

INFORMAÇÕES GERAIS DO TRABALHO

Título do Trabalho: Síntese e Caracterização de Pontos Quânticos Coloidais Hidrofílicos de Sulfeto de Cobre e Índio.

Palavras-chave: Nanopartículas; Sulfeto de Cobre e Índio; Meio aquoso.

Autores: Tiago Emanuel Monteiro¹, Diego L. Ferreira², Brener R. C. Vale², Marco Antônio Schiavon² e José Carlos Leandro de Sousa¹.

Tipo de Bolsa: Pibic Jr.

Campus: IFMG - *Campus* Avançado Conselheiro Lafaiete

Órgãos Financiadores: IFMG e UFSJ.

Áreas do Conhecimento (CNPQ): Química Inorgânica

RESUMO

Pontos quânticos coloidais (PQCs) hidrofílicos são nanopartículas semicondutoras dispersas em meio aquoso que apresentam propriedades luminescentes dependentes do tamanho e da composição química. Tais nanopartículas (NPs) tem sido objeto de intensas investigações nos últimos anos em virtude de suas propriedades ópticas que lhes permitem diversas aplicações tecnológicas, como diodos emissores de luz, marcação biológica, análise de traços e sensibilizadores em células solares. Dentre os vários tipos de PQCs utilizados, aqueles contendo metais pesados (cádmio, chumbo e mercúrio) apresentam excelentes propriedades optoeletrônicas, entretanto, são de toxicidade não desprezível. Nesse sentido, o projeto objetiva buscar por rotas de síntese e por PQCs mais verdes, ou seja, que utilizem substâncias de menor periculosidade, os quais PQCs de sulfeto de cobre e índio (CIS). Apesar da inferior qualidade óptica das NPs hidrofílicas frente àquelas obtidas em solventes orgânicos em elevada temperatura de síntese, aplicações diretas em sistemas biológicos e o uso de insumos eco-amigáveis justificam os esforços a serem empregados. Inicialmente, a metodologia de síntese se baseará nos trabalhos de YANYAN *et al.* (2013), com modificações. Resultados preliminares apontaram padrões espectrais em concordância com a literatura, apresentando indícios de formação das NPs, entretanto, a inexistência de emissão fluorescente requer a inserção de uma camada de sulfeto de zinco na superfície das NPs recém-formadas.

INTRODUÇÃO

A nanociência pode ser entendida como a manipulação da matéria em escala nanométrica, cujo principal objetivo é obter nanomateriais de forma a potencializar suas propriedades físicas, químicas e optoeletrônicas, as quais possuem grande importância para futuras aplicações tecnológicas. Devido ao seu tamanho reduzido, em que pelo menos uma de suas dimensões encontra-se na ordem de nanômetros, estas estruturas apresentam características intrigantes, como, por exemplo, o aspecto fluorescente (LANA JÚNIOR, 2015).

1. Instituto Federal de Minas Gerais – *Campus* Avançado Conselheiro Lafaiete (IFMG – CL)

2. Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João Del-Rei (UFSJ)

PQCs contêm portadores de carga (buracos e elétrons) em um estado de forte confinamento quântico, que ao serem excitados exibem fluorescência característica. Estas NPs coloidais absorvem fótons na região do ultravioleta e os reemitem como fótons na região do visível e do infravermelho. O comprimento de onda de emissão varia em função da dimensão das nanopartículas, se estendendo do vermelho ao azul, à medida que reduzem de tamanho (LANA JÚNIOR, 2015). Semicondutores nanocristalinos do tipo caroço/casca, os quais incluem pontos quânticos CuInS-ZnS, são formados por uma combinação de dois semicondutores distintos, em que um deles constitui o caroço (*core*), que é recoberto por uma camada externa contendo outro tipo de semicondutor (*shell*). Nesses sistemas, além de se elevar o rendimento quântico de fotoluminescência, tem-se também um ganho de estabilidade dos nanocristais (SILVA *et al.*, 2010).

Ausência de metais tóxicos na composição, dispersividade em meio aquoso e alta intensidade fotoluminescente são atributos chaves de nanocristais para aplicações em sistemas biológicos (YANYAN *et al.*, 2013). PQCs podem ser obtidos em meio orgânico ou aquoso. Existem vantagens e desvantagens em ambos os solventes. Em meio orgânico, obtêm-se nanopartículas de maior cristalinidade e com distribuição de tamanhos mais estreita, devido à temperatura de síntese (~300°C), no entanto, tais nanopartículas não são biocompatíveis e utilizam insumos de elevada toxicidade. Já aquelas sintetizadas em meio aquoso (~100°C), apresentam qualidades ópticas e físicas inferiores, em contrapartida, estão prontamente preparadas para aplicações que exigem solventes polares.

Nesse sentido, o projeto visa propor a inserção do aluno do ensino médio em ambiente acadêmico, de modo a reconhecer os procedimentos e a rotina de um laboratório de pesquisa, seus insumos e equipamentos, o que possibilitará suprir carências estruturais da instituição de ensino a qual ele se insere. Outra contribuição importante é a divulgação junto à comunidade escolar da vivência e dos resultados obtidos, o que pode despertar o interesse dos demais colegas sobre o fazer ciência.

METODOLOGIA

A metodologia de síntese baseou-se no trabalho de YANYAN *et al.* (2013), com adaptações, caso seja necessário. De forma sucinta, 80,0 mL de água ultrapura foi adicionada em um béquer de 150 mL. Em seguida, acrescentou-se na ordem, sob agitação: 4,0 mL $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,01 mol/L; 0,32 mL $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1,0 mol/L; 1,6 mL Citrato de sódio 0,4 mol/L; 0,08 mmol L-Glutationa Reduzida; 0,285 mL Na_2S 0,87 mol/L.

Posteriormente, aferiu-se o pH da solução e transferiu-se o conteúdo para um balão de 100 mL de três bocas. O aquecimento a 99°C foi promovido por uma manta acoplada a um controlador de temperatura e o sistema foi mantido sob agitação. Alíquotas de 15 mL foram retiradas com o auxílio de uma seringa em intervalos de 30, 40, 60, 90 e 120 minutos e armazenadas em frasco limpo e seco para posterior análise.

Os espectros de absorção óptica na região do ultravioleta-visível foram obtidos a partir de alíquotas retiradas diretamente da síntese, sem nenhum tratamento prévio, em temperatura ambiente. O Espectrofotômetro utilizado foi um UV-2550 Shimadzu, utilizando-se cubeta de quartzo de 10 mm. As análises de fotoluminescência das mesmas amostras foram realizadas em um Espectrofluorímetro FluoroLog-3 Horiba Jobin Yvon equipado com uma lâmpada de Xenônio de 450 W.

RESULTADOS PRELIMINARES E DISCUSSÃO

Antes de submeter o sistema ao aquecimento, o pH da solução situou-se em 5,87. A importância de se manter o nível de acidez se deve ao fato de evitar a precipitação do hidróxido de índio em pH alcalino.

Após 120 minutos de síntese a 99°C, o pH da solução foi novamente verificado, situando-se, conforme esperado, em 5,8.

Na Figura 1 destacam-se os espectros na região do ultravioleta-visível (Uv-Vis) das alíquotas obtidas durante a síntese. Os espectros se comportaram de forma semelhante àqueles registrados por YANYAN *et al.* (2013). No entanto, o espectro referente à alíquota de 120 minutos apresentou uma ligeira inclinação na região que se estende de 350 nm a 400 nm, o que parece indicar a existência de uma suave banda de absorção e de sua correspondente transição eletrônica, sugerindo a formação das NPs.

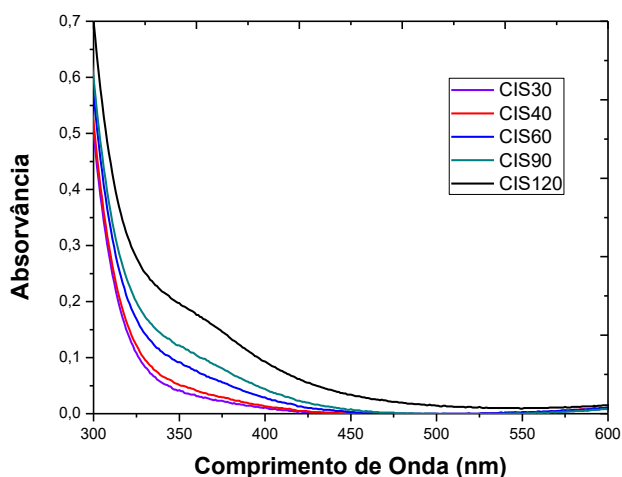


Figura 1. Espectros Uv-Vis das alíquotas brutas de CIS em diferentes intervalos de síntese.

Os resultados das análises de fotoluminescência das alíquotas em diferentes intervalos de síntese estão dispostos na Figura 2. Podemos observar que não foi observada fluorescência em nenhuma das amostras, apenas o espalhamento Raman do solvente (~400 nm) (FARIA E SANTOS, 1997).

YANYAN *et al.* (2013) relata que o rápido processo de nucleação e crescimento de CIS resulta em muitos defeitos (*dangling bonds*) na superfície das NPs, o que acaba por gerar uma expressiva queda da fotoluminescência. No entanto, LEACH e MACDONALD (2016) destacam que um consenso sobre o mecanismo de fluorescência destas NPs ainda não foi alcançado. Os últimos autores relatam vários mecanismos possíveis que poderiam ser responsáveis pela emissão fluorescente do CIS, mencionando inclusive os próprios defeitos superficiais.

Desta forma, torna-se necessária a realização de novas sínteses para obtenção de nanomateriais que manifestem tal propriedade óptica, para posteriormente promover o crescimento de uma ou mais camadas de ZnS de modo a possibilitar melhor desempenho fluorescente.

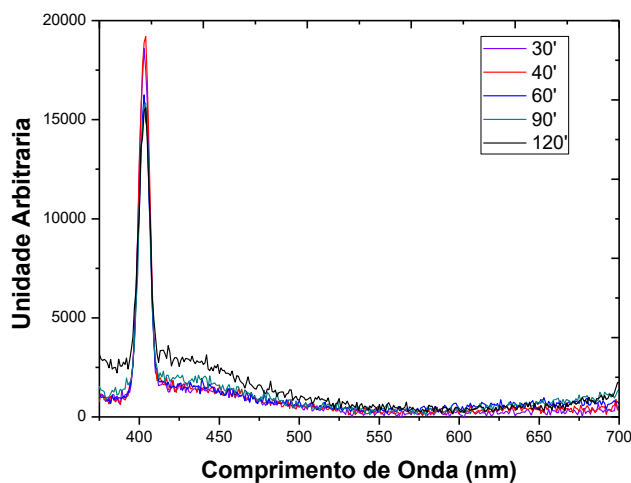


Figura 2. Análise de fotoluminescência das amostras em diferentes intervalos de síntese.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos até o presente momento são satisfatórios, estando de acordo com a proposta elaborada pelo orientador da pesquisa.

No que se refere à formação científica, o bolsista foi apresentado à rotina de trabalho, equipamentos, utensílios e procedimentos utilizados em laboratórios de pesquisa. Além disso, iniciou a leitura de artigos científicos e realizou cálculos referentes às quantidades de reagentes utilizados na síntese.

De acordo com os dados obtidos, há indícios de formação das nanopartículas de CIS, no entanto, a propriedade fluorescente não foi observada. Diante disso, novas sínteses serão realizadas e o crescimento de camadas de ZnS se farão necessárias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHEN, Y. *et al.* Green and Facile Synthesis of Water-Soluble Cu-In-S/ZnS Core/Shell Quantum Dots. **Inorganic Chemistry**, 52, 2013. 7819 - 7821.
- FARIA, D. L. A.; SANTOS, L. G. C. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman. **Química Nova**, 20, 1997. 319 - 323.
- LANA JÚNIOR, M. L. **Produção e Caracterização de Pontos Quânticos de CdS em Meio Aquoso**. Universidade Federal de Viçosa. Dissertação de Mestrado, Viçosa, p. 65. 2015.
- LEACH, A. D. P.; MACDONALD, J. E. Properties of CuInS₂ Nanocrystals and Their Origin. **Physical Chemistry Letters**, 7, 2016. 572 - 583.
- SILVA, F. O. *et al.* O Estado da Arte da Síntese de Semicondutores Nanocristalinos Coloidais. **Química Nova**, 33, n. 9, 2010. 1933 - 1939.
- SOUSA, J. C. L.. **Estudo Espectronumérico de Pontos Quânticos Coloidais de Telureto de Cádmio Sintetizados em Meio Aquoso**. Universidade Federal de São João Del-Rei. Tese de Doutorado, São João Del-Rei, p. 143. 2016.