

PREPARAÇÃO DE QUANTUM DOTS DE CdTe SUPORTADOS EM SÍLICA GEL MODIFICADA

Krisley Damásio da Silva¹; Marcelo Navarro²

¹Estudante do Curso de Engenharia Química - CTG – UFPE; E-mail: krisleydamasio@hotmail.com,

²Docente/pesquisador do Depto de Química Fundamental – CCEN – UFPE. E-mail: navarro@ufpe.br.

Sumário: Este trabalho foi desenvolvido com a finalidade de ancorar *Quantum Dots* na superfície da sílica gel, agregando propriedades luminescentes na sílica e ampliando sua gama de aplicações. Para isto, modificou-se a superfície da sílica com 2 agentes sililantes, o *N-β-aminoetil-γ-amino-propil-trimetoxissilano* e o *3-aminopropil-trimetoxissilano*, para possibilitar a interação da sílica com os *Quantum Dots*. Em seguida, foi realizada a eletrossíntese dos *Quantum Dots* através de uma metodologia que foi desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa. Os *Quantum Dots* sintetizados passaram por um processo de aquecimento com refluxo para crescimento das nanopartículas, para posterior utilização nas sílicas modificadas. As sílicas modificadas e os *Quantum Dots* reagiram a temperatura ambiente com agitação e foram extraídos por lavagem. As adsorções foram comprovadas através de caracterização por absorção, emissão, DRX e infravermelho. Para comprovar a necessidade do agente sililante, foi realizado um teste onde a sílica pura e os *Quantum Dots* não reagiram, evidenciando que a interação dos *Quantum Dots* com a sílica ocorre pelo agente sililante e foi obtido que a maior intensidade de luminescência ocorre com os *Quantum Dots* que luminescem na região do vermelho (com 60 minutos de aquecimento).

Palavras-chave: adsorção; agente sililante; *quantum dots*; sílica gel

INTRODUÇÃO

Os *Quantum Dots* são semicondutores nanocristalinos coloidais com tamanho entre 1 e 10 nm e que se destacam mediante outros sistemas devido as suas propriedade ópticas de luminescência, onde é possível destacar a dependência entre seu tamanho e o comprimento de onda de emissão e a alta intensidade de luminescência. Existem dois tipos de técnicas para a síntese destes nanomateriais: *top-down* e *bottom-up*. A técnica de *top-down* utiliza de métodos físicos para a obtenção das nanopartículas, partindo de semicondutores em escala micrométrica. A técnica de interesse neste estudo é a de *bottom-up*, onde são utilizados precursores atômicos para a obtenção das nanopartículas, sendo este um método considerado químico, que emprega a técnica de crescimento coloidal, obtendo nanocristais com tamanhos uniformes, porém em menor quantidade (SILVA, et al.).

Os *Quantum Dots* de CdTe, CdS e CdSe, por exemplo, são comumente obtidos pelos métodos coloidais em meio orgânico e aquoso (SANTOS, et al.). O método em meio orgânico foi o primeiro descrito na literatura e embora apresentasse bons resultados, este método liberava gases tóxicos durante a síntese. A metodologia aquosa surgiu depois com o objetivo de reduzir etapas sintéticas e também a toxicidade. Porém, na preparação dos precursores calcogenados são utilizados agentes redutores tóxicos que ficam na solução. Outra metodologia descrita na literatura é a síntese por via eletroquímica, que obtém os precursores através da redução do Te, por exemplo. Com base nestes dados, nosso grupo de pesquisa desenvolveu uma nova metodologia de eletrorredução do Te elementar em meio alcalino, sem utilizar agentes redutores (FREITAS).

A sílica é um polímero inorgânico que possui grupos siloxanos em seu interior e grupos silanóis em sua superfície, podendo ser amorfa ou cristalina. Estes grupos permitem a

reação entre a sílica com os agentes sililantes, os quais agem como ponte entre a sílica e o composto que será adsorvido à sílica. A sílica é bastante citada na literatura por sua capacidade de adsorver sólidos, líquidos e vapores, entre outras características (FARIAS). Devido a estas características da sílica e com a finalidade de desenvolver uma forma de ancorar as nanopartículas na superfície de um sólido, mantendo suas propriedades ópticas, foi desenvolvida uma metodologia para ancorar QDs na superfície da sílica gel com diferentes agentes sililantes e os produtos foram caracterizados opticamente e estruturalmente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente realizou-se a modificação da superfície da sílica gel, que foi previamente ativada ficando por 1 hora em forno horizontal a 170°C. Esta etapa de modificação ocorreu com refluxo, forte agitação e atmosfera inerte por 72 horas com o agente sililante *N*-β-*aminoetil-γ-amino-propil-trimetoxissilano*, a sílica ativada e tolueno. Sendo depois repetida utilizando o agente sililante *3-aminopropil-trimetoxissilano*. Em seguida, ambas as sílicas modificadas pelos dois agentes sililantes foram filtradas e lavadas com 30mL em três repetições usando diferentes solventes (THF, diclorometano, metanol e hexano, nesta ordem). As sílicas foram colocadas em forno horizontal a 100°C para secar.

Os *Quantum Dots* foram sintetizados por via eletroquímica, desenvolvida por nosso grupo de pesquisa, numa célula como representada na Figura 1, a qual possui uma barra de cádmio (Cd^0), que age como anodo e precursor metálico da reação e no compartimento central há uma solução de *perclorato de sódio* 0,2M ($NaClO_4$) com o *ácido 3-mercaptopropiônico* em pH 7. Entre o vidro sinterizado e a barra de grafite colocou-se o catodo, que é o *telúrio* em pó (Te^0) com o grafite numa proporção massa/massa de 1:10. A barra de grafite atua como transportador de elétrons para que haja a redução do *telúrio* e o vidro sinterizado é utilizado para separar o catodo da solução do compartimento central. Os precursores da síntese foram utilizados numa proporção molar (Te:Cd:AMP) de 1:3:2,4 em pH 7.



Figura 1. Célula eletroquímica de cavidade, utilizada na síntese dos *Quantum Dots*.

Após a redução do Te, a solução teve pH ajustado para 10 e foi aquecida com refluxo a 95°C. Durante o crescimento dos *Quantum Dots* recolheu-se alíquotas nos tempos de 15, 30, 60 e 90 minutos de aquecimento. Com isso, obtiveram-se alíquotas lumiscendo em diferentes cores.

Os *Quantum Dots* obtidos na síntese foram postos para reagir com a sílica gel pura, a sílica gel modificada pelo *N*-β-*aminoetil-γ-amino-propil-trimetoxissilano* e a sílica gel modificada pelo *3-aminopropil-trimetoxissilano*. As reações entre as sílicas e os *Quantum Dots* ocorreram com forte agitação, a temperatura ambiente e por 30 minutos. Após as reações, as soluções ficaram em repouso até as sílicas decantarem. Os sobrenadantes foram recolhidos e as sílicas lavadas com água destilada e acetona e, em seguida, foram secadas à

vácuo. A partir destas reações analisou-se a influência do agente sililante, que contém o grupo amina ($-\text{NH}_2$), e o tamanho dos QDs na adsorção às sílicas.

Analisou-se outra forma de adsorção dos *Quantum Dots* na sílica modificada pelo *N-β-aminoetil-γ-amino-propil-trimetoxissilano*. Em que, a sílica foi colocada para aquecer junto com os *Quantum Dots* por 24 horas com forte agitação a 60°C. Após as 24 horas esperou-se a sílica decantar, recolheu-se o sobrenadante, e realizaram-se as lavagens como descrito anteriormente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A sílica com superfície modificada pelo agente sililante *N-β-aminoetil-γ-amino-propil-trimetoxissilano*, foi caracterizada por análise elementar e infravermelho. A Tabela 1 descreve os resultados da análise elementar, os quais mostram a presença de matéria orgânica na superfície da sílica mesmo após os processos de lavagem com solventes variados. Logo, pôde-se concluir que a sílica teve sua superfície modificada, visto que as lavagens retiraram a matéria orgânica que não se fixou na sílica.

Tabela 1. Análise elementar: sílica modificada pelo *N-β-aminoetil-γ-amino-propil-trimetoxissilano*

Amostra	C (%)	N (%)	H (%)
Sílica com superfície modificada	16,16	5,20	4,71

No espectro de infravermelho foi possível observar a presença das bandas referentes ao estiramento de grupos O – H de silanóis em 3434 cm^{-1} , do estiramento da ligação C – H do *N-β-aminoetil-γ-amino-propil-trimetoxissilano* em 2985 e 2840 cm^{-1} , do estiramento do grupo C – N em 1622 cm^{-1} , da deformação da ligação C – H em 1487 cm^{-1} e do estiramento de siloxanos Si – O – Si em 1095 cm^{-1} , comprovando que há a presença do agente sililante na superfície da sílica.

A sílica gel também foi modificada pelo agente sililante *3-aminopropil-trimetoxissilano* numa proporção de 5:1 (agente sililante:sílica). Após a síntese e as lavagens, notou-se que a sílica havia mudado de cor e estava mais volumosa. Suas caracterizações estão em andamento, mas estas mudanças indicam que a modificação ocorreu.

Os *Quantum Dots* que haviam sido aquecidos com acompanhamento temporal (recolhendo alíquotas) foram adsorvidos na sílica modificada pelo agente sililante *N-β-aminoetil-γ-amino-propil-trimetoxissilano*, resultando em sílicas lusminescendo em diferentes cores. Após a ancoragem, estas sílicas foram caracterizadas pelo espectro de emissão, Figura 2 (a) e como é possível observar, a maior intensidade de luminescência ocorreu na sílica que adsorveu o *Quantum Dot* aquecido por 60 minutos.

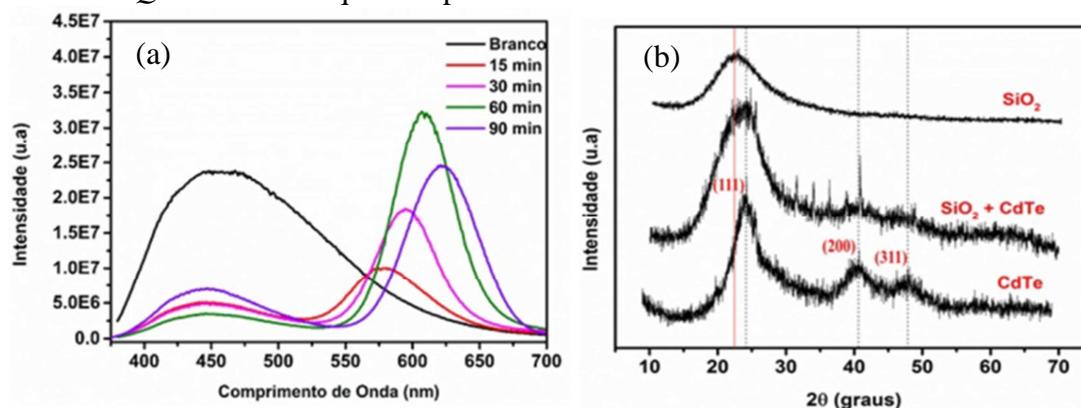


Figura 2. (a) Espectro de emissão dos *Quantum Dots* de diferentes tamanhos ancorados na sílica SATS com relação ao tempo; (b) Sobreposição dos DRX's da sílica gel pura, da sílica com os *Quantum Dots* e dos *Quantum Dots*, respectivamente de cima para baixo

Para comprovar que o agente sililante seria responsável pela ancoragem dos *Quantum Dots*, foi realizada a reação também com a sílica pura, mas não reagiram, demonstrando que o agente sililante é responsável pela ancoragem dos *Quantum Dots* pelos seus grupos amina ($-NH_2$) presentes em sua superfície. A luminescência das sílicas modificadas após a ancoragem é a mesma que a dos *Quantum Dots*, permitindo concluir que a sílica não interfere na intensidade nem na luminescência dos mesmos.

A sílica gel pura, os *Quantum Dots* e a sílica modificada com *Quantum Dots* foram caracterizados através de difratogramas de raios-X, Figura 2 (b). O gráfico referente à sílica gel pura, com pico em aproximadamente $22,5^\circ$, é bastante largo, decorrente da sílica ser amorfa. Já o difratograma do *Quantum Dot* é mais estreito, indicando sua estrutura cristalina, com picos em 24° , 41° e 48° , aproximadamente, referentes aos planos (111), (200) e (311), que caracterizam a estrutura como blenda de zinco (FREITAS). Comparando o difratograma central com os outros, observa-se que os dois últimos picos referentes a ele estão nos mesmos graus que os vistos no gráfico do *Quantum Dot* e que o primeiro pico é mais largo que o do *Quantum Dot*, devido a presença da sílica gel. Isto permite afirmar que os *Quantum Dots* foram adsorvidos na sílica gel.

A reação entre a sílica modificada pelo *N-β-aminoetil-γ-amino-propil-trimetoxissilano* e os *Quantum Dots* aquecendo juntos ocorreu numa temperatura mais branda, 60°C , para que os mesmos não crescessem rapidamente. A forte agitação tinha a finalidade de facilitar a interação sílica-*Quantum Dot*, para que o mesmo pudesse ser ligado a sílica durante ou após seu crescimento. Infelizmente a reação não ocorreu como planejado, pois nem a sílica nem os *Quantum Dots* luminesceram após a síntese.

CONCLUSÕES

As etapas de ativação e modificação da superfície da sílica gel foram bem sucedidas, sendo comprovadas pelas caracterizações de análise elementar e infravermelho. A partir dos resultados pode-se afirmar a importância do agente sililante para que os *Quantum Dots* sejam adsorvidos na sílica e que as sílicas modificadas não alteram a luminescência dos mesmos. O difratograma de raio X comprovam a adsorção das nanopartículas na superfície da sílica. Com isto, para trabalho futuro, serão analisadas as alterações sofridas na luminescência dos *Quantum Dots* na presença de materiais, como metais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, ao professor e orientador Marcelo Navarro, aos membros do laboratório, especialmente a Jéssica Dias e Denilson Vasconcelos e aos órgãos de fomento CNPq, FACEPE, Capes e INAMI.

REFERÊNCIAS

- FARIAS, R. F.; Airoldi, C.; *Química Nova* 23, 1, 2000.
- FREITAS, D. V. **Eletrossíntese e Caracterização de Quantum Dots de CdTe CdSe**. 2015. 69f. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química Fundamental. UFPE, Cidade Universitária, 2015
- SANTOS, B.S, *et al.* Handbook of Self Assembled Semiconductor Nanostructures for Novel Devices in Photonics and Electronics solar, cap. 26, 773-798, 2003.
- SILVA, O. F. *et al.* *Química Nova*, 33, 9, 1933-1939, 2010.