

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

RAQUEL DE OLIVEIRA DOS SANTOS

**SÍNTESE FÍSICA E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE
TUNGSTÊNIO**

CURITIBA

2022

RAQUEL DE OLIVEIRA DOS SANTOS

**SÍNTESE FÍSICA E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE
TUNGSTÊNIO**

**PHYSICAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TUNGSTEN
QUANTUM DOTS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito para a aquisição de título de mestra.

Orientador: Prof. Dr. Arandi Ginane Bezerra Junior.

Coorientador: Dr. Rafael Eleodoro de Góes.

CURITIBA

2022



[4.0 internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite que outros distribuam, remixem, adaptem e criem a partir do seu trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que lhe atribuam o devido crédito pela criação original. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



RAQUEL DE OLIVEIRA DOS SANTOS

SÍNTESE FÍSICA E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE TUNGSTÊNIO

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Física da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Física .

Data de aprovação: 28 de Março de 2022

Prof Arandi Ginane Bezerra Junior, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Anna Luiza Metidieri Cruz Malthez, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Ricardo Rego Bordalo Correia, Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Ufrgs)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 29/03/2022.

AGRADECIMENTOS

A todos que me ajudaram nesta caminhada que finaliza, pois não é possível deixar de agradecer aos responsáveis pela realização de mais uma etapa importante na minha vida.

Primeiramente, agradeço à minha família, em especial à minha mãe, Salete, por acreditar no meu potencial e nos meus sonhos, me incentivar e me acalantar em momentos difíceis. Agradeço também, à Belina, Logan, Zulu, Arya e à minha avó, Ana Rosa, pelo companheirismo nos momentos de escrita da dissertação.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Arandi Ginane Bezerra Junior, pela sabedoria, paciência e cooperação com que me guiou nesta trajetória. E ao meu coorientador, Prof. Dr. Rafael Eleodoro de Góes, também pela sabedoria, motivação e iniciativa com que me guiou nesta trajetória.

Aos meus colegas de laboratório, em especial o Prof. Dr. Wido Herwig Schreiner e Thiago Machado Neves (além de Rafael Nadas, Vinicius, Juliana, Tiago e Lucas) e ao Prof. Dr. Lenz, pelos momentos de conversas, reflexões e novas ideias.

Aos meus amigos Régis, Filipe e Thais Saori, que foram essenciais para me motivar e pelos momentos de conversas.

À Secretaria do Curso, pela cooperação.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa.

“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre
ombros de gigantes”
(Isaac Newton, 1676).

SANTOS, Raquel O. **Síntese física e caracterização de pontos quânticos de tungstênio**. 2022. 89 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2022.

RESUMO

Os Pontos Quânticos (PQs) são nanopartículas de semicondutores cujo tamanho é menor do que o raio de Bohr de seu éxciton. Devido às dimensões pequenas, ocorre o confinamento quântico nesses nanomateriais, diferenciando-os do material em formato de “bulk”. Em particular, as propriedades elétricas e ópticas dos PQs são dependentes do tamanho e, portanto, podem ser controladas. Esta possibilidade de customização faz com que os PQs sejam interessantes para aplicações em diversas áreas, particularmente para o desenvolvimento de sensores e biossensores. Neste trabalho, são apresentados resultados da síntese e caracterização de pontos quânticos de tungstênio obtidos a partir da ablação a laser em meio líquido (LASiS– *Laser Ablation Synthesis in Solution*). Os resultados experimentais apresentados contemplam a produção de PQs utilizando solventes distintos: acetona e água bidestilada e líquidos iônicos. As sínteses foram realizadas a partir de uma montagem experimental, utilizando tanto o harmônico fundamental (1.064 nm) quanto o 1º Harmônico (532 nm) de um laser de Nd:YAG operando em modo QS. Após o processo de síntese, os coloides foram caracterizados por meio das técnicas de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS – *Dynamic Light Scattering*) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM – *Transmission Electron Microscopy*), para determinar os tamanhos das nanopartículas. Os parâmetros de síntese foram ajustados a fim de obter nanopartículas esféricas com diâmetros abaixo de 10 nm, configurando PQs para o material em questão. Além disso, foi utilizada a técnica de UV-Vis, para caracterizar a absorção óptica e identificar a energia de gap dos PQs na região do ultravioleta. As amostras produzidas também foram submetidas a medidas de fotoluminescência, resultando em bandas de emissão centradas em torno de 440 nm e 488 nm, localizadas na região do azul do espectro eletromagnético e visíveis a olho nu. O processo de produção de pontos quânticos de tungstênio utilizados neste trabalho se mostrou muito eficaz para a produção de nanopartículas fotoluminescentes com baixa dispersão de tamanhos, podendo ser uma alternativa interessante para a síntese verde de suspensões coloidais contendo PQs de um material que apresenta biocompatibilidade. Pretende-se que os PQs de tungstênio sintetizados sejam empregados, por exemplo, em técnicas de detecção e caracterização de materiais biológicos, particularmente biomarcadores celulares.

Palavras-chave: Pontos Quânticos. Ablação a laser. Fotoluminescência. Nanopartículas. Tungstênio.

SANTOS, Raquel O. **Physical synthesis and characterization of tungsten quantum dots**. 2022. 89 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia, - Federal University of Technology, Paraná. Curitiba, 2022.

ABSTRACT

Quantum Dots (QDs) are semiconductor nanoparticles with size that is smaller than their exciton Bohr radius. Due to the small dimensions, quantum confinement occurs in these nanomaterials, differentiating them from the bulk-shaped material. In particular, the electrical and optical properties of QDs are size dependent and therefore can be controlled. This customization possibility makes QDs interesting for applications in several areas, particularly for the development of sensors and biosensors. In this work, we present results on the synthesis and characterization of tungsten quantum dots obtained from laser ablation in liquid medium (LASiS– Laser Ablation Synthesis in Solution). Our experimental results include the production of QDs using two different solvents: acetone and bi-distilled water. The syntheses were performed under an experimental setup based on the fundamental harmonic and the first harmonic (532 nm) of a Nd:YAG laser operating in QS mode. After the synthesis process, the colloids were characterized by Dynamic Light Scattering (DLS) and Transmission Electron Microscopy (TEM) techniques to determine nanoparticle size. The synthesis parameters were adjusted to obtain spherical nanoparticles with diameters below 10 nm, which is compatible with QDs for tungsten. In addition, the UV-Vis technique was used to characterize the optical absorption and identify the bandgaps which lie in the ultraviolet region. The samples produced were also subjected to photoluminescence measurements, resulting in emission bands centered at 440 nm and 488 nm, in the blue region of the electromagnetic spectrum and visible to the naked eye. The tungsten quantum dot production process used in this work proved to be highly effective for the production of photoluminescent nanoparticles with low size dispersion and could be an interesting alternative for the green synthesis of colloidal suspensions containing QDs from a material that presents biocompatibility. The synthesized tungsten QDs are intended to be used in techniques aiming for the detection and characterization of biological materials, particularly cellular biomarkers.

Keywords: Quantum Dots. Laser ablation. Photoluminescence. Nanoparticles. Tungsten.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação da mudança de densidade de estados, em comparação com o material massivo, em função das formas de confinamento.	15
Figura 2 - Esquema do éxciton.....	16
Figura 3 - Esquema de recombinação do par elétron-buraco.	17
Figura 4 – Modelo Poço Potencial Infinito.	18
Figura 5 – Energia de Gap em relação ao tamanho do PQ.	20
Figura 6 – Banda de comprimentos de onda e toxicidade.	24
Figura 7 – Aplicações de PQs.	25
Figura 8 – Esquema ilustrativo da aplicação de PQs em Displays.....	26
Figura 9 - Aplicação biológica: a) imagens de microscopia de fluorescência com amostras marcadas tanto com corantes convencionais e com PQs; e b) Intensidade do sinal de fluorescência dos marcadores em relação ao tempo.	28
Figura 10 - Aplicação biológica em terapia direcionada intracelular.....	29
Figura 11 – Aplicação Biológica de PQs de WO _x : Campo de fluorescência (A, F, G), campo claro (B, E, H) e imagens de fluorescência sobrepostas (C, F, I).	30
.....	30
Figura 12 - Esquema da técnica de ablação a laser em meio líquido.	34
Figura 13 - Esquema do processo da técnica de ablação a laser em meio líquido...	35
Figura 14 – Técnica de PL.	41
Figura 15 – Esquema ilustrativo do espalhamento Raman.	42
Figura 16- Espalhamento (a) Raman Stokes, (b) Rayleigh, (c) Raman anti-Stokes..	43
Figura 17 - Esquema do funcionamento do AFM.	44
Figura 18 - Alvo de tungstênio (W).	45
Figura 19 - Preparação inicial para a produção de PQs: alvo de W imerso num recipiente contendo água.	46
Figura 20 - Fórmulas Estruturais dos Líquidos Iônicos.	46
Figura 21 - Lasers utilizados para a ablação a laser em meio líquido: a) Quantronix (200ns, 1,5kHz, 3mJ, 1064nm); e b) Brilliant (5ns, 10Hz, 40mJ, 532nm).	47
Figura 22 – Esquema do método da ablação a laser.	48
Figura 23 – Síntese de PQs de W na UFRGS: a) parâmetros do Laser; b) e c) esquema da ablação a laser; e d) PQs de W em líquido iônico.	49
Figura 24 - Espectrômetro UV-vis utilizado neste trabalho.	50

Figura 25 - Cubeta de Quartzo utilizada nas medições.....	51
Figura 26 - Equipamento do DLS.....	52
Figura 27 - Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET).....	53
Figura 28 – Detalhe de medida de fotoluminescência: a) montagem experimental; e b) cubeta contendo o coloide de W com luminescência no azul.	54
Figura 29 - Amostras de PQs de tungstênio em: água destilada (L9) e acetona (L3).	55
Figura 30 - Ilustração do AFM.....	56
Figura 32 - PQs de W com diferentes líquidos iônicos.....	59
Figura 34 - Energia de gap de PQs de W em a) acetona e b) água bidestilada.....	61
Figura 35 – DLS dos pontos quânticos em a) acetona e b) água bidestilada.	62
Figura 36 - Resultados do MET: a) Micrografias de PQs de W em acetona e b) distribuição de tamanhos de acordo com o <i>ImageJ</i>	63
Figura 37 - Resultados do MET: a) Micrografias de PQs de W em água bidestilada e b) distribuição de tamanhos de acordo com o <i>ImageJ</i>	64
Figura 38 – DLS amostra em água no laser em 1064 nm e 1,5 kHz.....	65
Figura 39 - Resultados das medidas de PL.	66
Figura 40 - Resultados com a caneta laser: a) PQs em acetona; b) apenas água e c) PQs em água bidestilada.	67
Figura 41 - Laser de Nitrogênio pulsado incidindo nos PQs de W em água bidestilada. Nota: o laser incide a partir da parte de cima da cubeta e, ao excitar os PQs presentes na amostra, ocorre fotoluminescência visível a olho nu.	68
Figura 42 – Imagens do AFM da amostra de PQs em acetona a) altura da superfície e b) fase.	69
Figura 43 – Imagens do AFM da amostra de PQs em acetona a) altura da superfície e b) fase.	70
Figura 44 - SAED da amostra de PQs de W em acetona.	71
Figura 45 – Espectro do XPS para a amostra de PQs de W em água bidestilada....	72
Figura 46 - Espectro de XPS de alta resolução para os níveis: A) 4f e 5p do W e B) 1s do O.....	73
Figura 47 – Espectro Raman de PQs de W em acetona.....	74
Figura 48 - Espectro Raman de PQs de W em água bidestilada.	75
Figura 49 - Espectro Raman e SERS da Ureia utilizando PQs de W.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Energia de Gap e Raio de Bohr de PQs de diversos materiais.	21
Tabela 2 - Classificação de PQs de acordo com os grupos da tabela Periódica.	23
Tabela 3 – Padrões utilizados no microscópio AFM para o controle das três dimensões para análise das amostras.	55
Tabela 4 – Distâncias interplanares (d) e os possíveis compostos formados na produção de PQs de W em acetona.	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> (Microscopia de Força Atômica)
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i> (Espalhamento Dinâmico da Luz)
LASiS	<i>Laser Ablation Synthesis in Solution</i> (Síntese via Ablação a Laser em Meio Líquido)
LSPR	<i>Localized Surface Plasmon Resonance</i> (Ressonância de Plásmons de Superfície Localizados)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
NCs	Nanocristais
PL	<i>Photoluminescence Spectroscopy</i> (Espectroscopia Fotoluminescência)
PQs	Pontos Quânticos
QLED	<i>Quantum-dot Light-Emitting Diode</i> (Diodo Emissor de Luz com Pontos Quânticos)
SERS	<i>Surface-Enhanced Raman Scattering</i> (Aumento do Espalhamento Raman por Superfície)
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV-Vis	Espectrofotometria Ultravioleta e Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVOS	32
1.1.1 Objetivos Específicos	32
2 REFERENCIAL TEÓRICO	33
2.1 ABLAÇÃO A LASER	33
2.1.1 Ablação a laser em meio líquido	35
2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	36
2.2.1 Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	36
2.2.2 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS).....	38
2.2.3 Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)	40
2.2.4 Técnica de Fotoluminescência (PL)	41
2.2.5 Espectroscopia Raman	42
2.2.6 Microscopia de Força Atômica	44
3 MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 MATERIAIS	45
3.2 LASiS	47
3.3 UV-Vis	49
3.4 DLS E MET	51
3.5 FOTOLUMINESCÊNCIA.....	53
3.6 AFM	54
3.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1 ABLAÇÃO A LASER DE PONTOS QUÂNTICOS	58
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PONTOS QUÂNTICOS	59
4.2.1 UV-Vis	59
4.2.2 DLS e MET	61
4.2.3 Fotoluminescência	65
4.2.4 AFM, SAED e XPS	68
4.2.5 Espectroscopia Raman	73
4.2.6 SERS.....	75
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	78
5.1 TRABALHOS FUTUROS	79

5.2 TRABALHOS PUBLICADOS FRUTOS DA PESQUISA	80
REFERÊNCIAS.....	81

1 INTRODUÇÃO

Os pontos quânticos (PQs) constituem uma classe de nanomateriais que têm interessado o meio científico e tecnológico nas áreas de fotônica (VIVAS, 2011; KIM *et al.*, 2015; VITORETI *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2018), biologia (MASON, 1999; WU *et al.*, 2002; MANSUR, 2010; PISANIC, 2012) e eletrônica (BOURZAC, 2013; CHEN *et al.*, 2021), devido à vantagem dos PQs com respeito ao controle de suas propriedades ópticas através do controle de seu tamanho (TARTAKOVSKII, 2012; BERA *et al.*, 2014). Por exemplo, um mesmo material pode apresentar elevada absorção da energia de excitação, fotoestabilidade, estreitas bandas de emissão e baixa tendência de fotodegradação (FU *et al.*, 2009). Assim, esses materiais apresentam adaptabilidade às aplicações que se tem em mente.

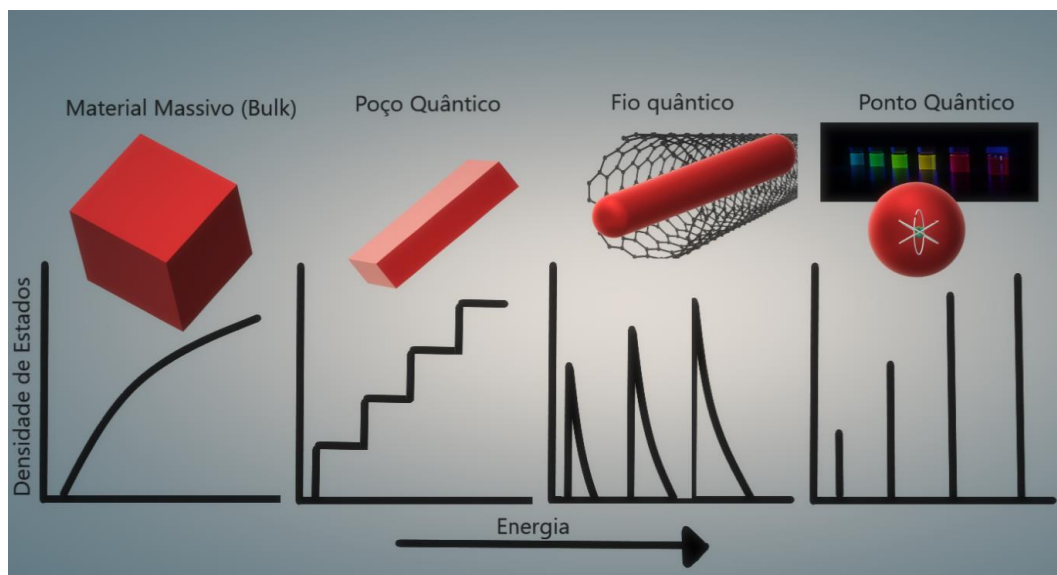
Os PQs (do inglês, *Quantum Dots*, QDs) são nanopartículas, geralmente de materiais semicondutores, de dimensões pequenas, na faixa nanométrica de 1 a 10 nm (dependendo da composição química do material) sendo menores que o raio de Bohr dos éxcitons do material em questão (ALMEIDA, 2013). As propriedades físico-químicas de um semicondutor variam com a redução do seu tamanho ao atingirem dimensões nanométricas e isso ocorre devido aos efeitos termodinâmicos de superfície e os efeitos quânticos ocorridos nos nanocristais (NCs) (ALIVISATOS, 1996).

Em relação ao efeito quântico, conforme ilustrado na figura 1, quando há uma dimensão confinada, a estrutura é denominada de Poço Quântico (*Quantum Well*), onde os portadores de cargas estão livres para se movimentar somente em um plano bidimensional. Para duas dimensões confinadas, quando o grau de liberdade se dá somente em uma direção, essa estrutura é denominada de Fio Quântico (*Quantum Wire*); se há limitações em todas as direções espaciais, chamada também de quantização zero dimensões (0D), a estrutura é denominada de Ponto Quântico (*Quantum Dot*), de modo que não há grau de liberdade para a movimentação dos portadores de carga (PAWLICKI, M. *et al.*, 2009).

Além disso, o confinamento ocasiona uma mudança na densidade de estados de energia para cada dimensão confinada, podendo estes ser descritos por uma função Delta de Dirac, no caso dos PQs. À vista disso, na figura 1, é observado que os pontos quânticos são semelhantes aos átomos, com níveis de energias discretos.

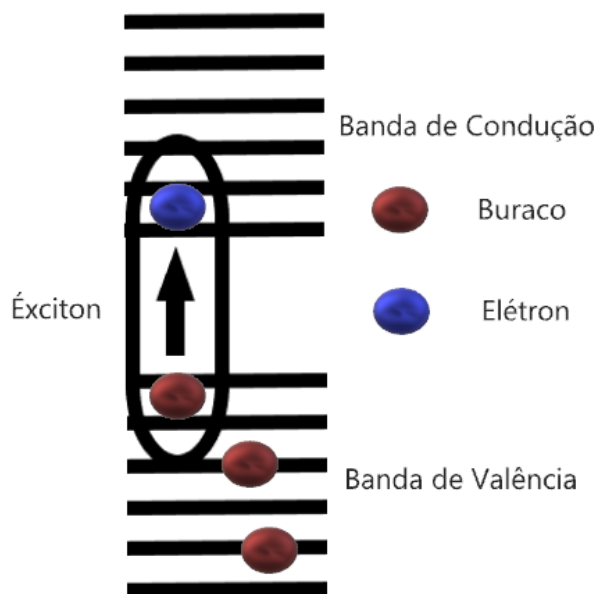
Já nos fios quânticos, a densidade de estados é caracterizada por descontinuidades, enquanto o *bulk*, material massivo, é caracterizado por continuidade.

Figura 1 - Representação da mudança de densidade de estados, em comparação com o material massivo, em função das formas de confinamento.



Fonte: Autoria própria

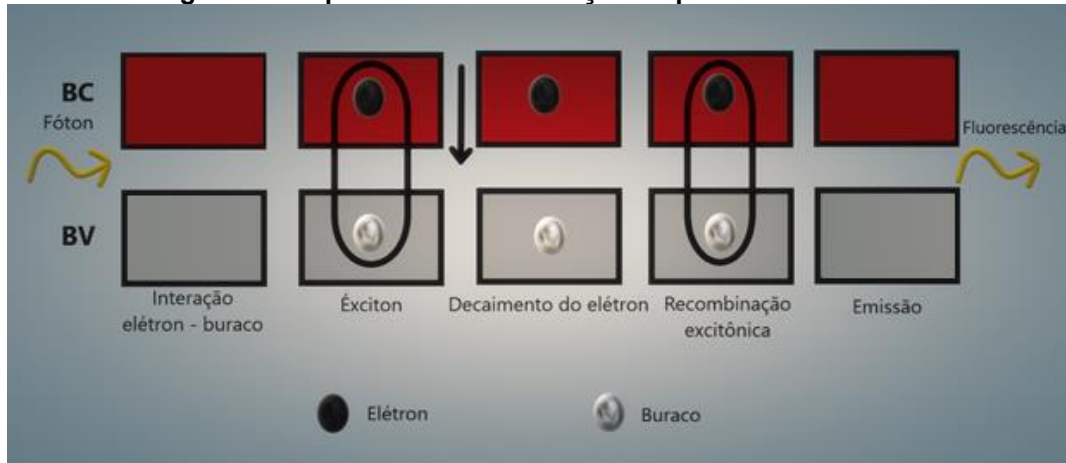
Em PQs, semelhantemente às características de materiais semicondutores, os elétrons, ao serem excitados, passam da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), criando um par elétron-buraco, como observado na figura 2. O buraco pode ser compreendido como uma quasipartícula, em que há a falta do elétron na posição no estado fundamental da estrutura atômica. Este par elétron-buraco interage através de uma força coulombiana e possui uma natureza análoga a de um átomo de hidrogênio, sendo também chamado de éxciton (PLAUTZ, 2016).

Figura 2 - Esquema do éxciton.

Fonte: Autoria própria.

O éxciton tem um determinado tempo de vida, isto é, o elétron decai e tem uma perda de energia, voltando ao seu estado fundamental, que depende do material e da temperatura do sistema. Na figura 3 é ilustrado que quando há a recombinação do par elétron-buraco, ou seja, o elétron e o buraco são aniquilados, há criação de um fóton com a mesma energia do éxciton, sendo esse fenômeno denominado emissão excitônica fluorescente (REIS, 2017).

Figura 3 - Esquema de recombinação do par elétron-buraco.



Fonte: Autoria própria.

Devido ao par elétron-buraco ser tratado como uma espécie hidrogenóide, é possível aplicar os postulados de Bohr feitos para o átomo de hidrogênio e, a partir disso, estimar teoricamente o raio aproximado do éxciton ligado (a_B), também conhecido como raio de Bohr do éxciton (QUEIROZ, 2018).

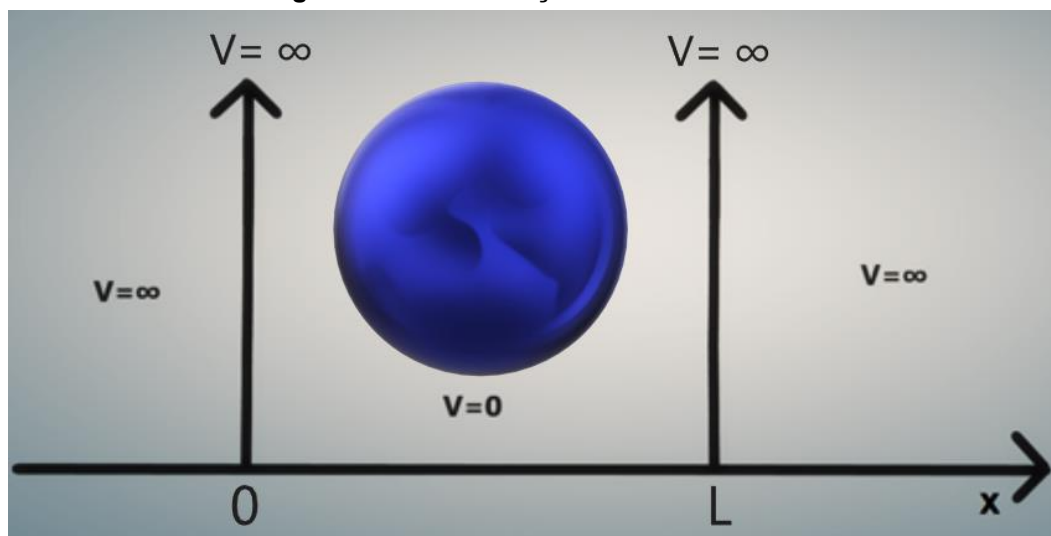
Então, o raio de Bohr, a partir das massas efetivas do elétron e do buraco, é calculado pela equação 1,

$$a_B = \frac{4\pi\hbar\epsilon_0\epsilon}{m_0e^2} \left[\frac{1}{m^*_e} + \frac{1}{m^*_h} \right] \quad (1)$$

Em que \hbar é a constante de Planck reduzida, ϵ_0 é a constante dielétrica para o semicondutor, ϵ é a constante de permissividade do vácuo, m_0 é a massa do elétron em repouso e m^*_e e m^*_h são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente.

As propriedades eletrônicas dos PQs estão relacionadas com o tamanho e a Energia de Gap (E_{gPQ}) do material (FERREIRA *et al.*, 2004; KUNO *et al.*, 201; SILVA, 2008). Por isso, para descrever o comportamento dos estados de energia, que ocorrem nos níveis entre a BV e a BC, é utilizado o modelo do poço potencial infinito, também chamado de “partícula em uma caixa”, o que é esquematicamente observado na figura 4. Este modelo considera que um elétron se encontra confinado dentro de uma caixa de potencial nulo e fora da qual se considera um potencial infinito, supondo a partícula no interior da caixa com uma energia maior que zero ($E > 0$).

Figura 4 – Modelo Poço Potencial Infinito.



Fonte: Autoria própria

Com essas condições iniciais, representadas pelo potencial dado na equação 2, o sistema de bandas passa então a ser uma estrutura de níveis de energia discretos e as funções de onda do elétron são restritas ao interior da caixa,

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & \text{se } x < 0 \\ 0, & \text{se } 0 < x < L \\ \infty, & \text{se } x > L \end{cases} \quad (2)$$

Na equação (2), V é a energia potencial, entre 0 e L é a posição da partícula e o raio da estrutura quântica, o ponto quântico. Resolvendo a Equação de Schrodinger em um estado estacionário com energia potencial nula (ou seja, $0 < x < L$), temos que,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{x}) = E \Psi(\vec{x}) \quad (3)$$

Assim, devido ao estado estacionário, os níveis de energia são quantizados, ou seja, possuem estados de energias discretos que dependem do tamanho, conforme a equação 4,

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m x^2} = \frac{h^2 n^2}{8m x^2}, \quad \text{com } n = 1, 2, 3, \dots \quad (4)$$

De fato, o poço infinito é apenas uma aproximação inicial para a compreensão dos PQs, porque nele se considera nula a função de onda “fora” da caixa. Daí a necessidade de buscar modelos mais elaborados. Neste caso, o estado excitado do

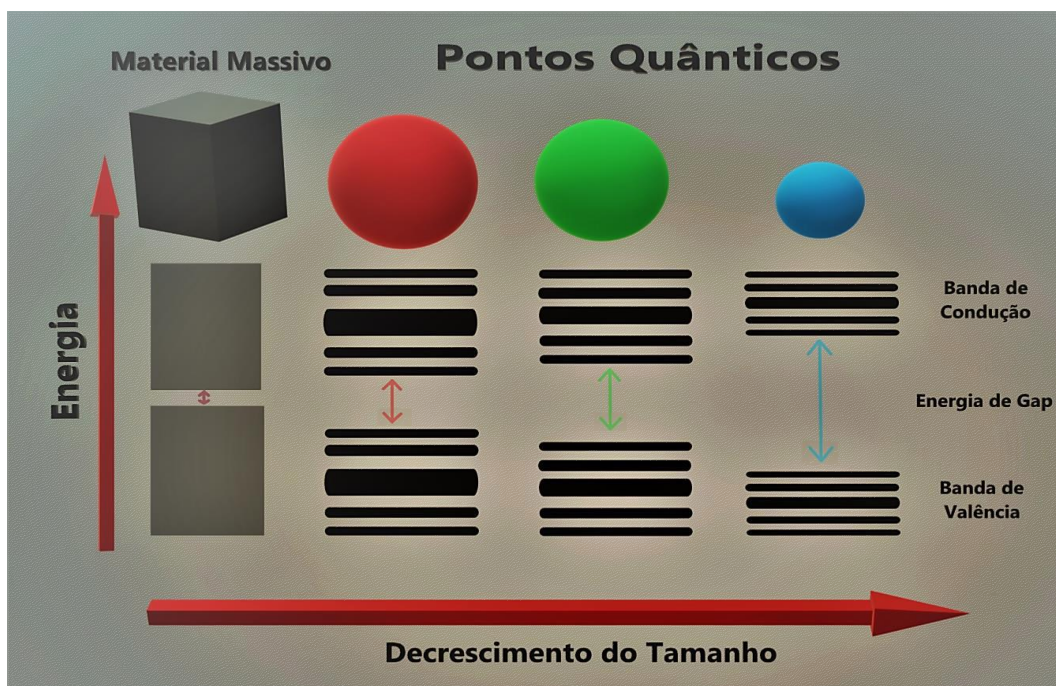
par elétron-buraco tem sido precursor no desenvolvimento de estudos que relacionam o tamanho da partícula com a energia do gap de pontos quânticos semicondutores. De acordo com a equação 5, é apresentado um modelo de massa que correlaciona o tamanho da partícula e a energia de gap, desenvolvido por BRUS (1984), sendo que a E_{gb} é a energia de gap do material *bulk*, o segundo termo, do lado direito, representa o estado de energia discreta estabelecido pelo modelo do poço potencial infinito e o último termo é a atração coulombiana entre o elétron e o buraco mediada pelo sólido.

$$E_{gPQ} = E_{gb} + \left(\frac{h^2}{8x^2}\right)\left(\frac{1}{m^*_e} + \frac{1}{m^*_h}\right) - \left(\frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon x}\right) \quad (5)$$

Em que no segundo termo o h é a constante de Planck e m^*_e e m^*_h são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente. E no último termo, e é a carga do elétron, ϵ_0 é a constante dielétrica para o semicondutor e ϵ é a constante de permissividade do vácuo.

Este efeito é visualizado na Figura 5, sendo essa uma das grandes particularidades dos pontos quânticos: a energia do gap do material aumenta com a diminuição do tamanho do PQ (SIGMA-ALDRICH, 2017). Por exemplo, a frequência de emissão de um PQ aumenta à medida que seu tamanho diminui, resultando em um deslocamento espectral do vermelho para o azul na luz emitida.

Figura 5 – Energia de Gap em relação ao tamanho do PQ.



Fonte: Autoria própria.

Para fins de ilustração, na Tabela 1, são apresentados alguns exemplos disponíveis na literatura da relação entre a energia de gap (E_{gPQ}) e o raio de Bohr (a_B) de pontos quânticos para alguns materiais semicondutores usualmente empregados na constituição de PQs.

Tabela 1 – Energia de Gap e Raio de Bohr de PQs de diversos materiais.

Material	Classificação	E_{gPQ} (eV) (300K)	a_B (nm)	Referência
WO₃	Óxido binário	2,8	13	(KUMAR, 2011)
Ge	IV	0,66	24,3	(YIN, 2018)
Si	IV	1,14	4,3	(YIN, 2018)
CdS	II-VI	2,58	2,8	(YIN, 2018)
CdSe	II-VI	1,84	4,9	(YIN, 2018)
CdTe	II-VI	1,6	7,5	(YIN, 2018)
ZnO	II-VI	3,2	1,8	(DJURISIC et al, 2006)
ZnS	II-VI	3,6	2,5	(Lin,2013)
ZnSe	II-VI	2,8	3,8	(YIN, 2018)
ZnTe	II-VI	2,25	6,7	(DONG,2007)
GaAs	III-V	1,43	12,5	(YIN, 2018)
InAs	III-V	0,36	34	(PUANGMALI et al, 2010)
InP	III-V	1,35	15	(BYUN et al, 2011)
InSb	III-V	0,17	65,6	(ZHU et al, 1998)
CIS	I-III-VI ₂	1,5	4	(SINGH et al, 2014)
CuSbS₂	I-V-VI ₂	1,82	1,5	(BIRKETT et al,2018)

Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Tabela 1, é possível observar que os PQs são classificados em grupos - primário (um elemento químico), binário (dois elementos) e ternário (três elementos) - e, com isso, as propriedades dos pontos quânticos podem ser específicas diante dos grupos da família situada na tabela periódica e o número de elementos na composição do nanomaterial.

Os PQs primários, em particular, são encontrados no grupo 14 (família IV-A) com um único elemento, geralmente feitos por Carbono, Silício (KANG et al, 2007) e Germânio (HEATH, 1994). Já, os PQs formados por dois elementos são classificados como binários, sendo de diferentes tipos: II-VI, III-V e IV-VI. Em binários, destaca-se a classe de compostos do tipo II-VI, constituídos pelos elementos da família VI (calcogênios) e II (metais de transição) (ORTON, 2004), como: sulfeto de cádmio (CdS), seleneto de cádmio (CdSe), telureto de cádmio (CdTe), sulfeto de zinco (ZnS) e seleneto de zinco (ZnSe). Os PQs VI-II atraíram uma enorme atenção científica devido as propriedades optoeletrônicas promissoras em desenvolvimentos modernos em nanotecnologia, permitindo aplicações no campo da biologia e da medicina (JAMIESON, R *et al.*, 2007; GERION, D *et al.*, 2002), por exemplo: na área de biossensores, biodetecção para bioimagem, descoberta de drogas, diagnóstico e terapia (WANG *et al.*, 2020; YAO *et al.*, 2018 e GIDWANI, 2021).

Apesar de o oxigênio pertencer ao grupo VI-A, os compostos formados com esses elementos não são classificados como sendo do grupo II-VI, mas como óxidos junto com elementos metálicos, devido às suas distintas propriedades físico-químicas. Estes podem formar inúmeras geometrias básicas, com uma estrutura eletrônica que irá mostrar o caráter metálico, semicondutor ou isolante. Dentro da aplicação da nanotecnologia, os PQs de óxidos são usados na fabricação de circuitos microeletrônicos, sensores, dispositivos piezoelétricos, células de combustível, revestimento de passivação de superfície contra corrosão e em aplicações tecnológicas como catalisadores, devido às características físicas e químicas específicas decorrentes do confinamento quântico. Nos últimos anos, tem havido ênfase no elemento de transição tungstênio (W), que forma diferentes óxidos - WO, WO₃ e WO₆ -, os quais têm sido utilizados, por exemplo, em diagnósticos clínicos, como revestimentos antibacterianos e biossensores (PRAMANIK, 2019).

Os PQs ternários do grupo I-III-VI são alternativas aos nanomateriais binários II-VI, esta classe de material é conhecida por possuir características vantajosas, como amplas emissões sintonizáveis cobrindo a região do visível ao infravermelho próximo, coeficientes de absorção elevados e grandes deslocamentos de Stokes (DAS e ESNEE, 2016). Um dos principais compostos deste grupo é o sulfeto de cobre e índio (CIS) que cobre uma extensa região do espectro de emissão e não é tóxico. Mas, em consequência do alto custo do índio, o sulfeto de cobre e antimônio (CuSbS_2) está sendo uma alternativa como um dos novos materiais ternários (BAUM, 2016).

Assim, diante dos vários compostos formados entre os grupos, na Tabela 2 são apresentados alguns dos principais PQs, classificados em relação aos grupos na tabela periódica.

Tabela 2 - Classificação de PQs de acordo com os grupos da tabela Periódica.

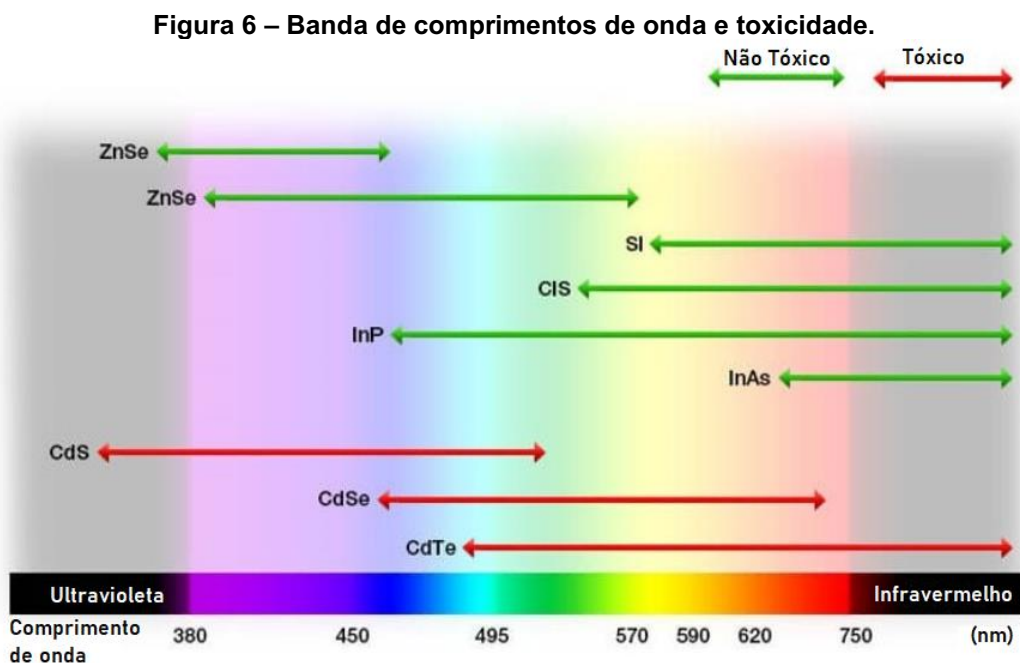
Tipo	II-VI (Binários)	III-V (Binários)	IV-VI (Binários)	I-III-VI e I-V-VII (Ternários)
Grupos	2B (G12) e 6A(G16)	3A(G13) e 5A(G15)	4A (G14) e 6A (G16)	
Exemplo	CdS – Sulfeto de Cádmiio CdSe – Seleneto de Cádmiio CdTe – Telureto de Cádmiio ZnS – Sulfeto de Zinco ZnSe – Seleneto de Zinco	AsGa – Arseneto de Gálio AsIn – Arseneto de índio InP – Fosfeto de índio	PbS – Sulfeto e Chumbo PbSe – Seleneto de Chumbo	Sulfeto de Cobre e Antimônio Sulfeto de Cobre e índio

Fonte: Autoria própria.

Nas últimas duas décadas, vários estudos, parâmetros e protocolos de modificação de superfície surgiram para preparar os pontos quânticos para aplicabilidade em diversas áreas, como potenciais em células solares, dispositivos optoeletrônicos e como sensores fluorescentes (MACHADO *et al.*, 2015). Os compostos mais utilizados eram II-VI (ou seja, CdS, CdSe, CdTe) (PENG *et al.*, 1998), IV-VI (PbS, PbSe) (WISE, 2000), e III – V (InP, InAs, GaAs) (PENG *et al.*, 1998), no entanto, surgiram grandes desvantagens para o uso de sistemas relatados devido ao potencial efeito de toxicidade de compostos com cádmio e chumbo. Com isso, essa dificuldade impusera limites às aplicações para fins comerciais e biomédicos.

Para solucionar a problemática, estudos se concentraram no desenvolvimento de PQs não tóxicos, ou em compostos de nanomateriais com toxicidade reduzida (SO, 2016). Na figura 6, são listados alguns compostos não tóxicos que podem substituir aqueles compostos tóxicos, não alterando suas propriedades ópticas e eletrônicas.

Entre esses, carbono, silício e germânio são apresentados como os mais promissores. Outros semicondutores de interesse incluem óxido de zinco, óxido de tungstênio e sulfeto de zinco, bem como elementos do Grupo I-III-VI, sulfeto de prata e telureto de prata.



Fonte: Adaptada de REISS e PHILIPPOT, 2012.

Conforme discutido anteriormente, os PQs tornaram-se de grande interesse devido a adaptação de um mesmo material para diversas aplicações, tais como: na fotônica, em células solares, detectores, dispositivos de telecomunicação e, mais recentemente como biomarcadores fluorescentes (SANTOS, 2008). Assim, a figura 7 sumariza algumas das aplicações que os PQs já possuem documentadas na literatura, evidenciando a importância de suas propriedades optoeletrônicas.

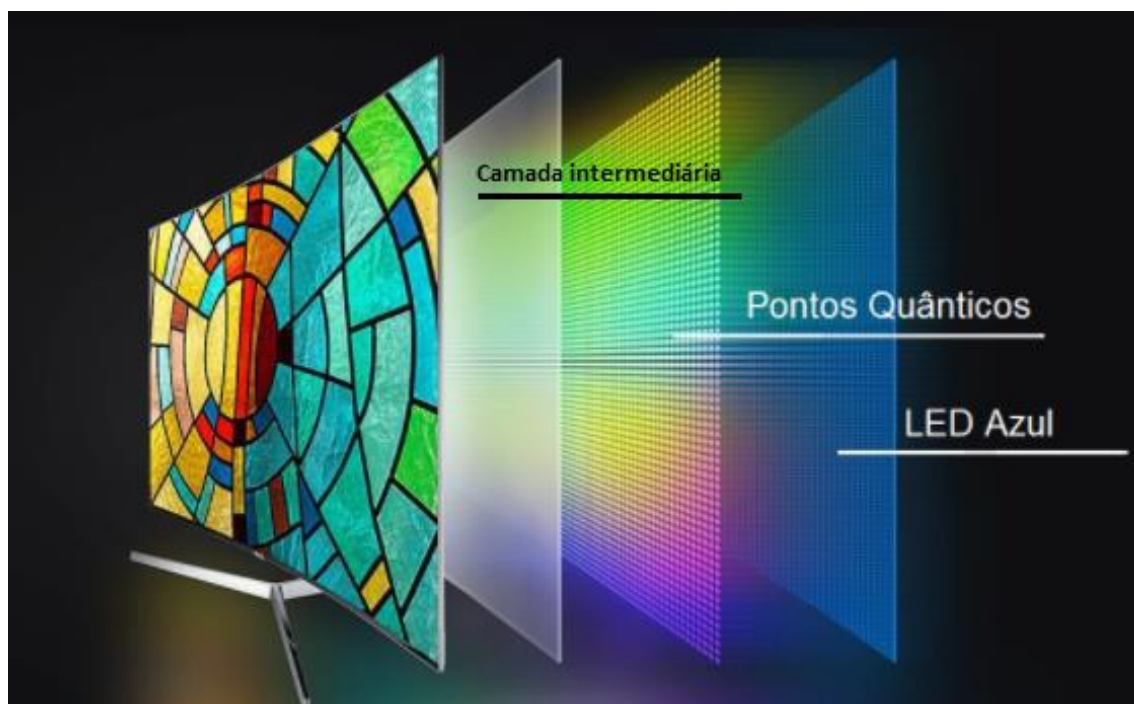
Figura 7 – Aplicações de PQs.



Fonte: Autoria própria.

Na área de fotônica os PQs podem ser empregados para diodos e lasers, para a detecção de luz e a geração de luz (ALMEIDA,2016). Recentemente, diodos emissores de luz de PQs, baseados em CdSe, foram explorados para aplicações em displays, como o QLED (*Quantum-dot Light-Emitting Diode*). Por exemplo, observa-se, no esquema da Figura 8, como os LEDs brancos no painel de iluminação são substituídos por LEDs azuis, de modo a produzir cores mais precisas. Neste caso, a camada na parte da fronteira é criada com pontos quânticos, em vez de cristais líquidos. A partir das propriedades dos pontos quânticos, a substituição de LEDs brancos por LEDs azuis permite eliminar os filtros vermelhos e verdes (que devem ser usados com os LEDs brancos, para produzir imagens). Assim, os próprios LEDs azuis são usados como fontes de excitação dos PQs e, desta forma, é simplificado o processo de formação de imagens e consegue-se fazer miniaturização, pois, ao incidir a luz criam-se diferentes comprimentos de onda de acordo com o tamanho da nanopartícula. Assim, o vermelho será alcançado pelo ponto quântico maior enquanto o azul virá do menor.

Figura 8 – Esquema ilustrativo da aplicação de PQs em Displays.



Fonte: SHOWMETECH, 2022.

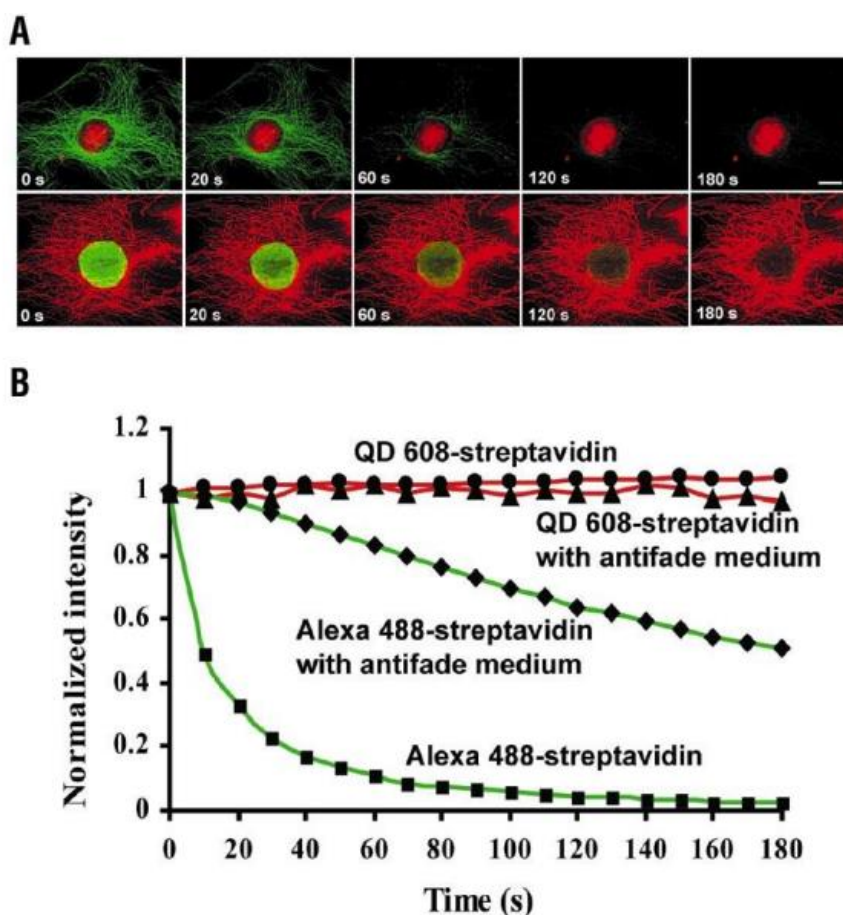
É interessante registrar que os PQs, além de transformar corrente elétrica em luz, podem inverter o processo e converter luz em corrente elétrica, como as células fotovoltaicas (ALMEIDA,2013). Devido ao forte apelo a respeito do aquecimento global proveniente do aumento da emissão de gases que agravam o efeito estufa, como o CO₂, evidencia-se uma tendência mundial no uso de fontes renováveis de energia, gerando outra área de potencial aplicação para os pontos quânticos: geração de energia. Sabe-se que a maior fonte energética é o Sol, e, com isso, a produção de energia por meio de células solares pode ser uma alternativa para levar energia a diversas regiões do globo. Com os avanços conceituais e tecnológicos rápidos em vários aspectos de células solares à base de pontos quânticos, evidenciam-se novas oportunidades que os pontos quânticos podem oferecer (VITORETI *et al.*, 2017).

De fato, as células solares de pontos quânticos surgiram em 2010 como a mais nova tecnologia que rastreia os esforços de pesquisa para converter a luz solar em eletricidade com eficiência crescente. Em 2017, a atuação de pontos quânticos em dispositivos fotovoltaicos tornou-se promissora quando pesquisadores do Laboratório Nacional de Energias Alternativas (NREL) dos Estados Unidos estabeleceram um novo recorde mundial de eficiência para células solares de pontos quânticos de perovskita de haleto de chumbo: 13,4% (SANEHIRA *et al.*, 2017). Para efeito de

comparação, as eficiências médias das células solares comerciais, baseadas em silício são entre 21% e 24%.

Na área biológica, os pontos quânticos podem ser utilizados como marcadores para diagnósticos de imagem e imagens celulares. Por serem compostos fluorescentes, os pontos quânticos têm várias vantagens sobre os corantes orgânicos convencionais, por exemplo: tendem a ser mais estáveis e a não degradar apresentam stokes-shifts maiores favorecendo o desenvolvimento de sensores de baixo custo. Seus espectros de emissão são estreitos, simétricos e ajustáveis de acordo com seu tamanho e composição de material. Na Figura 9, referente ao trabalho de Wu *et al.* (2003), é apresentado um comparativo entre um corante convencional e pontos quânticos em relação à eficiência de emissão ao longo do tempo. Foram utilizadas marcações de células com Alexa488-streptavidina, o corante convencional com emissão no verde, e QD608-streptavidina, pontos quânticos com emissão no vermelho. Nesse esquema, é observado, na Figura 9a, a ocorrência de *photobleaching* (fotobraqueamento), ou seja, a diminuição da fluorescência da Alexa-488 ao longo do tempo em cerca de 60 segundos da aquisição de imagem, enquanto a célula marcada com pontos quânticos não mudou (não houve diminuição na emissão) em um período de 180 segundos. Uma das formas para diminuir o *photobleaching* é a utilização de *antifade*, um composto líquido à base de glicerol aplicado diretamente em células marcadas com fluorescência que eliminam espécies reativas de oxigênio. Mesmo assim, na figura 9b, o gráfico de intensidade em relação ao tempo demonstra que o *antifade* no corante convencional não alcançou a mesma eficiência do que nos pontos quânticos. Com isso, evidencia-se então que amostras marcadas com pontos quânticos permitem a aquisição de imagens em tempo muito mais longo do que as marcações com corantes orgânicos convencionais, sendo um fator muito importante para estudos de processos celulares em células vivas, uma tendência cada vez mais importante na biologia.

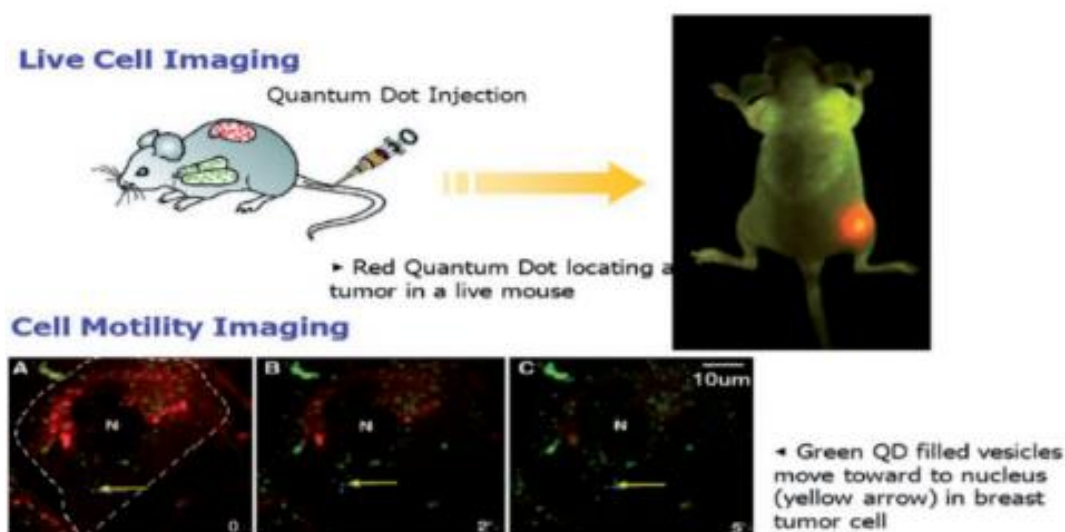
Figura 9 - Aplicação biológica: a) imagens de microscopia de fluorescência com amostras marcadas tanto com corantes convencionais e com PQs; e b) Intensidade do sinal de fluorescência dos marcadores em relação ao tempo.



Fonte: Adaptado de WU *et al*, 2003.

Outra vantagem da utilização de pontos quânticos para as aplicações biológicas é o fato de que uma parte da estrutura do PQ pode funcionar como um ligante para inúmeras moléculas ou anticorpos, que, por sua vez, ligam-se especificamente a determinadas estruturas biológicas, transformando o ponto quântico num marcador específico. Esta relativa facilidade com a qual podemos funcionalizar o ponto quântico implica em estes poderem ser usados como sondas fluorescentes para imagens biológicas. Essas sondas também podem ser utilizadas para monitorar a entrega de uma terapia direcionada e para controle de modificação das propriedades estruturais e funcionais dos componentes intracelulares, conforme ilustrado na Figura 10. Nesta Figura, nota-se que PQs são direcionados a uma área de tumor (na parte superior da pata traseira direita da cobaia, conforme se pode ver em vermelho), mas também podem marcar células doentes em uma cultura (conforme se vê na parte inferior da figura).

Figura 10 - Aplicação biológica em terapia direcionada intracelular.



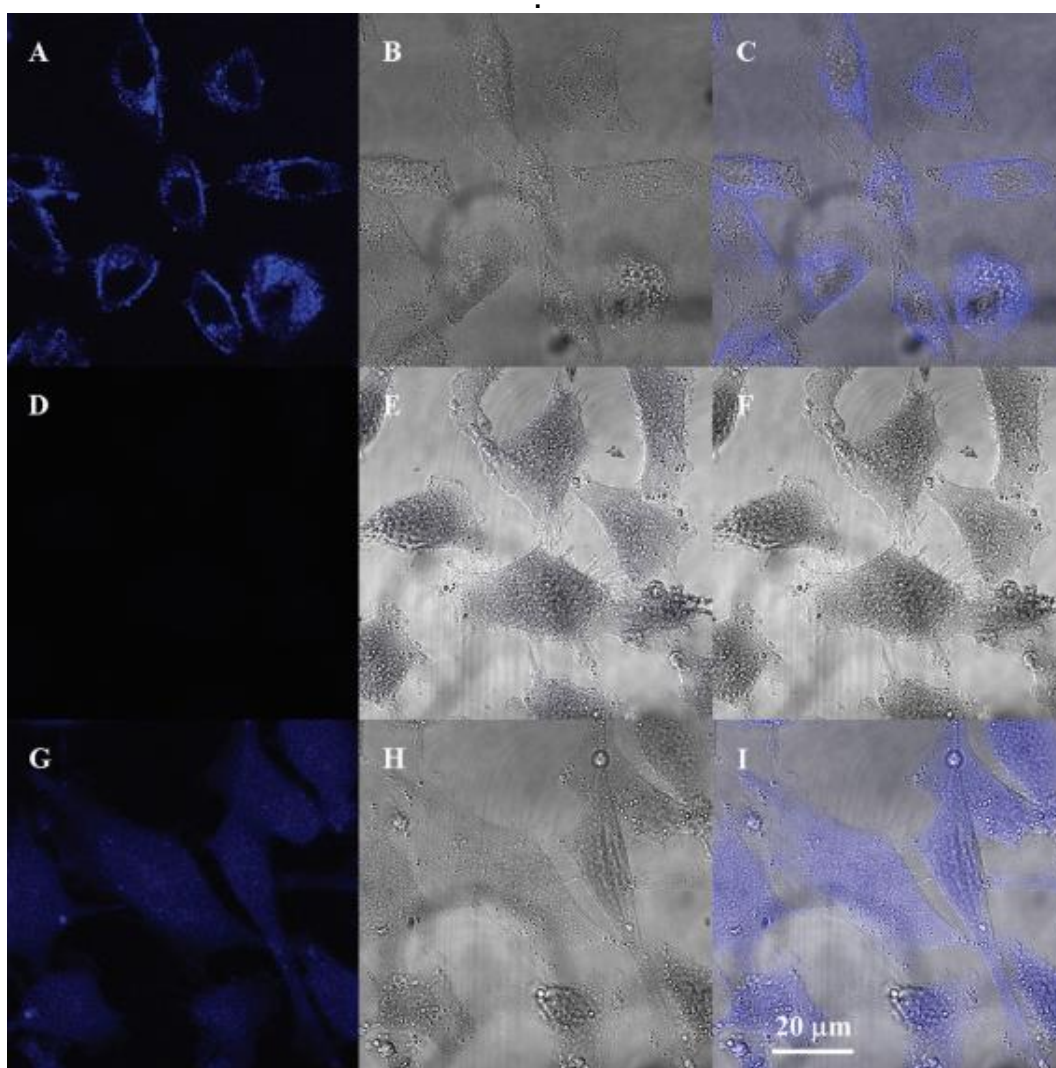
Fonte: MADANNI et al, 2013.

Os PQs de óxidos, em particular de tungstênio (WO_x), apresentam possibilidades de integrar métodos facilitadores empregados para detecção da atividade de enzimas, como na telomerase (ZHANG, 2020), com potencial de substituição de técnicas bioquímicas como PCR (Reação em Cadeira da Polimerase), as quais implicam em desvantagens por conta do longo tempo de análise e de serem suscetíveis a interferências. Na Figura 11, verifica-se que a fluorescência de PQs de WO_x pode ser extinta pela hemina com base no efeito de filtro interno (IFE), no entanto, na presença da telomerase, a hemina pode ser encapsulada para reduzir sua absorvância, resultando em diminuição de IFE e recuperação de fluorescência eficiente de PQs de WO_x . Com base nas alterações de fluorescência de IFE entre hemina e PQs de WO_x , a atividade da telomerase na faixa de 50 a 30.000 células HeLa pode ser detectada e a menor quantidade de detecção pode chegar a 17 células. O método apresenta uma boa versatilidade que também pode ser aplicada à detecção de telômeros em células A549 e L929. Além disso, devido à boa biocompatibilidade do sensor, ele pode ser usado para o monitoramento em tempo real da atividade da telomerase em células vivas, mostrando assim grande potencial no diagnóstico de tumores e triagem de drogas inibidoras.

Ainda na Figura 11, são apresentadas imagens de microscopia confocal de células HeLa: Na ausência de hemina, as células exibem forte sinal de fluorescência de PQs de WO_x (Figura 6 A - C), demonstrando que os PQs de WO_x foram

transportados para as células e as propriedades de fluorescência únicas de PQs de WO_x podem ser visíveis nas células vivas. No entanto, a introdução de hemina corrobora para a fraca fluorescência nas células (Figura 6 D - F) e, assim, a fluorescência é extinta devido à presença de IFE entre PQs de WO_x e hemina livre. Já, na Figura 6 G – I, na presença de DNA-primer e hemina, os produtos de extensões desencadeados pela telomerase intracelular se ligam à hemina e enfraquecem seu IFE nos PQs de WO_x , em que, novamente, é refletida pela forte fluorescência azul.

Figura 11 – Aplicação Biológica de PQs de WO_x : Campo de fluorescência (A, F, G), campo claro (B, E, H) e imagens de fluorescência sobrepostas (C, F, I).



Fonte: ZHANG, 2020.

O tungstênio é o único metal da terceira série de transição que se sabe ocorrer em biomoléculas, usadas por algumas espécies de bactérias. É o elemento mais pesado que se sabe ser usado por seres vivos (HILLE, 2020). Os PQs de tungstênio em diferentes meios líquidos, por exemplo, em acetona e água bidestilada, devido à

tendência de oxidação, resulta em óxidos de W, os quais apresentam propriedades de fluorescência interessantes para aplicações como sondas ópticas para a detecção de moléculas biológicas e para imagens de células (KODEH e HAMMAD, 2020; GALSTYAN, 2020). O trióxido de tungstênio (WO_3) é bem conhecido e empregado em semicondutores, sendo relativamente barato, ecologicamente correto e quimicamente estável na comparação com outros óxidos metálicos semicondutores predominantes (LI, 2010). Além disso, os óxidos de tungstênio vêm sendo investigados para aplicações em fotocatalisadores graças a suas propriedades eletrocromáticas, gascromáticas e propriedades optocromáticas (SUN *et al.*, 2012; QHAN *et al.*, 2019; CHANG *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2011 e ZHANG *et al.*, 2010).

1.1 OBJETIVOS

À luz da variedade de aplicações de PQs, este trabalho tem o objetivo de produzir PQs de tungstênio por meio de ablação a laser em líquidos.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Produzir PQs em líquidos diferentes: água bidestilada, acetona e líquido iônico.
- Investigar as distribuições de tamanhos, de modo que tenham dimensões inferiores ao raio de Bohr do éxciton do material (~13 nm).
- Investigar o comportamento das propriedades ópticas, estruturais e de fotoluminescência das suspensões coloidais.

Após este capítulo introdutório, apresenta-se no capítulo 2, dedicado ao referencial teórico, para fundamentar a síntese física e os parâmetros utilizados para a produção dos pontos quânticos. Além disso, neste capítulo também é descrita a montagem de um sistema de caracterização óptica e estrutural dos pontos quânticos produzidos. No capítulo 3, ilustra os materiais e os métodos que permitiu a obtenção de resultados apresentados no capítulo 4. Finalizo com o capítulo de conclusões e trabalhos futuros, no qual mostra-se a efetividade do trabalho e perspectivas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo será apresentada uma revisão da literatura sobre a fabricação de pontos quânticos via ablação a laser assim como uma fundamentação teórica sobre as técnicas de caracterização e aplicações utilizadas neste trabalho.

2.1 ABLAÇÃO A LASER

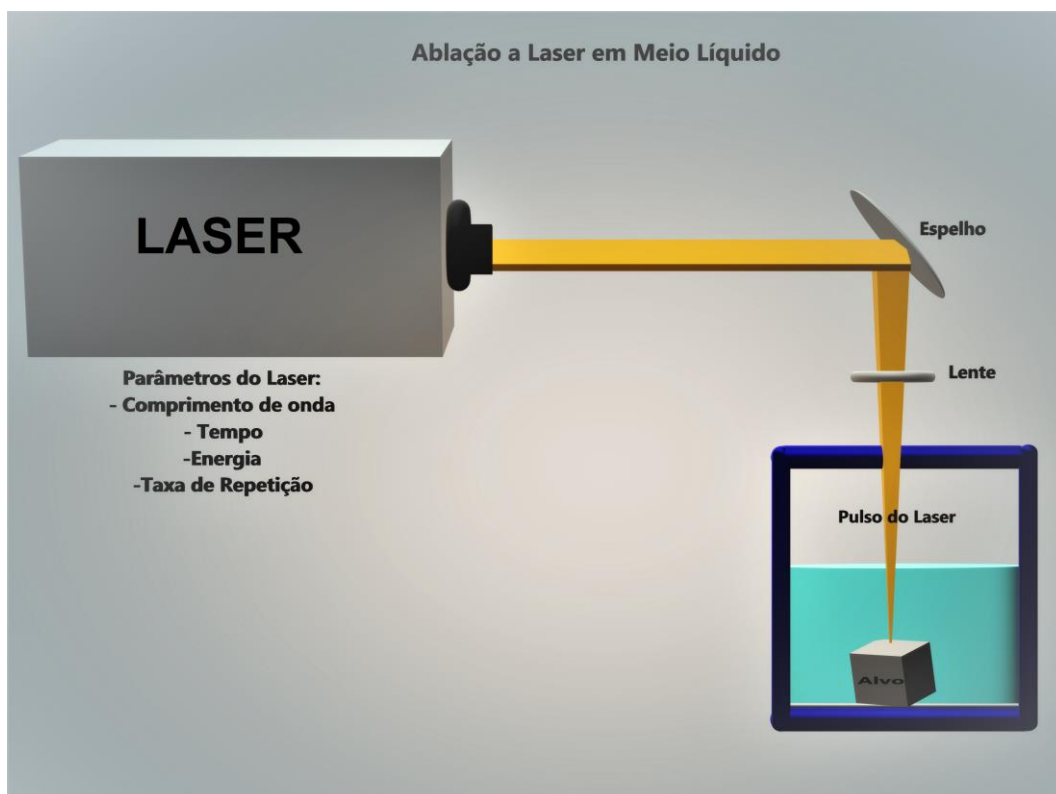
A síntese de compostos nanométricos é dividida em duas classes: a *bottom-up*, que consiste na formação das nanopartículas pela agregação de átomo a átomo até o tamanho escolhido, como na síntese química; e a *top-down*, quando a nanoestrutura se forma a partir do desgaste do material *bulk* (massivo), através da moagem de materiais, evaporação térmica ou por ablação a laser, até que se atinja o tamanho desejado (AMENDOLA e MENEGHETTI, 2009). As distinções entre essas duas estratégias se colocam entre os métodos de fabricação subtrativos e aditivos e, atualmente, predominam os métodos subtrativos de produção, que implicam em desgastar os materiais até adquirirem a forma desejada (ALMEIDA, 2013).

Além da escolha da técnica utilizada para síntese dos nanomateriais, é fundamental o controle da dinâmica do crescimento, agregação e estabilização das nanopartículas produzidas, sabendo que são nanopartículas de tamanhos entre aproximadamente 1 nm e 10 nm. Este capítulo tem o intuito de discutir a técnica utilizada para sintetizar os pontos quânticos a ablação a laser em meio líquido (*LASiS*), e descrever a dinâmica de crescimento das nanopartículas, do controle de tamanhos e da dispersão de tamanhos, bem como dos processos de estabilização dos coloides.

A síntese física de nanomateriais é feita via ablação a laser e foi relatada pela primeira vez no início da década de 1960, após a invenção do laser de rubi. Posteriormente, foi desenvolvida a ablação a laser pulsada de materiais sólidos (YANG, 2007). A técnica de ablação a laser consiste no bombardeio da superfície de um material sólido ou líquido, através da irradiação com um feixe de laser. Essa técnica consiste em processos induzidos pela luz e depende da fluência do laser (a taxa de energia irradiada por unidade de área), do comprimento de onda, da duração de pulso e da taxa de repetição (EL SAYED et al, 2013). Além disso, esse processo por ser aplicado em dois tipos de ambientes: evacuados, controle da ablação de materiais é mais fácil em ambientes a vácuo e a técnica apresentou os principais

avanços inicialmente (MILLER, 1994); e em líquido (ZENG, 2012), que é a irradiação do alvo imerso numa solução líquida por um feixe de laser pulsado de alta potência (PLAUTZ, 2016), sendo este esquema representado na Figura 12.

Figura 12 - Esquema da técnica de ablação a laser em meio líquido.



Fonte: Autoria própria.

A produção de nanomateriais via síntese física possui dependência aos parâmetros utilizados no laser, como: comprimento de onda, a escolha tem como fundamento a interação deste com a absorção do nanomaterial; a duração da ablação a laser; a energia e a fluência, que resulta na quantidade de material fragmentado; e a taxa de repetição.

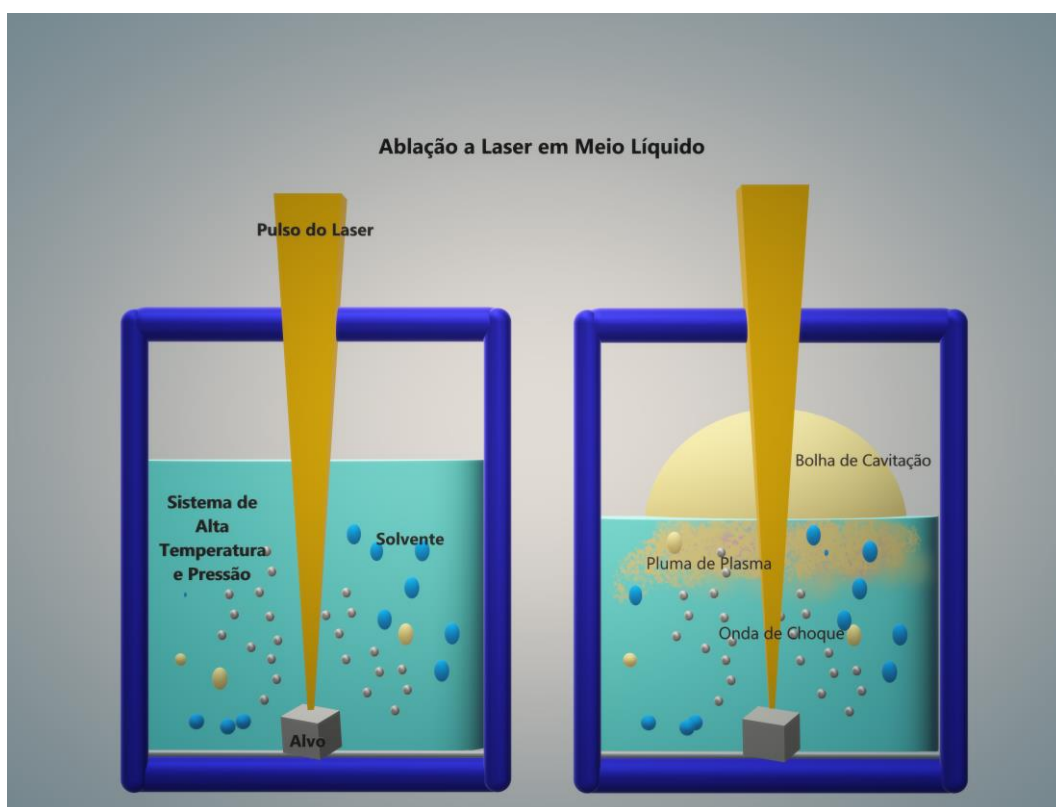
A ablação a laser é um processo de grande interesse em diversas ciências, devido ao seu grande potencial na produção de materiais como filmes finos, crescimento de nanocristais, limpeza de superfícies e fabricação de dispositivos microeletrônicos (YANG, 2007). Em medicina, a ablação a laser, no início da década de 1980, começou a ser rotineiramente usada para procedimentos cirúrgicos (VOGEL e VENUGOPALA, 2003). Além disso, por ser uma produção de poucos resíduos, a ablação a laser se transforma em uma alternativa sustentável (AMENDOLA e

MENEGHETTI, 2013), implicando na possibilidade de produção de nanopartículas em solução visando aplicações em áreas biomédicas, em especial em bioimagem e diagnóstico (PLAUTZ, 2015).

2.1.1 Ablação a laser em meio líquido

A principal diferença entre a ablação a laser em ambientes evacuados e em líquidos é o confinamento do movimento da pluma de plasma gerada pela presença do líquido (Figura 13), influenciando fortemente os processos termodinâmicos que ocorrem em seu interior (YANG, 2007). Nessa técnica, existe uma variedade de materiais alvos, incluindo metais, ligas, semicondutores e cerâmicas, que têm sido amplamente usadas e investigadas para geração de nanoestruturas por esta técnica (YAN, 2012).

Figura 13 - Esquema do processo da técnica de ablação a laser em meio líquido.



Fonte: Autoria própria.

Ainda na Figura 13, devido a quantidade de energia que incide focalizada em uma pequena área do alvo, em uma duração temporal pequena, ocorre a fragmentação do material. O processo do LASiS (*Laser Ablation Synthesis in Solution*) é o resultado de um sistema de alta temperatura e pressão que ocorrem em

diferentes tempos, de acordo com os parâmetros do laser já mencionados na Figura 12. O processo inicia-se com a absorção do pulso de laser pelo material. Em seguida, quando a intensidade do laser está perto do limite de quebra da rigidez dielétrica do material, este sofre uma transição direta de sólido para uma pluma de plasma (DAHL *et al.*, 2007, FAZIO *et al.*, 2020). Essa pluma de plasma é composta por íons, elétrons, átomos neutros e uma mistura de fases do material ejetado - vapores, gotas e clusters - e vapores do líquido usado. Em consequência deste fenômeno, a pluma de plasma, é confinado no líquido, em que não consegue se expandir livremente, ocorrendo assim a formação de uma primeira onda de choque, emitida dentro do sólido (DAHL *et al.*, 2007). Devido a expansão, a pluma de plasma esfria e libera energia para a solução, ocasionando uma bolha de cavitação, que se expande no líquido durante um tempo da ordem de centenas de microssegundos e, em seguida, implode emitindo uma segunda onda de choque, desta vez dentro do líquido (PLAUTZ, 2016).

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A seguir, são descritas as técnicas de caracterização utilizadas na análise dos coloides contendo as nanopartículas sintetizadas via LASiS e os PQs. As técnicas experimentais têm importância para avaliar os objetivos do trabalho e confirmar as propriedades ópticas almeçadas. Portanto, esse capítulo apresentará as principais técnicas de caracterização óptica e estrutural aplicadas às amostras, a saber: espectroscopia de absorção UV-Vis, espalhamento dinâmico de luz (*Dynamic Light Scattering* – DLS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy* – TEM), Fotoluminescência (*Photoluminescence* – PL), Espectroscopia Raman e Microscopia de Força Atômica (AFM).

2.2.1 Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

A espectroscopia UV-Vis é utilizada para obter os espectros de absorbância de um composto em solução ou sólido (BARRON, 2020). Isto é, o composto pode absorver energia na forma de luz visível ou ultravioleta para, por exemplo, excitar os elétrons do estado fundamental para o estado excitado do material. A região de energia do espectro eletromagnético refere-se a uma faixa entre 200 e 1100 nm.

O princípio de funcionamento dessa técnica segue aquela que é conhecida por Lei de Beer-Lambert, sendo que a intensidade luminosa cai exponencialmente com a espessura da amostra atravessada pela luz, conforme a equação:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (6)$$

Onde α é o coeficiente de absorção, x o comprimento do caminho óptico (considera-se $x = 1$ cm da cubeta utilizada nas medidas), I_0 a intensidade da luz antes de atravessar a amostra e I a intensidade depois de atravessá-la. O método usado, quantitativamente, para determinar a absorbância $A(\lambda)$ da amostra em solução, é definido por

$$A(\lambda) = -\log_{10} \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (7)$$

Para efeito dos procedimentos aplicados neste trabalho, é importante observar que, após a determinação da absorbância, em materiais semicondutores, pode-se obter a energia do gap do composto estudado. Por conseguinte, a intensidade de absorção dos materiais é medida pelo coeficiente de absorção, $\alpha \cong 2,303A(\lambda)$, sendo que este é dado pela equação de Wood e Tauc (WOOD e TAUC, 1972):

$$\alpha = \frac{A(\lambda) (\hbar\nu - E_{gPQ})^n}{\hbar\nu} \quad (8)$$

onde, $A(\lambda)$ é a absorbância, \hbar é a constante de Planck, ν a frequência da luz, E_{gPQ} a Energia de gap do ponto quântico, e n sendo um valor relacionado ao tipo de transição eletrônica.

Com o rearranjo da equação, temos:

$$\alpha \hbar\nu = A(\lambda) (\hbar\nu - E_{gPQ})^n$$

$$\text{Ou} \quad (9)$$

$$\sqrt{\alpha \hbar\nu} = A(\lambda) (\hbar\nu - E_{gPQ})$$

As transições eletrônicas podem ser diretas ou indiretas, sendo permitidas ou proibidas, existindo sempre um valor de n associado. Em relação ao valor de n , em transições permitidas direta e indireta os valores são $\frac{1}{2}$ e $\frac{3}{2}$, respectivamente, e para as proibidas, 2 e 3. Fazendo o limite $\sqrt{\alpha}hv \rightarrow 0$, temos que $\hbar\nu = E_{gPQ}$, então, a energia de gap pode ser obtida pelo gráfico de $\sqrt{\alpha}hv$ em razão de hv , e pela extrapolação de uma reta perpendicular à curva, até a intersecção do eixo de abscissas, onde $\sqrt[n]{(\hbar\nu\alpha)} \rightarrow 0$ (WOOD e TAUC, 1972; ZHANG et al, 2015).

2.2.2 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

A técnica DLS é utilizada para análise do tamanho de partículas em suspensão, sendo possível detectar partículas em uma larga faixa de tamanhos (entre 0,8 e 6.500 nm) (PLAUTZ, 2016). Dessa forma, quando uma partícula sofre incidência de um feixe de luz monocromático, por uma luz laser, ela irá espalhar luz em todas as direções. Essa análise fornece informações sobre o movimento da partícula, movimento este que é a causa das flutuações da intensidade (NOMURA, 2018). Com isso, as informações são demonstradas através de gráficos de correlação e histogramas de distribuição em função da intensidade, volume, número, área superficial, bem como o coeficiente de difusão. Assim, permite a determinação da dispersão das partículas e permite determinar o diâmetro das partículas.

Em uma análise de medida feita no DLS, a luz do laser é direcionada a amostra através de uma fibra óptica. Na interface da amostra e da fibra há uma janela de safira que tem duas funções: refletir parcialmente novamente a luz do laser, direcionando, com a mesma frequência que a incidente, para o fotodetector; e transmitir parcialmente a luz incidente ao interior da solução, espalhando em todas as direções devido às partículas em suspensão. Além disso, a outra parte da luz, a retroespalhada, redireciona-se e entra pelo divisor óptico, incidindo no fotodetector.

As partículas suspensas no solvente se movem em relação ao tempo, de acordo com o movimento browniano, ou seja, partículas pequenas apresentam movimento rápido e partículas grandes apresentam movimento lento. Ademais, devido ao efeito Doppler, sofrido pelo movimento das partículas, esse faz com que a luz do laser que incide na solução tenha um deslocamento de frequência.

Conseqüentemente, o aumento do deslocamento de frequência será proporcional ao aumento da velocidade da partícula. Dessa forma, o sinal de saída do detector contém uma distribuição de frequências, estas relacionadas com os tamanhos das partículas suspensas.

No sistema, é observado um padrão de flutuações da intensidade da luz espalhada em relação ao tempo, em um volume fixo, iluminado, onde entram e saem partículas. É observado também que a intensidade da luz em função do tempo, ou $I(t)$, tem um caráter de ruído branco. A média temporal da intensidade, ou $\langle I(t) \rangle$, quando comparado aos tempos típicos das flutuações, é dado pela equação,

$$\langle I(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t) dt \quad (10)$$

Tomando-se medidas da intensidade em intervalos discretos de tempo, pode-se expressar a igualdade pela média, a qual é calculada como a média temporal do produto da intensidade em relação ao tempo e a intensidade defasada de um intervalo de tempo τ

$$\langle I(t)I(t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t + \tau) dt \quad (11)$$

Os valores mínimo e máximo para τ dependem do coeficiente de difusão das partículas e de seus tamanhos a serem detectadas. Quanto menor T , maior será a sensibilidade da medida a partículas menores (NOMURA, 2013). Com isso, é possível perceber que uma função de autocorrelação temporal de uma função aleatória e não periódica decai do seu valor inicial máximo, com $\tau=0$, para um valor mínimo depois de transcorrido um certo tempo (PLAUTZ, 2016). Conseqüentemente, as funções de intensidade são completamente descorrelacionadas. Para sistemas monodispersos e diluídos, com sinal tipo ruído branco, é possível mostrar que $\langle I(t)I(t+\tau) \rangle$ decai exponencialmente com τ ,

$$\langle I(t)I(t + \tau) \rangle = [\langle I(t)^2 \rangle - \langle I(t) \rangle^2] \cdot \exp\left(\frac{-\tau}{\tau_c}\right) \quad (12)$$

Na equação τ_c é o chamado tempo característico de correlação. Considerando uma solução de partículas monodispersas e em movimento Browniano, pode-se

demonstrar que a função de autocorrelação decai de forma exponencial e o tempo de correlação é dado por:

$$\frac{1}{\tau_c} = 2Dq^2 \quad (13)$$

Onde D é o coeficiente de difusão das partículas e q corresponde à magnitude do vetor de espalhamento. O vetor de espalhamento q é definido como sendo a diferença entre o vetor de onda da luz incidente e o espalhado, sendo sua magnitude dada por:

$$q = \frac{4n\pi}{\lambda_0} \text{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (14)$$

Sendo n o índice de refração do líquido utilizado como solvente, λ_0 o comprimento de onda (no vácuo) do laser utilizado para a realização da medida e θ o ângulo de espalhamento da luz ocasionado pelas nanopartículas.

Assumindo que as partículas possam ser esfericamente simétricas, e não permeáveis ao solvente (por exemplo, proteínas globulares, outros polímeros e vesículas lipídicas em suspensão), usa-se a equação de Stokes-Einstein para o cálculo do diâmetro hídrico (D_H), ou hidrodinâmico, das partículas em equilíbrio térmico com o solvente:

$$D_H = \frac{k_B T}{3\pi n D_T} \quad (15)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, n é a viscosidade do fluido, T a temperatura e o D_T é o coeficiente calculado através da velocidade do movimento browniano.

2.2.3 Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)

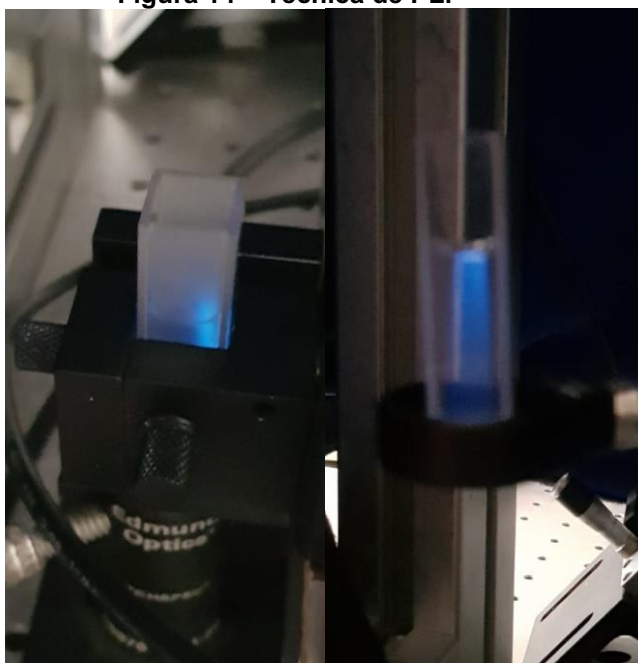
A característica da Microscopia Eletrônica de Transmissão é a sua capacidade de formar imagens de arranjos atômicos em regiões localizadas dentro dos materiais. O funcionamento consiste no feixe de elétrons que interage com a amostra suficientemente fina à medida que a atravessa. A amostra é disposta entre a fonte de elétrons e um anteparo, onde a imagem ampliada é formada pelo impacto dos elétrons

transmitidos e difratados. Essa técnica, no caso do presente trabalho, é utilizada para complementar as medidas da técnica de Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS).

2.2.4 Técnica de Fotoluminescência (PL)

A técnica de fotoluminescência é uma das principais técnicas utilizadas para análise de propriedades ópticas em materiais semicondutores, em que consiste na excitação da amostra, por um feixe de luz monocromático incidente, em que resulta na emissão de luz em um determinado comprimento de onda, dependendo do material da amostra. Com isso, ocorre o fenômeno de emissão excitônica fluorescente, ou seja, a amostra passa absorver fótons e, assim, elétrons são excitados do estado fundamental para a banda de condução, ocorrendo o éxciton e o processo de recombinação excitônica, acarretando a fotoluminescência (Figura 14).

Figura 14 – Técnica de PL.



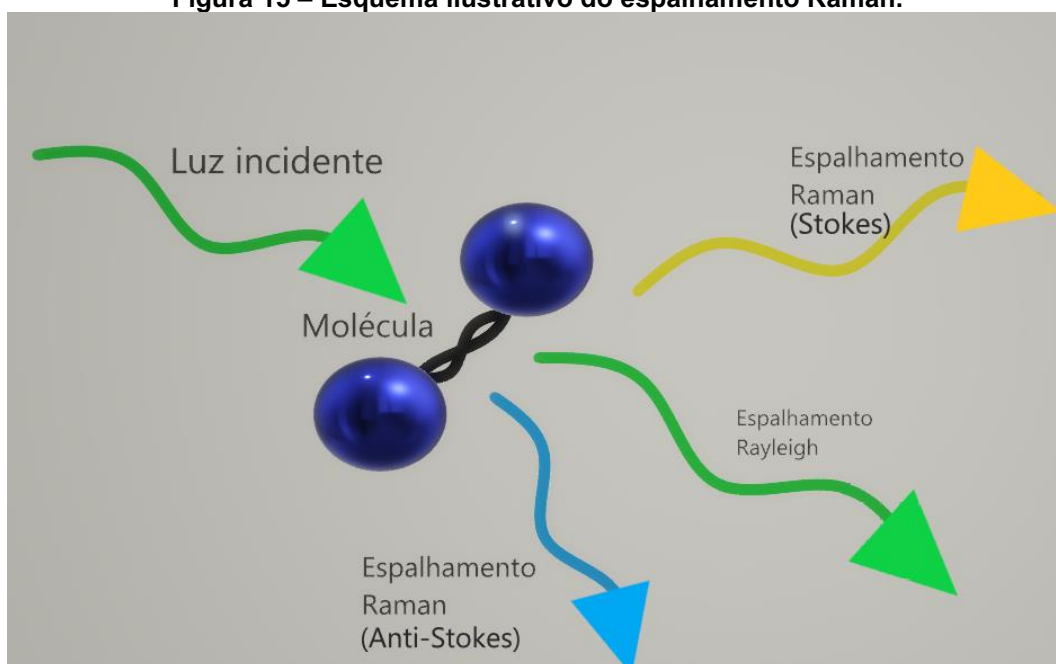
Fonte: Autoria própria.

Além disso, a análise da fotoluminescência neste presente trabalho é fundamental para uma futura aplicabilidade dos PQs de tungstênio na área biológica, como biomarcadores e substituintes de corantes convencionais.

2.2.5 Espectroscopia Raman

A técnica da espectroscopia Raman se baseia no espalhamento inelástico de luz monocromática, isto é, a frequência de fótons da luz incidente muda com a interação de uma amostra pela energia vibracional das moléculas. Como exemplo, o processo de espalhamento Raman de uma molécula excitada com um laser verde é esquematizado na Figura 15.

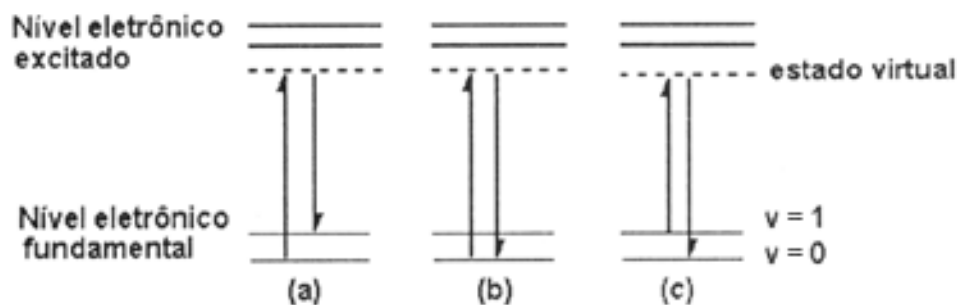
Figura 15 – Esquema ilustrativo do espalhamento Raman.



Fonte: Autoria própria.

O espalhamento Raman está associado a duas bandas energéticas distintas, conforme ilustrado na Figura 16. O espalhamento em comprimentos de onda maiores que o de luz incidida, com a energia mais baixa, é conhecido como espalhamento Stokes. De maneira análoga, o deslocamento em comprimentos de onda menores que o da radiação incidente, resultando em maior energia, é conhecido como espalhamento anti-Stokes. Quando ocorre no mesmo comprimento de ondas da luz incidente, o espalhamento é dito elástico (Rayleigh). O aumento ou diminuição da energia está relacionado com os níveis vibracionais das moléculas e, portanto, o deslocamento Raman Stokes ou anti-Stokes é uma medida direta dos modos vibracionais da molécula (FERRERO, 2003).

Figura 16- Espalhamento (a) Raman Stokes, (b) Rayleigh, (c) Raman anti-Stokes



Fonte: FARIA *et al.* 1997.

A interação da luz com a amostra resulta nos espalhamentos de luz, em que a maioria da interação ocorre pelo espalhamento elástico (Rayleigh). Já o espalhamento Raman, anti-Stokes e Stokes, possui uma baixa probabilidade de ocorrência, por volta de 1 em 10^8 fótons, na comparação com o espalhamento Rayleigh (BUTLER *et al.*, 2016). Isto é, quando há a interação da luz com a matéria é possível detectar o espalhamento Raman, porém, quando existem poucas moléculas sendo analisadas o sinal Raman se torna de difícil visualização (MACHADO, 2021). No entanto, o sinal através do efeito de Aumento do Espalhamento Raman por Superfície (SERS - *Surface-Enhanced Raman Scattering*) é intensificado, o que permite a visualização do sinal Raman (PETRYAYEVA e KRULL, 2011; GRUENKE *et al.*, 2016; FAN, ANDRADE e BROLO, 2020).

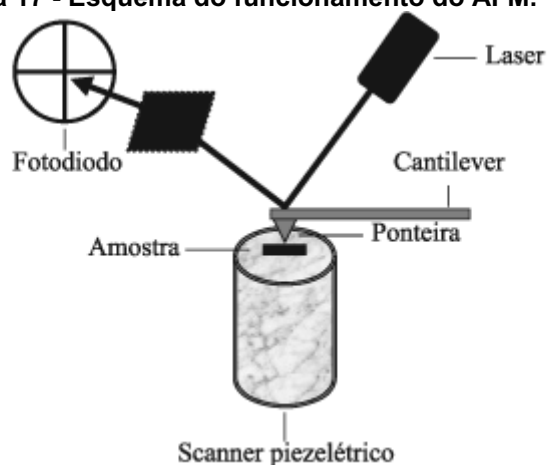
Este aumento (SERS) ocorre devido ao fenômeno óptico de Ressonância de Plásmons de Superfície Localizados (LSPR - *Localized Surface Plasmon Resonance*), associado à interação de um campo eletromagnético com elétrons livres presentes nas superfícies de nanomateriais metálicos (PETRYAYEVA e KRULL, 2011). Esse fenômeno ressonante depende da composição, forma, tamanho, geometria, ambiente dielétrico e a distância de separação entre os PQs (MACHADO, 2021). Com isso, o processo resulta em uma intensificação no campo elétrico local e, quando localizados em agregados com proximidades muito menores que o comprimento de onda da luz incidida, a intensificação do sinal é ainda maior (PETRYAYEVA e KRULL, 2011). A região entre as nanopartículas, onde ocorre o aumento de sinal, é chamada de *hotspot* (MAIER, 2007).

2.2.6 Microscopia de Força Atômica

O AFM é uma ferramenta para caracterização de superfícies, devido à sua flexibilidade de operação, variedade de propriedades analisadas e resolução na escala nanométrica (BUTT, 2005). A análise ocorre na varredura da amostra, os átomos da ponta de prova (*cantilever*) interagem com os átomos da superfície da amostra e, dependendo da distância ponta-amostra, essas interações podem ser atrativas ou repulsivas (BINNIG, 1986).

O princípio fundamental desta técnica é a medida das deflexões da superfície, que são causadas pelas forças que agem entre a ponteira e a amostra. Na Figura 17 é esquematizado o modo de fazer as imagens, também chamado modo de varredura ou de operação; refere-se fundamentalmente à distância mantida entre a ponteira e a amostra, no momento da varredura, e às formas de movimentar a ponteira sobre a superfície a ser estudada. A varredura da superfície realizada visa à criação da imagem da superfície da amostra (MACEDO *et al.*, 2005)

Figura 17 - Esquema do funcionamento do AFM.



Fonte: FERREIRA e YAMANAKA, 2006.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão discutidas a confecção e as metodologias de caracterização utilizadas neste trabalho. Conforme apresentado no início do trabalho, a síntese de PQs de tungstênio foi realizada por meio de rota física, a ablação a laser em meio líquido.

3.1 MATERIAIS

O material alvo utilizado foi o tungstênio (W). Na Figura 18 é observado o alvo que foi escolhido para a produção e caracterização de PQs. O tungstênio é o material com maior ponto de fusão, 3422 °C, e apresenta ponto de ebulição alto, 5555 °C. Seu número atômico é 74 ([Xe]6s⁴4f¹⁴5d⁴) (DEBONI, 2022). Trata-se de um metal pertencente à classe dos metais de transição (mono, bi, tri, tetra, penta ou hexavalente) de cor cinza, brilhante, que se localiza no grupo 6 e período 6 da tabela periódica.

Devido ao seu alto poder de fusão, o tungstênio é utilizado para a produção de filamentos de lâmpadas incandescentes e tubos eletrônicos. As ligas de tungstênio com outros metais, como o molibdênio, o nióbio, o tântalo e o ferro possuem grande estabilidade térmica e mecânica (STERTKA, 2002).

Figura 18 - Alvo de tungstênio (W).

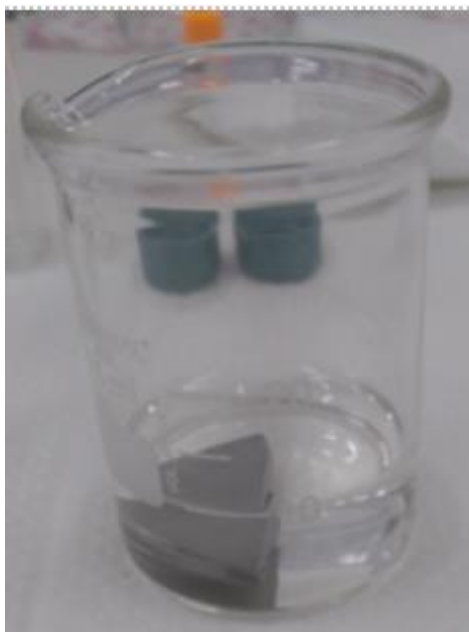


Fonte: Autoria própria.

Para a síntese dos PQs de W, foi utilizado um béquer (capacidade de 50 ml) e dois solventes diferentes: acetona (CH₃(CO)CH₃) e água bidestilada. Na Figura 18,

observa-se o alvo no béquer contendo água, conforme preparação inicial para a síntese via LASIS.

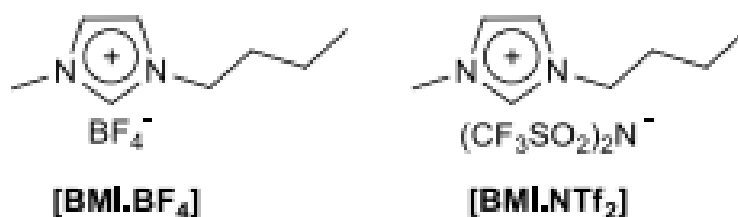
Figura 19 - Preparação inicial para a produção de PQs: alvo de W imerso num recipiente contendo água.



Fonte: Autoria própria.

Além dos solventes mencionados, foram feitas outras duas amostras com diferentes líquidos iônicos: BMI.BF₄ (*1-n-butyl-3-methylimidazolium-tetrafluoborate*) e BMI.NTf₂ (*1-n-butyl-3-methylimidazolium-bis amide*). Na Figura 20, são representadas as moléculas desses solventes, respectivamente. Os líquidos iônicos são utilizados como meio de síntese e dispersão para nanopartículas, bem como para funcionalização de superfícies, apresentando a vantagem de possuírem propriedades como boa estabilidade térmica e química, alta condutividade iônica, boa solubilidade e pressão de vapor desprezível (HE, 2015).

Figura 20 - Fórmulas Estruturais dos Líquidos Iônicos.



Fonte: Adaptada de DIAS, 2015.

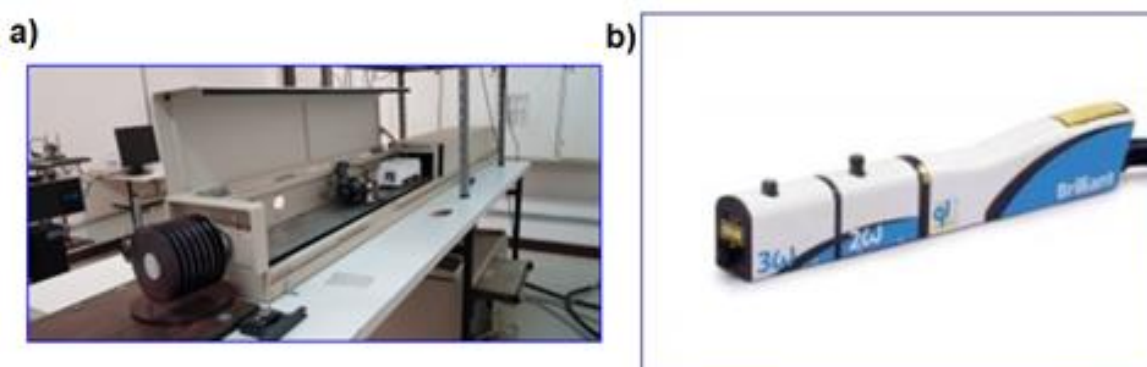
Os líquidos iônicos foram obtidos por meio de uma parceria com o professor Doutor Ricardo Rego Bordalo Correia, do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.2 LASIS

De acordo com o capítulo anterior, a síntese foi realizada via ablação a laser em meio líquido (LASiS) que focaliza o laser pulsado em um alvo de metal submerso em um solvente, resultando uma suspensão coloidal de nanopartículas.

Os parâmetros dos lasers utilizados para a produção das amostras nesse trabalho foram escolhidos de acordo a volatilidade e absorbância dos solventes utilizados. Foram utilizados dois lasers: um Nd:YAG (Quantronics, modelo 117), conforme foto na Figura 20a, operando no primeiro harmônico ($\lambda = 1064 \text{ nm}$), com duração de pulso de 200 ns, taxa de repetição de 1,5 kHz e uma potência média utilizada nos experimentos de aproximadamente 4 W, correspondendo a 3 mJ de energia por pulso; e um laser de Nd:YAG (Quantel, modelo Brilliant, de alta energia), conforme foto na Figura 20b, operando no segundo harmônico ($\lambda = 532 \text{ nm}$), com duração de pulso de 5 ns, taxa de repetição de 10 Hz, e a energia por pulso utilizada nos experimentos foi de aproximadamente 40 mJ.

Figura 21 - Lasers utilizados para a ablação a laser em meio líquido: a) Quantronix (200ns, 1,5kHz, 3mJ, 1064nm); e b) Brilliant (5ns, 10Hz, 40mJ, 532nm).



Fonte: Autoria própria.

As sínteses foram realizadas em ablações de 20 minutos, com uma quantidade de 9 ml de solvente (água ou acetona) em um béquer, como no esquema da Figura

22, em que as setas indicam: a focalização do feixe do laser, o alvo de tungstênio, a pluma de plasma e o líquido de ablação.

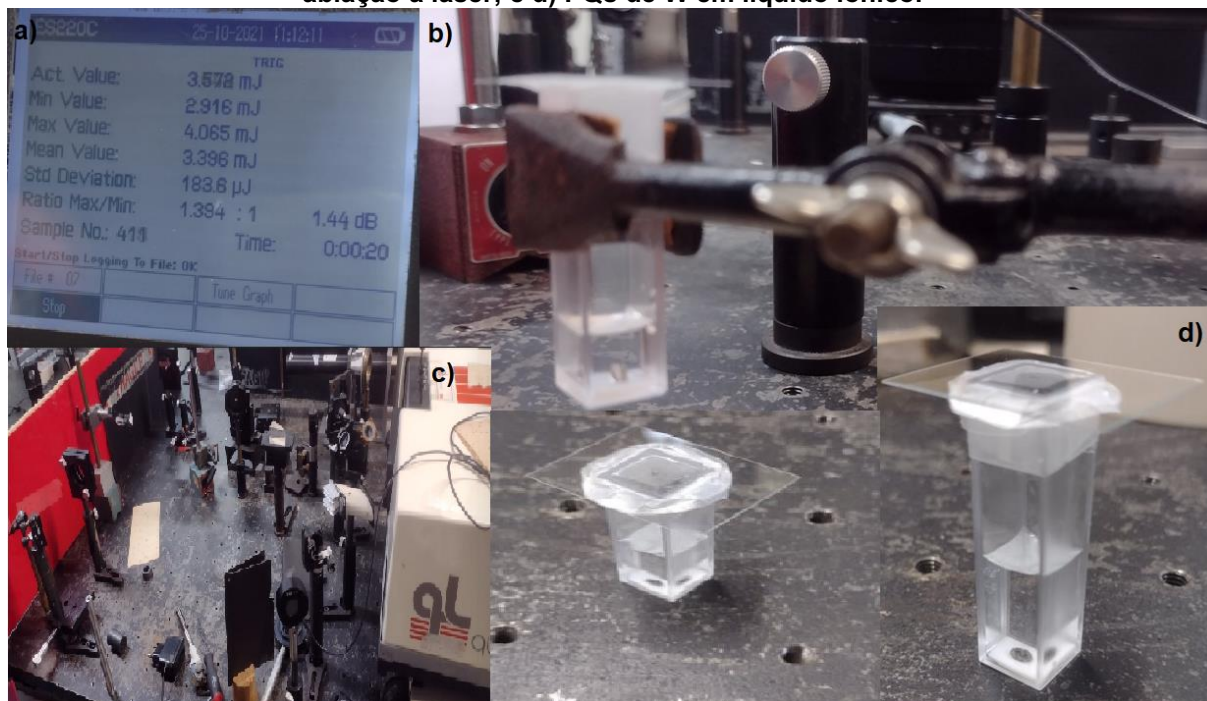
Figura 22 – Esquema do método da ablação a laser.



Fonte: Autoria própria.

Os lasers descritos acima são equipamentos do Laboratório Fotonobio, da UTFPR, campus Curitiba, onde a maioria das amostras deste trabalho foi sintetizada, entre 2020 e 2022. Após realizadas as sínteses e comprovada a produção dos PQs de tungstênio, no final de 2021, em parceria com integrantes do laboratório no Instituto de Física da UFRGS, foram sintetizadas duas amostras de PQs de tungstênio via ablação a laser em líquidos iônicos. Neste caso, foi utilizado um laser Quantel de 10Hz, comprimento de onda de 532 nm, energia de 4 mJ e as ablações também tiveram duração de 20 minutos. Na Figura 23 é apresentada uma foto do aparato experimental utilizado na UFRGS.

Figura 23 – Síntese de PQs de W na UFRGS: a) parâmetros do Laser; b) e c) esquema da ablação a laser; e d) PQs de W em líquido iônico.



Fonte: Autoria própria.

3.3 UV-VIS

O equipamento utilizado nas análises de medidas de UV-VIS foi um espectrômetro da marca Ocean Optics (Figura 24), composto de uma fonte de luz (lâmpada halógena de deutério) e um espectrômetro acoplado (modelo USB2000+), instalado no Laboratório Fotonanobio, do Departamento Acadêmico de Física da UTFPR.

Figura 24 - Espectrômetro UV-vis utilizado neste trabalho.



Fonte: Autoria própria.

Com a técnica, são obtidos espectros de absorção de luz na faixa de 200nm até 1100 nm, com resolução máxima de 2nm.

Na análise UV-Vis, as amostras foram preparadas em diluição dos coloides, nos dois solventes diferentes utilizados, com volume final de 2 ml, em cubetas de quartzos, para não interferir na medida na região espectral do ultravioleta. As cubetas têm caminho ótico de 1 cm. Durante todas as medidas, foi adotado o procedimento experimental de aquisição do espectro de base (branco) do solvente, a medida da amostra e, ao final, a limpeza da cubeta antes da próxima utilização. Na Figura 25, é mostrada a foto de uma cubeta contendo 1 ml de água.

Figura 25 - Cubeta de Quartzo utilizada nas medições.



Fonte: Autoria própria.

3.4 DLS E MET

O diâmetro médio e a dispersão das NPs, logo após a síntese, foram medidos por meio da técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS). Nestas medidas, 1 ml da suspensão produzida foi adicionado a 1 ml de solvente (água ou acetona) e colocado em uma cubeta, para ser analisado com um equipamento Microtrac Nanotrak Ultra, com o auxílio de uma sonda ótica. O valor médio obtido e apresentado em histogramas é o resultado de 4 medidas de 30 segundos em cada exposição, conforme recomendações do manual do equipamento.

Devido as limitações da técnica de DLS, em relação as medições e a diferenças entre as distribuições de tamanhos de acordo com a medição em cada exposição, os resultados são comparados com os do MET, como forma de corroborar os tamanhos dos PQs.

O equipamento utilizado nas análises de medidas de DLS está instalado no Laboratório FotoNanoBio na Figura 26.

Figura 26 - Equipamento do DLS.



Fonte: Autoria própria.

O equipamento consiste em um laser contínuo de diodo, emitindo no infravermelho ($\lambda = 780 \text{ nm}$) e com potência de 3 mW, e um feixe de fibras ópticas através do qual a luz do laser incide na amostra. Assim, o software processa os sinais que atingem o detector e fornece as informações através de histograma de distribuição de tamanhos, tendo uma limitação de tamanho na detecção mínima de 0,9 nm, segundo o fabricante.

No caso da microscopia eletrônica, o microscópio utilizado foi um JEOL JEM – 1400 PLUS, da Plataforma de Microscopia Confocal e Eletrônica do Instituto Carlos Chagas (vide Figura 27). O microscópio opera com um filamento de tungstênio e potencial de até 120 kV. A resolução máxima do microscópio é de 0,2 nm e o mesmo está equipado com uma câmera CCD de 8 megapixels. Além das micrografias com as imagens das nanopartículas depositadas em grades de cobre, também é possível realizar a difração do feixe de elétrons a fim de obter padrões de difração (anéis) numa técnica de caracterização conhecida como SAED (*Selected Area Electron Diffraction*); esta técnica possibilita uma análise de composição química e estrutural das amostras.

Figura 27 - Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET).



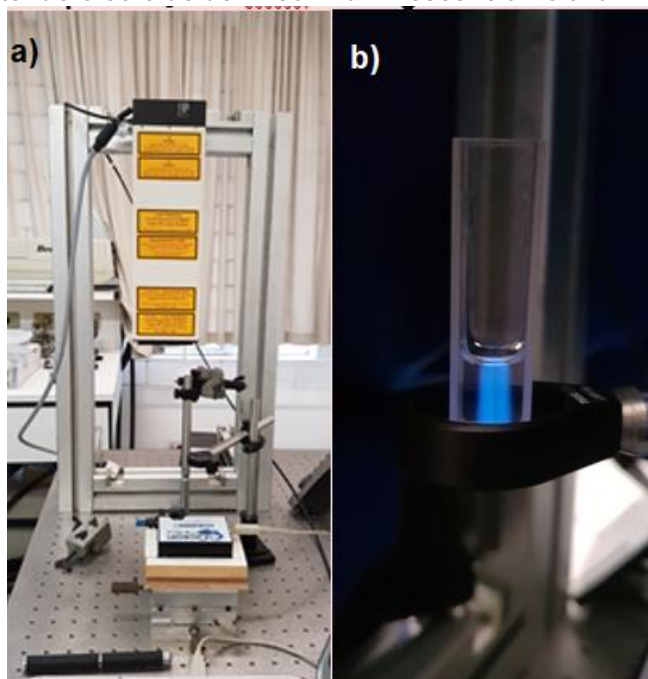
Fonte: FIOCRUZ, 2022.

Para a obtenção dos valores dos diâmetros das NPs, as imagens de TEM foram analisadas utilizando o software livre *ImageJ* (<https://imagej.nih.gov/ij/>). Com o software *ImageJ* foram marcadas pelo menos 120 nanopartículas (que aparecem com formato circular) em cada imagem analisada. A partir desta marcação e da análise com o software, foi possível determinar histogramas de tamanho.

3.5 FOTOLUMINESCÊNCIA

A análise de medidas de fotoluminescência neste trabalho foi utilizada através de um espectrômetro da Ocean Optics, modelo USB2000, cuja resolução é de 2,5 nm. A fonte de excitação foi um laser pulsado de Nitrogênio ($\lambda = 338$ nm), da LaserTechnik Berlin, modelo MNL100, operando a 30 Hz, com pulsos de 3 ns e potência média de 130 μ J (vide Figura 28).

Figura 28 – Detalhe de medida de fotoluminescência: a) montagem experimental; e b) cubeta contendo o coloide de W com luminescência no azul.



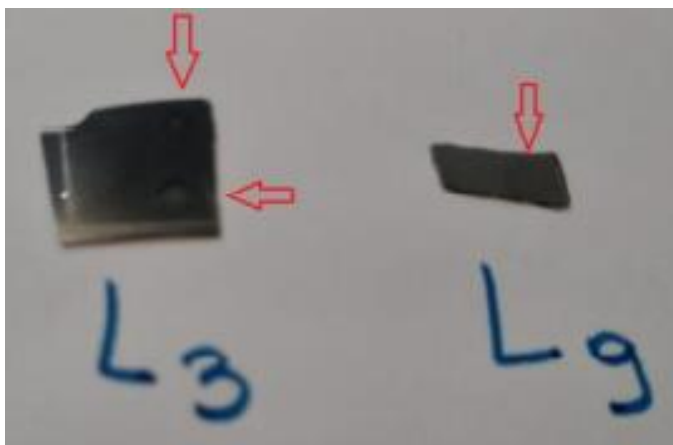
Fonte: Autoria própria.

Na Figura anterior, é ilustrada em 28a a montagem experimental em que o laser é direcionado na direção vertical, com o intuito de iluminar a cubeta de cima para baixo, e em 28b, a cubeta contendo o coloide de tungstênio sintetizado em acetona, sendo nítida a luminescência no azul, uma característica da presença de PQs de tungstênio.

3.6 AFM

Na análise do AFM, foram preparadas duas amostras de PQs de tungstênio, conforme observado na Figura 29, em lâminas de silício com 1 mm de espessura. Os coloides foram depositados nas lâminas pela técnica de gotejamento, utilizando uma micropipeta de 10 μL . Após a aplicação das nanopartículas nas lâminas de silício, as amostras entraram em processo de secagem por sete dias e, após esse período, foi realizada a medição no Microscópio de Força Atômica (AFM).

Figura 29 - Amostras de PQs de tungstênio em: água destilada (L9) e acetona (L3).



Fonte: Autoria própria.

No início do processo de medição, a amostra é colada em uma superfície que será colocada no microscópio de força atômica. Após esse processamento, é feito o alinhamento da amostra em relação ao laser, para que o laser incida na área desejada da amostra. É utilizado um software (SPM9700) em que o sinal é processado e convertido em imagem com informações 2D ou 3D da superfície. Na Tabela 3, são apresentados alguns dados utilizados no processo de medidas e análises.

Tabela 3 – Padrões utilizados no microscópio AFM para o controle das três dimensões para análise das amostras.

XY (Controle)	
Diâmetro (R)	1.000 (µm)
Frequência	0,8 (Hz)
Pixel	(512x512)
Offset X	0
Offset Y	0
Ângulo	0
Z Controle	
Ponto de Operação	0,252 V
P	0.001
I	1000.000
Offset Z	0
Z Tamanho	X1
Modo de Scaneamento	Constante

Fonte: Autoria própria.

A análise no AFM, vide detalhe do equipamento na Figura 30, foi uma parceria com a professora Dra. Andrea Macedo, da UTFPR. O equipamento foi instalado no início de março de 2021, no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ), localizado no Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI), na sede Ecoville da UTFPR.

Figura 30 - Ilustração do AFM.



Fonte: Autoria própria.

3.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A obtenção de espectros Raman dos PQs de tungstênio consistiu na medição do sinal de espalhamento oriundo de uma amostra em formato de pó ou em solução com grande concentração, de modo a que fosse possível obter os picos vibracionais característicos dos PQs. Essas medidas foram realizadas em parceria com a UFMG, com apoio de um egresso do grupo Fotonobio, Rafael Nadas, agora doutorando na referida instituição. Foi medido o sinal Raman dos PQs de tungstênio com um laser de HeNe, 632.8 nm, polarizado radialmente, com a potência na amostra de 10 mW, com 6 acumulações de 10s cada.

Além disso a técnica de SERS pode ser usada para investigar as propriedades plasmônicas dos PQs de tungstênio utilizando um analito de prova. Para isso as medidas SERS para a ureia foram realizadas no Instituto de Física da UFRGS, com

os PQs de tungstênio. Desse modo é possível comparações com trabalhos realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa utilizando outros materiais.

A preparação das amostras para os experimentos de espalhamento SERS consistiu na técnica denominada “gota a gota” (BEZERRA Jr. et al, 2017), em que se coloca numa lâmina de vidro 1 μ l de uma solução diluída, de modo que não haja sinal visível a partir das mesmas configurações experimentais (potência de excitação, condições de focalização, tempo de medição etc.) utilizadas para a coleta dos espectros Raman do material que se pretende analisar; a esta gota do material a ser analisado, é acrescida outra gota de 1 μ l do coloide com as nanopartículas, de modo que ocorre a criação de *hotspots* no processo de secagem, dando origem ao sinal SERS. Após a secagem das gotas, procuram-se *hotspots* que também contenham as moléculas em questão, para que haja amplificação do sinal (NADAS, 2019). Para o procedimento do SERS, a molécula estudada nesta dissertação foi a ureia em solução e com concentração de 5mM.

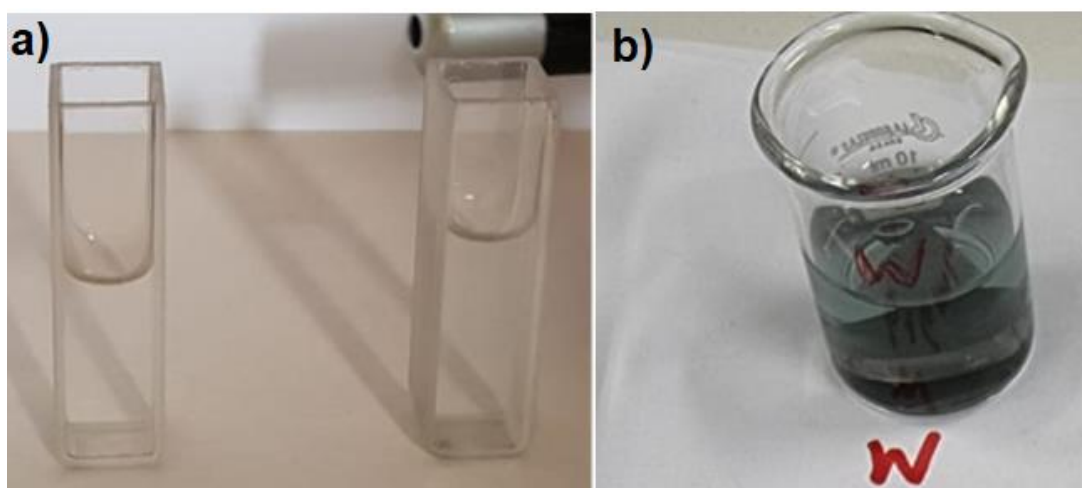
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados deste trabalho de mestrado, seguidos de uma breve discussão.

4.1 ABLAÇÃO A LASER DE PONTOS QUÂNTICOS

Os coloides em suspensões resultantes da produção dos pontos quânticos via ablação a laser apresentam uma coloração transparente, independentemente do solvente, sendo essa uma característica do material específico, dadas as condições experimentais utilizadas na ablação, como pode ser observado na Figura 31. Em algumas condições de síntese, quando são produzidas amostras com maior concentração, a cor dos coloides apresenta uma tonalidade cinza (vide Figura 31b).

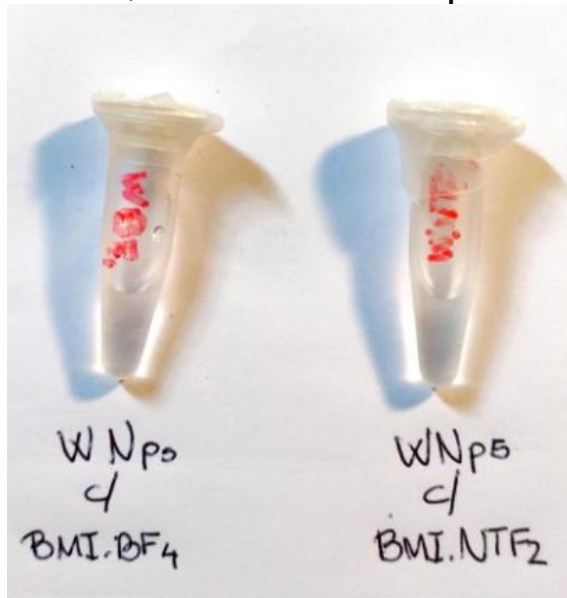
Figura 31 – Fotografia de: a) cubetas contendo PQs de W (coloração transparente); e b) béquer contendo PQs de W (coloração cinza ou azul-esverdeada).



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 32 são mostradas fotografias das amostras de PQs de tungstênio sintetizadas com os dois líquidos iônicos mencionados na seção materiais e métodos. Esta Figura, comparada com a Figura 31, demonstra que, mesmo com diferentes solventes, a coloração transparente persiste.

Figura 32 - PQs de W com diferentes líquidos iônicos.



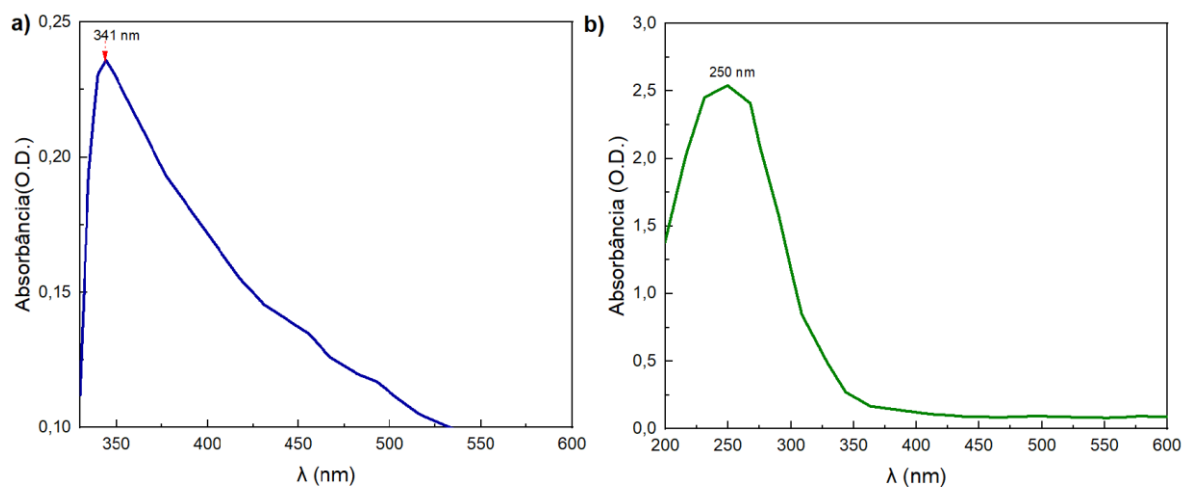
Fonte: Autoria própria.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PONTOS QUÂNTICOS

4.2.1 UV-Vis

Após a síntese das nanopartículas, as amostras foram caracterizadas por espectroscopia UV-Vis. A medida foi realizada em uma cubeta de quartzo, material que não absorve luz de forma significativa na região do UV. A Figura 33 mostra os resultados das medidas. Constata-se que o pico do espectro de absorbância dos PQs de tungstênio em acetona, na Figura 33a, ocorre centrado em 341 nm e, em relação com predições teóricas, encontra-se na literatura que um pico de absorção de UV-Vis próximo a 324 nm pode ser atribuído à carga ligante-metal transição ($O_{2p} \rightarrow W_{5d}-O_{2p}$) de WO_3 (WEI *et al.*, 2015; BARTON *et al.*, 1999). Note-se que, abaixo de 340 nm, há uma queda abrupta no espectro, isso ocorre por conta da alta absorção de luz pela acetona nesta região (BRUICE, 2006). Já em água (Figura 33b), o pico do espectro de absorbância ocorre em 250 nm. Na literatura, há evidência de picos entre 227 nm e 273 nm, no caso de nanopartículas produzidas também por síntese física, sendo esses picos também associados ao composto WO_3 . Assim, nas duas amostras foi evidenciado que a absorção está na região do ultravioleta, havendo indícios de que esta absorção esteja associada à presença do óxido WO_3 . De fato, é importante observar que, no processo de ablação, a formação de nanopartículas pode implicar em reações entre o material do alvo e o solvente, sendo que a formação de óxidos é um dos processos mais prováveis (YAN *et al.*, 2012).

Figura 33 – UV-Vis das amostras de pontos quânticos em a) acetona e b) água bidestilada.

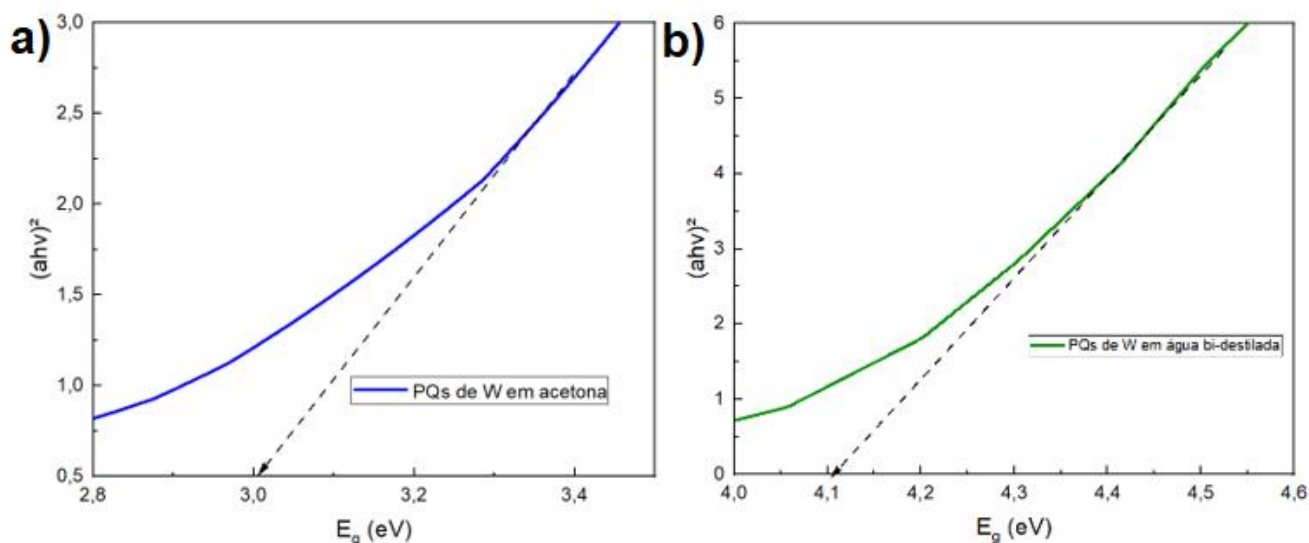


Fonte: Autoria própria.

A partir do espectro de absorção das amostras, foram calculadas as energias de gap (E_g) pela equação de Plot de TAUC, em que é determinada a energia de gap direto, ou seja, aquela em que o vetor de onda do nível mais alto da BV coincide com o vetor de onda do nível mais baixo da BC, permitindo a transição direta apenas pela absorção de fótons.

O intervalo de banda de energia (E_g) da amostra pode ser encontrado por meio do gráfico $(\alpha h\nu)^2$ versus E_g e extrapolando a porção linear da borda de absorção, como mostrado na Figura 34. Os valores obtidos são 3,0 eV e 4,1 eV, para as amostras em acetona e em água, respectivamente. Comparados com resultados da literatura, esses valores de E_g apresentam boa concordância com o valor relatado aos PQs de WO_3 , que variam entre 3,0 e 3,6 eV (KODEH e HAMMAD, 2020). Mais recentemente, simulações indicam que os valores de gap podem ser controlados em função de forma e tamanho, podendo, inclusive, haver estruturas esféricas com E_g maior do que 4 eV (DIEZ-CABANES *et al.*, 2021 e KOFFYBERG, 1979).

Figura 34 - Energia de gap de PQs de W em a) acetona e b) água bidestilada.

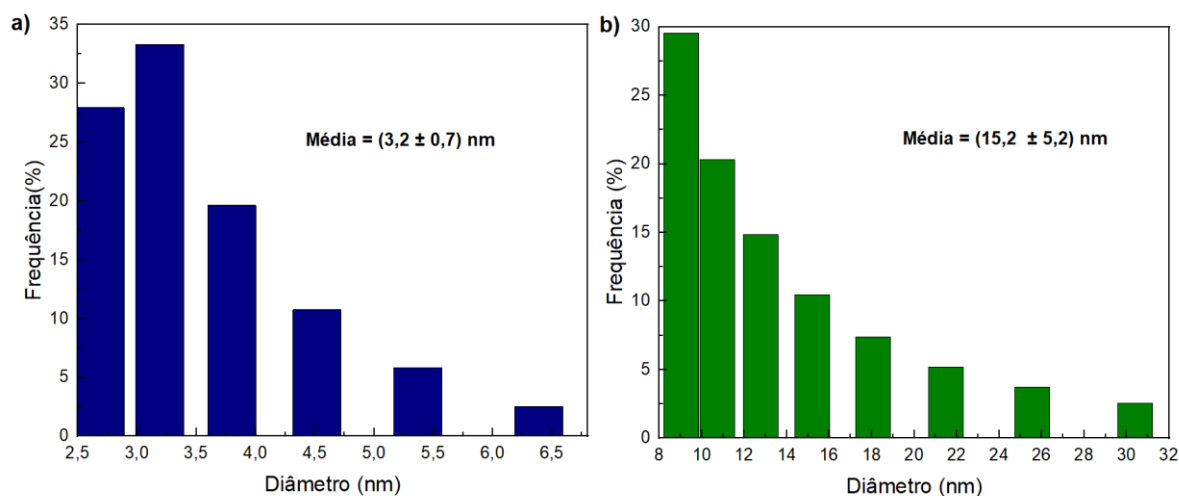


Fonte: Autoria própria.

Em relação as amostras com os dois tipos de líquido iônico, não foram possíveis plotar o TAUC devido à baixa absorbância dos PQs de tungstênio no UV-Vis, pois semelhante a acetona, os dois tipos de líquido iônico absorvem na mesma região de UV dos PQs de tungstênio.

4.2.2 DLS e MET

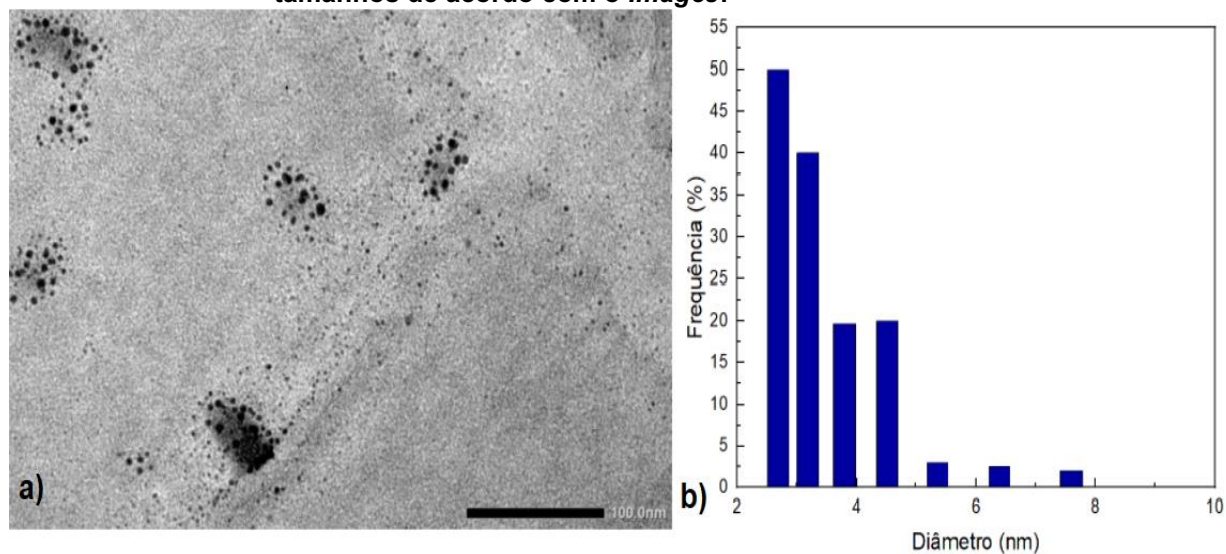
A distribuição de tamanhos pelas medidas de DLS, conforme gráficos na Figura 35, mostra que as amostras possuem uma distribuição pequena de tamanhos, contendo nanopartículas com diâmetro de alguns poucos nanômetros. A Figura mostra que há uma concentração maior de nanopartículas com tamanho médio de 10 nm, o que confirma que a ablação via laser utilizada é eficiente para sintetizar nanopartículas com dimensões inferiores ao raio de Bohr do éxciton do tungstênio.

Figura 35 – DLS dos pontos quânticos em a) acetona e b) água bidestilada.

Fonte: Autoria própria.

Além da análise de DLS, imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram usadas para validação e verificação da confiabilidade dos resultados obtidos pela técnica de espalhamento dinâmico de luz. Como resultado, é apresentada na Figura 36 uma imagem de amostra de PQs em acetona. Nota-se, de modo geral, que as nanopartículas tendem a ter um formato de esfera e que, de fato, há distribuição de tamanhos inferiores ao raio de Bohr do éxciton do material, sendo menores que 10 nm, com a maioria das nanopartículas apresentando diâmetros entre 2 nm e 4 nm. Seria importante destacar que essas nanopartículas com diâmetros menores do que 4 nm implicam em PQs com energias de gap mais elevadas, inclusive, há simulações indicando energias de gap maiores do que 4 eV para este tipo de estrutura (DIEZ-CABANES *et al.*, 2021) o que seria também compatível com os dados obtidos a partir dos espectros UV-Vis (vide Figura 33).

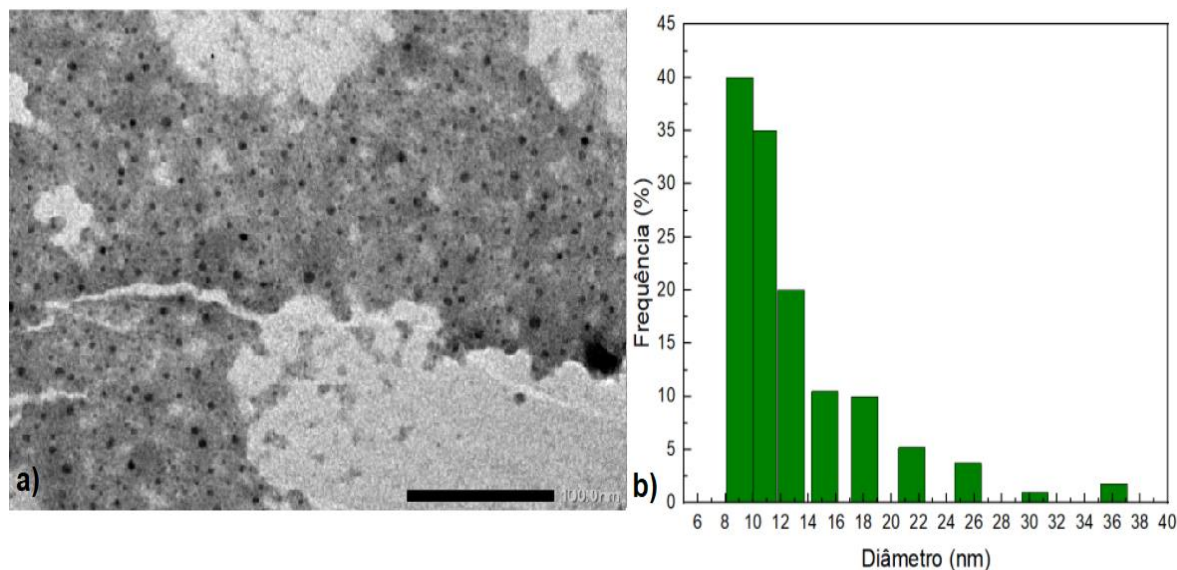
Figura 36 - Resultados do MET: a) Micrografias de PQs de W em acetona e b) distribuição de tamanhos de acordo com o *ImageJ*.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 37, é possível observar um aglomerado de nanopartículas na imagem de MET obtida da amostra de PQs de tungstênio em água bidestilada. A partir da Figura 37, nota-se que as nanopartículas têm uma distribuição homogênea de tamanhos, o que é compatível com os resultados obtidos por meio das medidas de DLS, havendo uma concentração de diâmetros entre 8 e 12 nm.

Figura 37 - Resultados do MET: a) Micrografias de PQs de W em água bidestilada e b) distribuição de tamanhos de acordo com o *ImageJ*.



Fonte: Autoria própria.

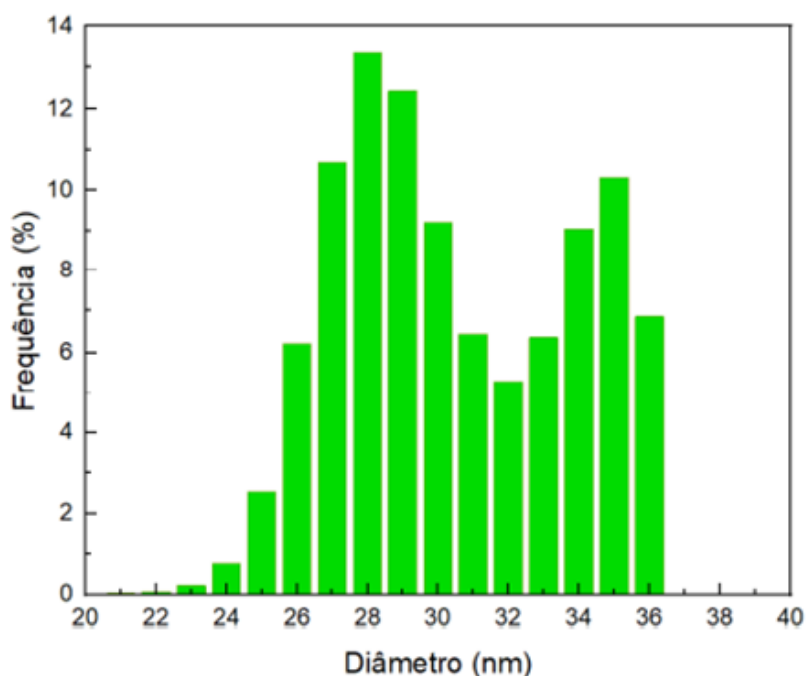
É importante destacar que, no trabalho experimental, diversas amostras foram sintetizadas, em condições experimentais diferentes (potência do laser, nível da coluna de água sobre o alvo e tempo de ablação). Como o objetivo do projeto era a produção de pontos quânticos, deu-se ênfase às amostras que, no processo final, apresentaram luminescência visível a olho nu. São estas amostras cujos resultados são apresentados com destaques nesta dissertação.

No caso dos PQs em acetona, a configuração experimental que conduziu a estas amostras foi obtida a partir do harmônico fundamental do laser de Nd:YAG operando a 1,5 KHz. Para a amostra luminescente em água, a síntese utilizou o laser Nd:YAG operando a 10 Hz e com o comprimento de onda de 532 nm. Destacamos que, no caso do laser verde, não foi possível a síntese de nanopartículas em acetona nas mesmas condições utilizadas para a água, porque o processo de síntese implicou em muito esguichamento do solvente (acetona), impossibilitando a síntese.

Na Figura 38, apresentamos uma imagem de DLS da amostra sintetizada em água com o laser em 1064 nm e 1,5 kHz. Claramente, as nanopartículas geradas apresentam diâmetros médios maiores do que quando a síntese é feita em acetona (comparar com a Figura 35b e 36). Deste modo, para a síntese de PQs em água, buscou-se utilizar o laser de 532 nm, o que, conforme os resultados (Figura 37), permitiu a obtenção dos PQs em água. De fato, há na literatura evidência de que a

ablação em acetona tende a resultar em nanopartículas menores (na comparação com a ablação feita em água). Isso permite explicar o porquê de a amostra em acetona sintetizada com o laser em 1064 nm apresentou nanopartículas menores e, por conseguinte, luminescentes. No caso das amostras sintetizadas com o laser de 1064nm (1,5 kHz), as distribuições de tamanho apresentam maior dispersão, sendo que os tamanhos médios das nanopartículas são maiores (que na comparação com a acetona), o que explica não ter havido a produção de PQs em água com o laser de 1,5 kHz.

Figura 38 – DLS amostra em água no laser em 1064 nm e 1,5 kHz.



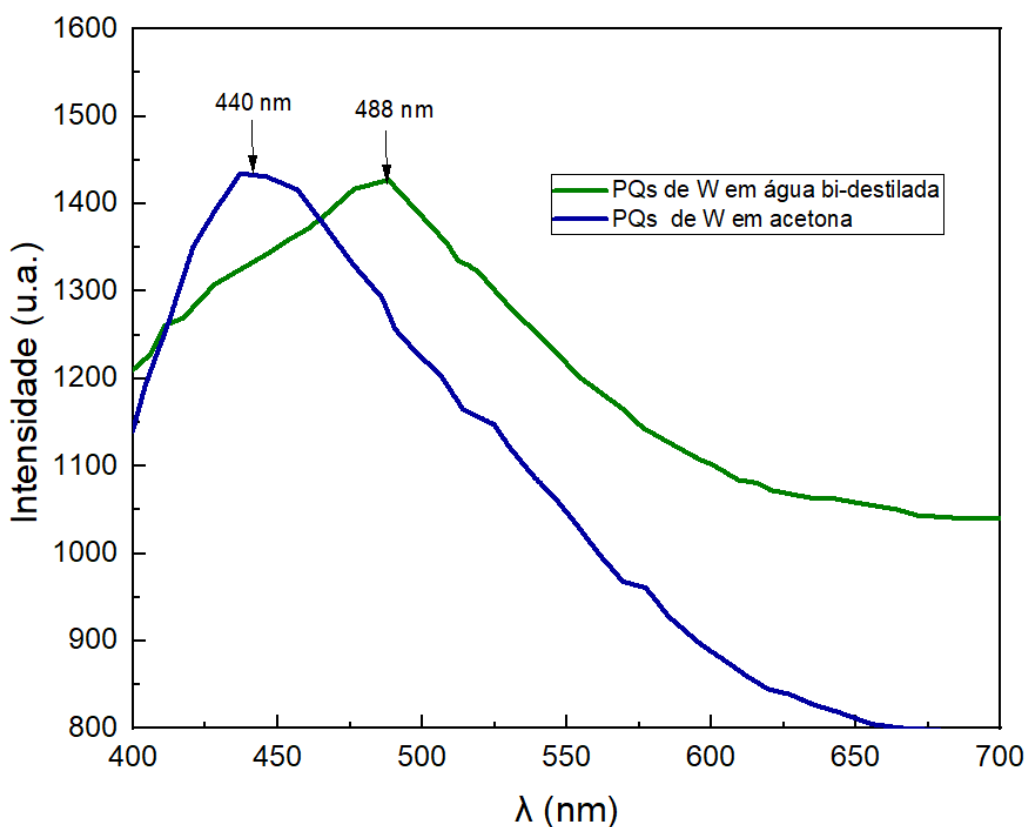
Fonte: Autoria própria.

4.2.3 Fotoluminescência

Como um dos principais objetivos do trabalho é o de verificar a possibilidade de emissão de luz por parte dos PQs, foram realizadas medidas de fotoluminescência. A Figura 39 mostra que estas soluções coloidais de nanopartículas emitem luz na região do azul, havendo bandas de emissão bem claras, sendo 440 nm, correspondendo a uma energia de 2,8 eV (PQs de tungstênio em acetona) e 488 nm, correspondendo a uma energia de 2,5 eV (PQs de tungstênio em água bidestilada). Entre as referências bibliográficas analisadas, foram encontrados diferentes óxidos de tungstênio, entre eles o WO_3 , para os quais o espectro de excitação de fluorescência

encontra-se em 450 nm, no caso de síntese química (ZHANG, 2020). Além de haver concordância com dados disponíveis na literatura, a verificação de que há fotoluminescência constitui comprovação experimental de que, de fato, houve a síntese de PQs, o que é também compatível com os experimentos de DLS e MET, com os quais demonstrou-se que as nanopartículas são menores do que o raio de Bohr.

Figura 39 - Resultados das medidas de PL.

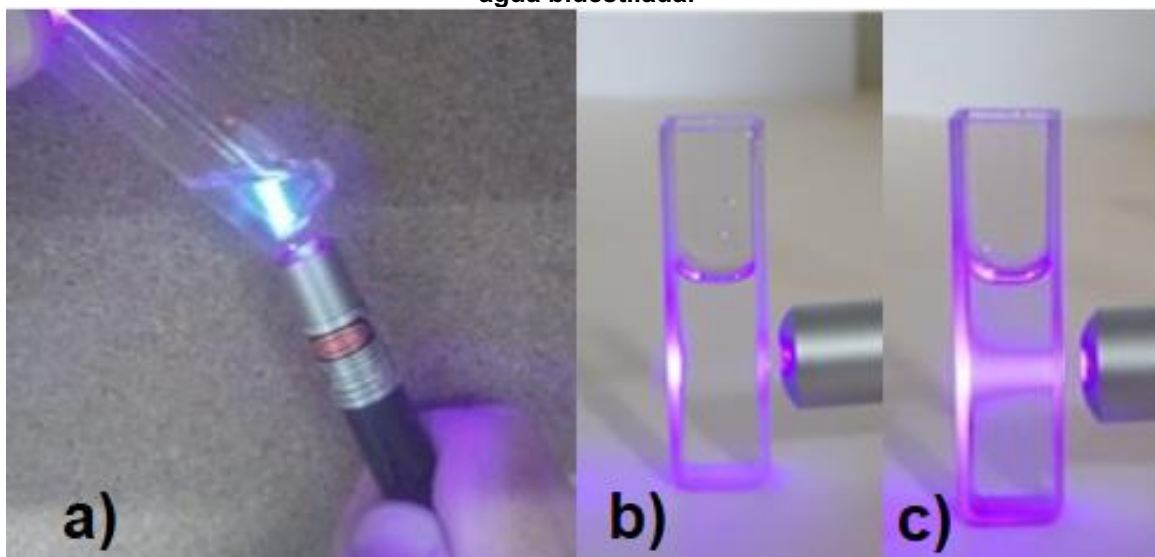


Fonte: Autoria própria.

Cabe ressaltar que os sinais de PL nos PQs produzidos podem ser observados a olho nu, conforme fotografias na Figura 40. A luz da caneta laser, de comprimento de onda 400 nm, incide na cubeta com PQs de tungstênio em acetona (Figura 40a), ocorrendo a luminescência da amostra. Nas Figuras 40b e 40c, é apresentada uma imagem comparativa entre a cubeta contendo apenas água bidestilada e a outra de PQs de tungstênio em água-bidestilada, onde ocorre espalhamento Rayleigh (porque o comprimento de onda da luz é muito maior que o tamanho médio das nanopartículas espalhadoras). No caso das imagens em que a fonte de excitação é um laser de 400 nm, a cor da luz espalhada é semelhante àquela do laser. Para que a luminescência

seja mais bem percebida, é importante excitar as amostras com energia mais próxima da E_g , o que pode ser feito com um laser de nitrogênio ($\lambda = 338 \text{ nm}$). Na Figura 41 é perceptível que o coloide excitado pelo laser de nitrogênio pulsado apresenta uma luminescência azul, compatível com a presença de PQs de tungstênio em água bidestilada (vide também a Figura 39).

Figura 40 - Resultados com a caneta laser: a) PQs em acetona; b) apenas água e c) PQs em água bidestilada.



Fonte: Autoria própria.

Com respeito ao parágrafo anterior, uma interpretação mais detalhada a ser registrada é que, no caso da Figura 40a, a tonalidade azul da luz observada indica que há luminescência induzida pelo laser de 400nm; isto ocorre porque a energia associada ao laser corresponde a 3,0 eV, o que está muito próximo do gap calculado para a amostra sintetizada em acetona (3,0 eV). No entanto, na Figura 40c, o que se observa é apenas o espalhamento do laser (a luz percebida tem uma tonalidade roxa, e não azul), justamente porque a amostra em água apresenta uma energia de gap de 4,0 eV, o que impossibilita a excitação dos PQs com um laser em 400nm. Por outro lado, quando o laser de nitrogênio (337 nm, 3,7 eV) é usado como fonte de excitação, a energia dos fótons está mais próxima da E_g dos PQs em água, o que permite a observação de luminescência, conforme se comprova na Figura 41.

Figura 41 - Laser de Nitrogênio pulsado incidindo nos PQs de W em água bidestilada. Nota: o laser incide a partir da parte de cima da cubeta e, ao excitar os PQs presentes na amostra, ocorre fotoluminescência visível a olho nu.

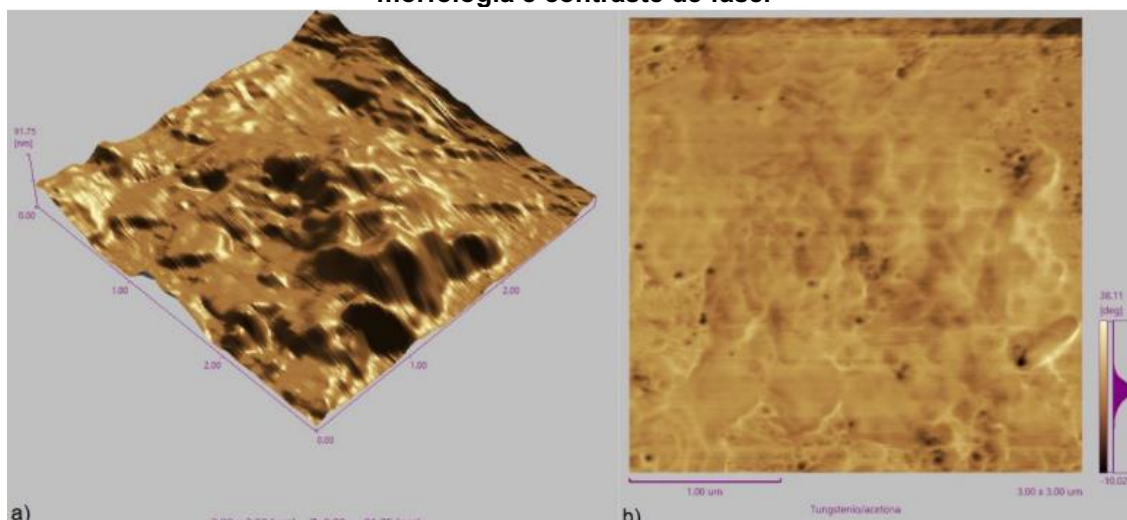


Fonte: Autoria própria.

4.2.4 AFM, SAED e XPS

A amostra de PQs de tungstênio em acetona demonstrou uma morfologia na superfície heterogênea e porosa, conforme observado na Figura 42, o que pode ter sido ocasionado pela presença do carbono da solução, que se liga com o tungstênio formando $W(CO)_6$. Na Figura 42a, evidencia-se que a superfície está com uma rugosidade que dificulta a análise das nanopartículas para fins de determinação de tamanho (FERREIRA, 2019).

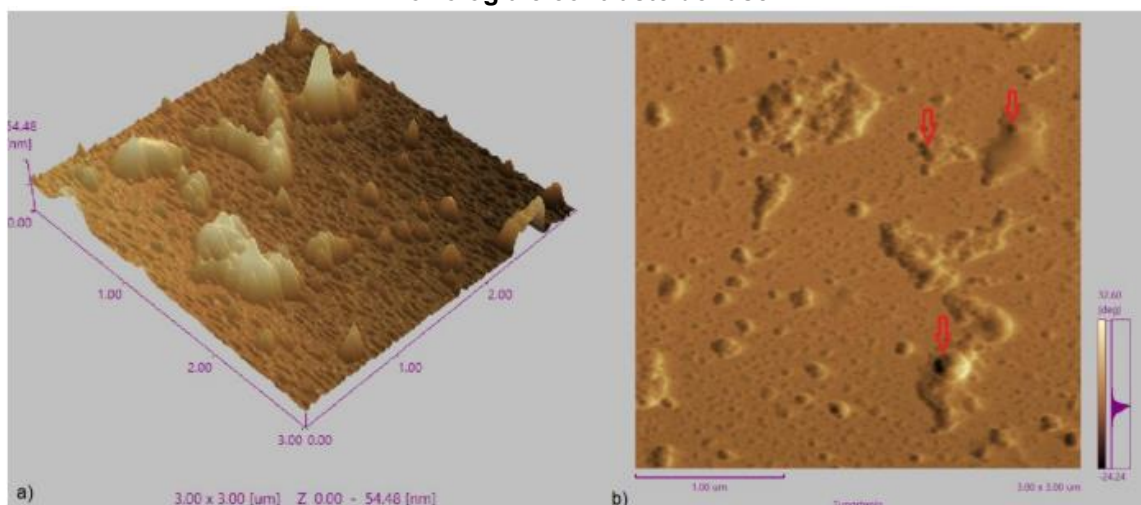
Figura 42 – Imagens do AFM da amostra de PQs em acetona a) altura da superfície e b) morfologia e contraste de fase.



Fonte: Autoria própria.

Como resultado das medições da amostra de PQs de tungstênio em água, conforme observado na Figura 43, demonstrou-se uma homogeneidade na superfície, com nanopartículas uniformes e poucos aglomerados (vide figura 45a). Além disso, observa-se na Figura 43b a presença de óxidos (nas setas indicadas), o que é explicado pela ablação a laser do tungstênio com a água originar ligações de oxigênio com tungstênio, formando principalmente o trióxido de tungstênio (WO_3). Esta exposição da superfície com o ar provoca a oxidação e, com isso, influencia no valor da resistividade.

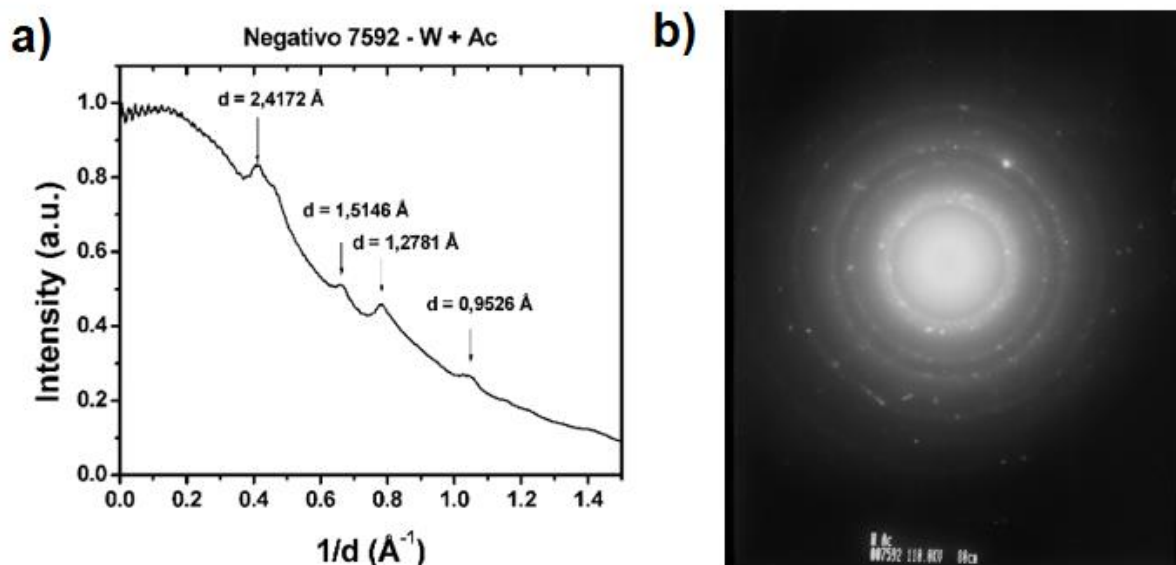
Figura 43 – Imagens do AFM da amostra de PQs em acetona a) altura da superfície e b) morfologia e contraste de fase.



Fonte: Autoria própria.

Para obter mais informações a respeito da estrutura das nanopartículas, por exemplo, para verificar se os PQs produzidos no processo de ablação apresentam camadas de óxidos ou outros compostos, a difração de elétrons em área selecionada (SAED - *Selected Area Electron Diffraction*) constitui uma técnica complementar, que permite verificar a formação de ligas. Os resultados referentes às medidas de SAED podem ser observados na Figura 44 e na Tabela 4. O padrão de difração que consiste em anéis concêntricos (Figura 44b) é indicativo da presença de estrutura cristalina e o conjunto de picos (Figura 44a) permite uma análise cristalográfica, que é apresentada na Tabela 4, tendo em vista as distâncias interplanares medidas, que podem ser comparadas com bancos de dados disponíveis.

Figura 44 - SAED da amostra de PQs de W em acetona.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 4 – Distâncias interplanares (d) e os possíveis compostos formados na produção de PQs de W em acetona.

d (Å)	W(CO) ₄ 84-2314	W(CO) ₆ 40-8752	W ₃ C 42-0853	WO ₂ 86-0134	WO ₃ 88-0550	W ₅ O ₁₄ 41-0745
2,4172	2,4077	2,4064	2,5164	2,4229	2,4309	2,4480
1,5146	1,5120	1,5115	1,4497	1,5199	1,5202	-
1,2781	1,2762	1,2827	1,2610	1,2861	1,2741	-
0,9526	-	-	0,9346	-	-	-

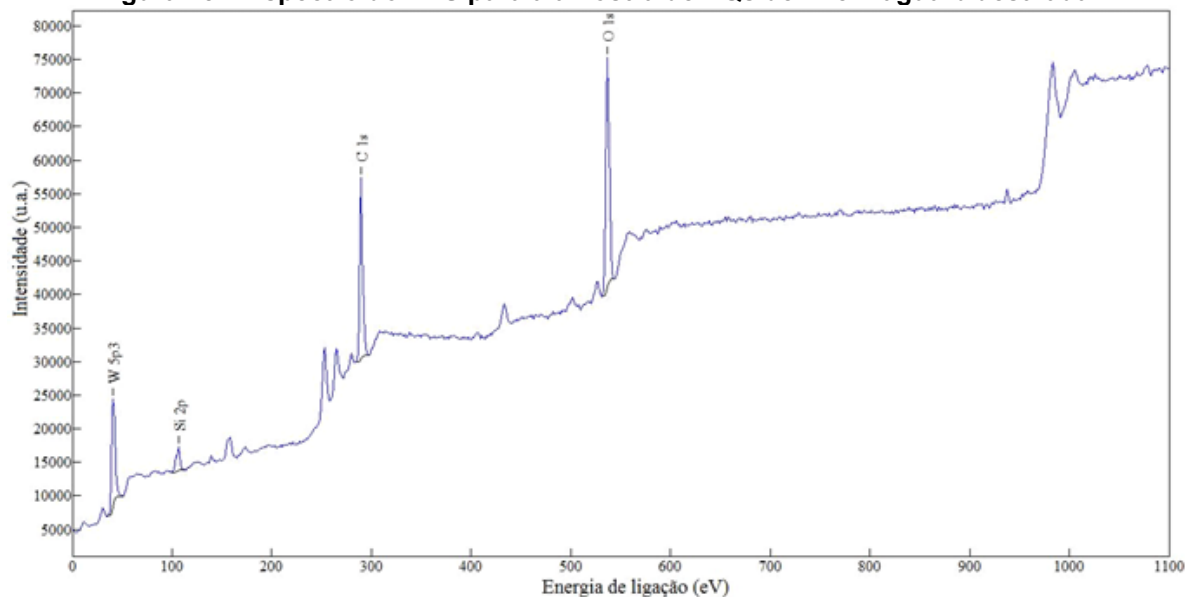
Fonte: Autoria própria.

A Tabela 4 evidencia que, no caso dos coloides em acetona, pode haver a presença tanto de estruturas envolvendo tungstênio e carbono, o que é compatível com a morfologia verificada na técnica de AFM, mas os resultados de SAED também indicam a presença de WO₃, o que fornece subsídio para confirmar que os resultados de fotoluminescência das amostras podem ser associados aos PQs de trióxido de tungstênio.

Devido ao momento pandêmico, o SAED das amostras de PQs de tungstênio em água bidestilada não foi realizado, por conta do fechamento dos centros de microscopias nos locais de acesso da Universidade. No entanto, para substituir a análise via SAED dos compostos da amostra em água, o espectro de XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) das mesmas foi extraído de um trabalho realizado anteriormente, no âmbito do laboratório Fotonobio (WELLINGTON, 2010). Conforme pode ser visto na Figura 45, o XPS, que é uma poderosa técnica de análise

de superfície, indica a presença de tungstênio (W), oxigênio (O), carbono (C) e silício (Si).

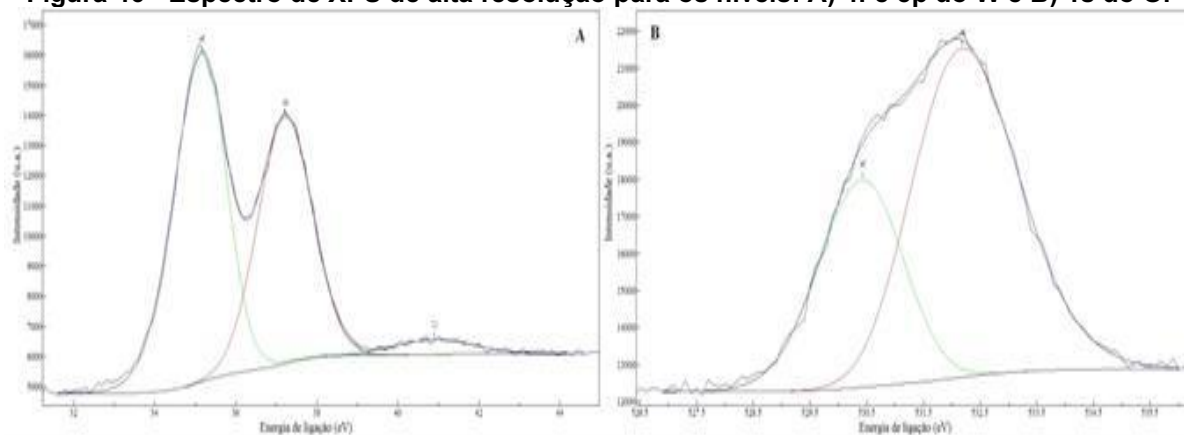
Figura 45 – Espectro do XPS para a amostra de PQs de W em água bidestilada.



Fonte: WELLINGTON, 2010.

Na Figura 46 é demonstrado o espectro de alta resolução dos níveis 4f do W (Fig. 46A) e 1s do O (Fig.46B). O espectro do W pode ser interpretado como sendo formado por 3 picos centrados em 35,2 eV, 37,2 eV e 40,9 eV que são associados aos níveis $4f_{7/2}$, $4f_{5/2}$ e $5p_{3/2}$ do tungstênio. A posição do pico do nível $4f_{7/2}$ é associado ao íon W^{+6} , indicando a formação do óxido WO_3 . O espectro do O pode ser interpretado como sendo formado por 2 picos centrados em 530,4 eV e 532,2 eV. O primeiro é associado ao óxido formado e às ligações com carbono proveniente de impurezas enquanto o segundo é associado ao óxido de silício proveniente do substrato.

Figura 46 - Espectro de XPS de alta resolução para os níveis: A) 4f e 5p do W e B) 1s do O.

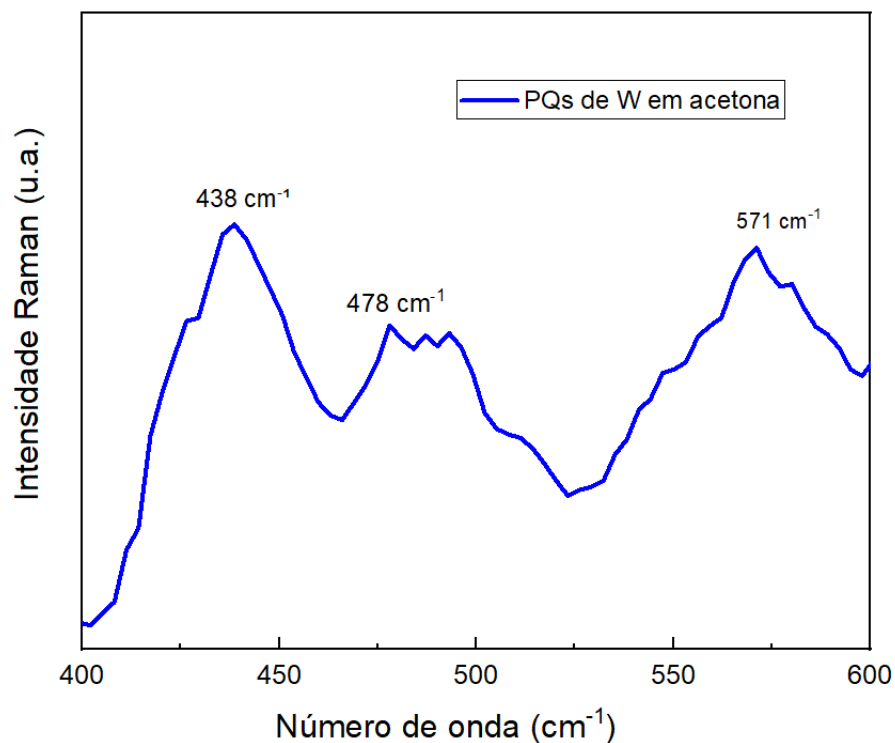


Fonte: WELLINGTON, 2010.

Desta forma, tanto os resultados de AFM, SAED e XPS são compatíveis com a presença de trióxido de tungstênio nos coloides sintetizados por ablação via laser. Portanto, há forte evidência de que sejam essas as estruturas constituintes dos PQs responsáveis pela fotoluminescência observada.

4.2.5 Espectroscopia Raman

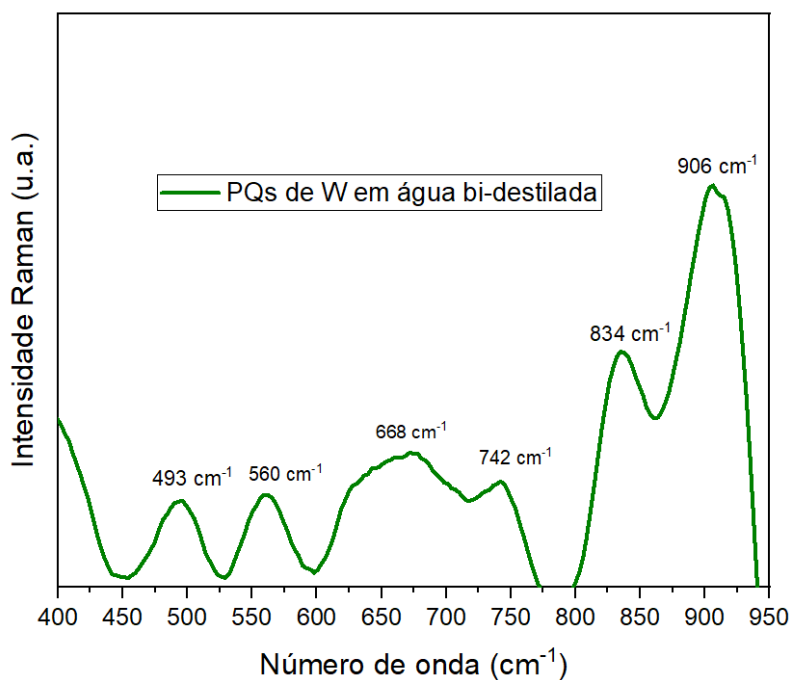
De modo a caracterizar a composição superficial dos PQs de tungstênio, é possível observar que a formação de compostos diferentes entre as amostras é existente devido aos diferentes líquidos usados na ablação a laser. Por exemplo, na Figura 47 mostra que o espectro Raman dos PQs de tungstênio em acetona possui picos em 438 cm^{-1} , 478 cm^{-1} e 571 cm^{-1} , os quais são semelhantes aos resultados encontrados na literatura, na qual são registrados picos em 431 cm^{-1} , 483 cm^{-1} e 600 cm^{-1} , os quais são compatíveis àqueles associados ao composto hexacarbonil de tungstênio $\text{W}(\text{CO})_6$ e carbonil de tungstênio $\text{W}(\text{CO})_4$ (ZHU *et al.*, 2022). A propósito, há registro de que PQs desses compostos também emitem luz na região azul do espectro (LEE *et al.*, 2017)

Figura 47 – Espectro Raman de PQs de W em acetona.

Fonte: Autoria própria.

Diferentemente dos PQs de tungstênio em acetona, os coloides em suspensão em água bi-destilada apresentaram picos de espectro Raman que pode ser relacionados às ligações do tungstênio com o oxigênio, sem a interferência do carbono. Na Figura 48, os picos em 668 cm^{-1} , 742 cm^{-1} , 834 cm^{-1} e 906 cm^{-1} representam a formação do composto WO_3 (GALSTYAN, 2020).

Figura 48 - Espectro Raman de PQs de W em água bidestilada.

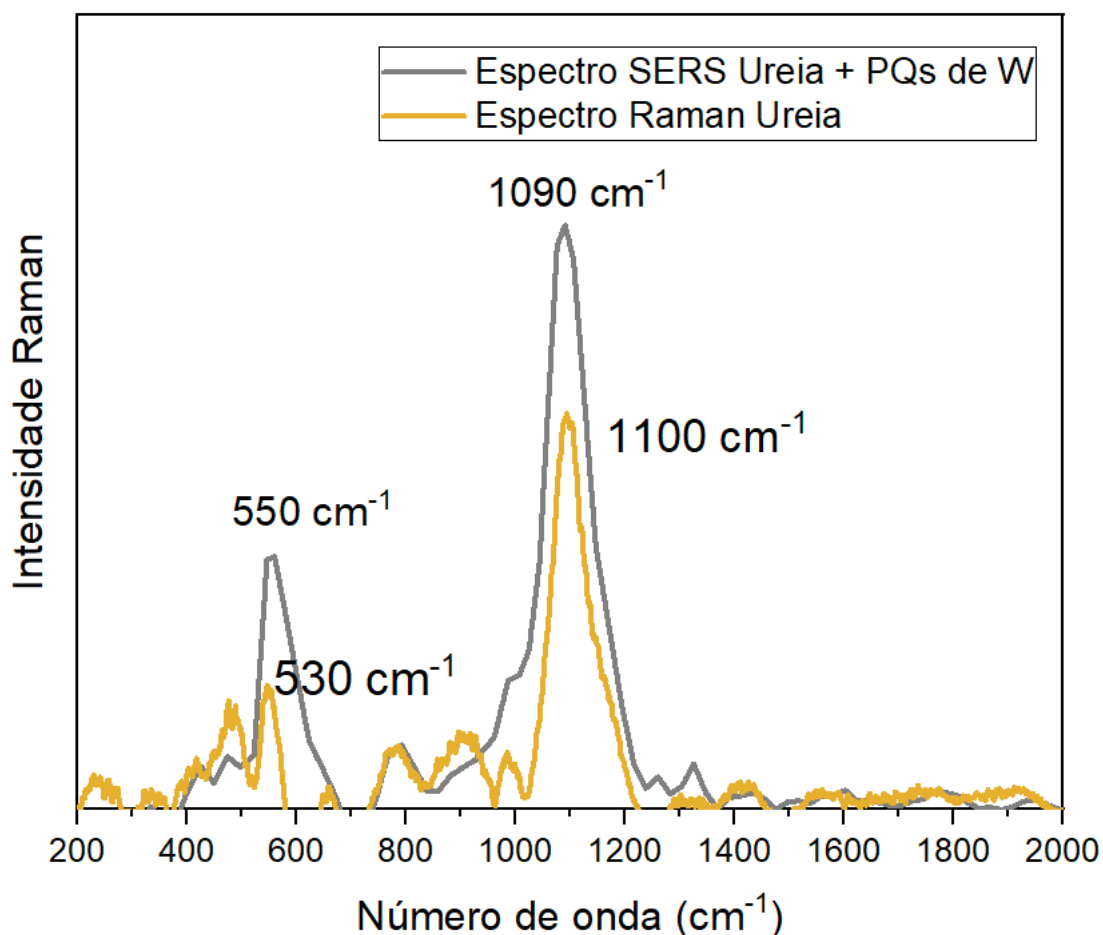


Fonte: Autoria própria.

4.2.6 SERS

Além de utilizar a espectroscopia Raman para análise da composição superficial dos PQs de tungstênio, a técnica também foi dimensionada para a análise de intensidade do sinal Raman (SERS) da molécula de Uréia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), na Figura 49.

Figura 49 - Espectro Raman e SERS da Ureia utilizando PQs de W.



Fonte: Autoria própria.

No espectro Raman, são identificados dois picos principais, centrados em 1100cm^{-1} e em 530cm^{-1} , que podem ser atribuídos, respectivamente, às vibrações dos grupos N-C-N (stretching) e C=O (bending) (KEULEERS *et al.*, 1999 e (LEORDEAN *et al.*, 2012). Esses mesmos picos são visíveis no espectro SERS. Neste experimento, a amostra de ureia foi diluída por um fator dois, em relação àquela utilizada para a obtenção do espectro Raman e os resultados indicam que houve um aumento de sinal devido à presença das nanopartículas. Além disso, no espectro Raman, a vibração N-C-N está centrada em 1060cm^{-1} , enquanto que, no espectro SERS, o pico é deslocado para 1090cm^{-1} . No caso da vibração C=O, o pico no espectro Raman está centrado em 530cm^{-1} , enquanto que, no espectro SERS, há um deslocamento para 550cm^{-1} . Estes deslocamentos são característicos do efeito SERS.

Outra observação significativa é que, no espectro Raman, existe um pico em 476cm^{-1} com aproximadamente a mesma intensidade do pico vizinho, referente à

vibração C=O. No espectro SERS, a intensidade relativa entre esses picos é bastante reduzida, o que pode ser explicado supondo que ocorra uma ligação eletrostática entre o nitrogênio e as nanopartículas, o que implicaria em uma redução na vibração C-N.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pontos quânticos de tungstênio foram produzidos e caracterizados com êxito. As sínteses foram feitas com a técnica LASiS em diferentes líquidos: água, acetona e líquidos iônicos. Foram medidos os diâmetros médios dos PQs por meio da técnica de DLS, o que resultou em tamanhos inferiores ao raio de Bohr do éxciton do material de tungstênio, confirmando, assim, a presença de PQs nos coloides. A espectroscopia UV-Vis foi também empregada para caracterizar as amostras, o que permitiu a determinação das energias de gap. Também foi feita a análise microscópica dessas nanopartículas, para observação direta, por meio de MET, o que complementou e confirmou os resultados obtidos por DLS. Devido ao efeito de confinamento quântico, as medidas de PL indicaram a emissão de fotoluminescência na região do azul do espectro eletromagnético, conforme esperado, dadas as propriedades optoeletrônicas dos PQs de W. Além disso, os compostos nas suspensões coloidais de tungstênio foram analisados por difração de elétrons (SAED), espectroscopia Raman, AFM e XPS. Desta forma, determinou-se que os compostos principais produzidos neste trabalho consistem em óxidos de tungstênio, particularmente WO_3 (presentes em ambos os coloides), e carbonilas (presentes nos coloides em acetona). Por fim, nos resultados extras, foi demonstrada atividade SERS das NPs de W.

5.1 TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito da síntese e caracterização de PQs de tungstênio finalizado, outro estudo de interesse seria a análise de nanotoxicidade desses nanomateriais, conforme trabalhos que vem sendo realizados no grupo Fotonanobio (RIBEIRO, A. L. et al., 2021 e GLINSKY, A. et al, 2021). Esses estudos são importantes para justificar a aplicação dos PQs de tungstênio em biossensores e na biomedicina, como biomarcadores biológicos ou ligantes de moléculas biológicas. Neste sentido, o principal desdobramento deste trabalho será a utilização dos PQs de tungstênio em experimentos envolvendo a marcação de células e tecidos.

Além disso, investigar e comparar o fenômeno da ampliação da intensidade do efeito Raman (SERS) com outros materiais, para o estudo de deslocamento de bandas utilizando analitos de provas já utilizado pelo laboratório Fotonanobio.

5.2 TRABALHOS PUBLICADOS FRUTOS DA PESQUISA

SANTOS, R. O.; Schreiner, H. W.; GOES, R. E; BEZERRA JR, A. G.. Properties of W-based nanoparticles produced by pulsed laser ablation in liquids. In: e XIX Brazilian MRS Meeting, 2021. E - Photonic Materials and Processes: patterning, physical properties and applications, 2021.

MACHADO, T. N.; THALER, J.; SANTOS, R. O.; FEITOSA, L. F.; SANTOS, T. V.; PERES, M.; Lenz, J. A.; Bezerra-Jr, A. G. Science Outreach: Bringing Together Students, Teachers and Scientists. In: Encontro de Outono da Sociedade Brasileira de Física (EOSBF), 2020, Evento Virtual. Anais do EOSBF-2020, 2020.

THALER, JULIANA; MACHADO, T. N.; Bezerra-Jr, A. G.; GOES, R. E.; SANTOS, R. O.; ZUZARTE, G.; LUDERS, S.; SOARES, J.; JACOMEL, B.; GOMES, R. R.; BOMBASSARO, A.; VICENTE, V. A.; MUNIZ, G. I. B.; Silveira, E.; TRINDADE, E. Fungi identification by SERS using non-conventional metal nanoparticles. In: Brazilian Materials Research Society (B-MRS), 2019, Balneário Camboriú. Anais do XVIII SBPMat, 2019.

REFERÊNCIAS

ALISAVATOS, A. P. Semiconductor Clusters, Quantum Nanocrystals, and Quantum Dots. **Advancement Of Science**, v 271, ed 251, p 933–937, 1996.

ALMEIDA, Diogo B. **Pontos quânticos coloidais de semicondutores: sínteses, caracterizações e aplicações**. 2013. 249 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, SP, 2013.

AMENDOLA, V.; MENEGHETTI, M. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.11, p. 3805-3821,2009.

BEZERRA, A. G. et al. Surface-enhanced Raman scattering using bismuth nanoparticles: a study with amino acids. **Journal Of Nanoparticle Research**, v. 19, n. 11, p.1-7, Nov. 2017. Springer Nature.

BOURZAC, K. Quantum dots go on display. **Nature**, v. 493, p. 283, Jan. 2013.

BRUICE, P. **Química Orgânica**. Tradução da quarta edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 547p.

BRUS, L.; et al. Electron-hole recombination emission as a probe of surface-chemistry in aqueous CDs colloids. **Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 23, p. 4470-4472, 1982.

BUTLER, H. et al. Using Raman spectroscopy to characterize biological materials. **Nat Protoc**. v. 11, p. 664–687, 2016.

CHANG, X. T. et al. Assembly of tungsten oxide nanobundles and their electrochromic properties. **Appl Surf Sci** 2011;257:5726-30.

CHEN, H. C. Et al. Degradation dynamics of quantum dots in white LED applications. **Sci Rep** 11, 24153 (2021). Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-021-02714-0>>. Acesso em: 18 fev. de 2022.

DAHL, J. A., MADDUX, B. L. S., HUTCHISON, J. E. Toward greener nanosynthesis. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2228–2269, 2007.

DEBONI. **TUNGSTÊNIO**. Disponível em:
<http://www.deboni.he.com.br/dic/quim1_074.htm>. Acesso em: 18 fev. de 2022.

DIAS, Janine H. **Síntese e Caracterização de nanopartículas de carbono**. 2015. 37 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2015.

DIEZ-CABANES, V. et al. Understanding the Structural and Electronic Properties of Photoactive Tungsten Oxide Nanoparticles from Density Functional Theory and GW Approaches. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 17, n. 6, p. 3462-3470, 2021.

ELSAYED, K.A. et al. Effect of focusing conditions and laser parameters on the fabrication of gold nanoparticles via laser ablation in liquid. **Optics and Laser Technology**, v. 45, p.495-502, 2013.

FARIA, D. L. A. et al. Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p.319-323, jun. 1997.

FAZIO E. et al. Nanoparticles Engineering by Pulsed Laser Ablation in Liquids: Concepts and Applications. **Nanomaterials**, v. 10, n. 11, p. 2317, 2020.

FERRARO, J.R. et al. **Introductory Raman Spectroscopy**. 2 ed. Elsevier, 2003. ISBN: 978-0-12-254105-6.

FERREIRA, D. L.; ALVES, J. L. A. The effects of shape and size nonuniformity on the absorption spectrum of semiconductor quantum dots. **Nanotechnology**, v.

15, p. 975-981, 2004.

FERREIRA, A et al. Microscopia de Varredura por Sonda: Uma Introdução à Caracterização das Propriedades Ultraestruturais de Superfície e Magnéticas de Nanopartículas de Sílica e Grafeno. In: **Encontro Anual da biofísica 2019**, 2019, Recife. **Blucher Biophysics Proceedings**. São Paulo: Blucher proceedings, 2019. v. 2. p. 91-94.

FU, Y. et al. Highly Efficient Detection of Single Fluorophores in Blood Serum Samples with High Autofluorescence. **Photochemistry and Photobiology**, vol. 85, pp. 646-651, May-Jun 2009.

FU, Y. et al. Plasmonic enhancement of single-molecule fluorescence near a silver nanoparticle," **Journal of Fluorescence**, vol. 17, pp. 811-816, Nov 2007.

GALSTYAN, V et al. A novel approach for green synthesis of WO₃ nanomaterials and their highly selective chemical sensing properties. **Journal of Materials Chemistry A**, 2020. DOI: 10.1039/D0TA06418A.

GERION, D. et al. Sorting Fluorescent Nanocrystals with DNA. **J Am. Chem. Soc.** 124, 7070 (2002).

GLINSKI, A. et al. Toxicological effects of silver nanoparticles and cadmium chloride in macrophage cell line (RAW 264.7): an in vitro approach. **JOURNAL OF TRACE ELEMENTS IN MEDICINE AND BIOLOGY JCR**, v. 68, p. 126854, 2021.

HE, Z.; ALEXANDRIDIS, P. Nanoparticles in ionic liquids: interactions and organization. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 18238-18261, 2015.

HEATH, James R. et al. Germanium quantum dots: Optical properties and synthesis. **The Journal of Chemical Physics**. v 101: 1607–1615, 1994.

HILLE, R. Molybdenum and tungsten in biology. **Trends in Biochemical Sciences**. 27 (7): 360–367. 2002.

JAMIESON, T. et al. Biological applications of quantum dots. **Biomaterials**, 28(31), 4717–4732. doi:10.1016. 2007

KANG, Z. et al. Silicon Quantum Dots: A General Photocatalyst for Reduction, Decomposition, and Selective Oxidation Reactions. **Journal of the American Chemical Society**. v129, ed.40, 2007.

KEULEERS, R, et al. Vibrational analysis of urea. **J. Phys. Chem. A** 1999, 103(24), 4621–4630.

KIM, G.H et al. High-Efficiency Colloidal Quantum Dot Photovoltaics via Robust Self-Assembled Monolayers. **Nano Lett.** 2015. doi: 10.1021/acs.nanolett.5b03677.

KODEH, F. S.; HAMMAD, T.M. Influence of Surfactants on The Optical Properties of WO₃ Nanoparticles Synthesis by Precipitation Method. **Journal of Biomedical Materials Research**, 2020. ISSN: 2574 -1241.

KOFFYBERG, F.P. et al. Interband transitions of semiconducting oxides determined from photoelectrolysis spectra. **Solid State Commun.**, 30 (7) (1979), pp. 433-437, 1979.

KUNO, M. **Introduction to nanoscience and nanotechnology: a workbook**. South Bend: University of Notre Dame, 2014.

LEE, J. J. et al. Highly-phosphorescent tungsten carbonyl pyridyl-imidazole complexes as photosensitisers. **Dalton Transactions**, 46(33), 11008–11012. 2017.

LEORDEAN C., et al. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) analysis of urea trace in urine, fingerprint, and tear samples. **Spectrosc Lett Int J Rapid Commun**, v. 45, p. 550–555, 2012.

LIU, J. X. et al. Solvothermal synthesis and characterization of tungsten oxides with controllable morphology and crystal phase. **J Alloys Compd** 2011; 509:1482-8.

LIU, B. et al. Ge quantum-dot enhanced c-Si solar cell for improved light trapping efficiency. **Sol. Energy**, 2018, 167, 102–107.

MACEDO, A. et al. Morphology dependence on fluorine doped tin oxide film thickness studied with AFM. **Microscopy & Microanalysis**, Cambridge University Press, v. 11, n.supp 3, p. 118-121, 2005.

MACHADO, Thiago N. **Síntese, caracterização e investigação da atividade SERS de nanopartículas de metais não-convencionais**. 2021. 115f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2021.

MACHADO, C. E et al. Carbon Quantum Dots: Chemical Synthesis, Properties and Applications. **Revista Virtual de Química**, v. 7, p. 1306-1346, 2015.

MAIER, Stefan A. Plasmonics: Fundamentals and Applications. Bath: Springer, 2007.

MANSUR, H. S. Quantum dots and nanocomposites. **WIREs Nanomed Nanobiotechnology**, v. 2, p. 113-129, Apr. 2010

MASON, W.T. **Fluorescent and luminescent probes for biological activity**. 2nd edn. Academic Press, London, 1999.

MILLER, J. C. **Laser ablation: principles and applications**. Berlin; London: Springer Verlag, 1994. ISBN 3540575715

MIYAZAKI, S., FU, Y. Q. (2009). Thin film shape memory alloys. **Fundamentals and Device Applications**. New York: Cambridge University Press.

NADAS, Rafael B. **Produção e Caracterização de Nanopartículas de Terfenol-D**. 2019. 71f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

NOMURA, D.A. et al. Discussing the use of light scattering in the characterization of polydisperse colloidal systems. **XLII Reunión anual de la Sociedad Argentina de Biofísica**, Carlos Paz, Córdoba, Argentina, 2013.

ORTON, J. W., & Oxford University Press. **The story of semiconductors**. Oxford: Oxford University Press, 2004.

PAWLICKI, M. et al. Two-photon absorption and the design of two-photon dyes. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 48, p. 3193-3369, 20 Apr. 2009.

PETRYAYEVA E., KRULL U. J. Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing—A review, **Analytica Chimica Acta**, v. 706, n. 1, p. 8-24, 2011.

PLAUTZ, Gabriela L. **Caracterização Óptica e Estrutural de Pontos Quânticos de Silício Obtidos por Ablação a Laser em Água**. 2015. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016. Cap. 2.

PRAMANIK, A.; et al. Water-Soluble and Bright Luminescent Cesium–Lead–Bromide Perovskite Quantum Dot–Polymer Composites for Tumor-Derived Exosome Imaging. **ACS Appl. Bio Mater.** 2019, v 2, 5872-5879.

PENG, X; et al. Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor. Nanocrystal Growth: 'Focusing' of size distributions. **Journal American Chemical Society**, United States, 1998.

QUAN, H, et al. Tungsten oxide-based visible light-driven photocatalysts: crystal and electronic structures and strategies for photocatalytic efficiency enhancement, **Inorg. Chem. Front.**, 2020, 7, 817–838.

QUEIROZ, Jéssica D. S. **Estudo da melhoria da fluorescência de pontos quânticos de ZnSe**. 2018. 65 f. Dissertação (Mestrado)– Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2018.

REIS, G. B. **Interpretando o espectro de absorção de dois fótons em nanocristais semicondutores de CuInS₂**. 2017. 79 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2017.

REISS, P.; PHILIPPOT, C. Synthesis of Inorganic Nanocrystals for Biological Fluorescence Imaging, **In Frontiers of Nanoscience** (De la Fuente, J., and Grazu, V., Eds.), pp 81-114, 2012.

RIBEIRO, A. L. et al. Bismuth-based nanoparticles impair adipogenic differentiation of human adipose-derived mesenchymal stem cells. **TOXICOLOGY IN VITRO JCR**, v. 77, p. 105248, 2021.

SANEHIRA, E. M. et al. Enhanced mobility CsPbI₃ quantum dot arrays for record-efficiency, high-voltage photovoltaic cells. **Science Advances**, 3(10), 2017.

SANTOS, B. S, et al, Semiconductor Quantum Dots For Biological Applications. **Handbook of Self Assembled Semiconductor Nanostructures Novel Devices in Photonics and Electronics**. Elsevier, 2008.

SHOWMETECH. **QLEDs**. Disponível em: <https://www.showmetech.com.br/led-oled-pontos-quanticos-qlled-melhor-tela/>. Acessado em fev de 2022.

SIGMA-ALDRICH. **Quantum dots**. Sigma-Aldrich, 2017. Disponível em: <<http://migre.me/wH65u>>. Acesso em: 19 out. 2021.

SILVA, J. D. C. E. **Confinamento quântico em hetero-estruturas semicondutoras de baixa dimensionalidade**. 2008. 134f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

SO, D, et al. Solid-state colloidal CuInS₂ quantum dot solar. **Nanoscale**, p. 16776–16785, Aug. 2016.

STERTKA, A. **A Guide to the elements**, 2nd ed. New York: Oxford University Press, 2002.

SUN, S. et al. Growth study and photocatalytic properties of Co-doped tungsten oxide mesocrystals. **Mater. Charact.** 2012; 73: 130–136

TARTAKOVSKII, A. **Quantum dots: Optics, electron transport and future applications**. Cambridge: Cambridge University Press. (Ed.) (2012)

TAUC, J.; WOOD, D. L. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Phys. Rev. B**, v. 5, p. 3144, 1972.

VITORETI, A. B. F. et al. Células Solares Sensibilizadas por Pontos Quânticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 40, n. 4, p. 436-446, 2017.

VIVAS, M. G. **Relação entre a estrutura molecular e as propriedades de absorção de multi-fótons em compostos orgânicos π -conjugados**. 2011. 162f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

VOGEL, A.; VENUGOPALAN, V. Mechanisms of Pulsed Laser Ablation of Biological Tissues. **Chem. Rev.**, v. 3, n. 103, p. 577-644, 2003.

WELLINGTON, C.S. **Produção, caracterização e aplicações de nanopartículas por ablação a laser em meio líquido**. 2010. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Paraná

WISE, F.W. Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement. **Acc Chem Res**, 2000.

WU, X. et al. Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots. **Nature Biotechnology**, v. 21, n. 1, p. 41-46, JAN, 2003. ISSN 1087- 0156.

YAN, Z.; CHRISEY, D. B. Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanostructure generation. **J. Photoch. Photobio. C**, v. 3, n. 13, p. 204 - 223, 2012.

YANG, G. W. Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals. **Prog. Mater. Sci.**, v. 52, p. 648-698, 2007.

ZENG, H. et al. Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: A review. **Advanced Functional Materials**, v. 22, p. 1333-1353, 2012.

ZHANG, L. et al. Facile Synthesis of Fluorescent Tungsten Oxide Quantum Dots for Telomerase Detection Based on the Inner Filter Effect. **The Analyst**. doi:10.1039/d0an00296h, 2020.

ZHANG, X. et al. Black Phosphorus Quantum Dots. **Angewandte Chemie International Edition**. v54: 3653–3657, 2015.

ZHANG X. et al. Tungsten oxide nanowire on carbon cloth for flexible cold cathode. **Adv Mater** 2010; 22:5292-6.

ZHU, L. et al. Monitoring Photochemical Reaction Pathways of Tungsten Hexacarbonyl in Solution from Femtoseconds to Minutes. **J. Phys. Chem. B** 2016, 120, 13161–13168.