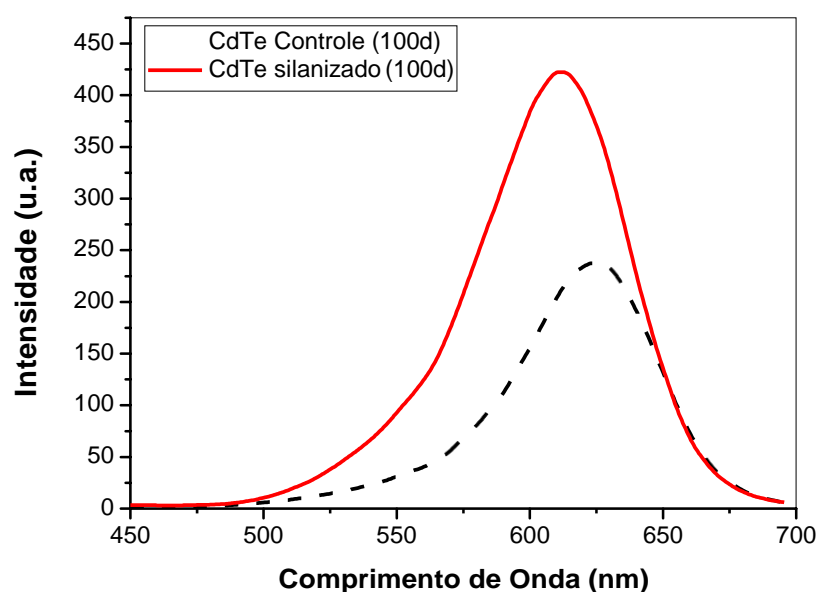


Figura 5.17 – Espectros de emissão para comparar a evolução temporal dos sistemas: suspensão de CdTe controle (linha tracejada) e suspensão de CdTe/SiO₂ após 100 dias (linha cheia) do processo de silanização.

Observando o espectro de absorção mostrado na Figura 10.18 percebe-se que não há mudança no primeiro pico de absorção máxima, sugerindo que não houve variação das nanopartículas depois do processo de revestimento.

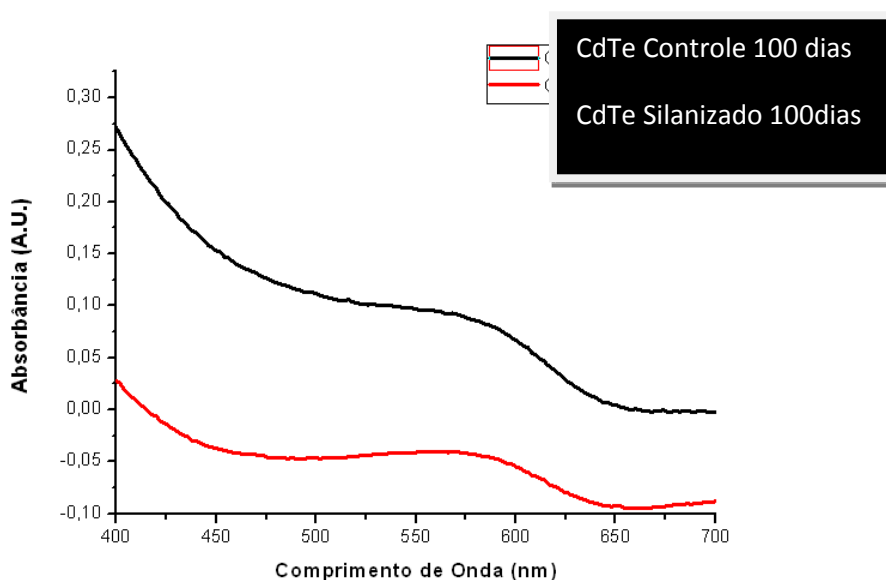


Figura 5.18 – Espectros de absorção para comparar a evolução temporal dos sistemas: suspensão de CdTe controle (linha tracejada) e suspensão de CdTe/SiO₂ após 100 dias (linha cheia) do processo de silanização.

Nas Figuras 5.19 e 5.20, observa-se o espectro de infravermelho das nanopartículas de CdTe Controle e as nanopartículas silanizadas.

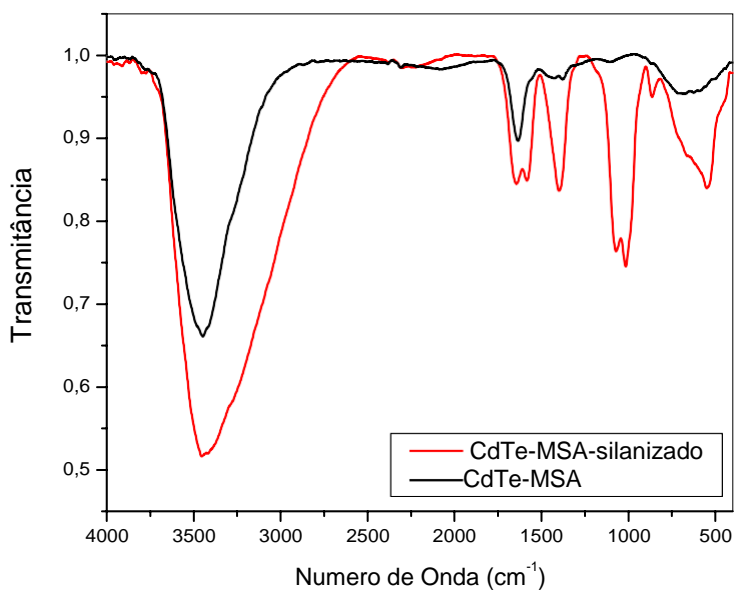


Figura 5.19 – Espectros de absorção de infravermelho dos PQs de CdTe antes e após o processo de silanização.

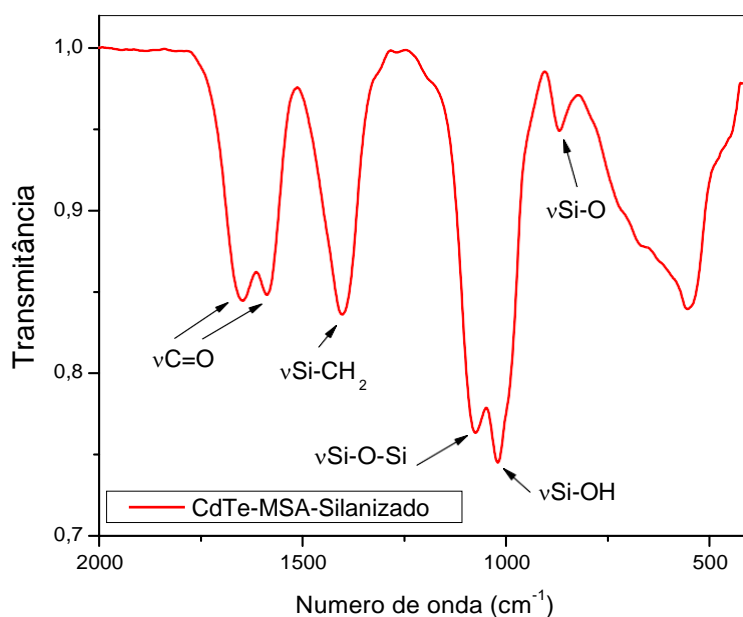


Figura 5.20 – Espectro de absorção de infravermelho dos PQs de CdTe após o processo de silanização, região entre 2000-400 cm^{-1} .

De uma forma geral observam-se picos de absorção relativos às deformações Si-O no espectro dos PQs silanizados. Observam-se também algumas bandas relacionadas ao ligante MSA ($\nu\text{C=O}$). A banda em $\nu = 1405 \text{ cm}^{-1}$ é assinalada ao modo $\nu\text{Si-CH}_2$ (SILVERSTEIN *et al.*, 2005) provavelmente referente a resíduo de TEOS ainda presente podendo estar tanto na forma livre quanto ligado na superfície das nanopartículas. A presença de TEOS sugere que o processo de silanização não foi completo.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os PQs de sulfeto de cádmio (CdS) e telureto de cádmio (CdTe) foram sintetizados em meio aquoso e apresentaram-se estáveis e fluorescentes. Para o processo de modificação química da superfície através do recobrimento dos pontos quânticos com TEOS utilizando o método sol-gel de Stöber obtivemos resultados satisfatórios.

Através das análises efetuadas observa-se que após o processo de silanização as amostras de PQs de CdS/Cd(OH)₂ utilizando a sequência 2 e das amostras de CdTe utilizando MSA tornaram-se mais luminescentes e estáveis que as amostras de PQs não silanizadas.

Observou-se que para os PQs de CdTe silanizados, quanto maior a adição de etanol maior a intensidade de fluorescência dos PQs e que a adição de TEOS e amônia quando adicionados em maior ou menor quantidade que as ideais causam precipitação dos nanocristais ou perda da luminescência. Também foi observado ao longo de 100 dias que as amostras de CdTe silanizados mantiveram-se mais estáveis e luminescentes que as amostras de CdTe controle (não silanizados).

6.1 Perspectivas

Para perspectivas futuras deseja-se fazer as análises estruturais utilizando Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para visualizar se os PQs foram revestidos pela camada de sílica.

Fazer novas modificações nas etapas de síntese da silanização para otimizar o processo utilizando outros compostos para obtenção de sílica.

REFERÊNCIAS

- AKERMAN, M. E. et al. Nanocrystal targeting in vivo. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. v. 332, p. 12617-12621, 2002. Disponível em: <http://www.pnas.org/content/99/20/12617.full.pdf+html>. Acesso em: 25 fev. 2012.
- AZZAZY, H. M. E. et al. Nanodiagnostics: a new frontier for clinical laboratory medicine. **Clinical Chemistry**. v.52, p.1238-1246, 2006. Disponível em: <http://www.clinchem.org/cgi/reprint/52/7/1238.pdf>. Acesso em: 27 out. 2012.
- BOGUSH, G. H.; ZUKOSKI, C. F. Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 142, p. 1-18, 1991.
- BOISTELLE, R; ASTIER, J. P. **Journal Of Crystal Growth**. v. 90, p. 14, 1988.
- BORM, P. J. A. The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC. *Particle and fibre toxicology*. v. 3, n. 11, p. 1-35, 2006. Disponível em: <http://www.particleandfibretoxicology.com/content/pdf/1743-8977-3-11.pdf>. Acesso em: 17 set. 2012.
- BRUCHEZ, J. R. et al. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. **Science**. v. 281, p. 2013-2016, 1998.
- BRUCHEZ, M. P. Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots. **Nature**. v. 21, p. 41-46, 2003.
- CAO, G. Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications. **Imperial College Press**. p. 23, 2004.
- CARVALHO, K. H. G. **Bioconjugados de nanopartículas semicondutoras fluorescentes de CdTe/CdS com albumina sérica bovina: síntese e caracterização**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal de Pernambuco, fev. 2010.
- CHAN, W. C. W.; NIE, S. Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive nonisotopic. **Detection Science**. v. 281, p. 2016-2018, 1998.
- CHAVES, C. R. **Síntese e caracterização de nanopartículas de sulfeto de cádmio: aplicações biomédicas**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciências de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, Ago. 2006.
- CHAVES, C. R. **Síntese, silanização e caracterização de pontos quânticos de CdTe/CdS e CdS/Cd(OH)₂ para aplicações em sistemas biológicos**. 2011. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

CHEN, F. Q.; GERION, D. Fluorescent CdSe/ZnS Nanocrystal-Peptide Conjugates for Long-term, Nontoxic Imaging and Nuclear Targeting in Living Cells. **Nano Letters**. v. 4, p. 1827-1832, 2004.

DAGTEPE, P. Quantized growth of CdTe quantum dots: observation of magic-sized CdTe quantum dots. **J Phys Chem. C**. v. 111, n. 41, p.14977–14983, 2007.

DENG, Y. H. et al. Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel pproach. **Colloids and Surface A: Phisicochemical Engineering Aspects**. v. 262, p. 87-93, 2005.

DERFUS, M. et al. **Nano Lett**. v. 4, p. 11, 2004.

DIDENKO, Y. T.; SUSLICK, K.S. Chemical Aerosol Flow Synthesis of Semiconductor Nanoparticles, **Journal of the American chemical Society**. v. 127, p. 12196-12197, 2005.

EKIMOV, A. I. et al. **Solid State Commun**. v. 56, p. 921, 1985.

EKIMOV, A. I.; ONUSHCHENKO, A. A.; **Sov. Phys. Semicond**. v. 16, p.775, 1982.

EL-NAHHAL, I. M.; EL-SAHGAR, N. M. A review on polysiloxane-immobilized ligand systems: Synthesis, characterization and applications. **Journal of Organometallic Chemistry**. v. 692, p. 2861-2886, 2007.

FARIAS, P. M. A. et al. Core-shell CdS/Cd(OH)₂ quantum dots: synthesis and bioconjugation to target red cells antigens. **Journal of Microscopy**. v. 219, Sep. 2005.

FERREIRA, D. L. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São João Del Rei, Brasil, 2007.

FERREIRA, Y. K. **Nanoesferas de sílica otimização de síntese e estudo das propriedades**. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

GAI, P. L.; ROPER, R.; WHITE, M. G.; Curr. Opin. Solid State Mater. **Sci**. v. 6, p.401, 2002.

GALEMBECK, F.; RIPPEL, M. M. **Parcerias Estratégicas**. v. 18, p. 43, 2004.

GAO, M.; KIRSTEIN, S.; MÖHWALD, H. Strongly Photoluminescent CdTe Nanocrystals by Proper Surface Modification. **Journal of Physical Chemistry B**. v. 102, p. 8360-8363, 1998.

GAO, X. et al. In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots. **Natural Biotechnology**. v. 22, n. 8, p. 969-976, 2004. Disponível em: <http://www.nature.com/nbt/journal/v22/n8/full/nbt994.html>. Acesso em: 17 out. 2012.

GAPONIK, N. et al. **J. Phys. Chem. B**. v. 106 , p. 7177, 2002.

GERION, D. et al. Synthesis and properties of biocompatible water-soluble silica-coated CdSe/ZnS semiconductor quantum dots. **The Journal of Physical Chemistry B**. v. 105, n. 37, p. 8861-8871, 2001.

GWINN, M.R.; VALLYATHAN, V. Nanoparticles: health effects - pros and cons. *Environmental Health Perspectives*. v. 114, n. 12, p. 1818-1825, 2006. Disponível em: <http://ehp03.niehs.nih.gov/article/fetchArticle.action?articleURI=info:doi/10.1289/ehp.8871>. Acesso em: 12 nov. 2012.

HARISINGHANI, M. et al. Utility of a new bolus-injectable nanoparticle for clinical cancer staging. *Neoplasia*. v. 9, n. 12, p.1160-1165, 2007. Disponível em: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2134912/pdf/neo0912_1160.pdf. Acesso em: 6 dez. 2010.

HAUTA M; DELMON B. **J. Chim. Phys.** v. 83, p. 859, 1986.

HEZINGER, A. F.E.; TEBMAR, J.; GÖPFERICH, A. Polymer coating of quantum dots – A powerful tool toward diagnostics and sensorics. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**. v. 68, p. 138-152, 2008.

HILLIARD, L. R.; ZHAO, X.; TAN, W. Immobilization of oligonucleotides onto silica nanoparticles for DNA hybridization studies. **Analytica Chimica Acta**. v. 470, p. 51-56, 2002.

JIAN, D.; GAO, Q. Synthesis of CdS nanocrystals and Au/CdS nanocomposites through ultrasound activation liquid-liquid two-phase approach at room temperature. **Chemical Engineering Journal**. v. 121, p. 9-16, 2006.

JOKERST, J. V. et al. Nano-bio-chips for high performance multiplexed protein detection: Determinations of cancer biomarkers in serum and saliva using quantum dot bioconjugate labels. **Biosensors and Bioelectronics**. v. 24, p. 3622-3629, 2009.

KIPPENY, T. et al. Semiconductor Nanocrystals: A Powerful Visual Aid for Introducing the Particle in a Box. **Journal of Chemical Education**. v. 79, n. 9, p. 1094-1100, 2002.

KIRCHNER, T. et al. **Nano Lett.** v. 5, p. 331, 2005.

KOKORIN, A. I.; BAHNEMANN, D.W. **Chemical Physics of Nanostructured Semiconductors**. Boston: VSP, 2003.

LI, H.; QU, F. Selective inclusion of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on calixarene coated silica nanospheres englobed with CdTe nanocrystals. **Journal of Materials Chemistry**. v.17, p. 3536-3544, 2007.

MAJUMDER, M. et al. Synthesis of thiol capped CdS nanocrystallites using microwave irradiation and studies on their steady state and time resolved photoluminescence. **Spectrochimica Acta Part A – Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v. 76, p. 115-121, 2010.

MALIK, M. A.; O'BRIEN, P.; REVAPRASADU, N. **Chem. Mater.** v. 14, 2004.

MARSH, J. N. et al. Molecular imaging with targeted perfluorocarbon nanoparticles: quantification of the concentration dependence of contrast enhancement for binding to sparse cellular epitopes. **Ultrasound Medicine Biological**. v. 33, n .6, p. 950-958, 2007. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1978071/?tool=pubmed>>. Acesso em: 01 dez. 2012.

MEDINA, C. et al. Nanoparticles: pharmacological and toxicological significance. **British Journal of Pharmacology**. v. 150, p. 552-558, 2007. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2189773/?tool=pubmed>. Acesso em: 7 ago 2012.

MEDINTZ, I. L. et al. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. **Nature Materials**. v. 4, p. 435-446, 2005.

MENEZES, F. D. et al. CdTe/CdS core shell quantum dots for photonic applications. **Microelectronics Journal**. v. 36, 2005.

MICHALET, X. et al. Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics. **Science**. v. 307, n. 5709, p. 538-544, 2005. Disponível em: <http://www.sciencemag.org/content/307/5709/538.full.pdf>. Acesso em: 27 de out. 2012.

MICHALET, X. et al. Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics. **Science**. v. 307, p. 538-544, 2005.

MICHALET, X.; BENTOLILA, L. A.; WEISS, S. Molecular Imaging: Physics and Bio-Applications of Quantum Dots in Advances in Medical Physics. **Medical Physics Publishings**. Madison, 2008.

MINE, E. et al. Direct coating of gold nanoparticles with silica by a seeded polymerization technique. **Journal of colloidal and interface science**. v. 264, p. 385-390, 2003.

MINE, E.; KONNO, M., **J. Chem. Eng. Jpn.** v. 34, p. 545, 2004.

MOREIRA, W. L. **Síntese e Estabilização de Pontos Quânticos Coloidais de Semicondutores II-VI e IV-VI**. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, 2005.

MULVANEY, P. et al. Silica encapsulation of quantum dots and metal clusters. **Journal of Materials Chemistry**. v.10, p. 1259-1270, 2000.

MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. **J. Am. Chem. Soc.** v.115, p. 8706-8715, 1993.

PARAK, W.J. et al. Labelling of cells with quantum dots. **Nanotechnology**. v. 16, p. 9-25, 2005. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2189773/?tool=pubmed>. Acesso em: jun.2012.

PARK, J. et al. **Angew. Chem., Int. Ed.** v. 46, p. 4630, 2007.

PENG, Z. A.; PENG, X. Mechanisms of the Shape Evolution of CdSe Nanocrystals. **Journal of the American Chemistry Society**. v. 123, p. 1389-1395, 2001.

RAO, A. V.; PAJONK, G. M.; PARVATHY, N.N. Preparation and characterization of nanocrystalline CdS doped monolithic and transparent TEOS silica xerogels using sol-gel method. **Materials Chemistry and Physics**. v.48, p. 234-239, 1997.

REISS, P.; Synthesis of semiconductor nanocrystals in organic solvents. **Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Application**. New York, 2008.

ROGACH, A. L. Aqueous synthesis of semiconductor nanocrystals. **Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Application**. New York, 2008.

ROGACH, A. L. et al. **Adv. Funct. Mater.** v. 10, 653, 2002.

ROSSETTI, R. et al. **J. Chem. Phys.** v. 80, p. 4464, 1984.

SANCHEZ-LOPEZ, J. C. et al. Preparation and characterization of CdS and ZnS nanosized particles obtained by the inert gas evaporation method. **Nanostructured Materials**. v. 12, p. 459-462, 1999.

SANTOS, B. S. **Obtenção de nanopartículas de CdS em sistemas amorfs e a investigação de suas propriedades óptico não-lineares em meio aquoso**. 2002. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 2002.

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**. 2008.

SCHROEDTER, A. et al. Biofunctionalization of Silica-Coated CdTe and Gold Nanocrystals. **Nano Letters**. v. 2, p. 1362 -1367, 2002.

SHAO, M. et al. Surfactant-free route to hexagonal CdS nanotubes under ultrasonic irradiation in aqueous solution at room temperature. **Journal of Crystal Growth**. v. 260, p. 63-66, 2004.

SHAVEL, A. et al. **J. Phys. Chem. B**. v. 108, p. 5905, 2004.

SILVERSTEIN, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 5th Ed. John Wiley & Sons, 2007.

SPANHEL, L. et al. Photochemistry of Colloidal semiconductors. **Surface Modification and Stability of Strong Luminescing CdS Particles**. **Journal of the American Chemical Society**. v. 109, p. 5649-5655, 1987.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **J Colloid Interface Sci.** v. 26, p. 62-69, 1968.

SUKHANOVA, A. et al. Nanocrystal-encoded fluorescent microbeads for proteomics: antibody profiling and diagnostics of autoimmune diseases. *Nano letters.* v.7, p. 2322-2327, 2007. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/nl070966%2B>. Acesso em: 03 out. 2012.

SUKHANOVA, A.; NABLEV, I. Fluorescent nanocrystal quantum dots as medical diagnostic tools. **Expert Opin. Med. Diagn.** v. 2, n.4, p. 429-447, 2008.

SZENT-GYORGYI, C. et al. Fluorogen-activating single-chain antibodies for imaging cell surface proteins. *Nature biotechnology.* v.26, p.235-240, 2008. Disponível em: <http://www.nature.com/nbt/journal/v26/n2/pdf/nbt1368.pdf>. Acesso em: 13 maio 2012.

TANSIL, N. C.; GAO, Z. **Nano Today.** v. 1, p. 28, 2006.

TOMA, H. E. O Mundo Nanométrico: a dimensão do novo século. São Paulo: Oficina de Textos, 2004.

TRINDADE, T.; O'BRIEN, P.; PICKETT, N. L. Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives. **Chemistry of Materials.** v. 13, p. 3843-3858, 2001.

VANSANT, E. F.; VAN DER VOORT, P.; VRANCKEN, K. C. Characterization and Chemical modification of the silica surface. **Elsevier.** Amsterdam, 1995.

VOSSMEYER, T. et al. **J.Phys.Chem.** v. 98, p. 7665, 1994.

WANG, L. et al. Wathing silica nanoparticles. **American Chemistry Society Analytical Chemistry.** p. 646-654, 2006.

WU, X. et al. Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots. **Nature.** v. 21, 41-46, 2003.

XIA, Q. et al. Synthesis and characterizations of polycrystalline walnut-like CdS nanoparticle by solvothermal method with PVP as stabilizer. **Materials Chemistry and Physics.** v. 111, p. 98-105, 2008.

XUE, M. et al. The preparation of glutathione-capped CdTe quantum dots and their use in imaging of cells. **Talanta.** v. 83, p. 1680-1686, 2011.

YING, J. Y.; BENZIGER, J. B.; NAVROTSKY, A. Structural evolution of alkoxide silica gels to glass: Effect of catalyst pH. **Journal of the American Ceramic Society.** v. 76, p. 2571-2582, 1993.

ZHENG, L. I. et al. Luminescent Properties dependence of water-soluble CdTe quantum dots on stabilizing agents and reaction time. **Cent. South Univ. Technol.** v. 17, p. 1148-1154, 2010.

ZOU, L. et al. Aqueous phase synthesis of biostabilizer capping CdS nanocrystals with bright emission. **Journal of Luminescence**. v.129, p. 536-540, 2009.