

MILTON LOPES DE LANA JUNIOR

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS
QUÂNTICOS DE CdS EM MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS- BRASIL
2015

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

L243p
2015

Lana junior, Milton Lopes de, 1988-
Produção e caracterização de pontos quânticos de CdS
em meio aquoso / Milton Lopes de Lana junior. - Viçosa, MG,
2015.
vi, 65f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador : Luciano de Moura Guimarães.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.
Referências bibliográficas: f.63-65.

1. Nanotecnologia. 2. Nanoestruturas. 3. Pontos
quânticos. 4. Sulfeto de cádmio. I. Universidade Federal de
Viçosa. Departamento de Física. Programa de
Pós-graduação em Física Aplicada. II. Título.

CDD 22. ed. 620.5

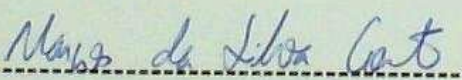
MILTON LOPES DE LANA JUNIOR

Agradecimentos

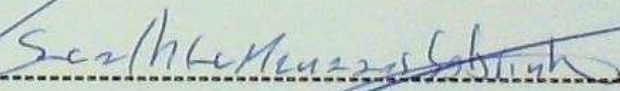
PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CdS EM MEIO
AQUOSO

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

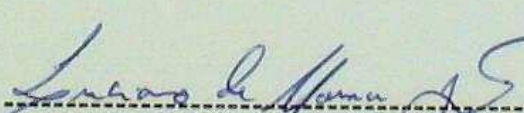
APROVADA: 10 de fevereiro de 2015.



Marcos da Silva Couto
(Coorientador)



Ismael Lima Menezes Sobrinho



Luciano de Moura Guimarães
(Orientador)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais, Milton e Eledilce, por sempre terem me apoiado e auxiliado com todo o possível e impossível para a realização do meu sonho.

Agradeço ao meu orientador Prof. Luciano de Moura Guimarães e aos meus co-orientadores Prof^a Andreza Germana da Silva Subtil e Prof. Marcos da Silva Couto por toda atenção, paciência e orientação durante a realização desse trabalho.

Agradeço ao Prof. Márcio Arêdes Martins e ao Técnico Dilson Novais Rocha do Departamento de Engenharia Agrícola-UFV pelo empréstimo do espectrômetro UV-Vis.

Agradeço ao Prof. Colaborador Sukarno Olavo Ferreira e ao LNNano em Campinas – SP, pelas medidas de microscopia eletrônica de transmissão.

Agradeço à CAPES pela bolsa concedida e também ao CNPq e à FAPEMIG pelo suporte oferecido.

Sumário

Resumo.....	v
Abstract.....	vi
1-Introdução.....	1
2-Revisão De Literatura.....	3
2.1 Semicondutores.....	3
2.2 Confinamento Quântico.....	5
2.3 Pontos Quânticos.....	7
2.4 Caroço-Casca.....	9
2.5 Surfactantes.....	11
2.6 Sistemas coloidais.....	14
2.7 Síntese Por Rota Coloidal.....	15
3- Materiais e Métodos.....	16
3.1 Materiais utilizados na síntese dos pontos quânticos de CdS e CdS:Zn.....	16
3.2. Síntese dos pontos quânticos.....	16
3.3 Solução de NaOH/S.....	18
3.4. Caracterização dos pontos quânticos.....	21
3.5. Técnica de fotoluminescência (PL).....	21
4- Resultados e Discussões.....	26
4.1. Pontos Quânticos coloidais CdS sintetizados utilizando detergente comum como surfactante.....	26
4.1.1. Utilização do Na ₂ S como fonte do precursor S ²⁻	27
4.1.2 Utilização da solução de NaOH/S como fonte do precursor S ²⁻	33
4.2. Pontos Quânticos coloidais de CdS sintetizados utilizando C ₁₈ H ₂₉ NaO ₃ S como surfactante.....	46

5-Conclusões	61
6-Referências Bibliográficas.....	63

Resumo

LANA JUNIOR, Milton Lopes de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2015. **Produção e caracterização de pontos quânticos de CdS em meio aquoso**. Orientador: Luciano de Moura Guimarães. Coorientadores: Marcos da Silva Couto e Andreza Germana da Silva Subtil.

Nanopartículas têm atraído grande atenção, uma vez que elas possuem propriedades interessantes devido ao efeito de confinamento quântico. As nanopartículas de materiais semicondutores com diâmetros inferiores a 100 nm são partículas designadas por pontos quânticos e apresentam peculiares propriedades ópticas dependentes de seus tamanhos. Neste trabalho estudamos a síntese de pontos quânticos coloidais de sulfeto de cádmio em meio puramente aquoso. A síntese em meio puramente aquoso é importante do ponto de vista de aplicações biológicas. Obtivemos progressos bastante significativos na produção das nanopartículas de sulfeto de cádmio, ainda inéditos na literatura. Conseguimos produzir nanopartículas de diferentes tamanhos, ajustando os parâmetros usados na preparação das mesmas. No entanto, as amostras ainda apresentam uma grande dispersão no tamanho das nanopartículas. As amostras foram analisadas usando, principalmente, espectroscopia de fluorescência, sendo que apresentaram grande estabilidade, mantendo o mesmo espectro de fluorescência por vários meses. Algumas amostras foram analisadas usando microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de absorção UV-Vis. Usando essas técnicas conseguimos determinar que o tamanho das nanopartículas varia entre 3 e 6 nm, consistente com os resultados reportados na literatura.

Abstract

LANA JUNIOR, Milton Lopes de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2015. **Production and characterization of CdS colloidal quantum dots in aqueous medium.** Adviser: Luciano de Moura Guimarães Co-Advisers: Marcos da Silva Couto e Andreza Germana da Silva Subtil.

Nanoparticles have attracted great attention since they have interesting properties due to the quantum confinement effect. Nanoparticles of semiconductor materials with diameters of less than 100 nm are particles called quantum dots and have unique size-dependent optical properties. In this work we studied the synthesis of colloidal quantum dots of cadmium sulfide in purely aqueous medium. The synthesis in purely aqueous media is important from the standpoint of biological applications. We achieved very significant progress in the production of nanoparticles of cadmium sulfide that are still not reported in the literature. We could produce nanoparticles of different sizes, adjusting the parameters used in their preparation. Nevertheless, the samples still present a large size dispersion of the nanoparticles. The samples were analyzed using, mainly, fluorescence spectroscopy. The samples present great stability, and some of them keep the same fluorescence spectrum for several months. Some of samples were analyzed using transmission electron microscopy and UV-Vis absorption. Using these techniques we were able to determine that the size of the nanoparticles range from 3 to 6 nm, consistent with the results reported in the literature.

1-Introdução

A manipulação da matéria em escala nanométrica é o que chamamos de nanociência. O principal propósito das pesquisas nesta área é desenvolver nanomateriais e potencializar suas propriedades físicas e químicas. Estas “novas” propriedades possuem grande importância para futuras aplicações tecnológicas.

Nanoestruturas são materiais nos quais pelo menos uma de suas dimensões está na ordem de nanômetros. Devido a essa redução em tamanho, os materiais apresentam características peculiares, como mudança na condutividade elétrica, fluorescência entre outras.

Uma dessas nanoestruturas são os pontos quânticos semicondutores. Esse tipo de material já é conhecido pelos cientistas há muito tempo, mas ainda assim impressiona. Os pontos quânticos semicondutores são cristais semicondutores, compostos de CdS ou CdSe, por exemplo, que, por serem extremamente pequenos, com dimensões da ordem de nanômetros nas três direções espaciais, são fluorescentes. Os pontos quânticos absorvem fótons de luz ultravioleta e os reemitem como fótons de luz visível. A cor do seu brilho varia, dependendo da dimensão de suas partículas, passando do vermelho para o azul à medida em que se tornam menores.

Devido principalmente às suas propriedades físicas, os pontos quânticos semicondutores têm sido intensamente estudados para aplicações em diversas áreas, tais como marcadores biológicos, células solares, telas planas e até mesmo em memórias de computadores, sendo considerados um dos materiais mais promissores da era da nanotecnologia.

Neste trabalho, serão apresentados os resultados que foram obtidos durante o curso de mestrado. Trata-se da elaboração de uma nova rota de síntese de pontos quânticos coloidais de sulfeto de cádmio (CdS) em meio puramente aquoso. Esta rota consiste na produção de nanocristais de CdS utilizando o detergente comum como agente tensoativo.

Na primeira parte desse trabalho é feito uma revisão sobre os pontos quânticos semicondutores e uma discussão sobre os métodos de síntese e

caracterização utilizadas por nós. Posteriormente, na segunda parte serão relatados os resultados obtidos juntamente com as devidas conclusões.

2-Revisão De Literatura

2.1 Semicondutores

A descoberta dos semicondutores proporcionou, em nossa sociedade, importantes avanços tecnológicos. Sem eles, não teria como o ser humano viver com o conforto dos dias atuais. Entre os diversos dispositivos baseados em semicondutores estão os transistores, os comutadores, os diodos e as células fotovoltaicas. Desta forma, praticamente todos os equipamentos eletrônicos usados atualmente são constituídos de dispositivos semicondutores.

A tentativa de conduzir eletricidade em um material pode apresentar grandes dificuldades. Cada tipo de material apresenta uma dificuldade no transporte de cargas elétricas em seu meio, esta resistência classifica os materiais em condutores, isolantes e semicondutores. A grandeza física que expressa essa dificuldade é conhecida como resistividade elétrica, sendo que seu inverso é definido como condutividade elétrica [1].

Os condutores são materiais que demonstram relativa facilidade para o transporte de cargas elétricas, ou seja, apresentam baixo valor de resistividade elétrica. Já os materiais isolantes são os que detêm uma elevada barreira para o transporte de cargas elétricas.

Os semicondutores são materiais que apresentam uma resistividade elétrica intermediária entre os outros materiais, ou seja, são simultaneamente maus isoladores e maus condutores. Na maioria dos casos, um semicondutor pode apresentar uma condutividade elétrica muito menor que de um condutor. Ao contrário da condutividade elétrica de um condutor, a condutividade elétrica do semicondutor aumenta com o aumento da temperatura. Desta forma, a dependência da condutividade com a temperatura é que distingue os dois tipos de materiais.

Em geral, os semicondutores são sólidos e apresentam estruturas cristalinas. Desta forma, para uma melhor interpretação de suas características é fundamental compreender como os átomos interagem entre si.

Um átomo isolado possui seus níveis de energia discretos e quantizados, como é demonstrado na Figura 2.1(a). Entretanto, quando alguns átomos se aproximam para formar um cristal os elétrons dos diferentes átomos podem sofrer interações entre si, o que provoca “overlay” dos níveis eletrônicos mais externos, como podemos ver na Figura 2.2(b).

Um sólido contém cerca de 10^{23} átomos o que acarreta a superposição das funções de onda dos elétrons. Conseqüentemente os níveis de energia se transformam em conjuntos quase contínuos de estados permissíveis, denominados bandas de energia. Estas bandas são separadas por valores de energia que os elétrons não podem assumir, chamadas de bandas proibidas, como podemos observar na Figura 2.1(c).

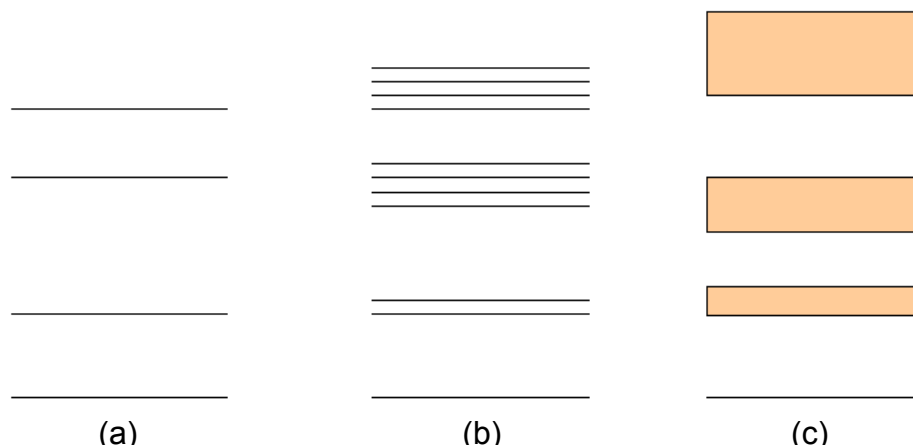


figura 2.1: Formação de bandas de energia num sólido. (a) Níveis de energia em um átomo isolado. (b) Níveis de energia em um sistema de alguns átomos. (c) Bandas de energia em um cristal [2].

As bandas de energia mais importantes para o transporte de cargas em cristais consistem nas bandas de condução (BC) e de valência (BV). Entre estas duas bandas existe uma banda proibida definida como gap.

A energia corresponde ao gap refere-se ao valor mínimo de energia que um elétron necessita pra se mover da banda de valência para a banda de condução.

Materiais semicondutores apresentam, a 0 K, a banda de valência totalmente preenchida e a banda de condução completamente vazia, funcionando nesta temperatura como um isolante. Entretanto, o aumento da temperatura proporciona a excitação de alguns elétrons da banda BV, possibilitando assim, a passagem de elétrons da BV para estados vazios da banda BC, deixando na banda de valência

uma vacância (estado vazio) que se comporta como uma partícula de carga positiva. Esta vacância muitas vezes é chamada de buraco. Portanto, a banda BV não é mais totalmente preenchida e nem a banda BC é totalmente vazia, desta forma o material pode transportar cargas elétricas quando submetido a um campo elétrico.

2.2 Confinamento Quântico

Semicondutores com dimensões de alguns nanômetros, apresentam variações em suas propriedades físico-químicas que dependem da redução do seu tamanho [3, 4].

Em um macrocristal ou bulk, o número de átomos em sua superfície corresponde uma porção muito pequena do todo. Entretanto, com a diminuição das dimensões desse material o número de átomos da superfície torna-se uma fração considerável do total de átomos. Essa mudança provoca alterações no espectro energético e nas propriedades dinâmicas dos portadores de carga.

A propriedade a ser considerada é a função densidade de estados eletrônicos. No bulk, a densidade de estados $\rho(E)$ é uma função contínua dentro da banda de energia. Entretanto, se alguma das dimensões do bulk for reduzida a uma espessura da ordem do comprimento de onda do elétron, limitando o movimento eletrônico em uma das direções espaciais, verifica-se uma mudança na função densidade de estados eletrônicos, pois o confinamento altera os níveis de energia que o elétron pode ocupar [5]. Uma diminuição drástica nas demais dimensões possibilita a redução da sobreposição das funções de onda, resultando em bandas de energia cada vez mais semelhantes aos orbitais moleculares, como podemos observar na Figura 2.2. Desta forma, o nanocristal obtido apresenta propriedades intermediárias entre o bulk e os átomos que o constituem. Essa diminuição do tamanho dos materiais equivale a partículas no interior de uma caixa de potencial, sendo chamado de confinamento quântico.

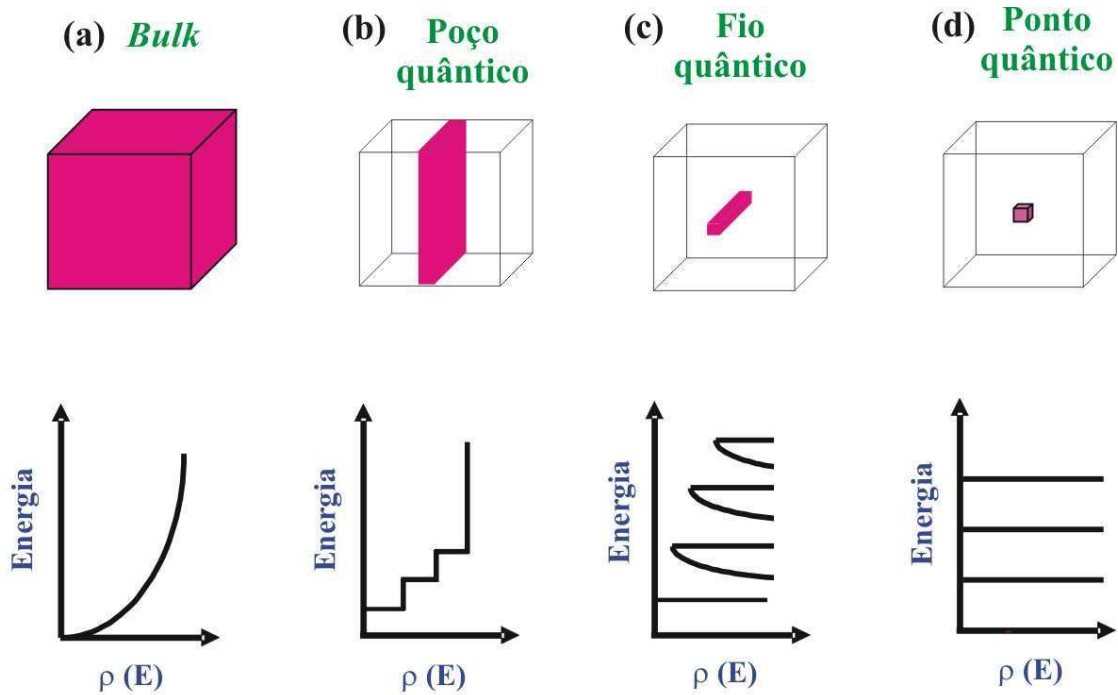


Figura 2.2: Representação esquemática das mudanças de densidades de energia em função do confinamento quântico [6].

O confinamento quântico provoca a transição do quase-contínuo de níveis de energia para um conjunto de níveis discretos que o material sofre em prol da redução de seu tamanho [7]. Como resultado direto disso, à medida que o confinamento é atingido, o valor da energia do gap aumenta, alterando as propriedades opto-elétricas do material [8], como podemos observar na Figura 2.3.

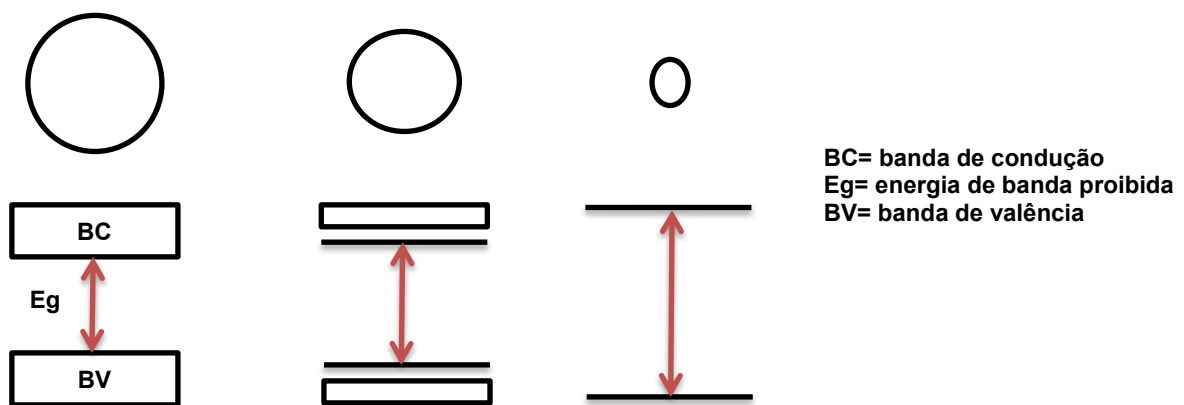


Figura 2.3: Esquema representativo do efeito da redução do tamanho das nanopartículas semicondutoras dentro do regime de confinamento quântico em seus estados eletrônicos.

2.3 Pontos Quânticos

Um dos materiais mais promissores da nanociência e nanotecnologia são os pontos quânticos, os quais são constituídos por algumas centenas ou centenas de milhares de átomos [9].

Um ponto quântico é uma partícula com diâmetro típico entre 1 a 100 nm, que devido ao seu diminuto tamanho se comporta com um poço de potencial que confina os elétrons nas três dimensões espaciais em uma região com o tamanho da ordem do comprimento de onda de de Broglie dos elétrons do material [10].

Com o confinamento, os elétrons no ponto quântico têm sua energia quantizada em valores discretos, como em um átomo. Por essa razão, os pontos quânticos são por vezes chamados de átomos artificiais.

Devido ao pequeno tamanho, os pontos quânticos apresentam características óticas especiais, tornando-os bastantes estudados na atualidade. Algumas dessas características são:

- i) Largo espectro de excitação, permitindo uma maior escolha de comprimentos de onda para sua excitação;
- ii) Elevada fotoestabilidade, possibilita a excitação durante períodos longos sem sua degradação;
- iii) Possibilidade de junção com moléculas orgânicas, sem que a fotoluminescência seja destruída.

Tradicionalmente, pontos quânticos são produzidos através do método *top-down*, que utiliza técnicas físicas como crescimento de cristais, tais como epitaxia por feixe molecular ou deposição de vapor, ambas produzindo partículas semicondutoras sobre um substrato também semicondutor. Outra técnica também utilizada é a litografia.

Devido aos grandes avanços da química coloidal, surgiram novos métodos de síntese de pontos quânticos que empregam técnicas químicas, que são conhecidos como *bottom-up*. O desenvolvimento dessas maneiras de produção de pontos quânticos coloidais em solução levou a um enorme crescimento na pesquisa destes materiais [11,12].

Os métodos físicos produzem grande quantidade de material, no entanto, a obtenção de nanocristais com uma distribuição estreita de tamanhos torna-se

comprometida. Em compensação, a utilização de técnicas químicas possibilita a obtenção de pontos quânticos com tamanhos relativamente uniformes, embora seja possível produzir apenas pequenas quantidades do material.

Ao passar do tempo, os pesquisadores perceberam que os pontos quânticos coloidais são do tamanho de uma proteína típica e que, então, seria possível a introdução destas partículas em células [12,13]. Isso resultaria no uso de pontos quânticos como marcadores de estruturas específicas nas células, o que é feito tradicionalmente com corantes fluorescentes. Uma das grandes vantagens do uso de pontos quânticos ao invés de corantes para esta função é a alta estabilidade dos nanocristais, permitindo a emissão de luz por um tempo muito superior ao dos corantes (Figura 2.4).

Com o avanço da ciência apareceram, recentemente, vários métodos de produção [15] e biofuncionalização dos pontos quânticos coloidais [16-20]. Com a biofuncionalização dos pontos quânticos, estes podem ser levados a se ligarem em pontos específicos das células ou tipos específicos de células. Por exemplo, conjugando os pontos quânticos com um peptídeo ou anticorpo é possível fazer com que eles reconheçam uma célula cancerosa específica no corpo (Figura 2.5).

Além das aplicações biológicas dos pontos quânticos, uma vasta pesquisa tem sido feita no sentido de utilizá-los em LED's, lasers, telas planas, memórias para computadores e células solares [22-24].

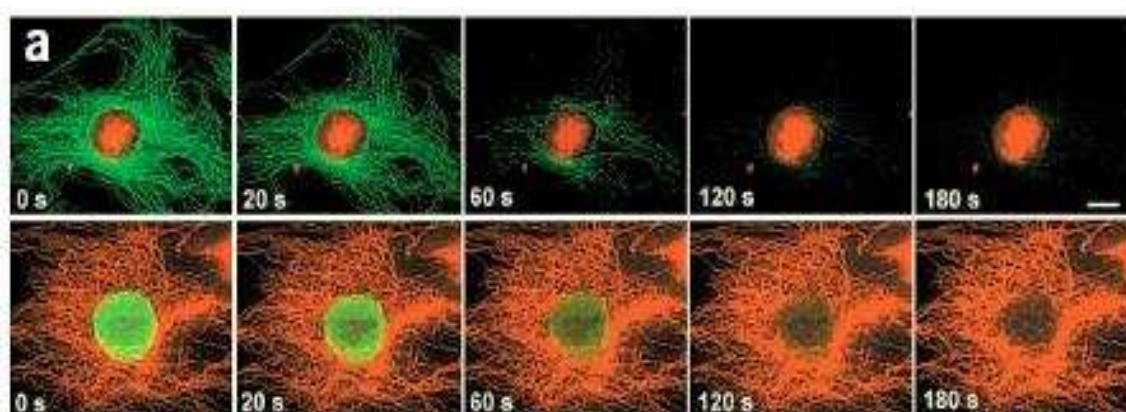


Figura 2.4: Estabilidade dos pontos quânticos em comparação com o corante Alexa 488. Nos quadros de cima, o núcleo foi tingido de vermelho com pontos quânticos e as fibras de actina foram tingidas de verde com o corante. Nos quadros de baixo, a marcação é invertida [14].

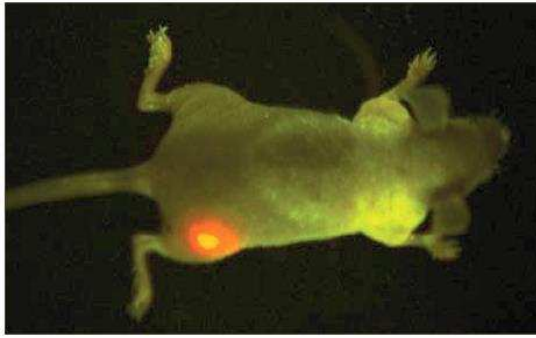


Figura 2.5: Pontos quânticos, que emitem no vermelho, injetados em um rato vivo marcam a localização de um tumor [21].

Na Figura 2.6, podemos ver displays feitos com pontos quânticos coloidais produzidos pela empresa de nanomateriais QD Vision.

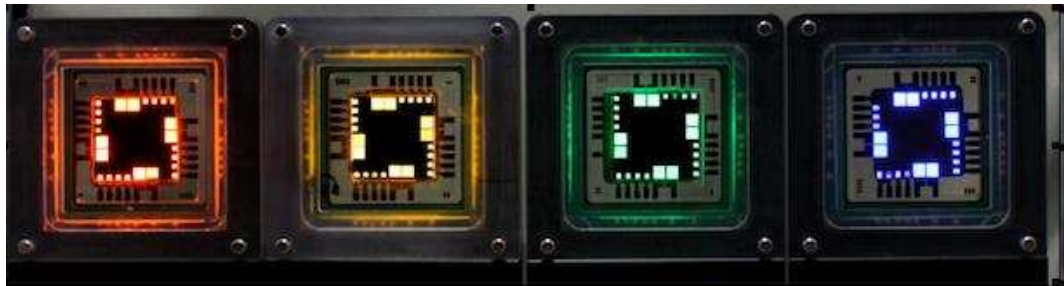


Figura 2.6: Displays construídos com pontos quânticos coloidais produzidos pela QD Vision, para a utilização em aparelhos eletrônicos [25].

Atualmente, várias empresas produzem pontos quânticos comercialmente, que fluorescem em uma variedade de cores. A Figura 2.7, mostra o espectro de fluorescência para sete tamanhos diferentes de pontos quânticos produzidos por uma destas empresas, a *Evident Technologies* [26].

2.4 Carço-Casca

À elevada razão entre a área superficial e o volume das nanopartículas podem provocar defeitos de superfície altamente ativos [27]. Estes defeitos criam sub-níveis de energia que capturam os elétrons excitados. Desta forma, os defeitos provocam um aumento da banda de emissão das nanopartículas, além de uma diminuição da eficiência de luminescência.

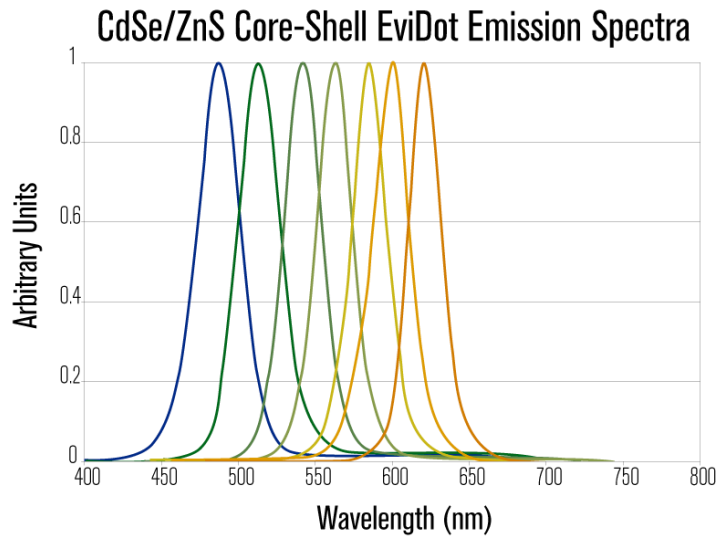


Figura 2.7: Espectro de fluorescência para sete tamanhos de pontos quânticos produzidos comercialmente pela Evident Technologies [26].

Uma forma de minimizar os defeitos da superfície do ponto quântico é crescer uma camada de outro semicondutor com energia de *gap* maior em volta do ponto quântico, conforme ilustrado na Figura 2.8. O crescimento dessa camada em torno do nanocrystal eleva o rendimento quântico da fluorescência e proporciona um ganho de estabilidade dos pontos quânticos.

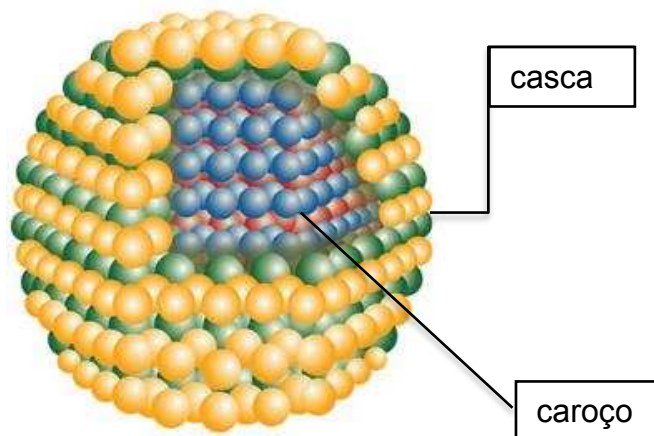


Figura 2.8: Pontos quânticos de CdSe no interior esférico rodeado por uma camada de semicondutores ZnS [28].

Um nanocrystal semicondutor que apresenta em sua volta uma camada de outro semicondutor de *gap* maior é chamado de caroço-casca (core-shell). O semicondutor “externo” é chamado de casca, enquanto o semicondutor “interno” é chamado de caroço.

A síntese eficaz dos pontos quânticos tipo caroço-casca depende de alguns aspectos além do valor do gap de cada material, tais como o parâmetro de rede do material da casca e sua espessura. O material que constitui a casca deve apresentar parâmetro de rede bem próximo ao do caroço, de modo que a cristalização entre os dois materiais seja bem parecida. Se este parâmetro não for respeitado, a interface caroço-casca apresentará defeitos de superfície [29]. Podemos observar na Tabela 2.2 valores da energia do gap (E_{gap}) e parâmetro de rede de alguns cristais.

Material	E_{gap} (eV)	Parâmetro de rede (Å)
ZnS	3,61	5,41
ZnSe	2,69	5,668
ZnTe	2,39	6,104
CdS	2,49	4,136/6,714
CdSe	1,74	4,3/7,01
CdTe	1,43	6,482
GaN	3,44	3,188/5,185
GaP	2,27	5,45
GaAs	1,42	5,653
InN	0,8	3,545/5,703
InP	1,35	5,869
InAs	0,35	6,058

Tabela 2.2. Parâmetros estruturais para alguns semicondutores cristalinos nos sistemas II-VI e III-V [30].

Já a espessura da casca não deve ser muito fina e nem muito grossa. A existência de poucas camadas atômicas da casca não minimiza os defeitos de superfície do caroço [30]. Entretanto, várias camadas proporciona o aparecimento de defeitos de superfície na casca.

2.5 Surfactantes

Surfactantes, ou tensoativos, são moléculas naturais ou artificiais que apresentam um grupo polar hidrofílico (alta afinidade à água) e uma cadeia hidrofóbica de hidrocarbonetos (afinidade a solventes apolares), como representado na Figura 2.9.



Figura 2.9: Estrutura esquemática de um surfactante [31].

A presença de pequenas quantidades de moléculas de surfactante em um meio aquoso proporciona uma redução da tensão superficial da água [32]. Isso se deve ao fato de que as moléculas de surfactantes dissolvidas na água migram para a superfície água-ar e se posicionam perpendicularmente à superfície, tal que a parte polar permanece no meio aquoso enquanto a parte apolar fica no ar, como demonstrado na Figura 2.10.

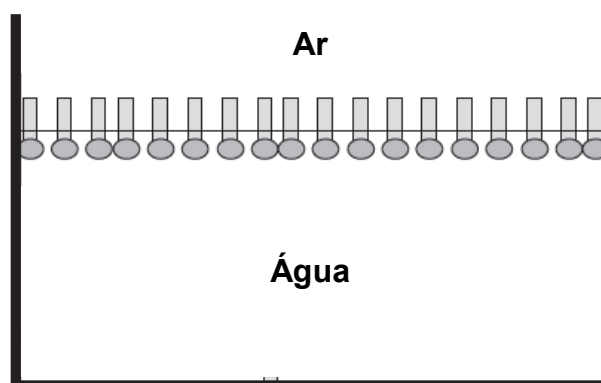


Figura 2.10: Representação do posicionamento de moléculas de tensoativos em um meio aquoso [32].

Aumentando a quantidade de surfactante no sistema acarreta a presença de moléculas de tensoativos livres no meio da solução. Por causa do movimento natural dessas moléculas existe a possibilidade do choque entre elas. Estas colisões podem ser entre as duas partes apolares que apresentam afinidade entre si, desta forma, existe a tendência dessas partes se agruparem. Esse conjunto de moléculas tem a capacidade de agregar cada vez mais moléculas, devido aos inúmeros choques que podem ainda sofrer, formando uma estrutura muito mais estável que os surfactantes

livres. Este agregado de moléculas é chamado de micela [32]. A Figura 2.11 representa um tipo de estrutura micelar.

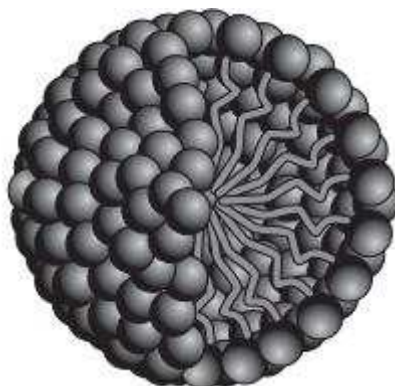


Figura 2.11: Representação de uma micela esférica de surfactante em meio aquoso [32].

Cada surfactante apresenta uma concentração mínima para que haja a formação de micelas no meio. Esta concentração é chamada de concentração micelar crítica (CMC).

Os surfactantes são classificados de acordo com o grupo e carga iônica que carregam na porção hidrofílica. As classes são basicamente: aniônicos, catiônicos e não iônicos [33].

Os surfactantes aniônicos, ao se ionizarem em solução aquosa, fornecem íons orgânicos carregados negativamente. Alguns exemplos são o dodecil sulfato de sódio (SDS) e o linear alquil benzeno sulfonato de sódio, sendo que a estrutura molecular deste está representada na Figura 2.12.

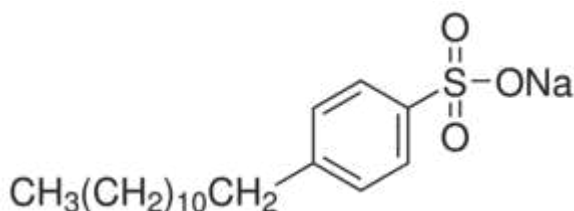


Figura 2.12: Estrutura do composto químico linear alquil benzeno sulfonato de sódio.

Os surfactantes catiônicos, ao se ionizarem em solução aquosa, fornecem íons orgânicos carregados positivamente. Os quaternários de amônio são exemplos desse tipo de surfactante.

Os surfactantes não-iônicos são compostos que, quando em solução aquosa, exibem características aniônicas ou catiônicas dependendo das condições de pH da solução. Exemplos desses surfactantes são o N-alquil e ácidos.

2.6 Sistemas coloidais

Deste a Pré-história o homem vem utilizando os sistemas coloidais em seu dia-a-dia, como, por exemplo, pigmentos para as pinturas rupestres e dispersões de argila para fabricação de utensílios.

Sistemas coloidais são aqueles em que um ou mais componentes tem, pelo menos, uma dimensão entre 1 nm a 1 μm [34]. Em geral, um sistema coloidal é constituído por uma substância presente em menor quantidade, definida como disperso, junto com uma segunda substância, chamada de dispersante. Um exemplo desse sistema é o leite, formado por gorduras dispersas em uma fase aquosa [35].

As partículas dispersas apresentam tamanhos maiores que as do meio dispersante, entretanto não são grandes o suficiente para sofrerem a ação da força da gravidade [36].

Devido à faixa de tamanho do disperso, os fótons em um sistema coloidal sofrem colisões com as nanopartículas do meio que dispersam e refletem a luz. Esse fenômeno é conhecido como Efeito Tyndall. Na Figura 2.13 podemos observar esse efeito em uma solução coloidal.

As moléculas dispersas sofrem frequentes colisões com as partículas menores do meio, desta forma, essas moléculas se movimentam aleatoriamente no dispersante, efetuando um Movimento Browniano.



Figura 2.13: Dispersão da luz no recipiente de líquido vermelho devido a existência de partículas coloidais o que não é observado no outro recipiente, de líquido amarelado, que não é um sistema coloidal [37].

2.7 Síntese Por Rota Coloidal

Com o objetivo de obter pontos quânticos com uma distribuição estreita de tamanhos, alta cristalinidade e com o mínimo de defeitos de superfície, pesquisadores têm empregado a química coloidal na síntese dessas nanoestruturas.

O surgimento da técnica chamada de TOP/TOPO no início da década de 90, proporcionou a fabricação de pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe com distribuição estreita de tamanhos entre 2 a 12 nm e alto rendimento quântico de fluorescência [38]. Entretanto a síntese de nanopartículas utilizando essa técnica apresentava custo elevado, produtos altamente tóxicos e altas temperaturas. Além disso, esses nanocristais não eram solúveis em água e, portanto, não era possível a sua utilização em sistemas biológicos.

Anos mais tardes, sistemas micelares começaram a serem utilizados para controlar o tamanho dos nanocristais. Quinlan *et al.* obtiveram nanocristais de calcogenetos de cádmio utilizando micelas reversas, que apresentaram boa emissão com tamanho entre 3,4 e 4,0 nm, porém com baixa cristalinidade [39].

Pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o intuito de estabelecer uma rota aquosa, sem a utilização de produtos tóxicos, de custo baixo e que dê origem a pontos quânticos com bom rendimento quântico de fluorescência, boa distribuição de tamanhos e alta cristalinidade. Uma das técnicas desenvolvidas é a produção utilizando sistemas coloidais. Esta é a técnica escolhida neste trabalho.

3- Materiais e Métodos

3.1 Materiais utilizados na síntese dos pontos quânticos de CdS e CdS:Zn

Para o processo de síntese de nanopartículas de sulfeto de cádmio e sulfeto de cádmio dopado com zinco foram utilizados os seguintes reagentes:

- Detergente comum (ácido linear dodecil benzeno sulfônico, lauril éter sulfato de sódio, uréia, cloreto de sódio, conservantes, coco amido propil betaína, corante e água, sendo que os compostos ativos são ácido linear dodecil benzeno sulfônico, lauril éter sulfato de sódio e coco amido propil betaína);
- Sulfeto de sódio nono hidratado ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Signa Aldrich);
- Cloreto de cádmio (CdCl_2) (Signa Aldrich);
- Cloreto de zinco (ZnCl_2) (Signa Aldrich);
- Sulfato de zinco hepta hidratado ($\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Signa Aldrich);
- Hidróxido de sódio (NaOH) (Signa Aldrich);
- Enxofre (S) (“Farmácia”);
- Boro hidreto de sódio (NaBH_4) (Signa Aldrich);
- Linear alquil benzeno sulfonato de sódio ($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$) (Signa Aldrich).

3.2. Síntese dos pontos quânticos

A maioria dos métodos de síntese de pontos quânticos coloidais descritos na literatura envolve a utilização de algum tipo de surfactante [40-43]. Em nosso trabalho tentamos elaborar um novo sistema de síntese utilizando detergente comum como surfactante, já que esse é um composto muito barato e fácil de ser encontrado.

O primeiro teste consistiu em fazer uma solução de detergente em água da torneira onde introduzimos alguns microlitros das soluções salinas de Na_2S e CdCl_2 a 1 M. Após a introdução das soluções salinas foi observada a fluorescência da solução, que acreditamos ser devido à formação de pontos quânticos. O tamanho dos pontos quânticos permaneceu estável durante um longo tempo.

Os pontos quânticos são formados através do processo descrito a seguir. Todos os compostos utilizados são solúveis em água, dissociando-se em íons. Quando as soluções salinas de Na_2S e CdCl_2 são misturadas os íons de Cd^{+2} e S^{-2} reagem e formam o CdS , que é insolúvel na água. As moléculas de CdS começam, então, a se agruparem, formando uma partícula. Se a solução aquosa contivesse apenas Na_2S e CdCl_2 as partículas de CdS se agregariam até se precipitarem na solução. Como, em nosso caso, a solução também contém um surfactante, as moléculas desse se adsorvem na superfície das partículas, quando essas ainda têm tamanhos manométricos, evitando que elas se agreguem, formando, assim, nanopartículas.

Para evitar qualquer problema que poderia ser ocasionado pelas impurezas presentes na água da torneira, passamos a produzir todas as soluções utilizando água deionizada.

A fim de aprimorarmos o processo, variamos as concentrações de detergente, a ordem de introdução das soluções salinas e a temperatura.

Devido a problemas de obtenção do composto sulfeto de sódio nono hidratado, cuja compra é controlada pelo Exército Brasileiro, elaboramos uma nova rota de produção de íons de enxofre (S^{2-}) sem a necessidade desse composto, utilizando apenas enxofre puro e hidróxido de sódio. Esta nova solução contendo S^{2-} será chamada de Solução NaOH/S .

A utilização desse novo método de obtenção do íon de enxofre possibilitou a produção de nanopartículas com características superiores às obtidas anteriormente utilizando o sal industrializado.

Na Figura 3.1 pode ser visto um esquema simplificado dos principais passos para a produção de pontos quânticos.

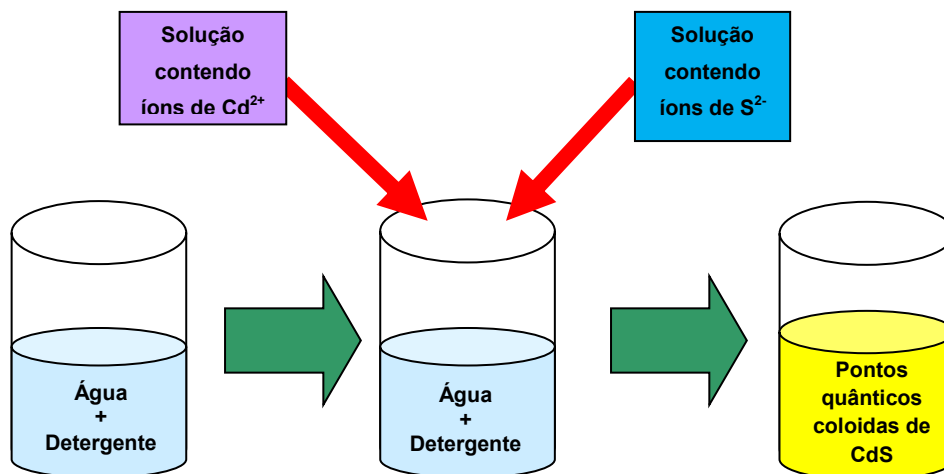


Figura 3.1: Esquema simplificado de como é feita a produção dos pontos quânticos coloidais de CdS em meio puramente aquoso.

Com o intuito de obtermos nanopartículas com propriedades cada vez melhores começamos a introduzir em nossa síntese o íon de zinco (Zn^{2+}) obtido através de uma solução salina de sulfato de zinco. A introdução desse íon proporcionou a diminuição do tamanho das nanopartículas e o aumento da intensidade de fluorescência dos mesmos.

Ao longo do trabalho tentamos aperfeiçoar este inovador método, utilizando o principal composto ativo do detergente, o linear dodecil benzeno sulfonato de sódio ($C_{18}H_{29}NaO_3S$).

3.3 Solução de NaOH/S

No decorrer do nosso projeto, tivemos a necessidade de comprar mais do composto $Na_2S \cdot 9H_2O$. No entanto, tivemos alguns problemas para sua obtenção, relacionados com a liberação junto ao Exército Brasileiro por se tratar de um sal utilizado na fabricação de explosivos. Conseqüentemente, fomos forçados a achar uma via alternativa para que os trabalhos não ficassem paralisados.

Para as tentativas de substituição da solução salina de sulfeto de sódio, nós utilizamos rotas encontradas na dissertação de mestrado de Wendel Lopes Moreira [44].

Nossa primeira tentativa foi o preparo de uma solução alcalina contendo 0,16 g de enxofre em 50,0 ml de uma solução aquosa de NaOH à 0,1 M. Porém, a

tentativa de dissolver todo o enxofre em água não foi conseguida, pois era possível observar parte do pó de enxofre na água. Apesar disso, fizemos várias tentativas de síntese de pontos quânticos com esta solução variando a quantidade e a ordem de introdução desta solução e da solução salina de cloreto de cádmio. Em nenhum destes testes obtivemos a formação das nanopartículas, apenas a formação de um material branco e gelatinoso.

Na segunda tentativa, utilizamos 40,0 ml de água com 1,0 mmol de enxofre e nesta solução adicionamos 5,0 ml de uma solução aquosa de 2,0 mmol de NaBH_4 . Após a mistura destas duas soluções, elas foram aquecidas a uma temperatura de aproximadamente 80°C , até que não houvesse nenhum resíduo de composto sólido na solução. Depois, a solução foi resfriada à temperatura ambiente e utilizada. Novamente, fizemos várias tentativas de obtenção dos pontos quânticos com esta solução e não constatamos nenhuma formação de pontos quânticos.

Decorrente destes dois procedimentos, que não nos levou à formação de pontos quânticos, tentamos preparar uma solução que nos fornecesse os íons de enxofre pela junção das duas tentativas. Este procedimento foi o preparo de uma solução de 4,0 g de NaOH e 0,16 g de enxofre introduzidos em 50,0 g de água, sendo que, depois da mistura, esta solução era aquecida, sob agitação, a uma temperatura de aproximadamente $100,0^\circ\text{C}$. A solução era aquecida e frequentemente adicionada mais água até que sua cor ficasse bem laranja, o que demorava mais ou menos 1 hora, sendo que ainda era possível ver resíduos sólidos na solução. A partir daí a solução era filtrada com filtro de papel para café e adicionada mais água até ter 500,0 ml de solução. Esta solução apresentava uma coloração amarelada que se tornava em uma solução transparente após alguns dias (Figura 3.2).

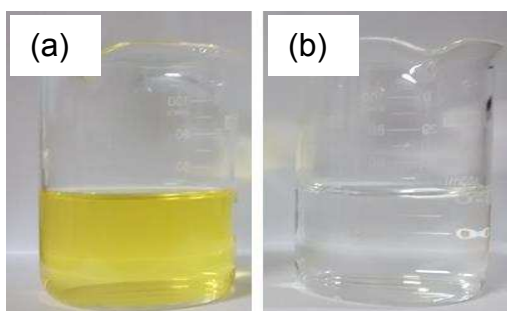


Figura 3.2: Imagens da solução de NaOH/S após: **(a)** seu preparo; **(b)** uma semana do preparo.

A Figura 3.3 mostra, simplificada, os passos para a produção da solução NaOH/S.

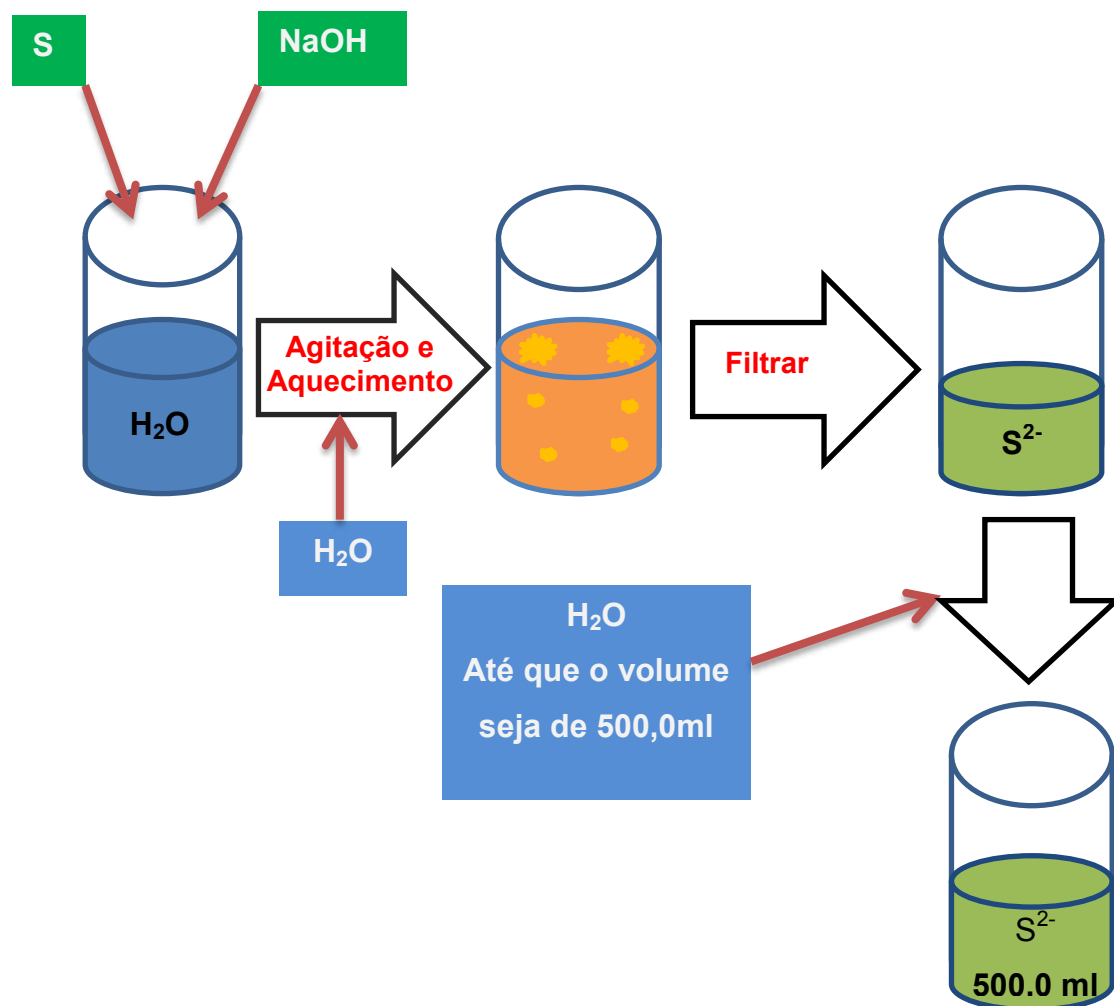


Figura 3.3: Esquema simplificado da produção da solução de NaOH/S.

Para facilitar o preparo das amostras alteramos o preparo da solução de enxofre. Após a filtragem, ao invés de adicionarmos água até completar 500,0 ml de solução passamos a adicionar água até o volume final de 125,0 ml e por fim até 70,0 ml, ou seja, aumentamos mais 7 vezes a concentração da solução.

3.4. Caracterização dos pontos quânticos

Devido principalmente à forte intensidade de fluorescência dos pontos quânticos coloidais de CdS, nós demos ênfase na caracterização das nanopartículas utilizando a técnica de fotoluminescência. Entretanto, também analisamos as amostras obtidas por espectroscopia de absorvância, microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e difração de raios-x.

3.5. Técnica de fotoluminescência (PL)

Quando um material é submetido a uma excitação luminosa ele adquire energia fazendo com que elétrons ocupem níveis de energia mais elevados, chamados de estados excitados. Em razão da instabilidade desses estados excitados, elétrons podem transitar para níveis de energia mais baixos. A diferença de energia entre esses dois estados pode ser expelida em forma de radiação eletromagnética. Este processo de emissão de fótons pelo material é conhecido como fotoluminescência.

Devido ao fato que o valor de energia dos estados eletrônicos são características de cada material, a transição entre esses níveis proporciona fótons que estão intimamente relacionados com o material e são independentes da fonte de excitação.

A excitação luminosa em materiais semicondutores cria um par elétron-buraco. Na maioria das vezes o fóton absorvido apresenta uma energia maior que a energia do gap. Desta forma, elétrons excitados transitam de níveis da banda de valência para níveis da banda de condução. Na banda de condução os elétrons mais energéticos podem ocupar estados mais elevados, se isso acontecer, estes elétrons tendem a transitar para o nível de menor energia dessa banda, através da emissão de fônons. Em seguida o elétron pode recombinar com o buraco emitindo um fóton que apresenta uma energia equivalente à diferença entre os dois estados ocupados. As impurezas presentes no cristal podem interferir no processo de fotoluminescência. Elétrons e/ou buracos podem ser capturados por eles, formando

no final do processo de recombinação um fóton com menor energia que o obtido através de uma transição direta [45].

Para a caracterização por PL dos pontos quânticos utilizamos um espectrômetro modelo USB2000 - Ocean Optics ou USB4000 - Ocean Optics, um laser ultravioleta (UV) da marca Coherent, com um comprimento de onda de 375 nm e potência de saída ajustável a até 16 mW (a qual é controlada por um software que acompanha o laser) e um sistema ótico, como mostra a Figura 3.4.

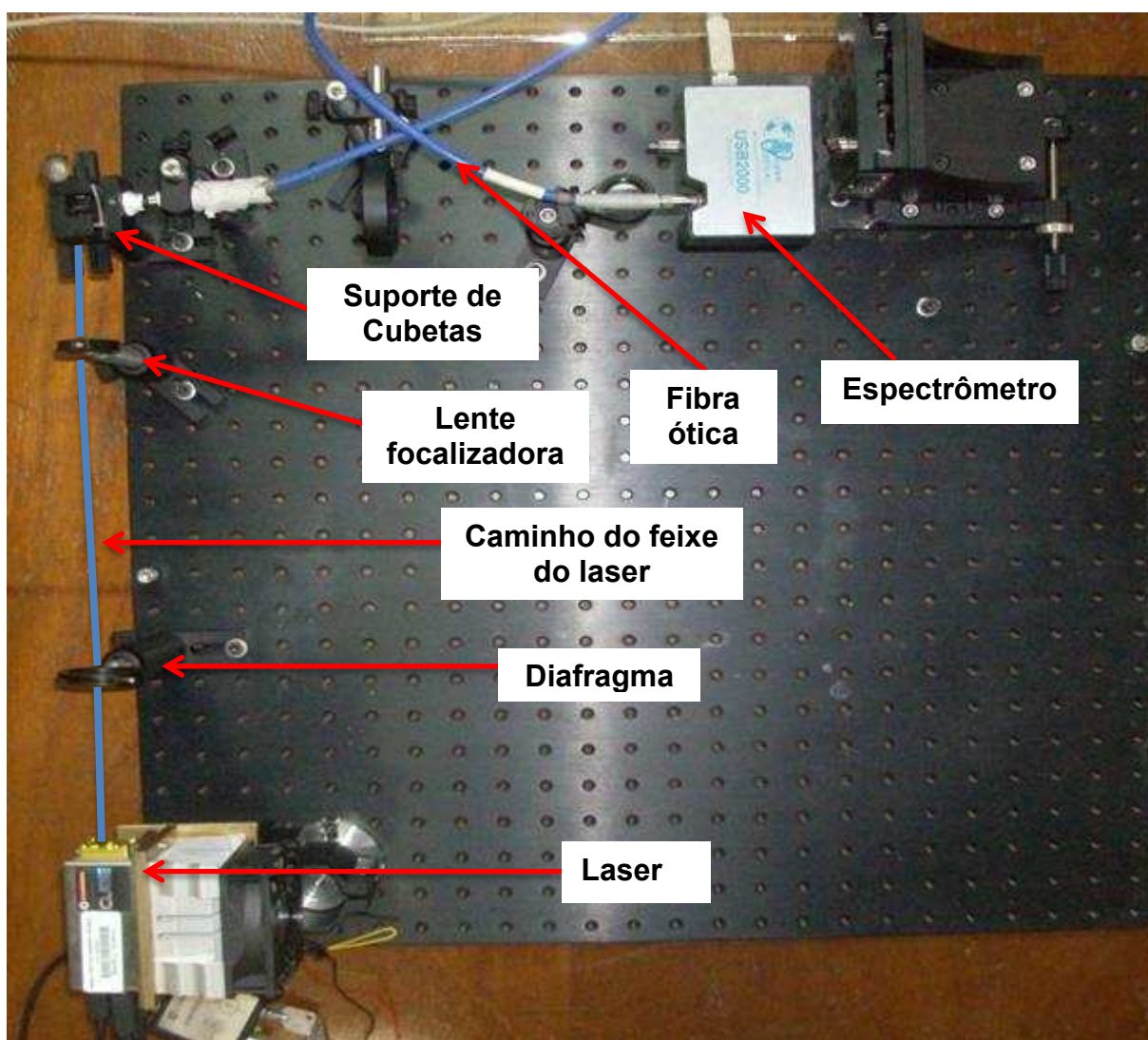


Figura 3.4: Montagem do sistema de caracterização por fotoluminescência.

Para efetuar as medidas da fluorescência dos pontos quânticos, estes eram colocados em uma cubeta retangular de quartzo e esta, por sua vez, era posta no suporte para cubetas (Figura 3.5), que apresenta espelhos ajustáveis, uma conexão para a fibra ótica do espectrômetro e também uma abertura para a entrada do feixe

de luz do laser. Um feixe de luz, vindo do laser, é focalizado na amostra, utilizando uma lente focalizadora. Parte do laser é absorvida e outra parte passa direto pela amostra. A parte que passa direto é refletida por um espelho no suporte e passa novamente através da amostra, maximizando a absorção de luz. A luz absorvida faz com que a amostra emita luz visível em todas as direções. Parte dessa luz é emitida na direção da fibra ótica e parte é emitida na direção contrária. Essa porção é refletida por um espelho no suporte e enviada para a fibra ótica, maximizando a luz coletada. A luz coletada pela fibra ótica é levada até o espectrômetro que efetua as medidas. Um filtro de cor que transmite luz com comprimentos de onda acima de 400 nm foi colocado antes da entrada da fibra ótica para permitir que somente o sinal proveniente da amostra fosse coletado.

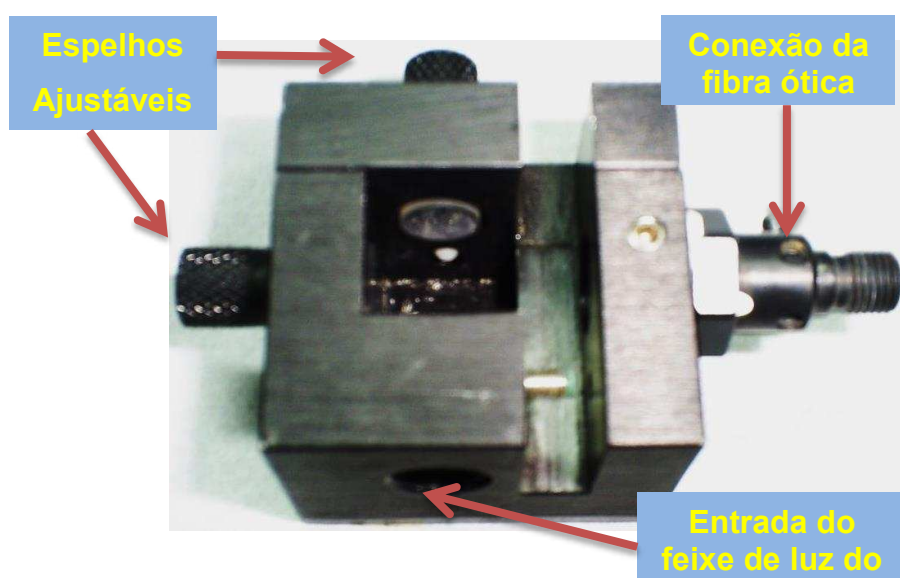


Figura 3.5: O suporte para cubetas que está sendo utilizado. Os pinos à esquerda e na parte superior são suportes para espelhos e a rosca à direita é para a conexão da fibra ótica. O feixe de luz do laser passa pela abertura na parte inferior.

Para as medidas de fluorescência dos pontos quânticos, nos concentramos na medida de *scope* e também na irradiância relativa entre as várias opções de medida do espectrômetro. O *scope* é apenas a medida do espectro da amostra sem nenhuma correção. Já a irradiância relativa é a resposta do espectrômetro com as devidas calibrações do equipamento (absorção de luz pelos materiais que compõem o equipamento e diferença em sensibilidade dos fotodiodos do detector para diferentes comprimentos de onda). Essa medida é muito importante porque ela

representa o sinal que realmente está sendo emitido pela fonte luminosa.

As correções necessárias para a medida de irradiância relativa são obtidas das medidas de *scope* do escuro e de uma lâmpada de tungstênio, que são, respectivamente, o *dark* e o espectro de referência do corpo negro.

A medida do *dark* é efetuada sem nenhuma fonte de luz, ou seja, durante sua medida todas as fontes de luz são eliminadas, o ambiente fica completamente escuro, sendo assim o sinal adquirido pelo espectrômetro é decorrente dos ruídos eletrônicos que o sistema possui.

Já a medida do espectro de referência é o sinal coletado de uma lâmpada de tungstênio. Antes de efetuar essa medida a lâmpada permanece ligada por, aproximadamente, 30 minutos. Esse tempo de espera é necessário para que o filamento de tungstênio aqueça até sua temperatura característica, 2800 K, e durante a medida essa temperatura permaneça constante. Podemos observar na Figura 3.6 o *scope* da lâmpada de tungstênio. Vemos que o espectro não é o esperado para um corpo negro a 2800 K. Isso se deve ao fato do sensor do espectrômetro não ter a mesma sensibilidade para todos os comprimentos de onda (o detector não é muito bom para detectar comprimento de onda acima de, aproximadamente, 600nm).

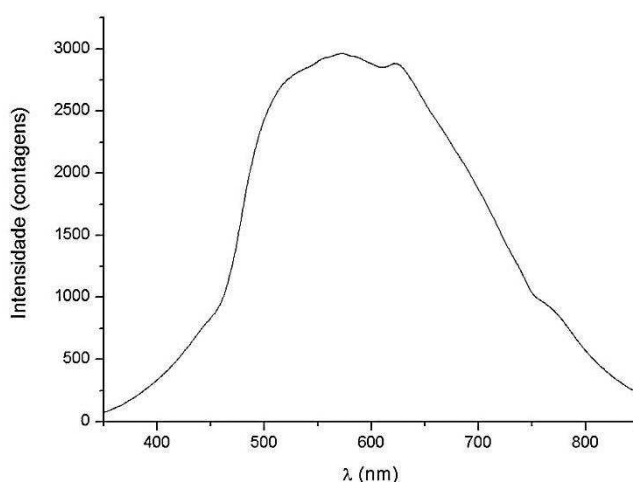


Figura 3.6: Espectro da lâmpada de tungstênio tomada como referência para o corpo negro [46].

Para efetuarmos a medida de *scope* precisamos seguir alguns passos. Após inicializar o software do USB2000, *Spectra Suite*, devemos introduzir os parâmetros de análise, que são: Integration Time (quanto tempo o detector ficará aberto), Scans

to Average (quantas curvas serão coletadas para se fazer uma média) e Boxcar Width (quantos pontos serão usados, em torno de um dado ponto para se fazer uma média). A melhor escolha desses parâmetros é necessária, pois estes determinam as características dos dados coletados, por exemplo, se aumentarmos muito o Integration Time teremos uma curva muito intensa que pode superar o valor máximo do equipamento, entretanto valores baixos implica em intensidades baixas. Os valores escolhidos devem ser mantidos de uma medida para outra, para que possamos depois comparar os resultados. Em nosso caso, os valores foram: 3 s para Integration Time; 5 para Scans to Average; 10 para Boxcar Width.

O espectro de irradiância observado é obtido pelo sistema a partir do seguinte cálculo efetuado pelo software:

$$I_{\lambda} = B_{\lambda} \cdot \frac{(S_{\lambda} - D_{\lambda})}{(R_{\lambda} - D_{\lambda})} \quad (1)$$

onde I_{λ} é a irradiância relativa, S_{λ} a medida de “scope” da amostra, R_{λ} é a referência para um espectro de corpo negro, D_{λ} a medida do escuro e B_{λ} seria um fator de correção para o sistema tomando como base o espectro de corpo negro teórico [47].

Em todos os espectros de fotoluminescência obtidos de nossas amostras, encontramos um pico em aproximadamente 439 nm que se refere a alguma interação da solução com o nosso sistema ótico. Este pico aparece não apenas em soluções aquosas, mas também em soluções que contém clorofórmio, álcool e acetona. Podemos observar este pico na Figura 3.7, sendo o primeiro pico da esquerda para direita. A origem desse pico ainda não foi determinada.

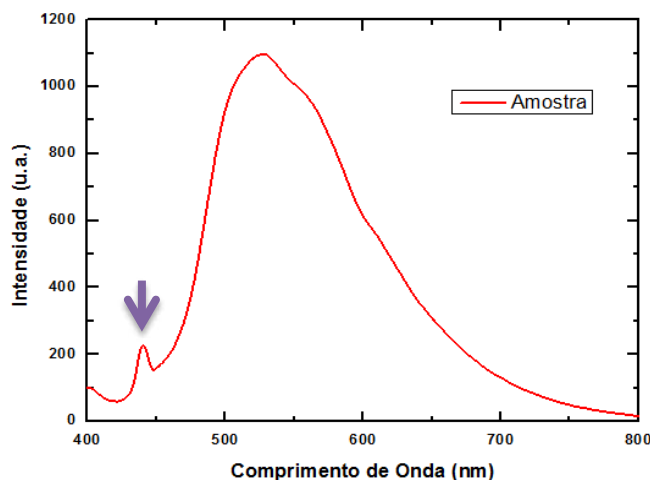


Figura 3.7: Gráfico de da intensidade de fluorescência em função do comprimento de onda de emissão de uma das amostras de pontos quânticos.

4- Resultados e Discussões

Primeiramente, observamos que os reagentes utilizados e as seguintes misturas: detergente e água; detergente, água e solução salina de Na_2S ; detergente, água e solução salina de CdCl_2 ; detergente, água e solução de NaOH/S ; solução salina de Na_2S ; solução salina de CdCl_2 ; solução de NaOH/S não apresentavam fluorescência.

Utilizando o método de síntese de nanopartículas coloidais de CdS descrito na seção 3.2, conseguimos obter nanopartículas com diversos tamanhos e com grande intensidade de emissão.

A Figura 4.1 mostra a fluorescência de algumas amostras excitadas com o laser UV. Nesta imagem, pode-se notar que mesmo com luz ambiente ainda é possível visualizar a fluorescência dos pontos quânticos devido a sua grande intensidade de emissão.



Figura 4.1: Fluorescência de algumas amostras de pontos quânticos coloidais, em cores distintas, excitadas com o laser UV. O frasco da esquerda contém apenas água mais detergente, já os demais contêm amostras de pontos quânticos de tamanhos diferentes.

4.1. Pontos Quânticos coloidais CdS sintetizados utilizando detergente comum como surfactante

Nesta parte do trabalho, vamos discutir os primeiros passos da elaboração da rota de síntese sugerida por nós, ou seja, descreveremos o procedimento de

produção de nanopartículas coloidais de CdS utilizando o detergente comum como surfactante.

O estudo de pontos quânticos coloidais sintetizados com detergente foi dividido em duas etapas: a primeira etapa consistiu na utilização de Na₂S como fonte do precursor de enxofre; já a segunda, foi com a utilização da solução NaOH/S como fornecedora desse precursor.

4.1.1. Utilização do Na₂S como fonte do precursor S²⁻

Nossa primeira análise consistiu em determinar a melhor quantidade de íons de S²⁻ que deveriam ser adicionados na solução aquosa de detergente para se formar os pontos quânticos. Logo, alteramos a quantidade de solução salina de Na₂S, sem alterar as quantidades de água, de detergente, da solução salina de CdCl₂ e nem a ordem de introdução das soluções salinas: primeiro a introdução da solução salina de Na₂S, e logo em seguida 10,0 µl de solução salina de CdCl₂. Todas as amostras foram preparadas a partir de uma solução de 0,1980 g de detergente em 150,0 g de água. A quantidade de solução de cada amostra está descrita na Tabela 4.1. Depois do preparo destas soluções, observamos logo em seguida a fluorescência de todas elas, como pode ser visto na Figura 4.2.

Amostra	Quantidade de solução de Na ₂ S (µl)
98A	10,0
99A	7,5
100A	5,0
101A	2,5

Tabela 4.1: Especificação das quantidades de Na₂S e CdCl₂ das amostras 98A a 101A.

É possível observar na Figura 4.2 que entre as amostras 98A a 100A a diminuição da quantidade de solução salina de sulfeto de sódio implica em pontos quânticos de tamanhos menores. Desta forma, variamos novamente a quantidade dessa solução entre 10,0 µl a 5,0 µl, com passo de 2,5 µl, além disso, variamos a ordem de introdução dos sais. A quantidade das soluções salinas introduzidas em

cada amostra, juntamente com a ordem de introdução estão especificados na Tabela 4.2.

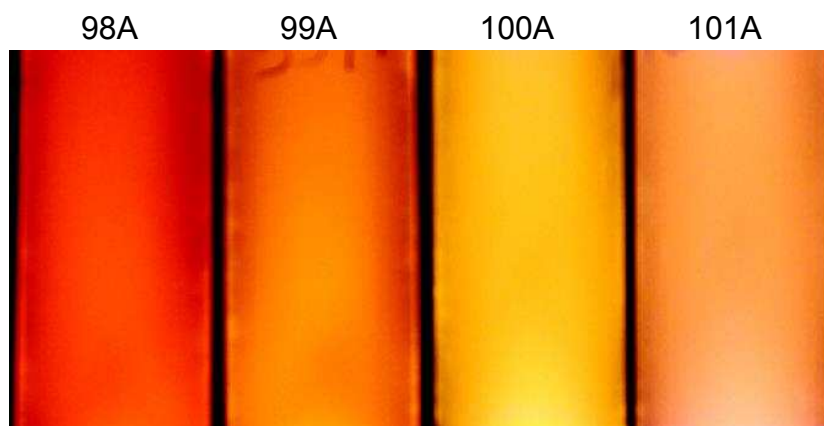


Figura 4.2: Amostras de pontos quânticos com tamanhos distintos devido a variação da quantidade de solução salina de sulfeto de sódio.

As amostras 108A a 113A foram preparadas com 150,0 g de água deionizada e 0,1980 g de detergente. Logo após o preparo, essas soluções ficaram sob agitação. Durante a agitação, foram adicionadas, então, as soluções salinas na ordem e quantidades indicadas na Tabela 4.2. Todas estas amostras foram preparadas em temperatura ambiente.

Amostra	Primeira Solução Salina a 1M Introduzida	Segunda Solução Salina a 1M Introduzida
108A	10,0 µl de Na ₂ S	10,0 µl de CdCl ₂
109A	7,5 µl de Na ₂ S	
110A	5,0 µl de Na ₂ S	
111A	10,0 µl de CdCl ₂	10,0 µl de Na ₂ S
112A		7,5 µl de Na ₂ S
113A		5,0 µl de Na ₂ S

Tabela 4.2: Especificações das quantidades e ordem de introdução das soluções salinas das amostras 108A a 113A.

Após o preparo notamos a fluorescência em todas as amostras, sendo que visivelmente as amostras 109A e 110A apresentaram os menores comprimentos de ondas e a 111A o maior comprimento de onda. Esta diferença de comprimentos de ondas persistiu por vários dias (Figura 4.3).

Pela Figura 4.3(a) pode-se notar que as amostras que apresentam a introdução do íon S^{2-} e posteriormente o Cd^{2+} , amostras 108A, 109A e 110A, apresentam tamanhos menores que as amostras com ordem inversa de introdução dos íons, mas com a mesma quantidade de soluções salinas (amostras 111A, 112A e 113A, respectivamente). Portanto, constatamos que a ordem das soluções altera o espectro de fluorescência das amostras. Observa-se novamente que a diminuição da quantidade de Na_2S implica em tamanhos menores de pontos quânticos para qualquer ordem de introdução das soluções salinas (Figura 4.3(b)).

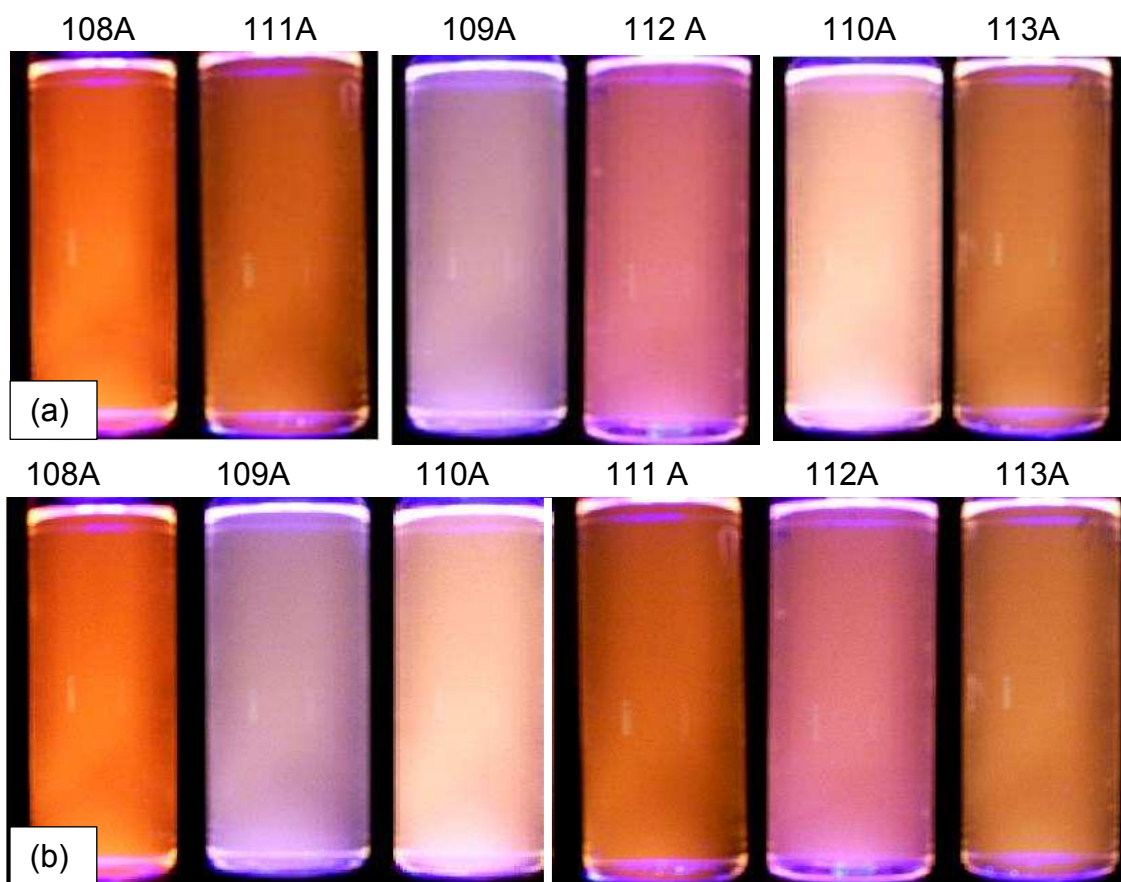


Figura 4.3: Amostras de pontos quânticos com fluorescência em comprimentos de onda distintos devido à variação da quantidade de solução salina de Na_2S e a ordem das soluções: **(a)** variação da ordem de introdução dos íons de Cd^{2+} e S^{2-} ; **(b)** variação da quantidade de íons de S^{2-} .

Depois de termos feito alterações nas quantidades das soluções salinas de Na_2S nas amostras de pontos quânticos com o intuito de obtermos um método de síntese que nos desse um ponto quântico de tamanho cada vez menor, variamos novamente a quantidade das soluções salinas de Na_2S , porém, com quantidades

entre 7,5 μl e 5,0 μl , as quais foram as quantidades que produziram amostras com os menores comprimentos de onda de fluorescência observados anteriormente.

As amostras 114A a 119A foram preparadas com 150,0 g de água deionizada e 0,1980 g de detergente. Após o preparo, essas soluções ficaram sob agitação. Durante a agitação, foram adicionadas, então, as soluções salinas a 1M na ordem e quantidades indicadas na Tabela 4.3.

Em todos os casos a fluorescência das amostras pôde ser observada logo após o preparo, sendo que a amostra 119A apresentou o menor comprimento de onda (Figura 4.4).

Amostra	Primeira Solução Salina a 1M Introduzida	Segunda Solução Salina a 1M Introduzida
114A	5,0 μl de Na_2S	10,0 μl de CdCl_2
115A	5,5 μl de Na_2S	
116A	6,0 μl de Na_2S	
117A	6,5 μl de Na_2S	
118A	7,0 μl de Na_2S	
119A	7,5 μl de Na_2S	

Tabela 4.3: Especificação das quantidades e ordens das soluções salinas nas amostras 114A a 119A.

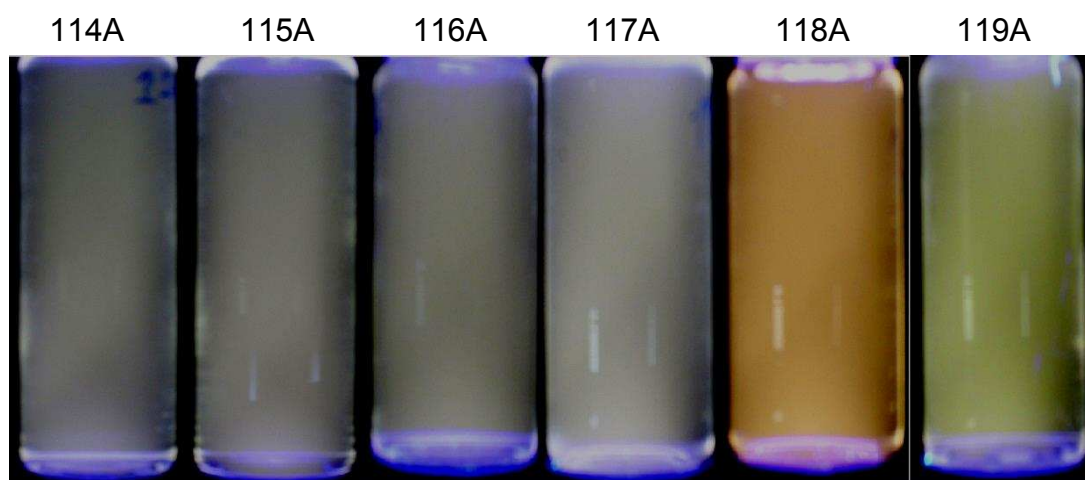


Figura 4.4: Amostras de pontos quânticos com fluorescência em comprimentos de onda distintos devido à variação da quantidade de solução salina de sulfeto de sódio.

No entanto, os resultados obtidos foram opostos aos encontrados

anteriormente: aumentando a quantidade do íon S^{2-} obtivemos nanopartículas com tamanhos menores. Isto pode ser visto nitidamente nas amostras 118A e 119A (Figura 4.4). Além disso, podemos perceber que as amostras 114A e 119A não apresentam as mesmas condições finais que as amostras com as mesmas características de preparo produzidas anteriormente, amostras 109A e 110A. Como pode ser visto na Figura 4.5, as amostras sintetizadas na última variação apresentam comprimentos de onda menores, mas intensidades menores. Acreditamos que isso seja devido ao fato do Na_2S ser higroscópico e por algum motivo este composto dever ter tido contado direto com ar por muito tempo ou até mesmo água e tenha se contaminado. Logo, a solução salina preparada com esta substância não apresenta uma concentração de íons de cádmio como as anteriores.

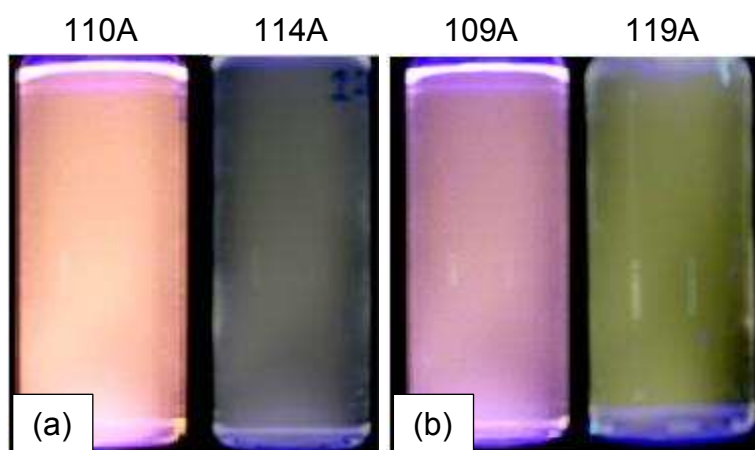


Figura 4.5: Pares de amostras com tamanhos distintos apesar de apresentarem as mesmas características de preparo: **(a)** soluções salinas a 1 M na seguinte ordem e quantidades: primeiro 7,5 μ l de solução salina de Na_2S e logo após 10,0 μ l de $CdCl_2$; **(b)** soluções salinas a 1 M na seguinte ordem e quantidades: primeiro 5,0 μ l de solução salina de Na_2S e logo após 10,0 μ l de $CdCl_2$.

Durante os primeiros meses de trabalho não tínhamos o controle do armazenamento dos pontos quânticos. Algumas das amostras produzidas foram mantidas em recipientes abertos, o que proporcionou resultados inesperados, como o aumento do comprimento de onda em um curto intervalo de tempo. Desta forma, verificamos se o contato das soluções mantidas em recipientes abertos com o ar do ambiente, interferia nas propriedades das nanopartículas. Preparamos, então, duas amostras diferentes e cada uma delas foi dividida em dois recipientes distintos. Estas duas amostras foram nomeadas como 102A e a 103A.

As duas amostras foram preparadas com 150,0 g de água e 0,1980 g de detergente. Após o preparo dessas soluções as amostras ficaram sob agitação e durante a agitação foram adicionadas as soluções salinas a 1 M na seguinte ordem: para a amostra 102A primeiro 10 µl de solução salina de Na₂S e logo após 10 µl de CdCl₂ e para a amostra 103A primeiro 5 µl de solução salina de Na₂S e logo após 10 µl de CdCl₂.

Após o preparo destas amostras, obtivemos a fluorescência imediata de ambas, sendo que a amostra 102A apresentou fluorescência no laranja enquanto a 103A, fluorescência amarela. Ambas com boa intensidade.

Depois do preparo, dividimos cada uma em duas amostras em quantidades iguais, sendo que uma dessas amostras foi colocada em recipiente com vedação (amostras 102A-0 e 103A-0) e as outras colocadas em recipientes sem vedação (amostras 102A-1 e 103A-1).

Acompanhamos a evolução das amostras por dias e constatamos que uma pequena quantidade da solução de pontos quânticos havia evaporado nos recipientes abertos (amostras 102A-1 e 103A-1). Observamos uma diferença na fluorescência entre as amostras. Notamos que as amostras 102A-1 e 103A-1 passaram a fluorescer em comprimentos de ondas maiores que as amostras 102A-0 e 103A-0. Além disso, a amostra 103A-0 era a que apresentava fluorescência no menor comprimento de onda, o que pode ser visto na Figura 4.6.

Desta forma, constatamos que para obtermos amostras com cores e intensidades de fluorescência estáveis devemos deixar nossas amostras com o mínimo de contato possível com o ar. Não sabemos de fato o que está ocorrendo com os nossos pontos quânticos, porém acreditamos em duas possibilidades. A primeira é que o aumento de concentração da solução devido a evaporação da água provoque o crescimento dos pontos quânticos. A segunda é que esteja ocorrendo alguma reação química entre os pontos quânticos e o ambiente.

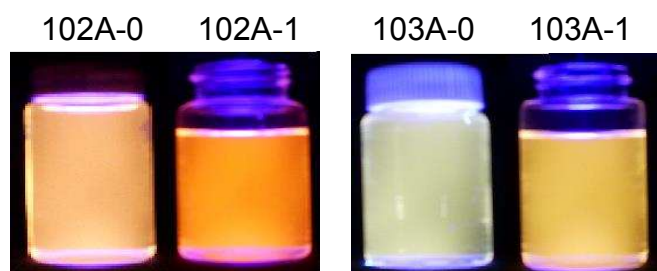


Figura 4.6: Amostras de pontos quânticos com distintos comprimentos de onda de fluorescência devido à diferença entre os recipientes, aberto ou fechado, e variação da quantidade de solução salina de sulfeto de sódio.

4.1.2 Utilização da solução de NaOH/S como fonte do precursor S^{2-}

Devido aos problemas mencionados anteriormente com o Na_2S e com as limitações encontradas na compra desta substância, tentamos substituir a solução de Na_2S por outras soluções que nos fornecesse o íon de enxofre, S^{2-} , que é de fundamental importância na síntese. A substituição se deu através da utilização da solução de NaOH/S descrita na seção 3.3.

O primeiro teste satisfatório de produção das nanopartículas de CdS utilizando a solução de NaOH/S foi com o preparo de uma solução de 150,0 g de água deionizada e 0,1980 g de detergente em que introduzimos 10,0 μ l de solução de NaOH/S (volume final de 500,0 ml) e depois 10,0 μ l de solução salina de $CdCl_2$ a 1 M, sendo que não observamos nenhuma fluorescência. Após 1 hora sob agitação, fomos introduzindo 10,0 μ l de solução de enxofre de cada vez. Após termos introduzido na solução cerca de 40,0 μ l de solução de enxofre nós notamos uma fluorescência no amarelo com intensidade fraca, esta amostra foi chamada de 0B. Ao logo do tempo esta amostra apresentou materiais aglutinados fluorescentes em meio à solução, que não mais fluorescia. Ao agitarmos a solução estes materiais se dissolviam levando a uma solução fluorescente, contudo com o passar do tempo esses aglutinados surgiam novamente.

Após três dias podíamos notar que a solução de enxofre não apresentava mais a coloração amarelada, ela se tornava transparente. Com o intuito de observar se esta mudança de coloração da solução de enxofre afetava as características dos pontos quânticos produzidos, outra amostra (1B), uma réplica da amostra anterior foi

preparada. Constatamos a mesma fluorescência, porém com intensidade maior, este aumento da intensidade será discutido posteriormente.

Para constatar se a ordem de introdução dos íons de Cd^{2+} e S^{2-} também afetava as novas nanopartículas produzidas com a solução de NaOH/S, preparamos duas amostras (2B e 3B), sendo que cada uma delas foi preparada a partir de uma solução de 0,1980 g de detergente em 150,0 g de água deionizada, 40,0 μl de solução de NaOH/S preparada com mais de uma semana de antecedência e 10,0 μl de solução salina de CdCl_2 a 1M. Porém a ordem de introdução dos íons foi diferente:

- ❖ amostra 2B: introduzimos primeiramente o íon de Cd^{2+} e em seguida o íon de S^{2-} ;
- ❖ amostra 3B: introduzimos primeiramente o íon de S^{2-} e em seguida o íon de Cd^{2+} .

Em ambos os casos, não foi observado fluorescência na solução. No entanto decorrido alguns dias, notamos a existência de uma camada fina composta de algum material transparente e quebradiço na superfície das amostras e que apresentava uma fluorescência avermelhada com boa intensidade. Não sabemos o motivo da formação dessa fina camada fluorescente, mas acreditamos que o fato da solução de NaOH/S não apresentar mais a coloração amarelada alterou de alguma forma a formação das nanopartículas em solução.

Sem saber quanto de íons de S^{2-} a solução de NaOH/S fornecia após seu preparo e se a quantidade desta solução introduzida nas amostras seria de fato a melhor quantidade, produzimos uma amostra com as mesmas características de síntese da 0B. Em seguida acrescentamos mais íons de S^{2-} em porções de 10,0 μl , 100,0 μl e 200,0 μl até termos uma solução com boa intensidade de fluorescência (amostra 8B). Essas condições só foram estabelecidas quando o volume de S^{2-} chegou próximo de 5,0 ml. Este teste foi feito e o resultado ficou bem próximo a esse elevado valor de S^{2-} (amostra 9B). Em ambos os caso, as amostras foram preparadas a partir de uma solução de NaOH/S decorridos 2 semanas de seu preparo, um fato que pode explicar a necessidade de introdução dessa grande quantidade de solução.

Assim, para analisarmos o efeito da idade da solução de NaOH/S na qualidade das nanopartículas, produzimos amostras durante duas semanas,

utilizando uma mesma solução de NaOH/S. Estas amostras estão especificadas na Tabela 4.4. Em todas as amostras introduzimos primeiramente 10,0 µl de solução salina de cloreto de cádmio a 1 M e depois 5,0 ml de solução NaOH/S na solução de água com detergente.

Amostra	Tempo decorrido do preparo (Dias)
13B	0
15B	1
16B	2
17B	3
21B	4
22B	7
23B	8
24B	9
25B	10
26B	13

Tabela 4.4: Especificação dos dias percorridos entre o preparo da solução NaOH/S e o preparo de cada amostra.

Todas as amostras apresentaram fluorescência logo após o preparo. Além disso, nos primeiros sete dias, as amostras preparadas apresentaram uma intensidade de fluorescência maior que a preparada no dia anterior, mas após estes sete dias as amostras ao serem preparadas apresentavam sempre uma intensidade de fluorescência menor até não haver nenhuma fluorescência (amostra 26B). O tamanho das nanopartículas apresentou quase sempre o mesmo valor, com uma fluorescência no amarelo. Entretanto, todas elas apresentaram uma coloração esverdeada sob luz branca. Havia, também, vários materiais aglutinados em meio à solução, com exceção das amostras 21B e 22B. Deste modo, notamos que o melhor dia de preparo dos pontos quânticos utilizando a solução de NaOH/S é uma semana após a produção desta solução. Com estes resultados preparamos amostras de pontos quânticos utilizando apenas solução de NaOH/S preparada uma semana antes.

Ainda não sabemos porque a solução de NaOH/S produz as melhores amostras apenas depois de 7 dias de seu preparo. Já entramos em contato com

alguns professores do Departamento de Química da UFV e discutimos a possibilidade de que a solução de NaOH/S seja analisada. Isso será feito no futuro.

Um fato até então intrigante é a utilização de uma grande quantidade de volume da solução de NaOH/S para obter nanopartículas com intensidades de emissão elevadas, sendo que anteriormente na síntese utilizando Na_2S obtínhamos aumento de intensidade quando a quantidade do íons S^{2-} era bem menor que a de Cd^{2+} . Assim, optamos por aumentar a concentração da solução de NaOH/S em 4 vezes, isto é, a solução final não mais terá um volume de 500,0 ml e, sim de 125,0 ml, decidimos também efetuar novamente um teste da quantidade de íons de S^{2-} que deveria ser adicionada nas amostras, da mesma forma que foi estabelecido nas amostras 8B e 9B, após a introdução do íon de Cd^{+2} . Como nas amostras 8B e 9B, este teste foi realizado a partir da introdução de 40,0 μl de solução de NaOH/S e 10,0 μl de solução salina de CdCl_2 a 1 M, nesta ordem, em uma solução de 0,1980 g de detergente em 150,0 g e, em seguida, a introdução de mais solução de NaOH/S. Neste caso, obtivemos uma melhor fluorescência após termos introduzido uma quantidade de 200,0 μl de S^{2-} na solução que já continha 40,0 μl desse sal, ou seja, a quantidade total de S^{2-} que produz as melhores condições de fluorescência foi de 240,0 μl .

Nosso próximo passo foi a variação da quantidade de S^{2-} em intervalos de 50,0 μl em torno de 250,0 μl , sendo que esta quantidade era introduzida de uma só vez na solução aquosa de detergente. Estas amostras são descritas na Tabela 4.5, sendo que todas as soluções foram preparadas a partir de uma solução de 150,0 g de água deionizada e 0,1980 g de detergente, sendo introduzido primeiramente a solução de NaOH/S e depois 10,0 μl da solução salina de CdCl_2 a 1 M.

Após o preparo dessas amostras, observamos a fluorescência imediata em todas as amostras. Entretanto, ao decorrer do tempo notamos que a amostra com menor comprimento de onda de fluorescência e maior intensidade era a amostra 35 B, como podemos ver na Figura 4.7.

Amostra	Quantidade de solução de NaOH/S (μ l)
27B	100
28B	150
29B	200
30B	250
31B	300
35B	350
36B	400
37B	450

Tabela 4.5: Especificação das quantidades de solução de NaOH/S das amostras de 27B a 31B e de 35B a 37B.

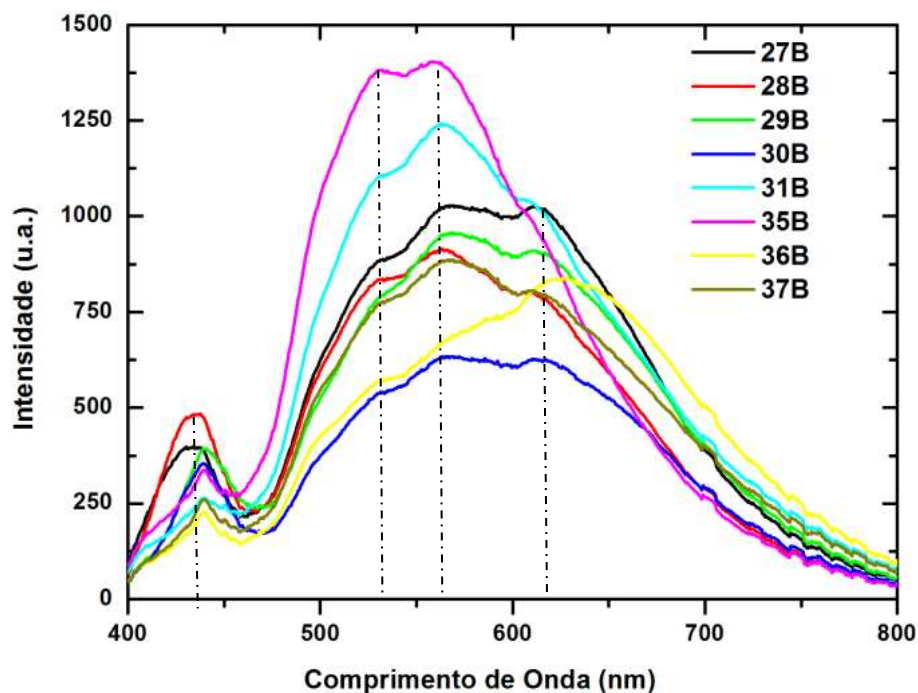


Figura 4.7: Intensidade de fluorescência em função do comprimento de onda de emissão das medidas de *scope* das amostras 27B à 31B e 35B à 37B, decorridos um mês após o preparo. Potência de saída do laser: 16,0 mW.

Podemos observar na Figura 4.7 a existência de quatro picos em todas as amostras na mesma posição (linhas verticais tracejadas), sendo que um deles corresponde ao pico devido ao sistema ótico utilizado, o pico mais a esquerda. Já os demais são devidos às amostras, picos estes que demonstram a existência de tamanhos diferentes de pontos quânticos na mesma solução. Notamos também que,

para a maioria das amostras, o aumento da quantidade da solução de NaOH/S torna o pico a direta menos intenso, enquanto os demais ficam mais intensos.

Verificamos também que o aumento da concentração de íons de S^{2-} na amostra não implica em um aumento ou diminuição da intensidade de fluorescência. Entretanto, podemos dizer que a quantidade existente na amostra 35D proporciona um resultado final com maior intensidade de fluorescência, com picos de emissão nos menores comprimentos de onda e menor largura a meia altura que as demais amostras. Esses dois últimos aspectos demonstra a predominância na solução de nanocristais com tamanhos menores, o que é desejado por nós.

Observamos que a fluorescência dos pontos quânticos produzidos pelo método puramente aquoso era reversível em relação ao aquecimento e resfriamento da amostra. Efetuamos medidas de fluorescência de uma amostra que foi preparada em temperatura ambiente (estado inicial). Após seu preparo, ela foi aquecida a uma temperatura de cerca de 80°C (estado intermediário). Logo após atingir esta temperatura, ela foi resfriada até a temperatura ambiente (estado final). O gráfico da medida *scope* desta amostra pode ser observado na Figura 4.8.

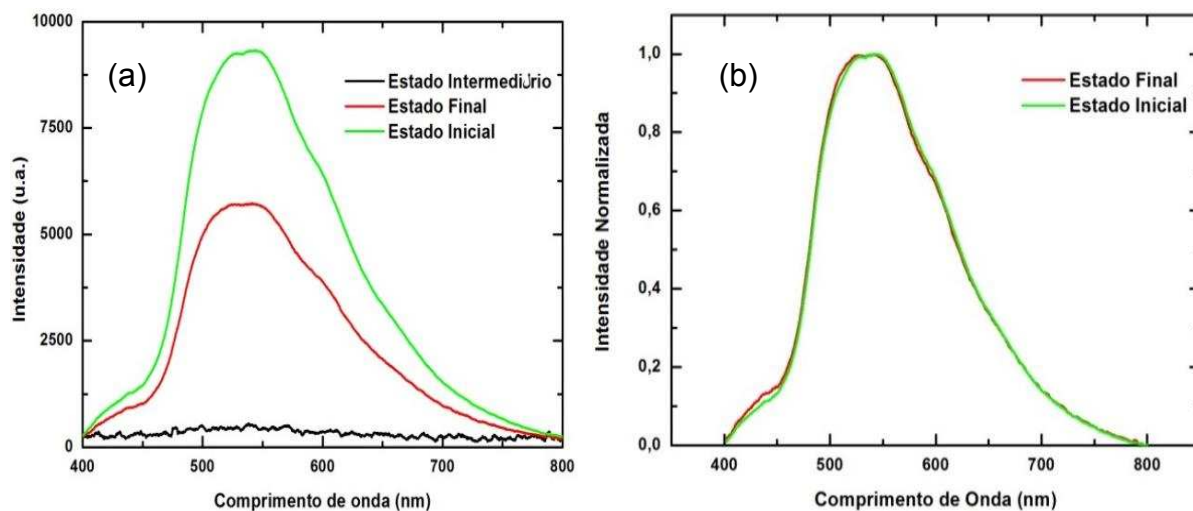


Figura 4.8: (a) Intensidade de fluorescência em função do comprimento de onda de emissão da medida de *scope* de uma amostra de pontos quânticos que foi aquecida. (b) Intensidade normalizada em função do comprimento de onda da amostra mostrada em (a). Potência de saída do laser: 16,0 mW.

É possível observar na Figura 4.8(b) que o estado final apresenta os mesmos picos do estado inicial, o que nos leva a afirmar que as nanopartículas apresentam tamanhos reversíveis com relação ao aumento de temperatura, apesar da diminuição da intensidade.

A fim de obtermos a melhor quantidade de detergente nas amostras preparadas com a solução de NaOH/S, nós preparamos uma série de amostras de pontos quânticos com diferentes quantidades de detergente, como mostrado na Tabela 4.6. Em todas as amostras, nós mantivemos as mesmas quantidades e ordem de introdução das soluções, sendo que primeiramente introduzimos 350,0 μl da solução de NaOH/S e depois 10,0 μl da solução salina de CdCl_2 a 1 M.

Amostra	Quantidade de detergente
54B	0,1920 g
55B	0,1950 g
56B	0,1980 g
57B	0,2010 g
58B	0,2030 g

Tabela 4.6: Especificação das quantidades de detergente das amostras de 54B a 58B.

Todas as amostras apresentaram fluorescência imediatamente após seu preparo. Entretanto, observamos que a amostra com melhor resultado foi a amostra 57B, como podemos ver na Figura 4.9(a).

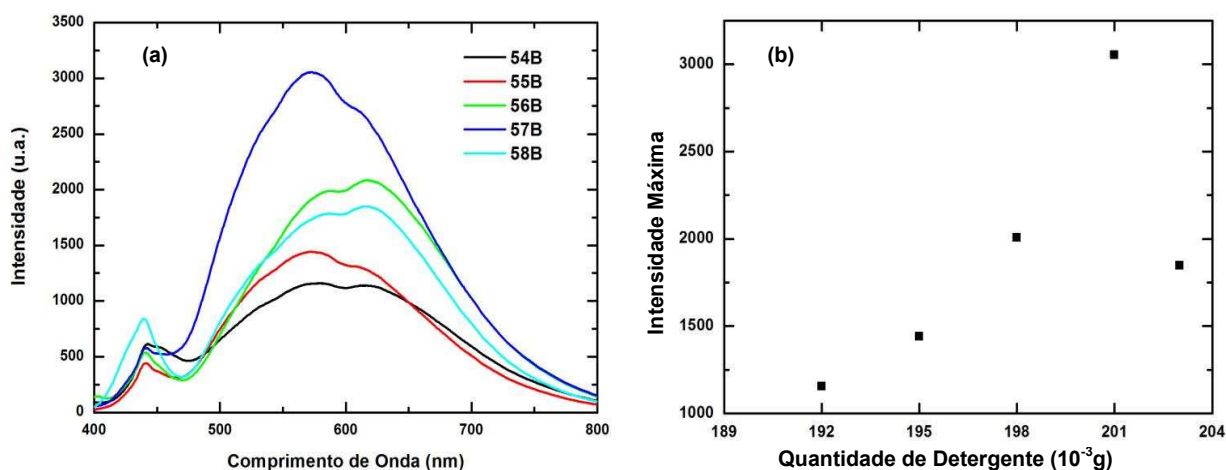


Figura 4.9(a) Intensidade de fluorescência em função do comprimento de onda de emissão das medidas de *scope* das amostras de pontos quânticos especificados na Tabela 4.6 decorridos uma semana do preparo; **(b)** Intensidade máxima de fluorescência em função da quantidade de detergente das amostras de pontos quânticos especificados na Tabela 4.6 decorridos uma semana do preparo. Potência de saída do laser: 16,0 mW.

Na Figura 4.9(b) pode-se notar que o aumento da quantidade de detergente na amostra levou a um aumento da intensidade de fluorescência até que a quantidade de detergente fosse 0,2010 g. A partir desse valor a intensidade de

fluorescência apresentou uma queda. Logo, a quantidade de surfactante de 0,2010 g foi a que apresentou o melhor resultado final, ou seja, maior intensidade de fluorescência e menor comprimento de onda de emissão. Provavelmente, quantidades de detergente menores do que o da amostra 57D não conseguem separar nanopartículas pequenas umas das outras, logo estas se chocam e formam nanocristais de tamanhos maiores. Não sabemos porque o aumento da quantidade de detergente acima de 0,2010 g produz novamente o aumento do tamanho das nanopartículas novamente.

Notamos, na Figura 4.10(a), que há um aumento da intensidade de fluorescência durante um mês do preparo. Entretanto, podemos verificar na Figura 4.10(b) que durante uma semana os picos com maior intensidade permaneceram os mesmos. Porém, após uma semana a amostra continua a ter um aumento da intensidade, mas apresenta um pequeno deslocamento da curva e do pico mais intenso para a direita. Ou seja, decorrido um mês do preparo as nanopartículas com tamanhos menores começam a se aglutinar e formam nanopartículas com tamanho maior.

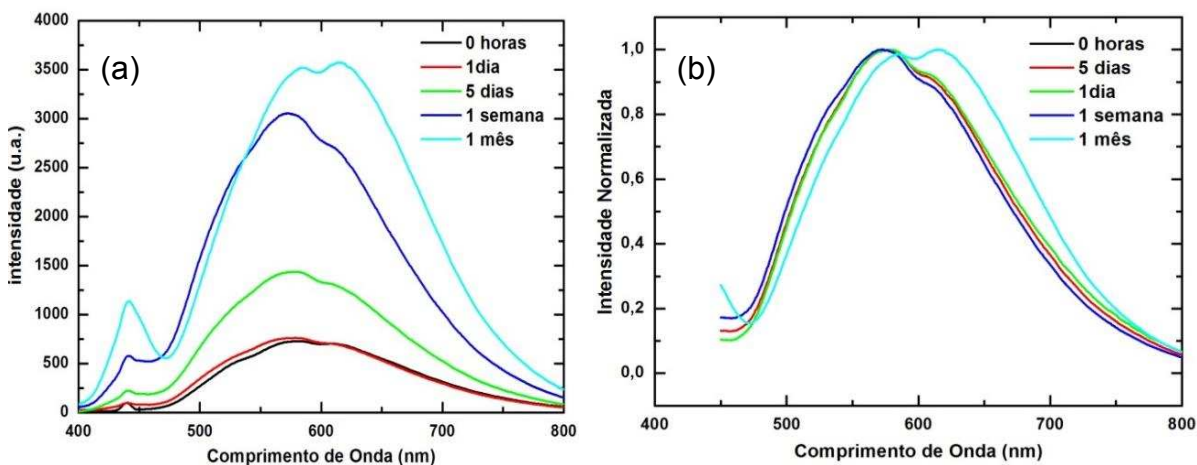


Figura 4.10: (a) Intensidade de fluorescência em função do comprimento de onda emissão de medidas de *scope* da amostra 57B em diferentes instantes de tempo após seu preparo, mas com os mesmos parâmetros de medida. (b) Intensidade normalizada da fluorescência em função do comprimento de onda da amostra 57B em diferentes instantes de tempo após seu preparo. Potência de saída do laser: 16,0 mW.

Observamos durante os preparos dos pontos quânticos que a solução de NaOH/S permanecia amarelada por um longo período se esta estivesse em um recipiente fechado e com pouco ar em seu interior. Desta forma, verificamos se o contato direto da solução de NaOH/S com o ar do ambiente tornaria a solução

transparente mais rapidamente. Preparamos uma solução de NaOH/S e a dividimos em dois recipientes diferentes, sendo que um dos recipientes foi lacrado e o outro recipiente foi deixado aberto.

Após um semana, preparamos duas amostras a partir dessa solução de NaOH/S. Estas duas amostras são a 59B e 60B, preparadas a partir de um solução de 0,1980 g de detergente em 150,0 g de água deionizada, sendo introduzido 350 μ l da solução de NaOH/S e depois 10,0 μ l da solução salina de CdCl₂ a 1 M. A única diferença de uma amostra para outra foi o tipo de solução de NaOH/S, a amostra 59B foi preparada usando a solução que permaneceu em um recipiente fechado e a amostra 60B foi preparada com a solução que permaneceu no recipiente aberto. A quantidade de detergente em ambas as amostras não corresponde ao valor que nos fornece as melhores amostras (0,2010 g), como vimos na última análise. Isso se deve ao fato de que o resultado anterior foi obtido após um mês do preparo das amostras estudadas e estas duas amostras, 59B e 60B, foram preparadas após alguns dias do preparo das amostras 54B a 58B, portanto ainda não tínhamos o conhecimento da melhor quantidade de detergente.

Imediatamente após o preparo das amostras, observamos que ambas as amostras fluoresceram, porém a amostra 59B apresentou intensidade de fluorescência baixa, como podemos ver na Figura 4.11.

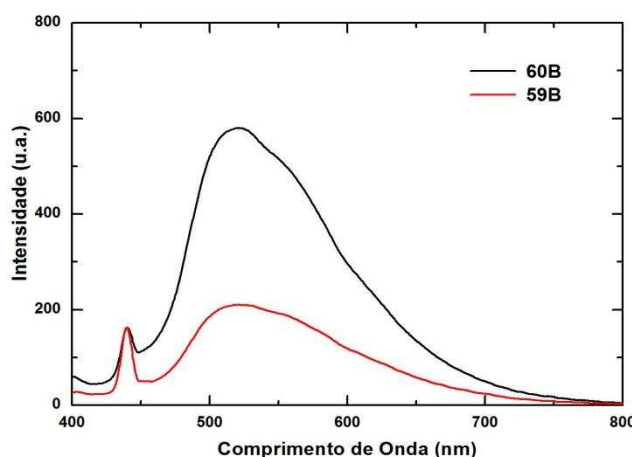


Figura 4.11: Intensidade de fluorescência em função do comprimento de onda de emissão das medidas de *scope* das amostras de pontos quânticos 59D e 60D. Potência de saída do laser: 16,0 mW.

A partir da Figura 4.11 podemos concluir que o fato da solução permanecer na coloração amarelada não produz bons resultados na preparação dos pontos quânticos, apesar dessa solução ter sido utilizada uma semana após o seu preparo.

Ainda não sabemos o que está sendo alterado na solução de NaOH/S à medida que ela envelhece.

A utilização de pontos quânticos coloidais em sistemas biológicos é de grande interesse. No entanto a introdução dos pontos quânticos sintetizados pela rota sugerida por nós apresenta limitações de utilização, já que o cádmio é um elemento tóxico. Uma maneira de diminuir a toxicidade dos pontos quânticos de CdS é encapsular os mesmos, ou seja formar uma casca em torno deles, utilizando um material que não é tóxico.

Estudos de outros grupos [48, 49] mostram que o gap do CdS é de 2,42 eV e que o gap do ZnS é de 3,7 eV. Desta forma, tentamos encapsular nossos pontos quânticos utilizando o sulfeto de zinco, ZnS, a partir de uma solução salina de ZnSO₄ a 1 M.

Com o intuito de diminuir os erros existentes nas medidas das quantidades de soluções salinas introduzidas nas amostras, optamos em diminuir a concentração dessas soluções em 10 vezes, ou seja, nossas soluções salinas que tinham a concentração de 1M passaram a ser 0,1M. Logo, ao em vez de introduzir, por exemplo, 10,0 µl de solução salina de cloreto de cádmio passamos a utilizar 100,0 µl.

Nossa primeira tentativa de encapsulamento das nanopartículas foi a utilização de 75,0 g de uma amostra de pontos quânticos com fluorescência no comprimento de onda do laranja (amostra 70B). Esta amostra foi preparada a partir de 0,1980 g de detergente em 150,0 g de água deionizada, sendo introduzido 350 µl da solução de NaOH/S e depois 100,0 µl da solução salina de CdCl₂ a 0,1 M. Após a formação das nanopartículas de CdS adicionamos mais 29,2 µl de solução de NaOH/S e depois 16,0 µl da solução salina de ZnSO₄ a 0,1 M, sob agitação. Após a adição dessas soluções, a amostra foi nomeada como 70B' e apresentou um aumento da intensidade de fluorescência em comparação com a amostra 70B, porém observamos material decantado.

Como a ideia é formar uma fina casca de ZnS em torno do CdS optamos em utilizar, no primeiro teste, um pequena quantidade de íons de Zn²⁺ e de S²⁻, tal que a quantidade de S²⁻ seja igual a 1/12 do total de íons de S²⁻ que foi introduzido na amostra matriz, amostra 70B, já a quantidade de Zn²⁺ é 1/6 da quantidade de Cd²⁺.

Podemos observar na Figura 4.12(a) um aumento da intensidade de fluorescência da amostra 70B após um possível encapsulamento, amostra 70B'. Já na Figura 4.12(b) observamos que o máximo de fluorescência da amostra 70B' apresenta um pequeno deslocamento para a esquerda em relação ao da amostra 70B. A mudança no espectro de fluorescência pode ser devida a uma mudança na estrutura dos níveis de energia dos pontos quânticos.

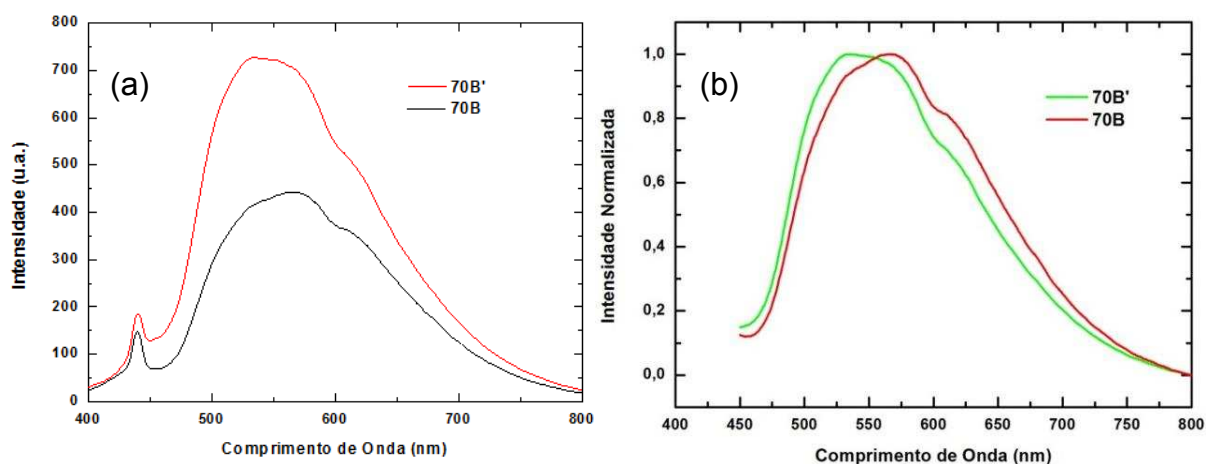


Figura 4.12: (a) Intensidade de fluorescência em função do comprimento de onda de emissão das medidas de scope das amostras de pontos quânticos 70B e 70B'; (b) Intensidade normalizada da fluorescência em função do comprimento de onda das amostras 70B e 70B'. Potência de saída do laser: 16,0 mW.

Com a adição de mais S^{2-} e Zn^{2+} as amostra apresentaram grande mudança na intensidade de fluorescência, embora tenha aparecido aglutinados na solução. Tendo como objetivo eliminar estes aglutinados variamos as quantidades de S^{2-} e Zn^{2+} . Através dessas variações obtivemos uma amostra que apresentava alta intensidade comparada com a amostra 70B' além de não ter em solução materiais aglutinados. Esta amostra foi a 118B' (Figura 4.13), formada a partir de 0,1980 g de detergente em 150,0 g de água deionizada, sendo introduzidos 350 μ l da solução de NaOH/S e depois 100,0 μ l da solução salina de $CdCl_2$ a 0,1 M. Após o preparo, adicionamos mais 40,0 ml de solução de NaOH/S e depois 16,0 μ l da solução salina de $ZnSO_4$ a 0,1 M, sob agitação.

Embora tenhamos encontrado as devidas quantidades de íons que proporcionavam pontos quânticos com melhores intensidades e menores comprimentos de onda de emissão, vimos que se trocássemos a ordem de introdução das soluções obtínhamos uma amostra com intensidade superior à da

118B' acompanhado de um pequeno deslocamento da curva para menores comprimentos de onda (Figura 4.14). Esta troca consiste na introdução dos íons de S^{2-} e Z^{2+} antes da formação do CdS na solução aquosa de detergente. Portanto a amostra mais intensa, amostra 119B', foi preparada a partir de 0,1980 g de detergente em 150,0 g de água deionizada, sendo introduzido 40,0 μ l de solução de NaOH/S e depois 16,0 μ l da solução salina de $ZnSO_4$ a 0,1 M, sob agitação. Em seguida foi acrescentado mais 350 μ l da solução de NaOH/S e depois 100,0 μ l da solução salina de $CdCl_2$ a 0,1 M.

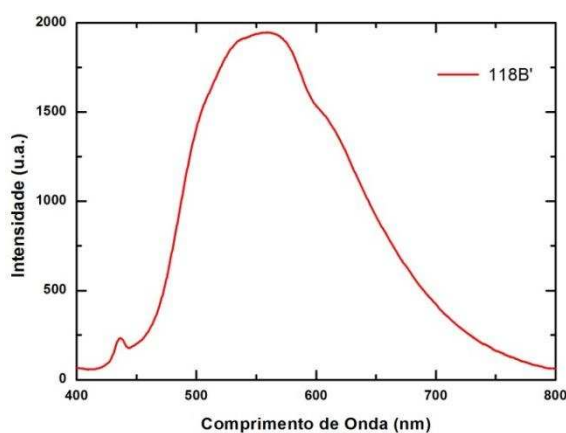


Figura 4.13: Intensidade de fluorescência em função do comprimento de onda de emissão da medida de *scope* da amostra de pontos quânticos 118B' após uma semana de seu preparo. Potência de saída do laser: 8,0 mW.

Ao caracterizarmos a amostra 119B' e 118B' utilizando a mesma potência do laser que as amostras anteriores, 16 mW. Notamos que a intensidade de fluorescência era muito maior que as demais fazendo com que seu espectro saturasse (a intensidade de fluorescência ficava acima de 4000 u.a., sendo este o ponto de saturação do USB2000). Desta forma tivemos que baixar a potência do laser para 8 mW, o que nos proporcionou o espectro das Figuras 4.13 e Figura 4.14.

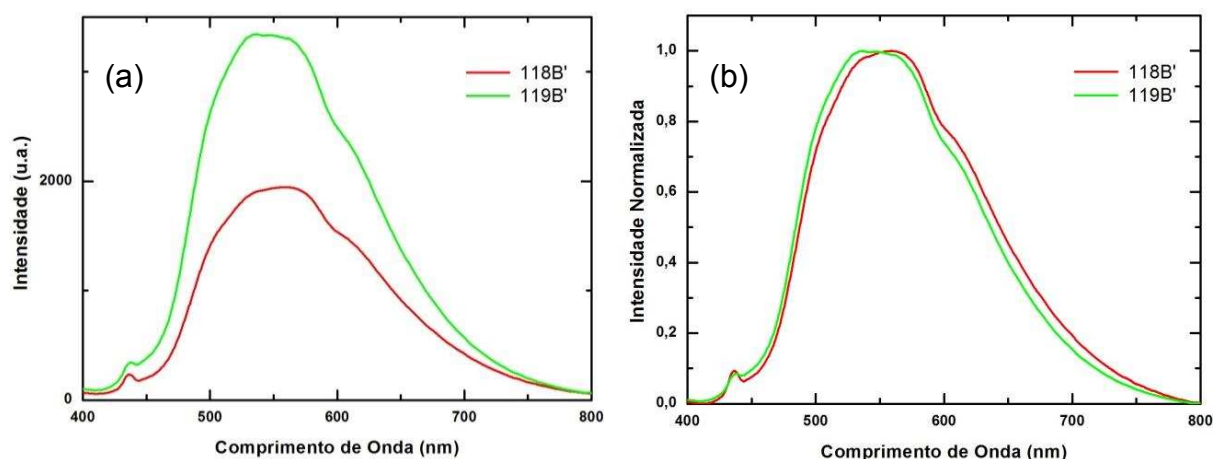


Figura 4.14: (a) Intensidade de fluorescência em função do comprimento de onda de emissão das medidas de *scope* das amostras de pontos quânticos 118B' e 119B'; (b) Intensidade normalizada da fluorescência em função do comprimento de onda das amostras 118B' e 119B'. Potência de saída do laser: 8,0 mW.

A adição do elemento Zn nos pontos quânticos de CdS proporciona a formação de nanopartículas com fluorescência em comprimentos de ondas menores e com alta intensidade. Porém, o fato de termos de introduzir os íons de Zn^{2+} junto com os de Cd^{2+} , antes da formação das nanopartículas de CdS é estranho. Podemos imaginar a ocorrência de dois processos. O primeiro é que o Zn está sendo incorporado ao CdS como dopante, ao invés de formar a casca externa. O segundo é a segregação do Zn durante a produção do CdS: como temos muito mais Cd do que Zn, nanopartículas de CdS seriam formadas e no processo de cristalização o Zn seria segregado, formando uma camada de encapsulamento do CdS, como queríamos. Ainda não sabemos o que está realmente ocorrendo.

Ao longo do projeto tivemos a oportunidade de caracterizarmos uma das amostras preparadas utilizando o detergente através de microscopia de transmissão eletrônica de alta resolução (Figura 4.15). Esta análise foi feita pelo professor colaborador Sukarno Olavo Ferreira, utilizando o microscópio JEOL 3010 do LNNano em Campinas – SP.

Essa imagem nos mostra a rede cristalina de nanoestruturas que possuem um diâmetro da ordem de 6 nm. Acreditamos que essas nanoestruturas sejam os pontos quânticos de CdS, já que o tamanho delas corresponde aos tamanhos dos pontos quânticos de CdS relatados em outros trabalhos científicos. No entanto, para termos certeza devemos analisar a estrutura cristalina das partículas para vermos se coincide com a estrutura do CdS. Isso ainda não foi feito.

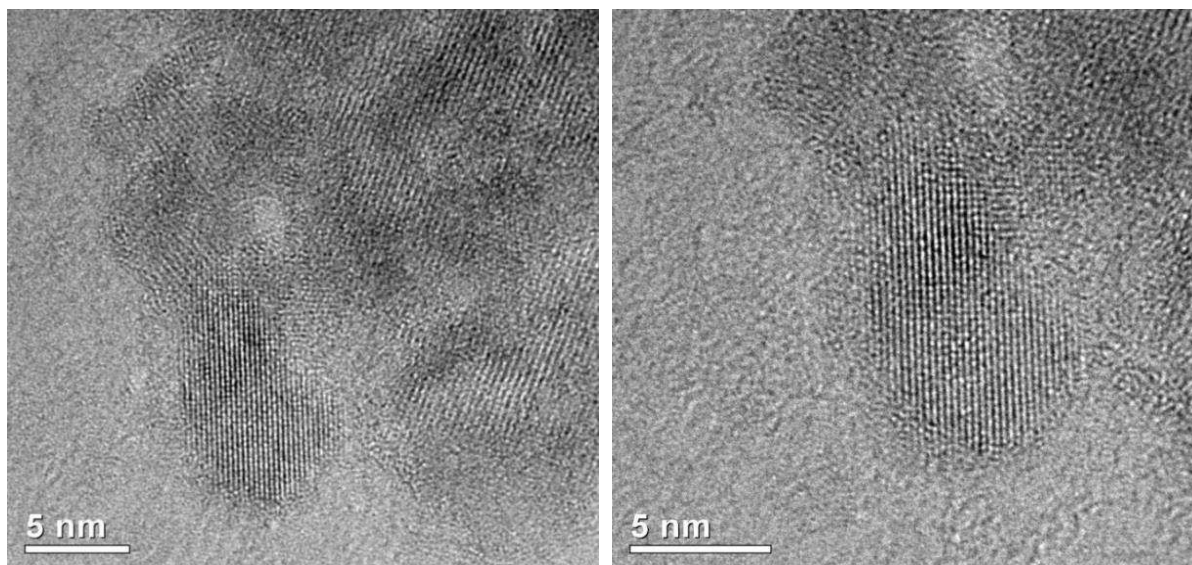


Figura 4.15: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos pontos quânticos obtidos utilizando o detergente. Imagens visualizadas são as mesmas, mas com aumentos diferentes

4.2. Pontos Quânticos coloidais de CdS sintetizados utilizando $C_{18}H_{29}NaO_3S$ como surfactante

Para que tenhamos pontos quânticos em soluções com menor quantidade de impurezas possível (substâncias presentes no detergente que a princípio não contribuem com a formação das nanopartículas), começamos a preparar nanopartículas utilizando apenas o principal reagente ativo do detergente, o linear alquil benzeno sulfonato de sódio ($C_{18}H_{29}NaO_3S$).

Os novos resultados demonstraram que estas amostras fluorescem em comprimentos de ondas menores que os das amostras anteriores com intensidades de fluorescência alta e grande estabilidade, condições desejadas por nós.

A primeira amostra produzida utilizando o novo surfactante foi a amostra 1D, preparada a partir de 0,1980 g de $C_{18}H_{29}NaO_3S$ em 150 g de água deionizada. Introduzimos nessa solução 350 μ l da solução de NaOH/S e depois 100,0 μ l da solução salina de $CdCl_2$ a 0,1 M. Observamos imediatamente após o preparo dessa amostra uma fluorescência no vermelho.

Como a quantidade de $C_{18}H_{29}NaO_3S$ em 0,1980 g de detergente é menor do que a quantidade desse surfactante colocado na amostra 1D, variamos a quantidade

desse composto em quantidades menores que 0,1980 g. Essas variações deram origem às amostras descritas na Tabela 4.7.

Amostra	Quantidade de $C_{18}H_{29}NaO_3S$ (g)
4D	0,0495
5D	0,0990
6D	0,1485
7D	0,1980

Tabela 4.7: Especificação da quantidade de $C_{18}H_{29}NaO_3S$ das amostras 4D a 7D.

Todas as amostras foram preparadas a partir de uma solução de surfactante em 150,0 g de água e introduzimos 350 μ l da solução de NaOH/S e depois 100,0 μ l da solução salina de $CdCl_2$ a 0,1 M.

Após o preparo das amostras observamos a fluorescência imediata de todas em cores distintas. Entretanto notamos que as amostras 4D e 5D apresentaram, visualmente, comprimentos de ondas de emissão menores do que as demais.

Na figura 4.16, podemos perceber que a diminuição da quantidade de surfactante nas amostras produziu o aumento da intensidade de fluorescência e a diminuição do comprimento de onda de emissão.

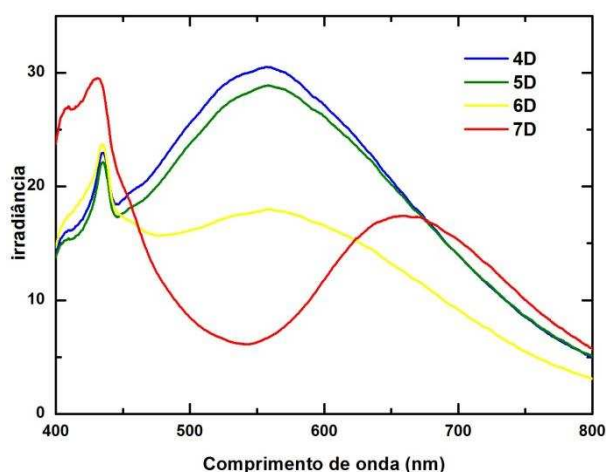


Figura 4.16: Irradiância relativa em função do comprimento de onda de emissão das amostras de pontos quânticos provenientes da variação da quantidade do surfactante $C_{18}H_{29}NaO_3S$. Potência de saída do laser: 16,0 mW.

Para obtermos uma dada quantidade de $C_{18}H_{29}NaO_3S$ que nos fornecesse na síntese nanopartículas pequenas e com um boa intensidade de fluorescência, variamos novamente a quantidade $C_{18}H_{29}NaO_3S$ entre as quantidades das amostras

4D e 5D, produzindo, assim, as amostras apresentadas na Tabela 4.8. Estas amostras são produzidas a partir de uma solução de surfactante em 150,0 g de água onde introduzimos 350 µl da solução de NaOH/S e depois 100,0 µl da solução salina de CdCl₂ a 0,1 M.

Amostra	Quantidade de C ₁₈ H ₂₉ NaO ₃ S (g)
8D	0,0495
9D	0,0742
10D	0,0990

Tabela 4.8: Especificação da quantidade de C₁₈H₂₉NaO₃S das amostras 8D, 9D e 10D.

Novamente observamos a fluorescência imediatamente após o preparo. A amostra 9D apresentou maior intensidade de fluorescência. Entretanto, a amostra 8D apresentou comprimento de onda de emissão ligeiramente menor do que as demais amostras como podemos observar na Figura 4.17.

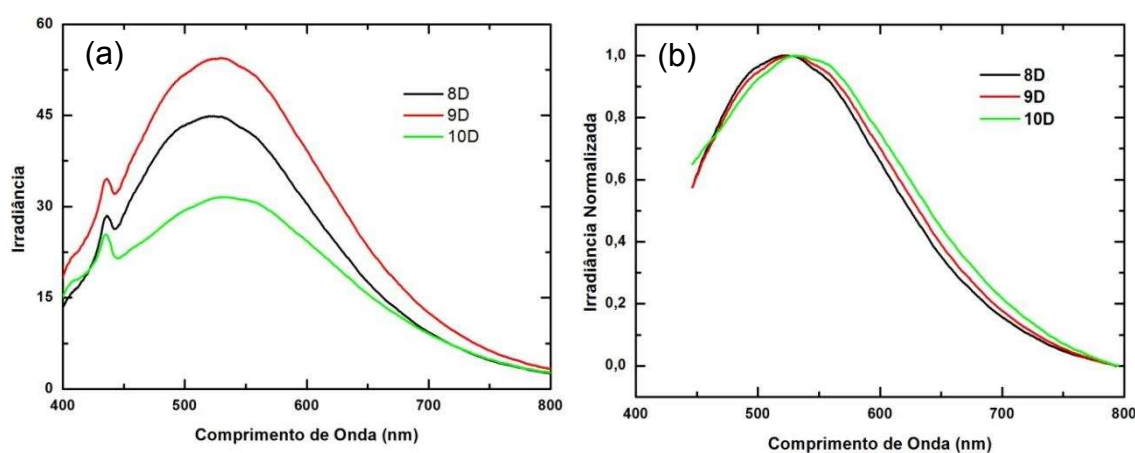


Figura 4.17: (a) Irradiância relativa em função do comprimento de onda de emissão das amostras de pontos quânticos provenientes da variação do surfactante C₁₈H₂₉NaO₃S; (b) Irradiância relativa normalizada em função do comprimento de onda de emissão das amostras de pontos quânticos provenientes da variação do surfactante C₁₈H₂₉NaO₃S. Potência de saída do laser: 16,0 mW.

Devido aos bons resultados obtidos com a introdução do elemento zinco nos pontos quânticos produzidos utilizando detergente, tentamos introduzir o mesmo elemento nas amostras preparadas com o C₁₈H₂₉NaO₃S com o intuito de obter nanopartículas com altas intensidades de fluorescência em comprimentos de onda menores. Assim, preparamos duas amostras, 19D' e 20D', de pontos quânticos que

diferiam apenas na ordem de introdução dos íons. A base para a produção dessas amostras era uma solução contendo 0,0494 g de $C_{18}H_{29}NaO_3S$ em 150 g de água.

A amostra 19D' foi preparada introduzindo 196,0 μ l da solução de NaOH/S e depois 100,0 μ l da solução salina de $CdCl_2$ a 0,1 M na solução base. Logo em seguida introduzimos mais 20,0 μ l da solução de NaOH/S e depois 16 μ l da solução salina de $ZnSO_4$ a 0,1 M.

Já para a amostra 20D' introduzimos 20,0 μ l da solução de NaOH/S e depois 16 μ l da solução salina de $ZnSO_4$ a 0,1 M na solução base. Em seguida adicionamos mais 196,0 μ l da solução de NaOH/S e depois 100,0 μ l da solução salina de $CdCl_2$ a 0,1 M.

Vimos anteriormente que a quantidade de surfactante que nos fornece alta intensidade não corresponde à utilizada nas amostras 19D' e 20D'. Isto se deve ao fato de que as amostras deste estudo foram preparadas poucos dias após a síntese das amostras anteriores e, desta forma, não tínhamos os resultados da melhor quantidade de surfactante a ser utilizada.

Na Figura 4.18(a) podemos observar a fluorescência dessas duas amostras e constatar a grande diferença que a mudança de ordem de formação das nanopartículas proporciona. A introdução dos íons para a produção de sulfeto de cádmio posterior aos íons para o preparo de sulfeto de zinco favorece a formação de nanopartículas de tamanhos menores.

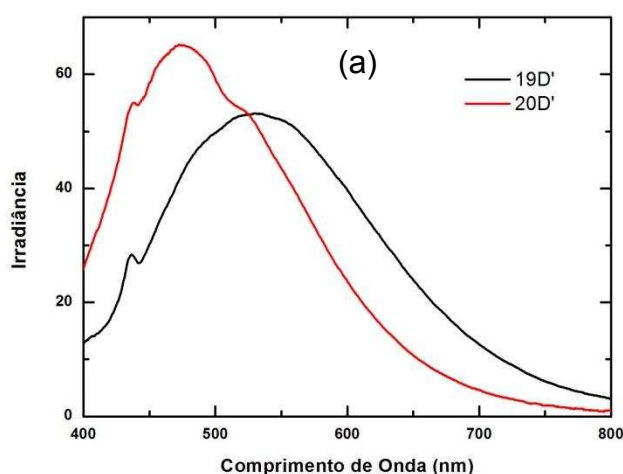


Figura 4.18: (a) Irradiância relativa versus comprimento de onda de emissão das amostras 19D' e 20D'; (b) Amostra 20D' que apresentou as melhores características entre as amostras com introdução de elemento Zn. Potência de saída do laser: 7,0 mW.

A amostra 20D' (Figura 4.18(b)), apresenta a maior intensidade de fluorescência nos menores comprimentos de onda obtida pelo método de síntese até o presente momento.

Ambas as amostras apresentaram intensidades surpreendentes, sendo que o espectro de irradiância relativa da Figura 4.18(a) foi obtido utilizando o laser em uma potência de 7 mW, potência esta muito abaixo da utilizada anteriormente, de 16 mW.

Ao longo dos nossos estudos decidimos preparar algumas amostras de pontos quânticos de CdS com a introdução de seus sais em soluções aquosas distintas, como ilustrado na Figura 4.19. Ao invés de inserirmos os íons de Cd^{2+} e S^{2-} no mesmo béquer, eram produzidas duas soluções com cada uma contendo um dos íons. Para a produção das nanopartículas as duas soluções eram misturadas.

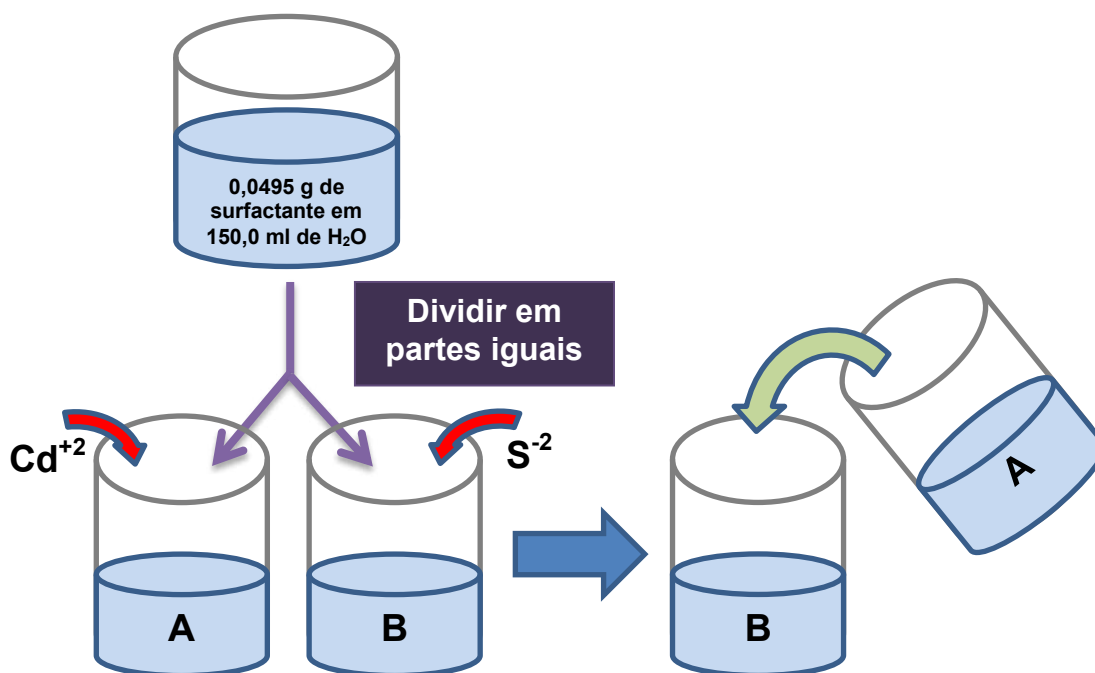


Figura 4.19: Representação simplificada do novo processo de síntese.

Nosso primeiro teste utilizando esse processo foi a variação da quantidade de íons de cádmio introduzidos na solução A sem alterar a quantidade de S^{2-} e nem a ordem de introdução. Para todas as amostras introduzimos 196,0 μl da solução de NaOH/S na solução B e depois a devida quantidade da solução salina de CdCl_2 a 0,1 M na solução A, como descrito na Tabela 4.9. No preparo das amostras introduzimos sempre a solução A na B como demonstrado na Figura 4.19. Após a mistura observamos a fluorescência imediata de todas as amostras (Figura 4.20(a)).

Amostra	Quantidade de Cd²⁺(μl)
62D	50,0
63D	100,0
64D	150,0
65D	200,0
66D	225,0
67D	250,0
68D	275,0

Tabela 4.9: Especificação da quantidade de Cd²⁺ das amostras 62D a 68D.

Como podemos ver na Figura 4.20(c) não existe um padrão entre a quantidade de Cd²⁺ e a intensidade ou comprimentos de onda de fluorescência das amostras. Vemos que a amostra 66D apresenta a maior intensidade de fluorescência desse grupo, possuindo, entretanto, o espectro mais largo, ou seja, a maior distribuição de tamanhos de nanopartículas. Já a amostra 68D fluoresce nos menores comprimentos de onda, mas com a intensidade mais baixa. Concluímos, portanto, que a quantidade do íon Cd²⁺ é um parâmetro que se deve ter o máximo de cuidado, pois valores distintos proporcionam aspectos totalmente diferentes no ponto quântico final.

Se compararmos as amostras preparadas nesse novo sistema de síntese com as últimas amostras sintetizadas pelo método anterior vemos uma diminuição brusca da intensidade de irradiância. Isto acontece não somente pela mudança da forma de produção, mas também devido à troca do espectrômetro. Anteriormente estávamos utilizando o USB 2000- Ocean Optics que não era de posse do Departamento de Física-UFV, por isso tivemos que substituir este pelo USB 4000- Ocean Optics que apresenta uma escala totalmente diferente do anterior.

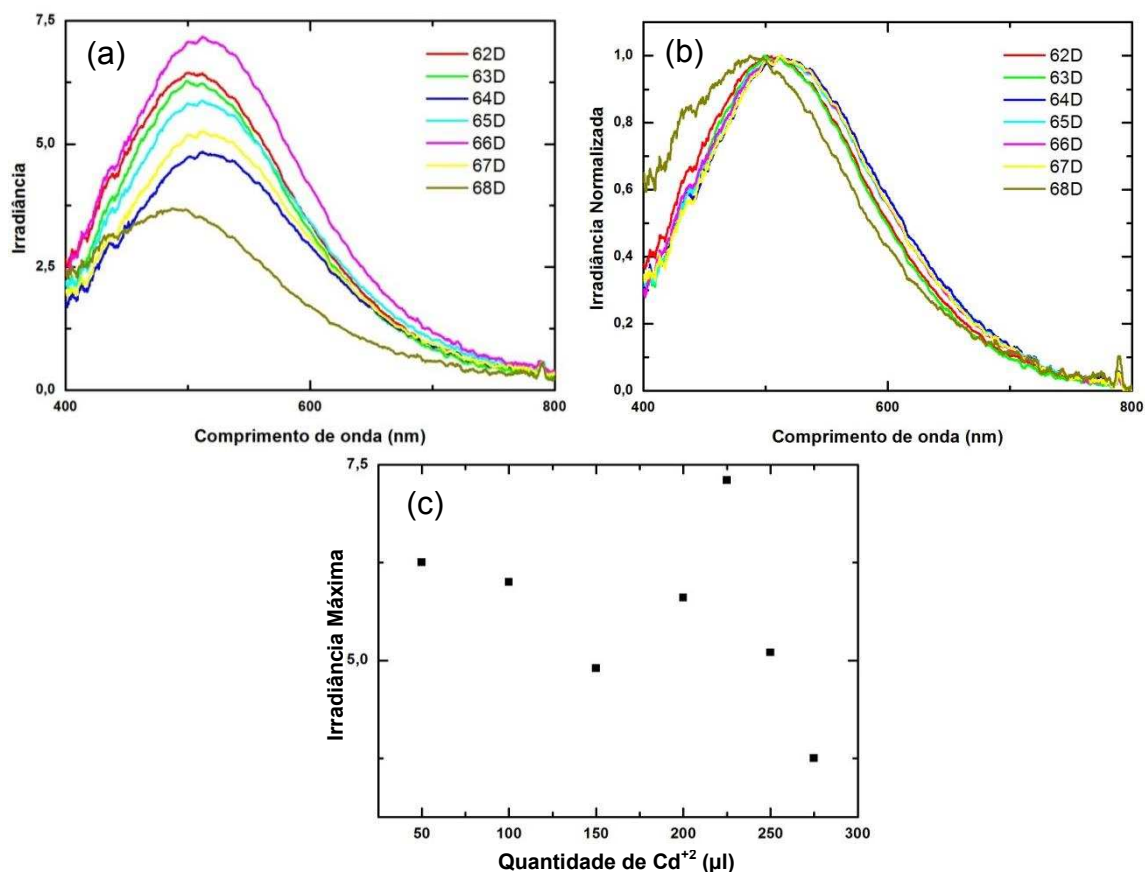


Figura 4.20: (a) Irradiância relativa em função do comprimento de onda de emissão das amostras de pontos quânticos provenientes da variação da quantidade de Cd^{2+} ; (b) Irradiância relativa normalizada em função do comprimento de onda de emissão das amostras mostradas em (a); (c) Irradiância relativa máxima em função da quantidade de íons de Cd^{2+} das amostras de pontos quânticos especificados na Tabela 4.9. Potência de saída do laser: 16,0 mW.

Nosso segundo passo foi a variação da quantidade de íons S^{2-} utilizada em cada amostra sem alterar a ordem da mistura das duas soluções e nem a quantidade de íons Cd^{2+} . As amostras foram preparadas com a introdução de 100,0 µl da solução de solução salina de CdCl_2 a 0,1 M na solução A e depois a devida quantidade de enxofre na solução B (Tabela 4.10), posteriormente a mistura da solução A na B.

Podemos observar nitidamente na Figura 4.21(a) que a mudança da concentração de íons de enxofre nas amostras propicia grandes mudanças no ponto quântico final. Na Figura 4.21(c) é possível notar que a intensidade da fluorescência aumenta com o aumento da quantidade de íons S^{2-} até 198,0 µl, quando começa a diminuir. Já a Figura 4.21(b) mostra um aumento gradativo do tamanho das nanopartículas ao passo que a quantidade de S^{2-} aumenta.

Amostra	Quantidade de íons de Enxofre (μl)
211D	49,0
212D	98,0
213D	147,0
207D	198,0
214D	247,0
215D	296,0
216D	345,0

Tabela 4.10: Descrição da quantidade de íons de enxofre introduzido em cada amostra de nanopartículas coloidais de CdS de 211D a 216D.

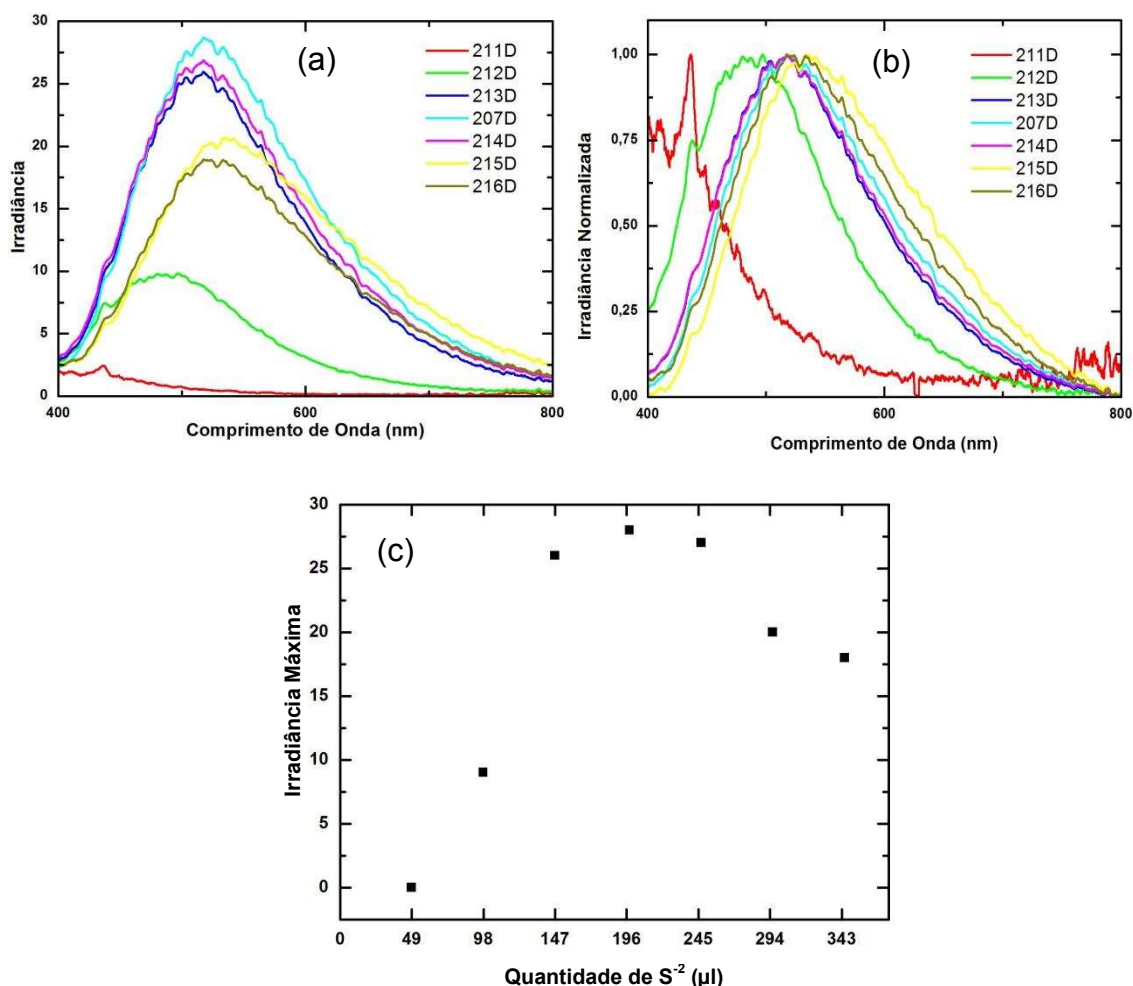


Figura 4.21: (a) Irradiância relativa em função do comprimento de onda de emissão das amostras de pontos quânticos provenientes da variação do enxofre descrito na Tabela 4.10; (b) Irradiância relativa normalizada em função do comprimento de onda de emissão das amostras mostradas em (a); (c) Irradiância relativa máxima versus quantidade de íons de S² das amostras de pontos quânticos especificados na Tabela 4.10. Potência de saída do laser: 7,0 mW.

Após o estudo das quantidades ideais dos íons Cd^{2+} e S^{2-} utilizados na síntese, fizemos uma análise da quantidade de água. Foram preparadas três amostras com as mesmas quantidades de íons, de surfactante e mesma ordem de mistura das soluções: 100,0 μl da solução salina de CdCl_2 a 0,1 M, 196,0 μl da solução de NaOH/S , 0,0495 g de $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$ e sempre adicionando a solução A na B. A quantidade de água de cada amostra está especificado na Tabela 4.11.

Amostra	Quantidade de Água deionizada (ml)
235D	100,0
236D	150,0
237D	200,0

Tabela 4.11: Especificação das amostras de pontos quânticos coloidais de CdS 235D a 237D que foram preparadas com diferentes quantidades de água.

Notamos que o aumento da quantidade de água proporciona a diminuição da intensidade de fluorescência (Figura 4.22(a)). Apesar da diminuição da intensidade o tamanho dos pontos quânticos apresenta poucas mudanças, apenas a amostra que contém a quantidade de 150,0 ml de água apresentou um tamanho ligeiramente menor que as demais.

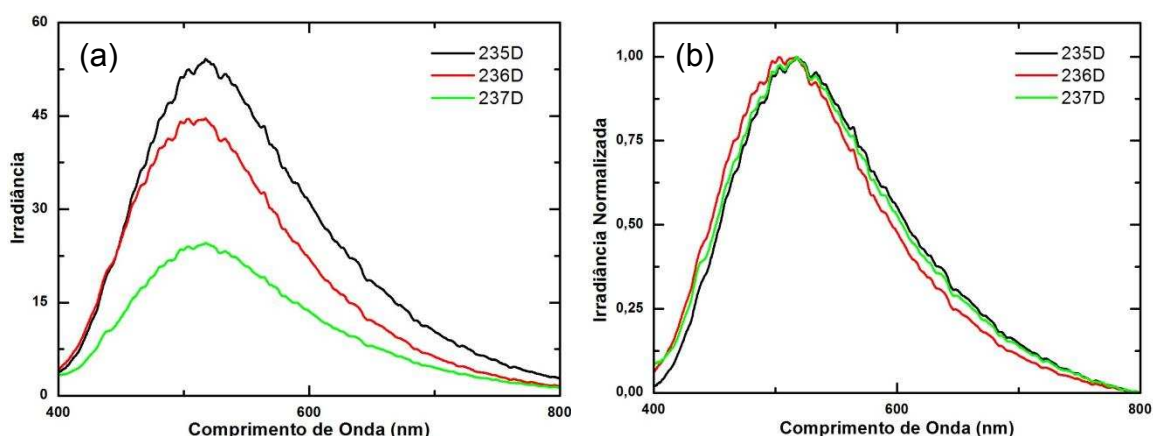


Figura 4.22: (a) Irradiância relativa em função do comprimento de onda de emissão das amostras de pontos quânticos provenientes da variação da quantidade de água descrito na Tabela 4.11; (b) Irradiância relativa normalizada em função do comprimento de onda de emissão das amostras mostradas em (a). Potência de saída do laser: 16,0 mW.

As amostras produzidas pelo método mostrado na Figura 4.19 utilizam quantidades iguais para as soluções A e B. Assim, analisamos o efeito de usar

quantidades diferentes para essas duas soluções. Todas as amostras desta análise foram preparadas a partir da introdução de 0,0495 g de $C_{18}H_{29}NaO_3S$ em 150,0 ml de água. Em seguida esta solução era dividida em 2 partes com volumes distintos (Tabela 4.12) sendo que na solução A foi introduzido 100,0 μ l da solução salina de $CdCl_2$ a 0,1 M, e na B 196,0 μ l da solução de NaOH/S. Posteriormente a solução A foi adicionada à solução B para formar as nanopartículas, com exceção da amostra 278D que não apresenta a solução A. Deste modo, a introdução dos íons de cádmio e enxofre foram na mesma solução, solução B, sendo que primeiramente adicionamos 196,0 μ l da solução de NaOH/S e em seguida 100,0 μ l da solução salina de $CdCl_2$ a 0,1 M. Após a mistura era possível observar a fluorescência das amostras em distintas intensidades e cores (Figura 4.23(a)).

Amostra	Volume de cada Solução (ml)	
	A	B
278D	0	150,0
279D	25,0	125,0
280D	50,0	100,0
281D	75,0	75,0
282D	100,0	50,0
283D	125,0	25,0

Tabela 4.12: Volume de cada solução A e B usada na síntese das amostras de pontos quânticos coloidais de CdS 278D a 284D.

Podemos notar na Figura 4.23(c) que o aumento do volume da solução A antes do valor 50,0 ml provoca um crescimento da intensidade de fluorescência, mas quando este aumento é acima de 50,0 ml a intensidade sofre constante queda. Já na Figura 4.23(b) notamos uma diminuição imediata do comprimento de onda de emissão quando se altera o formato de síntese da rota anterior (amostra 278D) para a nova rota (demais amostras). É possível notar também, que as amostras preparadas utilizando a rota mostrada na Figura 4.19 apresentam o mesmo tamanho, com exceção da amostra 281D que tem a região a direita mais intensa, na qual demonstra a existência de um número maior de nanopartículas com grandes tamanhos.

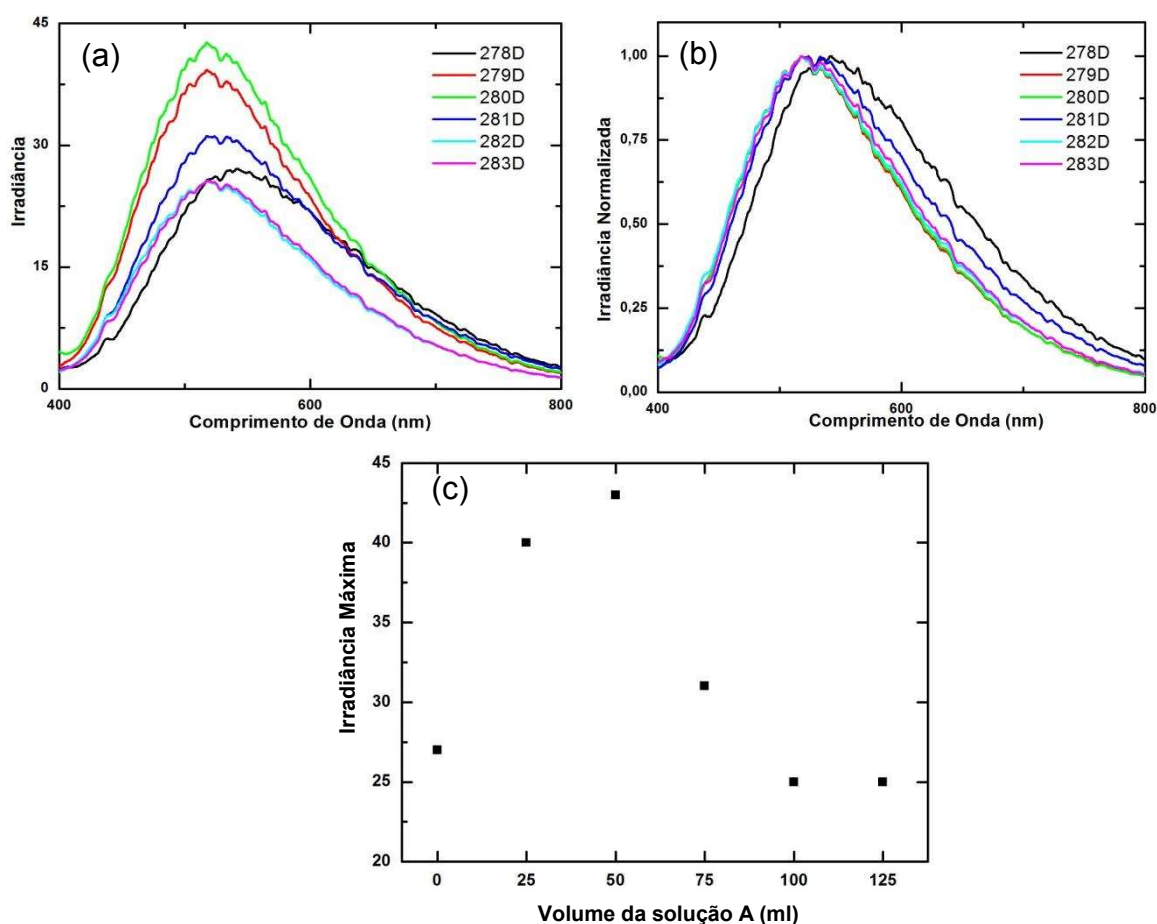


Figura 4.23: (a) Irradiância relativa em função do comprimento de onda de emissão das amostras de pontos 278D a 283D; (b) Irradiância relativa normalizada em função do comprimento de onda de emissão das amostras mostradas em (a). (c) Irradiância relativa máxima em função do volume da solução A das amostras de pontos quânticos especificados na Tabela 4.12. Potência de saída do laser: 16,0 mW.

Desta forma, constatamos que a síntese de nanopartículas utilizando o método mostrado na Figura 4.19 produz partículas com tamanhos menores. Além disso, verificamos que o melhor resultado é obtido utilizando a solução A com volume de 50,0 ml e a solução B com volume de 100,0 ml.

Nosso próximo passo foi a introdução do íon Zn^{2+} nas amostras. As amostras foram preparadas com 0,0495 g de $C_{18}H_{29}NaO_3S$ em 150 ml de água. Na solução A foram adicionados 100,0 μ l de Cd^{2+} e quantidades variadas de Zn^{2+} , obtidos a partir de uma solução salina de $ZnSO_4$ a 0,1 M, (Tabela 4.13). A solução B foi preparada com 216,0 μ l de S^{2-} .

Amostras	Quantidade de Zinco (μl)
195D	0
196D	4,0
197D	8,0
198D	12,0
199D	16,0
200D	20,0
201D	24,0
202D	28,0
203D	32,0

Tabela 4.13: Quantidade de íons de zinco introduzidos nas amostras de pontos quânticos coloidais de CdS 195D a 203D.

Pode-se notar na Figura 4.24(c) que não há uma relação nítida entre a quantidade de íons de zinco e a intensidade de fluorescência. Entretanto, podemos notar que todas as amostras que possuem zinco possuem intensidade maior que a 195D, a qual é composta apenas de CdS. A Figura 4.24(b) mostra uma ligeira diminuição do comprimento de onda de emissão com o aumento da quantidade de zinco. Novamente vemos que a introdução do íon de zinco em nossas amostras de pontos quânticos coloidais de sulfeto de cádmio proporciona maior intensidade de fluorescência em comprimentos de onda menores.

Como discutido acima, utilizamos microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para determinar o tamanho das nanopartículas em uma de nossas amostras. Apesar dessa técnica proporcionar uma medida direta do tamanho, ela não é muito acessível para nós, já que não temos um microscópio eletrônico de transmissão capaz de produzir a resolução do microscópio do LNNano. Assim procuramos maneiras alternativas de determinar o tamanho das nanopartículas.

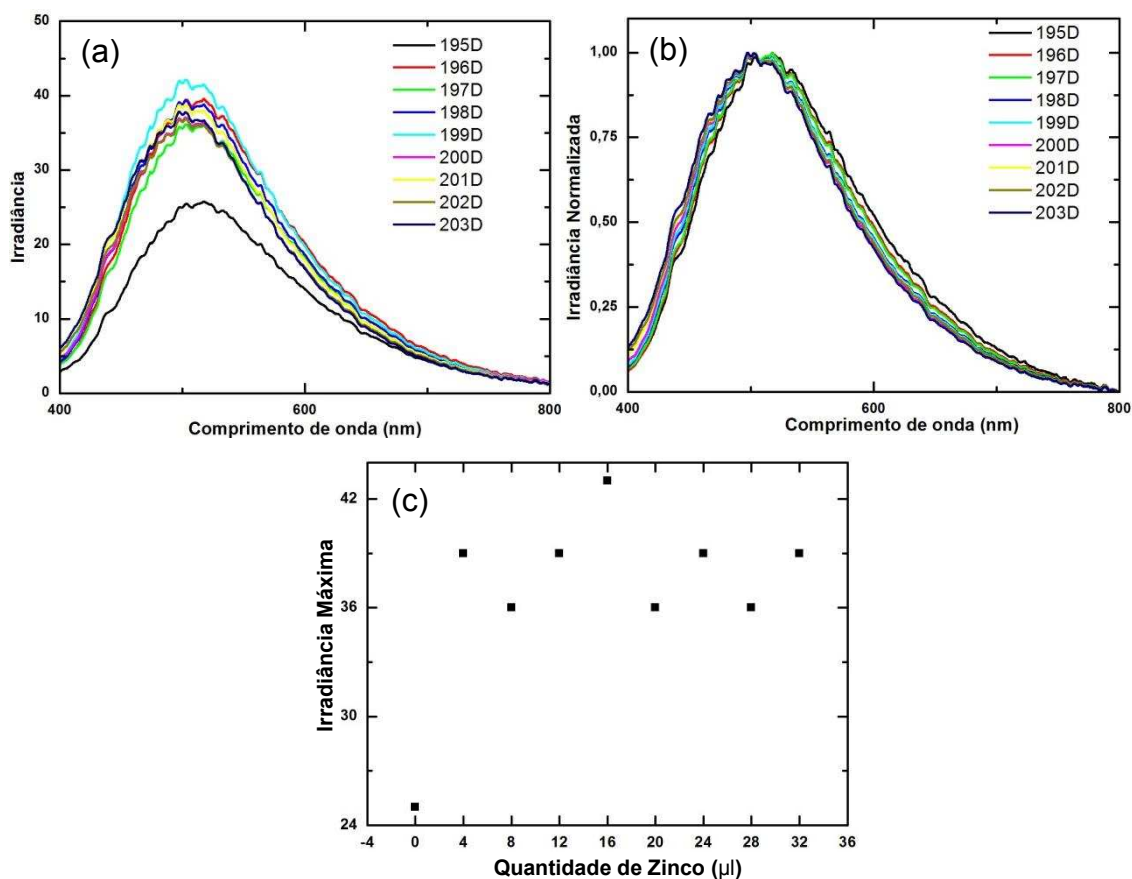


Figura 4.24: (a) Irradiância relativa em função do comprimento de emissão das amostras descritas na Tabela 5.19; (b) Irradiância relativa normalizada em função do comprimento de emissão das amostras mostradas em (a); (c) Irradiância relativa máxima em função da quantidade de Zinco das amostras de pontos quânticos especificados na Tabela 4.13 Potência de saída do laser: 16,0 mW.

Uma das maneiras é através do espectro de absorção das amostras [50,51], utilizando a equação de HENGLEIN, que relaciona o diâmetro, D , com o comprimento de onda extrapolado, λ_e , obtido traçando a reta tangente à curva de absorção no segmento ascendente:

$$D = \frac{0,1}{0,138 - 0,0002345\lambda_e}, \quad (2)$$

onde devemos usar o valor de λ_e em nanômetros, obtendo o valor de D também em nanômetros.

Esta, e outras equações existentes para o cálculo de D através do espectro de absorção, são empíricas. Elas são obtidas a partir do ajuste de uma curva em um gráfico de D , obtido através de microscopia eletrônica de transmissão, versus λ_e , obtido através da curva de absorção, para amostras com diferentes tamanhos.

Os espectros de absorção foram obtidos usando-se o espectrômetro UV-Vis modelo Multiskan Go da Thermo Scientific, do Departamento de Engenharia Agrícola da UFV. As Figuras 4.25(a) mostra o espectro de absorção das três amostras de CdS puro mostradas na Figura 4.25(b). Como podemos ver, não há um pico característico de absorção. Na Figura 4.25(c) vemos um detalhe das curvas de absorção, mostrando as retas tangentes usadas para a determinação de λ_e . Os valores obtidos para cada uma das amostras estão descritos na Tabela 4.14. Cada valor obtido representa apenas uma média do tamanho, pois como discutido acima, a largura dos espectros de fluorescência indica uma grande dispersão de tamanho para as nanopartículas. Apesar dessa estimativa, podemos notar que os valores encontrados são compatíveis com a fluorescência das amostras (Figura 4.25(b)): nanopartículas de tamanhos menores fluorescem em comprimentos de onda menores.

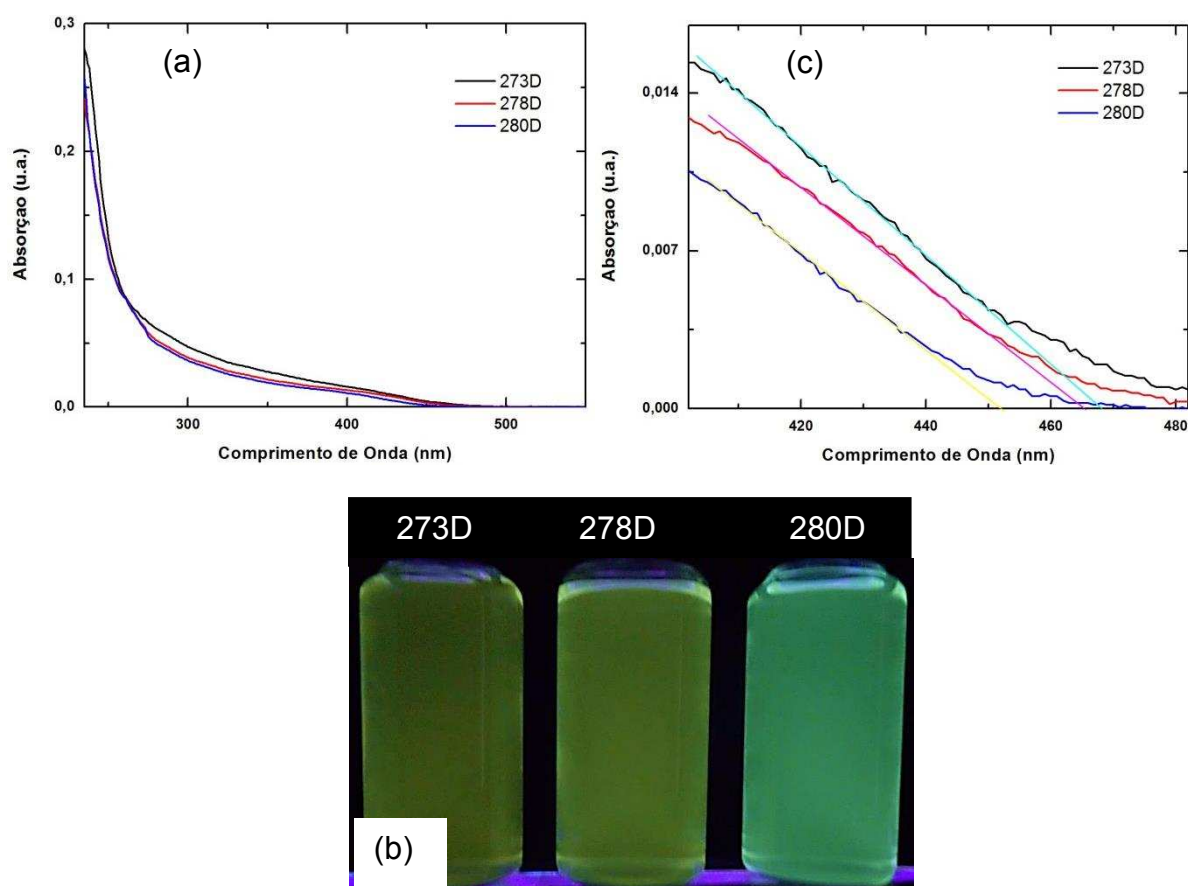


Figura 4.25: (a) Espectro de absorção de amostras de pontos quânticos coloidais de CdS de diferentes tamanhos. (b) Fotografia das amostras de pontos quânticos coloidais caracterizadas em (a). (c) Detalhe do espectro mostrado em (a) mostrando as retas tangentes.

Amostra	λ_e (nm)	D (nm)
273D	468	3,54
278D	465	3,45
280D	452	3,12

Tabela 5.14: Valores encontrados para o diâmetro médio das nanopartículas de cada amostra caracterizada por espectroscopia de absorvância UV-Visível da Figura 4.25.

Recentemente conseguimos precipitar as nanopartículas adicionando álcool iso-propílico à solução das amostras. É necessário adicionar um volume de álcool igual ao volume da solução. Após a adição de álcool começam a serem formadas na solução agregados que decantam após dois ou três dias. A mistura de água e álcool acima do precipitado para de fluorescer e é retirada com uma pipeta. Mais álcool é, então, adicionado ao precipitado a fim de lavar o precipitado. Depois dos agregados precipitarem novamente ele é retirado com a ajuda de uma pipeta e deixado secar. A intenção é usar esse precipitado para podermos fazer medidas de difração de raios x. Essas medidas nos mostrarão qual é a estrutura cristalina das nanopartículas produzidas. Poderemos, também obter o tamanho das nanopartículas usando a equação de Scherrer [52]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta}, \quad (3)$$

onde λ é o comprimento de onda do raio x e B é a largura a meia altura (em radianos) do pico de difração no ângulo θ . Alguns testes já foram realizados, mas ainda não temos nenhum espectro de difração das nossas amostras.

5-Conclusões

Neste trabalho desenvolvemos um método de síntese de pontos quânticos coloidais de sulfeto de cádmio em meio aquoso. Os resultados mostraram várias evidências do sucesso da nova rota, com a produção de nanopartículas estáveis, que fluorescem durante meses e com intensidade excelente.

Durante os testes verificamos que a estabilidade e o tamanhos dos pontos quânticos são afetados por diversos fatores, tais como: método de síntese, tipo e quantidade de surfactante, ordem de introdução dos íons e também suas quantidades.

Observamos também que o processo de obtenção de íons de enxofre através da solução NaOH/S mostrou-se eficaz para a utilização na síntese de nanopartículas coloidais.

Notamos que a introdução do íon de zinco nas nanopartículas coloidais de sulfeto de cádmio, tanto na síntese utilizando detergente comum quando o linear alquil benzeno sulfonato de sódio como surfactante, proporcionou um aumento da intensidade da fluorescência das nanopartículas e uma diminuição dos comprimentos de onda emitidos. As amostras também apresentaram uma maior homogeneidade no tamanho das nanopartículas, o que foi demonstrada através do estreitamento da largura a meia altura dos espectros de emissão das amostras contendo zinco, em comparação com as amostras de referência.

Constatamos um fato intrigante nos pontos quânticos produzidos pelo método aquoso de que o tamanho é reversível com relação à temperatura, ou seja, podemos aquecê-los e depois resfriá-los e obter no final o mesmo tamanho inicial, tendo uma aplicação direta em sensores de temperatura, por exemplo.

Portanto, os estudos realizados neste trabalho confirma a possibilidade de síntese de nanopartículas de sulfeto de cádmio estáveis e altamente luminescentes em um meio puramente aquoso.

Um dos obstáculos que tivemos na confirmação dos resultados foi a impossibilidade de obtermos imagens com precisão que possibilitam a obtenção do

valor real do tamanho médio das nanopartículas, porém pretendemos sanar esta lacuna nos próximos meses.

Tentaremos, também, explicar como os pontos quânticos são formados e estabilizados, já que o processo descoberto, apesar de muito simples, nunca foi descrito na literatura.

6-Referências Bibliográficas

- [1] KITTEL, C.; *“Introduction to solid state physics”*, Brisbane: John Wiley & Sons, 1986.
- [2] PORTNOI, M. *“Teoria das Bandas”* <http://www.eecis.udel.edu/~portnoi/academic/academic-files/bandtheory.html>; 2015.
- [3] ALIVISATOS, A. P.; J Phys Chem **100**, 13226 (1996).
- [4] ANSCOMBE, N; Photonics Spectra **39**, 94 (2005).
- [5] SILVA, A. G.; *“Propriedades óticas e elétricas de pontos quânticos semicondutores de InAs”*. 2008. 149 f. Tese de Doutorado- Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2008.
- [6] GAPONENKO, S. V.; *“Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals”*, Editora Cambridge. Studies in Modern Optics, Capítulo 2 ,1998.
- [7] WELLER, H.; Angew. Chem. Int. **32**, 41 (1993).
- [8] ROGACH, A.L. *et al.*; J. Phys. Chem. **100**, 1772 (1996).
- [9] KLIMOV, V. I.; Los Alamos Science **28**, 2003.
- [10] ALIVISATOS, A. P.; Science **271**, 933 (1996).
- [11] PILENI, M., Nature Materials **2**, 145 (2003).
- [12] BRUCHEZ, M.I P. *et al.*; Science **281**, 2013 (1998).
- [13] CHAN, W. C. W.; Nie, S. M.; Science **281**, 2016 (1998).
- [14] ALIVISATOS, A. P.; Nature Biotechnology **22**, 47 (2004).
- [15] GUBIN, S. P.; KATAEVA, N. A.; KHOMUTOV, G. B.; Russian Chemical Bulletin, International Edition **54**, 827 (2005).
- [16] TRAN, P.T. *et al.*; Physica Status Solidi B **229**, 427 (2002).
- [17] GERION, D. *et al.*, J. Phys. Chem. B **105**, 8861 (2001).
- [18] PARAK, W. J. *et al.*; Chem. Mater. **14**, 2113 (2002).
- [19] WANG, S. P. *et al.*; J. Nano Letters **2**, 817 (2002).
- [20] GUO, W.; LI, J. J.; WANG, A. Y.; PENG, X.; Chem. Mater. **15**, 3125 (2003).
- [21] SEYDEL, C.; Science **300**, 80 (2003).
- [22] GREENWOOD, M. A.; Photonics Spectra **41** (5), 60 (2007).
- [23] ANIKEEVA, P. O. *et al.*, Nano Letters **7**, 2196 (2007).

- [24] ZIMNITSKY, D. *et al.*, *Langmuir* **23**, 10176 (2007).
- [25] “QLED Technology”; <http://www.qdvision.com/qled-technology>; 2013.
- [26] “EviTag Water-Stable Quantum Dots”; <http://www.engineerdir.com/product/catalog/12506/index.html>; 2012;
- [27] DENG, D. W., YU, J., PAN, Y.; *J. of Colloid and Interface Science.* **299**, 225 (2006).
- [28] GREENWOOD, M. A.; “*Are Quantum Dots on the Brink of Their Big Break?*”. <http://www.photonics.com/Article.aspx?AID=29421#>; 2013.
- [29] EINSBRUCH, N. G.; FRENSLEY, W.R.; “*Heterostructures and Quantum Devices*”; Academic Press; 1994.
- [30] REISS, P.; PROTIÈRE, M.; LI, L.; *Small* **5**, 154 (2009)
- [31] ROSSI, C. G. *et al.*; *Rev. Univ. Rural. Série Ciências Exatas e da Terra* **25**, 73, (2006).
- [32] DALTIM, D., “*Tensoativos: química, propriedades e aplicações*”. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2012.
- [33] NOEMI. “*Surfactante, as moléculas de detergente*”. <http://quimicadeprodutosnaturaisinteticos.blogspot.com.br/2009/02/surfactante-as-moleculas-detergente.html>; 2014.
- [34] SHAW, D. J.; “*Introduction Colloid & Surface Chemistry*”. 4 ed., Eastbourne, Great Britain, Elsevier Science Ltd, 1992.
- [35] MYERS, D. “*Surfaces, Interfaces, and Colloids: principles and applications*”. 2. ed., Wiley-VCH, 1999
- [36] LIMA, E. R. A.; “*Cálculo de Propriedades Físico-Químicas de Sistemas Coloidais via Equação de Poisson-Boltzmann*”. Tese de Doutorado, PEQ - COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.
- [37] RIGOR, J.; “*Efeito Tyndall*” <http://www.infoescola.com/fisico-quimica/efeito-tyndall/>, 2014.
- [38] MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706 (1993).
- [39] QUINLAN, F. T. *et al.*; *Langmuir*, **16**, 4049 (2000).
- [40] BAO, H.; GONG, Y.; LI, Z.; GAO, M.; *Chem. Mater.* **16**, 3853 (2004).
- [41] GAPONIK, N. *et al.*; *J. Phys. Chem. B* **106**, 7177 (2002).
- [42] LI, H.; SHIH, W. Y.; SHIH, W.; *Nanotechnology* **18**, 205604 (2007)

- [43] UNNI, C. *et al.*; *Spectrochimica Acta Part A* **72**, 827 (2009).
- [44] MOREIRA, W.L.; “*Síntese e Estabilização de Pontos Quânticos Coloidais de Semicondutores II-VI e IV-VI*”; Unicamp; Campinas, São Paulo, Brasil, 2005.
- [45] SILVA, I. F.; “*Espectro de Fotoluminescência*”. UNICAMP, 2000.
- [46] MOREIRA, J. C.; “*Síntese e caracterização de pontos quânticos de CdS e ZnS*”; Relatório de Iniciação Científica apresentado à FAPEMIG, Departamento de Física-UFV, Viçosa, 2009.
- [47] DUNEDIN, D. A.; “*SpectraSuite-Spectrometer Operating Software: Installation Installation and Operation Manual*”. Halma Group Company, 198, 2009.
- [48] REISS, P.; PROTIÈRE, M.; LI, L.; *Small* **5**; 154 (2009).
- [49] SANKAPALA, B. R., SARTALEA, S.D., LOKHANDEB, C.D., ENNAOUIA, A.; *Solar Energy Materials & Solar Cells* **83**; 447 (2004).
- [50] Moffitt, M., Aisenberg, E.; *Chem Mater* **7**, 1178 (1997).
- [51] HE, R. *et al.*; *Colloids Surf A* **220**,151 (2003).
- [52] CULLITY, B. D.; “*Elements of X-ray Diffraction*”, Reading: Addison-Wesley Publishing Company, INC., 1978.