



AMANDA DA SILVA BRAGA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELÉTRICAS DOS
SISTEMAS LAPONITA E NANOCOMPÓSITOS DE
LAPONITA/PONTOS QUÂNTICOS**

LAVRAS – MG

2019

AMANDA DA SILVA BRAGA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELÉTRICAS DOS SISTEMAS
LAPONITA E NANOCOMPÓSITOS DE LAPONITA/PONTOS QUÂNTICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, área de concentração em Física da Matéria Condensada, para a obtenção do título de Mestra.

Prof. Dr. Flavio Augusto de Melo Marques

Orientador

Prof. Dr. Raphael Aparecido Sanches Nascimento

Coorientador

LAVRAS – MG

2019

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Braga, Amanda da Silva
Estudo das Propriedades Ópticas e Elétricas dos Sistemas
Laponita e Nanocompósitos de Laponita/Pontos Quânticos /
Amanda da Silva Braga. - Lavras : UFLA, 2019.
116 p. : il.

Orientador: Prof. Dr. Flavio Augusto de Melo Marques.
Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal
de Lavras, 2019.
Bibliografia.

1. Laponita. 2. Nanocompósitos de Laponita/Pontos
Quânticos. 3. Caracterizações Óptica e Elétrica. I. Marques,
Flavio Augusto de Melo. II. Título.

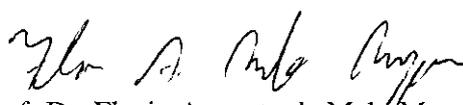
AMANDA DA SILVA BRAGA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELÉTRICAS DOS SISTEMAS
LAPONITA E NANOCOMPÓSITOS DE LAPONITA/PONTOS QUÂNTICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, área de concentração em Física da Matéria Condensada, para a obtenção do título de Mestra.

APROVADA em 30 de Abril de 2019.

Prof. Dr. Adamo Ferreira Gomes do Monte UFU
Prof. Dr. Julio Cesar Ugucioni UFLA
Profa. Dra. Tatiana Ramos Cardoso UFLA


Prof. Dr. Flavio Augusto de Melo Marques
Orientador

Prof. Dr. Raphael Aparecido Sanches Nascimento
Co-Orientador

LAVRAS – MG
2019

Dedico este trabalho aos meus avós, pais e meu amor Mário Cleiton.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus por iluminar meu caminho e me dar forças para seguir sempre em frente.

À Universidade Federal de Lavras, especialmente ao Departamento de Física, pela oportunidade.

Aos docentes do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa, Prof. Dr. Márcio S. Rocha, Prof. Dr. Alvaro Teixeira e Profa. Dra. Andreza Subtil, pela colaboração com as medidas de DLS e Fotoluminescência.

Ao Prof. Dr. Adamo F. G. do Monte do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, pela colaboração com as medidas de Fotoluminescência e Absorção óptica no UV-Vis e por contribuir na montagem do setup óptico de DLS nos emprestando componentes ópticos.

Ao Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira da Universidade Federal de Lavras pela colaboração com as medidas de absorção óptica.

Ao Prof. Dr. Guilherme Ferreira do Departamento de Química pela colaboração para produzir os nanocompósitos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Flavio Marques, e coorientador, Prof. Dr. Raphael Sanches, pela orientação, pelos ensinamentos, pela paciência, amizade e pelos cafés.

Aos professores do Departamento de Física, Profa. Dra. Tatiana Cardoso, Prof. Dr. Leonilson Herval, Prof. Dr. Julio Ugucioni, e os demais, pelos ensinamentos e pela colaboração para a realização deste trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Física, em especial a Luciana (Lu), pelo acolhimento, pela alegria, pelas conversas e amizade.

Aos colegas de Mestrado, Juliana Assunção, Aline, Lauziene, João, Eliete, Izabel, Isaac, Pedro, Rodrigo, Gabriel, Juliana Gonçalves, Nayara e demais, pelo acolhimento, em especial a Juliana Assunção, pelos ensinamentos, pela troca de saberes, amizade e pelas festas.

À Juliana Gonçalves pelas ajudas na realização da síntese dos pontos quânticos.

Aos meus avós, tios e ao meu cunhado Aureliano, pelas orações, pelo apoio e incentivo.

Aos meus pais, Ana Lúcia e Ildfonso, e irmão, Gustavo, pelo apoio e incentivo.

Ao meu amor, Mário Cleiton, pelo companheirismo, paciência, amor e incentivo durante a realização deste trabalho.

Aos membros da Banca Examinadora pela colaboração para este trabalho.

Por fim, à todos que direta e indiretamente fizeram parte desta etapa, o meu muito obrigada.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

*“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo.
Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas
admiráveis.”*

(José de Alencar)

RESUMO

A Laponita é uma nanoargila sintética lamelar amplamente estudada que quando adicionada a um solvente polar ocorrem dispersões coloidais de seus nanodiscos que levam o sistema a passar por uma transição líquido-sólido ao longo do tempo. Devido a este comportamento a argila é utilizada em diversas aplicações industriais como modificador reológico de materiais, tais como tintas, produtos de limpeza e higiene pessoal, dentre outros. Além disso, devido à sua estrutura lamelar, a Laponita tem sido muito utilizada na preparação de nanocompósitos. A adição de outro material ao sistema Laponita pode afetar a transição líquido-sólido, como também, o sistema pode alterar as propriedades deste material. Diante disto, neste trabalho investigamos o comportamento da transição líquido-sólido do sistema Laponita e dos nanocompósitos formados por Laponita e pontos quânticos coloidais de seleneto de cádmio (CdSe) e de telureto de cádmio (CdTe). O comportamento foi investigado por meio do estudo das propriedades ópticas e elétricas dos sistemas Laponita e nanocompósitos de Laponita/pontos quânticos realizado mediante às técnicas de caracterização óptica e elétrica. Por meio da técnica de Espalhamento de Luz Dinâmico foi observada a transição líquido-sólido de amostras com concentração de argila de 4,0% em massa em água. Esta transição não foi evidenciada por meio das medidas elétricas IxV e Ixt. As medidas elétricas e algumas de espalhamento foram realizadas por meio de aparatos experimentais desenvolvidos pelo grupo durante a realização deste trabalho. A transição líquido-sólido dos nanocompósitos de Laponita/pontos quânticos de CdTe foi investigada por meio da técnica de espalhamento. Foi observado macroscopicamente que os pontos quânticos de CdTe aceleraram a transição e que a intensidade de sua emissão foi diminuída. Não foi possível realizar medidas de espalhamento nos nanocompósitos de Laponita/pontos quânticos de CdSe, pois a amostra se tornou opaca durante o processo de funcionalização dos pontos quânticos. Os pontos quânticos de CdSe produzidos por meio da síntese de injeção à quente, apresentaram tamanhos distintos e emissão de luz de cores diferentes. Estes foram caracterizados pelas técnicas de Espectroscopia de Absorção no UV-Vis e de Fotoluminescência.

Palavras-chave: Laponita. Nanocompósitos de Laponita/Pontos Quânticos. Caracterizações Óptica e Elétrica.

ABSTRACT

Laponite is widely studied lamellar synthetic nanoclay that when added to a polar solvent occurs colloidal dispersions of its nanodisks that lead the system through a liquid-solid transition over time. Due to this behavior nanoclay is used in various industrial applications as rheological modifier of materials, such as paints, cleaning and personal hygiene products, among others. In addition, due to its lamellar structure, Laponite has been widely used in the preparation of nanocomposites. The addition of other material to the Laponite system can affect the liquid-solid transition, as well as the system can alter the properties of this material. In this work, we investigate the behavior of the liquid-solid transition of the Laponite system and the nanocomposites formed by Laponite and colloidal quantum dots of cadmium selenide (CdSe) and cadmium telluride (CdTe). The behavior was investigated by means of the study of the optical and electrical properties of the Laponite systems and Laponite/quantum dots nanocomposites formed by the techniques of optical and electrical characterization. By means of the Dynamic Light Scattering technique, the liquid-solid transition of samples with a clay concentration of 4,0% by weight in water was observed. This transition was not evidenced by the I_{xV} and I_{xt} electrical measurements. The electrical measurements and some of the scattering were carried out by means of experimental apparatus developed by our group during the accomplishment of this work. The liquid-solid transition of the Laponite/CdTe quantum dots nanocomposites was investigated by light scattering technique. It was observed macroscopically that the CdTe quantum dots accelerated the transition and that the emission intensity was decreased. It was not possible to perform scattering measurements on Laponite/CdSe quantum dots nanocomposites because the sample became opaque during the functionalization process of the quantum dots. The CdSe quantum dots produced by the hot-injection synthesis, presented different sizes and light emission of different colors. These were characterized by UV-Vis Absorption Spectroscopy and Photoluminescence techniques.

Keywords: Laponite. Laponite/Quantum Dots Nanocomposites. Optical and Electrical Characterizations.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação esquemática da dupla camada elétrica na superfície de uma partícula.	22
Figura 2.2 – Representação da dupla camada elétrica de acordo com a teoria de Stern. O potencial eletrostático em função da distância a partir da superfície da partícula é mostrado no gráfico inferior.	23
Figura 2.3 – Energia potencial de partículas esféricas em dispersão em função da distância. As duas contribuições atrativa e repulsiva são mostradas.	25
Figura 2.4 – Exemplos de matrizes: (a) unidimensionais (tubulares), (b) bidimensionais (lamelares) e (c) tridimensionais (matriciais).	27
Figura 2.5 – (a) Esboço de pilhas de nanodiscos agregados. (b) Representação de um nanodisco de argila Laponita.	29
Figura 2.6 – Estrutura química da célula unitária de Laponita (vista de frente à borda). Os elementos presentes na estrutura são mostrados na legenda do lado direito.	30
Figura 2.7 – Esquema de hidratação da Laponita.	31
Figura 2.8 – Os tempos de relaxação β e α , mostrados pelo fator de estrutura dinâmica $f(q,t)$, representam a relaxação rápida e lenta. O tempo α fica mais lento devido ao congelamento progressivo da flutuação de intensidade do sistema com o tempo de espera t_w	34
Figura 2.9 – Configuração de partículas em um líquido. A partícula presa é representada pelo círculo aberto e as seis partículas, representadas pelos círculos preenchidos na cor preta, são as suas vizinhas mais próximas.	34
Figura 2.10 – Representação esquemática da estrutura dos estados presos da Laponita: (a) separação de fases, (b) gel, (c) vidro repulsivo de partículas individuais, (d) vidro atrativo de partículas individuais, (e) vidro repulsivo de aglomerados e (f) fase nemática.	36
Figura 2.11 – Diagrama de fases de Laponita variando as concentrações de argila (C) em percentual do peso e sal (I) em molar, obtidas por medidas de: (●) reologia, (○) osmometria e (▲) birrefringência. As fases em que a Laponita se encontra dependendo das concentrações estão indicadas como: LI, GI, GN e F.	37
Figura 2.12 – Estrutura “castelo de cartas” de gel de Laponita.	38

Figura 2.13 – Novo diagrama de fases de Laponita proposto por Ruzicka e colaboradores. C_s é a concentração iônica e C_w a concentração de Laponita.	39
Figura 2.14 – Bandas de energia permitidas e proibidas de sólidos cristalinos.	41
Figura 2.15 – Níveis de energia dependente do número de átomos ligados.	43
Figura 2.16 – Representação dos tipos de confinamento quântico e respectivas densidades de energia.	45
Figura 2.17 – Variação da energia de gap em função do tamanho das nanopartículas com propriedade de confinamento quântico e semiconductor bulk.	46
Figura 2.18 – Cor da luz emitida por pontos quânticos de diferentes tamanhos. Espectros de emissão de luz de pontos quânticos de mesmo material e de tamanhos distintos.	47
Figura 2.19 – Possíveis estruturas cristalinas de CdSe. À esquerda: estrutura cúbica ou blenda de zinco. À direita: estrutura hexagonal ou wurtzita (300 K).	48
Figura 2.20 – Ilustração esquemática do processo de nucleação e crescimento de LaMer.	50
Figura 2.21 – Diagrama de energia livre de Gibbs para a nucleação.	51
Figura 2.22 – Estrutura química do SDS.	53
Figura 2.23 – Exemplo de formação de micela em torno de uma nanopartícula.	53
Figura 3.1 – Esquema de um aparato experimental com dois eletrodos imersos em uma solução.	54
Figura 3.2 – Esquema de uma dupla camada elétrica.	55
Figura 3.3 – (a) Aparato experimental para a realização das medidas elétricas. (b) Detalhes do circuito elétrico montado dentro da gaiola de Faraday para realização das medidas. (c) Porta-amostra constituído de dois eletrodos de prata.	56
Figura 3.4 – Representação esquemática do um experimento de espalhamento de luz.	57
Figura 3.5 – Representação de um experimento de espalhamento de luz. O vetor de onda \vec{k}_i é espalhado em todas as direções e somente o vetor de onda \vec{k}_f atinge o detector. O vetor \vec{Q} é definido geometricamente como mostra a figura.	59
Figura 3.6 – Exemplo de padrão de interferência produzido no detector pela luz espalhada por uma de nossas amostras.	60

Figura 3.7 – Experimento de DLS. (a) A luz laser coerente espalhada por um meio aleatório, como uma suspensão de partículas coloidais, dá origem a um padrão de interferência aleatória, ou “speckle”, no campo distante. (b) Flutuação de intensidade observada em um detector com o tamanho de cerca de um “speckle” (sendo cada “speckle” um pontinho vermelho de luz espalhada no anteparo). (c) A parte dependente do tempo da função de correlação decai com uma constante de tempo T_C igual ao tempo típico de flutuação da luz difusa.	61
Figura 3.8 – Flutuações de intensidade da luz espalhada em função do tempo referentes a partículas de tamanhos diferentes e suas respectivas funções de autocorrelação.	62
Figura 3.9 – Esquema do Setup óptico para medidas de Espalhamento de Luz Dinâmico. Os números indicam o laser (1), o filtro (2), as lentes biconvexas (3) e (4), o porta-amostra (5) e o detector (6).	65
Figura 3.10 – Esquema do equipamento de Espalhamento de Luz Dinâmico. (1) indica o laser, (2) o porta-amostra e (3) o detector.	66
Figura 3.11 – Diagrama esquemático de uma medida de absorbância.	67
Figura 3.12 – Espectro de absorbância em função do comprimento de onda de absorção da amostra QD3.	68
Figura 3.13 – Representação esquemática da transmitância de um material.	69
Figura 3.14 – Representação esquemática do processo de absorção (A) e emissão (F). . .	71
Figura 3.15 – Representação esquemática da vista superior do aparato experimental de Espectroscopia de Fotoluminescência.	71
Figura 3.16 – Espectro de Fotoluminescência de duas amostras, QD7 e QD9, de pontos quânticos de CdSe.	72
Figura 4.1 – Amostra de dispersões de Laponita em H_2O (a) logo após o término da agitação (amostra na fase líquida) e (b) em um tempo posterior ao término de agitação (amostra na fase sólida).	75
Figura 4.2 – Solução precursora TOP-Se após a dissolução completa do Selênio (Se). . .	76
Figura 4.3 – Solução precursora de Cádmio (Cd) após a dissolução de Cd.	77
Figura 4.4 – Pontos Quânticos precipitados após o processo de lavagem.	78
Figura 4.5 – Amostras de Pontos Quânticos de CdSe dispersos em clorofórmio.	78

Figura 4.6 – Amostras de Pontos Quânticos de CdSe sendo excitados por uma lâmpada UV.	79
Figura 4.7 – Amostra de nanocompósitos de Laponita e QDs de CdTe após o seu preparo.	80
Figura 5.1 – Espectro de absorção de onze amostras de QDs de CdSe retiradas em tempos distintos durante a síntese conforme mostrado na legenda.	81
Figura 5.2 – (a) Espectro de Fotoluminescência com intensidade normalizada de onze amostras de QDs de CdSe. Estas amostras correspondem aquelas caracterizadas pela técnica de absorção óptica. (b) Espectros de emissão das onze amostras indicados no Diagrama de Cromaticidade.	83
Figura 5.3 – Valores da posição do pico máximo de Absorção e Fotoluminescência de QDs de dez amostras em relação ao tempo de reação da síntese. O inset ilustra o Descolamento de Stokes referente aos espectros de absorção e emissão da amostra QD4.	84
Figura 5.4 – Evolução do tempo de espera (indicado pela seta) da função de autocorrelação de intensidade da luz espalhada por uma amostra com $C_w = 4,0\%$ em massa em H_2O , referente às medidas realizadas pelo nosso aparato (a) e pelo equipamento Brookhaven Co (b).	88
Figura 5.5 – Intensidade média da luz espalhada ao longo do tempo de espera t_w obtida pelo nosso aparato (a) e pelo equipamento Brookhaven Co (b).	90
Figura 5.6 – Evolução do tempo de relaxação τ_1 com o tempo de espera para a amostra com $C_w = 4,0\%$ estudada por meio do nosso aparato (a) e do equipamento Brookhaven Co (b).	91
Figura 5.7 – Evolução do tempo de relaxação τ_2 com o tempo de espera para a amostra com $C_w = 4,0\%$ em massa estudada por meio do nosso aparato (a) e do equipamento Brookhaven Co (b). As linhas preta e vermelha servem de guia para os olhos.	92
Figura 5.8 – Tempo de relaxação da estrutura, τ_2 , em função do tempo de espera para a amostra com $C_w = 3,5\%$ em H_2O a $Q = 8,9 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$	92
Figura 5.9 – Evolução dos tempos de relaxação rápido τ_1 (a) e lento τ_2 (b) com o tempo de espera para a amostra de nanocompósitos de Laponita/QDs de CdTe.	94
Figura 5.10 – Curvas da corrente (I) em função da ddp (V) aplicada (a) e da corrente em função do tempo (t) (b).	96

Figura 5.11 – Gráfico da corrente (I) em função da ddp (V) aplicada na amostra de (a) dispersões de Laponita em H_2O a um tempo de espera de $t_w = 477$ min e de (b) NaOH em H_2O , para um tempo de espera de $t_w = 348$ min.	98
Figura 5.12 – Coeficiente angular em função do tempo de espera para a amostra de (a) dispersões de Laponita em H_2O e de (b) NaOH em H_2O	99
Figura 5.13 – Nanodiscos de Laponita dispersos em água sendo atraídos para o eletrodo positivo.	100
Figura 5.14 – Curva da corrente I_2 em função do tempo de espera t_w para a amostra de (a) dispersões de Laponita em H_2O e de (b) NaOH em H_2O	100
Figura 5.15 – Curva da corrente I em função do tempo t em que é aplicada uma tensão de 0,2 V na amostra de (a) dispersões de Laponita em H_2O e de (b) NaOH em H_2O	101
Figura 5.16 – Evolução do tempo de decaimento τ_1 com o tempo de espera t_w para as amostras de (a) dispersões de Laponita em H_2O e de (b) NaOH em H_2O sujeitas a uma ddp de 0,2 V durante 60 s.	102
Figura 5.17 – Evolução do tempo de decaimento τ_2 com o tempo de espera t_w para as amostras de (a) dispersões de Laponita em H_2O e de (b) NaOH em H_2O sujeitas a uma ddp de 0,2 V durante 60 s.	103
Figura 5.18 – Comportamento de I_2 (a) e do coeficiente angular a (b) em função da tensão aplicada sobre amostras com $C_w = 4,0\%$ em massa.	104
Figura 1 – Evolução do tempo de espera (indicado pela seta) da função de autocorrelação de intensidade da luz espalhada por uma amostra com microesferas de poliestireno e $C_w = 4,0\%$ de argila em massa em H_2O	113
Figura 2 – Evolução dos tempos de relaxação rápido (τ_1) (a) e lento (τ_2) (b) em função do tempo de espera (t_w) para a amostra com microesferas de Poliestireno e Laponita em H_2O	113
Figura 3 – (a) Evolução do tempo de espera (indicado pela seta) da função de autocorrelação de intensidade da luz espalhada por uma amostra com microesferas de poliestireno e $C_w = 3,0\%$ de argila em massa em H_2O . (b) Evolução do tempo de relaxação lento em função do tempo de espera (t_w).	114
Figura 4 – Espectro de Absorbância de dez amostras de QDs de CdSe antes da lavagem, retiradas em tempos distintos conforme mostrado na legenda.	115

Figura 5 –	Espectro de Fotoluminescência de dez amostras de QDs de CdSe antes da lavagem, retiradas em tempos distintos conforme mostrado na legenda. . .	115
Figura 6 –	(a) Espectro da Laponita. (b) Espectro da amostra com $C_w = 4,0\%$ de Laponita em massa em H_2O já no estado sólido.	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Parâmetros obtidos por meio dos espectros de absorção e fotoluminescência dos pontos quânticos de CdSe de diferentes tamanhos.	85
---	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REFERENCIAL TEÓRICO	19
2.1	Sistemas Coloidais	19
2.1.1	Forças atrativas de van der Waals	21
2.1.2	Dupla Camada Elétrica	22
2.1.3	A Teoria de Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek (DLVO)	24
2.2	Nanocompósitos	26
2.3	Laponita	28
2.3.1	Estrutura cristalina da Laponita	29
2.3.2	Dispersão da Laponita	31
2.3.3	Envelhecimento	33
2.3.4	Diagrama de fases da Laponita	36
2.4	Pontos Quânticos	40
2.4.1	Breve Introdução aos Pontos Quânticos	40
2.4.2	Características Semicondutoras	41
2.4.3	Confinamento Quântico e Propriedades Ópticas dos QDs	43
2.4.4	Pontos Quânticos Coloidais de Seleneto de Cádmio (CdSe)	47
2.4.5	Síntese de Pontos Quânticos Coloidais	48
3	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO	54
3.1	Medidas elétricas IxV e Ixt	54
3.2	Espalhamento de Luz Dinâmico	57
3.2.1	Aparato Experimental	64
3.3	Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta e Visível	66
3.4	Espectroscopia de Fotoluminescência	70
4	METODOLOGIA	74
4.1	Preparação das Amostras de Dispersões de Laponita	74
4.2	Síntese de Pontos Quânticos Coloidais de CdSe	75
4.3	Preparação do Nanocompósito Laponita/Pontos Quânticos Coloidais	79
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	81
5.1	Caracterização dos QDs de CdSe por Espectroscopia de Absorção e Fotoluminescência	81

5.2	Medidas de Espalhamento de Luz Dinâmico da Dispersão de Laponita em H_2O	86
5.3	Medidas de Espalhamento de Luz Dinâmico dos Nanocompósitos de Laponita/Pontos Quânticos Coloidais	93
5.4	Medidas elétricas IxV e Ixt	95
5.4.1	Curvas IxV e Ixt da amostra com $C_w = 4,0\%$ em massa em H_2O e a de NaOH em H_2O	97
6	CONCLUSÃO	105
	REFERÊNCIAS	107
	APENDICE A – Resultado da Medida de Espalhamento de Luz Dinâmico em amostra de Laponita em H_2O com microesferas de Poliestireno	113
	APENDICE B – Resultados das Medidas de Espalhamento de Luz acoplado à Pinça Óptica.	114
	APENDICE C – Resultados das Medidas de Absorção Óptica e Fotoluminescência.	115
	APENDICE D – Resultados das Medidas de Difração de Raio X.	116

1 INTRODUÇÃO

O estudo de materiais constituídos de partículas com tamanhos na escala nanométrica passou a ter importância significativa em meados do século XX, o que levou ao surgimento da “Nanociência e Nanotecnologia” (ZARBIN, 2007).

A Nanociência engloba diferentes áreas de conhecimento como, por exemplo, Medicina, Eletrônica, Ciência da Computação, Física, Química, Biologia, etc. O objetivo principal da Nanociência é estudar as propriedades dos materiais (ópticas, elétricas, mecânicas etc) em escala nanométrica para aplicações em diversos produtos ou equipamentos tecnológicos.

Um material que vem sendo bastante estudado e aplicado em produtos industriais é a nanoargila sintética, conhecida como Laponita. A Laponita quando dispersa em um solvente polar sofre transição líquido-sólido espontaneamente ao longo do tempo e apresenta partículas com dimensões em escala nanométrica. Por apresentar este tipo de comportamento ela vem sendo amplamente utilizada em aplicações industriais para modificar as propriedades reológicas de líquidos, tais como tintas, produtos de limpeza doméstica e de higiene pessoal, produtos agrícolas, dentre outros (RUZICKA; ZACCARELLI, 2011).

Devido à sua estrutura lamelar, a Laponita é utilizada na produção de nanocompósitos. A mistura de dois ou mais materiais pode fazer com que um deles melhore as propriedades do outro material. Um exemplo seria os nanocompósitos de polímeros e nanoargila lamelar. Os compósitos poliméricos ao serem misturados com nanoargila lamelar podem apresentar propriedades mecânicas e térmicas superiores aos dos compósitos convencionais. Na década de 80/90, pesquisadores da empresa Toyota produziram um nanocompósito de polímero e nanoargila para aplicações estruturais em veículos e observaram que este apresentava propriedades mecânicas, térmicas e físicas superiores às do polímero puro (BOTAN et al., 2011).

Nanocompósitos constituídos de nanoargila e outros materiais são aplicados em diversas áreas, tais como embalagens de alimentos (YANO; USUKI; OKADA, 1997), tintas (HAN et al., 2007), sensores (LIANG; LIU; GONG, 2000), dentre outras.

Além da nanoargila, outros materiais que vêm atraindo a atenção de pesquisadores são os materiais que apresentam propriedades ópticas e elétricas devido às suas dimensões nanométricas. Materiais luminescentes que têm sido bastante estudados são os pontos quânticos (QDs, do inglês *Quantum Dots*). Os pontos quânticos são nanopartículas semicondutoras coloidais que emitem luz de diferentes cores da região do espectro visível. Um exemplo são os QDs co-

loidais de seleneto de cádmio (CdSe), os quais apresentam um amplo espectro de emissão que varia do azul ao infravermelho próximo (VIOL et al., 2011).

Os QDs, devido à sua alta capacidade de luminescência, são muito utilizados na produção de dispositivos optoeletrônicos, fotovoltaicos, biomédicos, dentre outros. QDs Coloidais vêm sendo bastante aplicados em LEDs, pois exibem um alto rendimento quântico ($RQ > 80\%$) e banda de emissão estreita (SADEGHI et al., 2018). Além disso, na área médica estes são utilizados em marcadores biológicos. Existem QDs tóxicos e que não se misturam em água e, diante disso, não podem ser utilizados em aplicações biológicas. Para que estes QDs possam ser aplicados em sistemas biológicos, os materiais luminescentes devem ser funcionalizados (MAZUMDER et al., 2009).

Os materiais luminescentes solúveis em solvente polar podem ser misturados com nanoargilas lamelares. Estas podem melhorar algumas propriedades dos materiais luminescentes, como por exemplo, a intensidade da emissão de luz. Um exemplo seria a mistura de Laponita com materiais luminescentes chamados de Complexos de Irídio. Este tipo de nanocompósito foi produzido por Grüner et al. que observaram um aumento na intensidade da luminescência e ainda uma camuflagem da citotoxicidade destes complexos com a utilização da Laponita. Segundo Grüner et al., este nanocompósito pode ser utilizado em aplicações biomédicas (GRÜNER et al., 2018).

Nanoargila também pode se misturar com pontos quânticos coloidais, formando assim nanocompósitos de nanoargila/pontos quânticos coloidais. Estes podem apresentar melhores propriedades ópticas em comparação aos QDs sozinhos (CHIU; LIN, 2012).

Além de melhorar propriedades de outros materiais, a Laponita pode apresentar mudanças em sua transição de líquido-sólido ao se misturar com outros materiais. Esta mudança vem sendo amplamente estudada e está presente na literatura dos últimos anos (ZULIAN; RUZICKA; RUOCCO, 2008).

Neste trabalho, estudamos a transição líquido-sólido que a Laponita sofre quando dispersa em um meio aquoso, e sua transição quando pontos quânticos coloidais de CdSe são adicionados ao sistema. Ambos materiais utilizados são sistemas coloidais que foram investigados por meio do estudo das propriedades ópticas e elétricas.

Os sistemas coloidais, além de outros conceitos gerais utilizados para o desenvolvimento deste trabalho, como Laponita e pontos quânticos coloidais, foram apresentados no Capítulo 2 desta dissertação. No Capítulo 3, introduzimos as técnicas experimentais de caracterização

empregadas para a realização do estudo sobre a transição líquido-sólido da nanoargila e dos nanocompósitos, e, também, sobre as propriedades ópticas dos pontos quânticos de CdSe. Neste capítulo serão apresentados aparatos experimentais de medidas de Espalhamento de Luz Dinâmico e elétrica, desenvolvidos pelo grupo durante a realização deste trabalho. O protocolo de preparação de dispersão da nanoragila em meio aquoso, a síntese para a produção dos Pontos Quânticos de CdSe, e a preparação dos nanocompósitos estão descritos no Capítulo 4. Neste capítulo, estão apresentados os nanocompósitos de Laponita e pontos quânticos de Seleneto de Cádmio (CdSe) e de Telureto de Cádmio (CdTe). Os QDs de CdTe foram sintetizados na Universidade Federal de Viçosa (UFV) pelo colaborador Milton Lopes de Lana Junior que é estudante de Doutorado em Física pela UFV.

No Capítulo 5, apresentamos os resultados e as discussões referentes a cada técnica experimental realizada nos materiais de estudo. Por fim, as conclusões e as considerações finais estão descritas no Capítulo 6.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Sistemas Coloidais

Os sistemas coloidais (ou coloides ou ainda dispersões coloidais) são misturas heterogêneas de pelo menos duas fases distintas, a fase dispersa, constituída de partículas de qualquer natureza (sólido, líquido ou gás) com tamanho variando de 1 nm a 1 μm , e a fase contínua (sólido, líquido ou gás), também conhecida como meio de dispersão, na qual as partículas estão dispersas. O sistema coloidal pode ser chamado de polidisperso, quando as partículas dispersas possuem tamanhos diferentes, ou monodisperso, quando as partículas apresentam o mesmo tamanho (SHAW, 1975).

O termo *coloide* (que significa cola em grego) foi introduzido por Thomas Graham em 1861 em um estudo sobre a difusão da matéria nos estados gasoso e líquido. Na época o termo referiu-se às soluções de substâncias, como a cola, que não apresentavam uma estrutura definida e se difundiam mais lentamente que soluções de sais (JUNIOR; VARANDA, 1999).

Existem vários tipos de sistemas coloidais, os quais dependem dos papéis exercidos pelas duas fases constituintes do sistema, que são: aerossol líquido (por exemplo, névoa e spray líquido), formado pela dispersão de um líquido em um gás; emulsão sólida (por exemplo, opala e gelatina), formado por um líquido disperso em um sólido; emulsão (por exemplo, leite e maionese), formado por um líquido disperso em um líquido; aerossol sólido (por exemplo, fumaça e poeira), formado por um sólido disperso em um gás; sol (por exemplo, tinta pigmentada e pasta de dente), formado por um sólido disperso em um líquido; sol sólido (por exemplo, plásticos pigmentados), formado por um sólido disperso em um sólido; espuma (por exemplo, espuma de ovo batido e de extintores de incêndio), formado por um gás disperso em um líquido; e por fim, espuma sólida (por exemplo, aerogel e pedra-pomes), formado por um gás disperso em um sólido (SHAW, 1975).

Diante dos tipos de sistemas coloidais citados anteriormente, vimos que partículas de qualquer natureza (sólido, líquido ou gás) podem ser dispersas em um sólido, líquido ou gás, com exceção gás-gás, pois todos os gases são mutuamente miscíveis.

A dispersão coloidal mais comum é o sol, relacionada à dispersão de partículas sólidas em um solvente líquido. Estas partículas ficam sempre dispersas no meio de dispersão devido ao bombardeamento pelas moléculas do meio e realizam um movimento aleatório ou movimento Browniano devido ao movimento estocástico das moléculas (SHAW, 1975).

Uma propriedade essencial comum a todas dispersões coloidais é a elevada relação área/volume das partículas (SHAW, 1975). Devido a área da superfície das partículas dispersas ser elevada, pois estas apresentam um pequeno tamanho, da ordem de nanômetros, as propriedades da superfície de separação (interface) entre as duas fases determinam o comportamento dos diferentes sistemas coloidais (JUNIOR; VARANDA, 1999). Estas propriedades podem ser modificadas controlando, por exemplo, a concentração de eletrólitos do sistema. Por exemplo, a adição de sal no sistema leva a liberação de íons de modo a modificar a interação inicial entre as partículas (MARQUES, 2013).

Na superfície interfacial ocorrem fenômenos de superfície, tais como efeitos de adsorção e dupla camada elétrica, que são importantes para a determinação das propriedades físicas do sistema coloidal (SHAW, 1975).

Nas dispersões coloidais, temos diferentes interações entre as partículas da fase dispersa e a do meio de dispersão (JUNIOR; VARANDA, 1999). Estas interações influenciam na estabilidade das dispersões. A estabilidade de uma dispersão coloidal pode ser dividida em dois tipos: cinética (ou coloidal) e termodinâmica. A estabilidade coloidal está associada à existência de barreira de energia que impede as partículas de se agregarem. Já a estabilidade termodinâmica refere-se à situação em que a fase agregada possui maior energia livre que a dispersa (MATUSIAK; GRZĄDKA, 2017).

A estabilidade coloidal de uma dispersão é uma consequência das interações repulsivas elétricas que ocorrem entre as partículas devido à presença de uma dupla camada composta por íons adsorvidos na superfície de cada uma delas, ou pela afinidade partícula-meio de dispersão que ocorre devido à surfactantes ligados à superfície das partículas (SHAW, 1975). Logo, temos que as partículas podem ser estabilizadas de forma eletrostática e estérica (LEITE, 2004). As partículas estabilizadas por surfactantes são formadas por íons de precursores em um solvente. Neste caso, o solvente é o meio de dispersão e a fase dispersa é formada pelas nanopartículas estabilizadas.

Quando as partículas em um meio de dispersão “colidem” umas com as outras, estas se juntarão devido a ação de forças de van der Waals e as dispersões passarão a não apresentar estabilidade devido à sedimentação das partículas.

Os sistemas coloidais estão presentes no cotidiano, como em produtos de higiene pessoal (sabonete, creme dental, xampu e etc), cosméticos, no leite, manteiga, sangue e dentre outros (JUNIOR; VARANDA, 1999). Uma característica importante destes sistemas é o tamanho das

partículas coloidais que torna possível estudar estes sistemas por meio de experimentos envolvendo espalhamento de luz (LIKOS, 2001). A seguir, serão descritas as forças que ocorrem entre as partículas coloidais, as moléculas e os íons presentes em um meio líquido.

2.1.1 Forças atrativas de van der Waals

As forças atrativas de van der Waals ocorrem entre moléculas e também entre partículas coloidais. Estas forças foram postuladas por Johannes Van der Waals em 1873 para explicar o comportamento dos gases não ideais (SHAW, 1975).

Existem três tipos de atração intermolecular que são: dipolo-dipolo permanente, que ocorre entre moléculas com dipolo permanente; dipolo-dipolo induzido, que ocorre entre moléculas dipolares e moléculas apolares; de dispersão (ou interação de London), que ocorre entre moléculas apolares (SHAW, 1975). Neste último tipo de atração intermolecular, explicado por London em 1930, as moléculas não possuem momentos de dipolos permanentes. No entanto, como seus elétrons estão em movimento com sua distribuição oscilando no tempo e no espaço, qualquer molécula possuirá um dipolo instantâneo que flutua como a distribuição eletrônica. Este dipolo instantâneo induzirá um dipolo instantâneo na molécula vizinha (ARAÚJO et al., 2010).

As atrações de van der Waals ocorrem por causa das forças de dispersão de London as quais são intensas em pequenas distâncias intermoleculares, pois as interações entre moléculas são inversamente proporcionais à sexta potência da distância intermolecular. Quando há interação entre conjuntos de moléculas (por exemplo, entre duas partículas coloidais), as forças de dispersão entre os pares de moléculas se somam. O resultado desta soma prevê que a energia de atração de London entre os conjuntos de moléculas decai muito mais rapidamente do que entre moléculas individuais (SHAW, 1975).

A energia potencial de atração de London entre duas moléculas ou átomos é dada pela equação (LEITE et al., 2012)

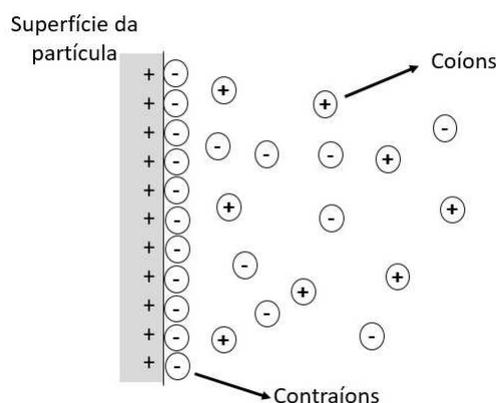
$$V_a = -\frac{C}{r^6}, \quad (2.1)$$

onde r é a distância entre moléculas ou átomos e C é o parâmetro referente aos três tipos de atrações.

2.1.2 Dupla Camada Elétrica

Em dispersões coloidais, a maioria das partículas dispersas adquire carga elétrica superficial quando são colocadas em contato com um meio polar. Este efeito se dá por diferentes mecanismos, tais como ionização de grupos de átomos presentes na superfície, adsorção iônica ou dissolução de íons. A carga superficial das partículas influencia a distribuição espacial de íons no meio líquido circundantes a ela de tal modo que os íons de carga oposta (contraíons) são atraídos para a superfície e os íons de mesma carga (coíons) são repelidos para longe da superfície. Estes efeitos, juntamente com os efeitos de movimento térmico, levam à formação da dupla camada elétrica. Esta consiste em uma superfície carregada, uma camada de contraíons para neutralizá-la e, distante desta superfície, uma segunda camada contendo coíons e contraíons distribuídos de maneira difusa no meio de dispersão (FIGURA 2.1) (SHAW, 1975).

Figura 2.1 – Representação esquemática da dupla camada elétrica na superfície de uma partícula.



Fonte: Adaptado de (SHAW, 1975).

A teoria de dupla camada elétrica refere-se à distribuição de íons e, conseqüentemente, à intensidade dos potenciais elétricos que ocorrem a partir da superfície carregada das partículas dispersas. Esta teoria foi proposta primeiramente por Helmholtz (1879), que considerava um sistema tendo cargas organizadas em dois planos paralelos. Entretanto, seu modelo era inadequado, pois o movimento térmico e a repulsão elétrica foram ignorados (NI; AMME, 2003).

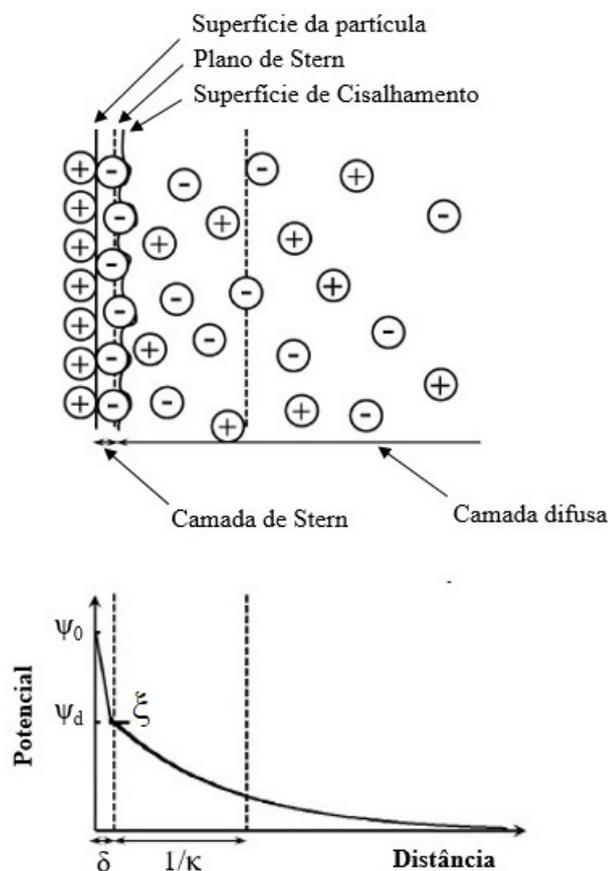
Logo após o modelo de Helmholtz, Gouy e Chapman (1910-1917) propuseram um novo modelo (modelo da camada difusa) em que considerava a dupla camada com espessura variável, não era compacta, de modo que os íons pudessem se mover livremente (BRETT; BRETT, 1996).

Em 1924, surge outro modelo proposto por Stern que combinou o modelo de Helmholtz e Gouy-Chapman. Stern considerou que a dupla camada elétrica era constituída por duas re-

giões, uma região interna conhecida como camada de Stern (camada compacta) que inclui os contraíons adsorvidos na superfície carregada das partículas, e uma região difusa em que os íons são distribuídos conforme a influência de forças elétricas e do movimento térmico (SHAW, 1975). A intensidade do campo elétrico próxima à interface é mais intensa, e à medida que a distância em relação à interface aumenta, esta intensidade diminui gradualmente e os contraíons se espalham na camada difusa devido ao movimento térmico e sua concentração diminui e iguala à concentração de coíons presentes na camada difusa.

As regiões que constituem a dupla camada elétrica estão separadas por um plano, chamado de plano de Stern, localizado a uma distância igual ao raio do íon hidratado da superfície (ver Figura 2.2). Próximo ao plano de Stern há uma superfície de Cisalhamento que é o limite entre a camada de íons adsorvidos na superfície de partículas e a região de fluido móvel (SHAW, 1975).

Figura 2.2 – Representação da dupla camada elétrica de acordo com a teoria de Stern. O potencial eletrostático em função da distância a partir da superfície da partícula é mostrado no gráfico inferior.



Fonte: Adaptado de (SHAW, 1975).

Devido à distribuição de íons que ocorre desde a superfície da partícula dispersa até o meio da dispersão, diferentes potenciais eletrostáticos são gerados (ver Figura 2.2). O potencial entre a superfície da partícula e o interior da solução varia com a distância e com a concentração iônica. Este varia de ψ_0 (potencial na superfície da partícula) até ψ_δ (potencial de Stern), e diminui a partir deste valor até zero, na camada difusa. Além disso, este potencial diminui rapidamente à medida que aumenta a concentração de íons. O potencial, para superfícies planas, é descrito pela equação (SHAW, 1975):

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x), \quad (2.2)$$

onde x é a distância a partir da superfície carregada e κ é o parâmetro de Debye-Hückel.

O parâmetro de Debye é inversamente proporcional à temperatura T e à constante dielétrica ϵ , e diretamente proporcional à concentração de íons na solução n_0 (SHAW, 1975):

$$\kappa = \left(\frac{2e^2 n_0 z^2}{\epsilon k_B T} \right)^{1/2}, \quad (2.3)$$

onde e é a carga elementar, k_B é a constante de Boltzmann e z é a valência de um íon.

A espessura da dupla camada elétrica ou comprimento de Debye é expressa por κ^{-1} . Logo, podemos observar que ela é inversamente proporcional à concentração de eletrólitos no sistema e ao quadrado da valência dos íons envolvidos. Estes fatores desempenham um papel muito importante na estabilidade dos sistemas coloidais (SHAW, 1975).

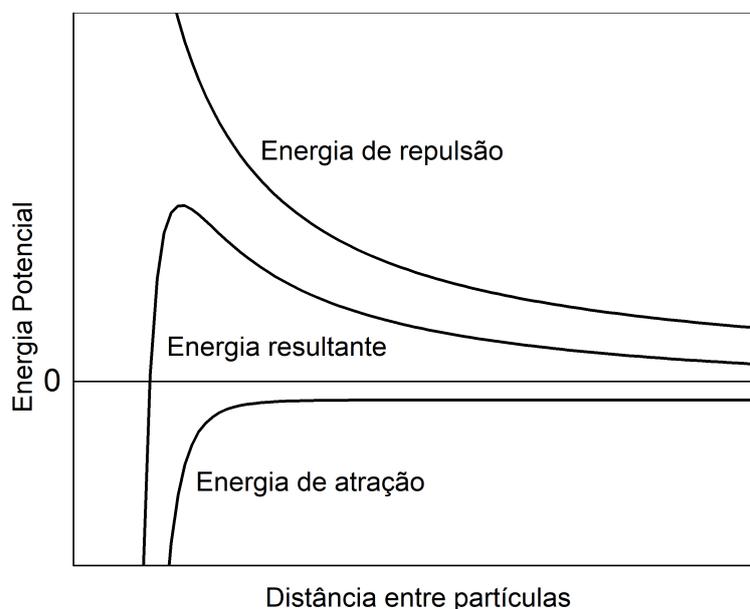
A estabilidade de sistemas coloidais é influenciada tanto pelas forças de atração de van der Waals quanto por forças de repulsão eletrostática que existem entre as partículas quando elas se aproximam umas das outras (KONTOGEOORGIS; KIIL, 2016). As forças de repulsão eletrostática são geradas pela sobreposição de duplas camadas elétricas de duas partículas que se aproximam uma da outra em um meio polar (SHAW, 1975).

2.1.3 A Teoria de Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek (DLVO)

A estabilidade de sistemas coloidais é explicada pela teoria quantitativa, a teoria DLVO, desenvolvida independentemente por Derjaguin e Landau (1941) e Verwey e Overbeek (1948). A teoria DLVO trata a estabilidade coloidal em termos de variações de energia potencial atrativa e repulsiva que ocorrem quando partículas esféricas ficam próximas umas das outras (SHAW, 1975). Esta é, portanto, determinada pela soma das energias referentes às forças de atração de

van der Waals e de repulsão eletrostática que ocorrem entre partículas (ver Figura 2.3) (KONTOGEORGIS; KIIL, 2016).

Figura 2.3 – Energia potencial de partículas esféricas em dispersão em função da distância. As duas contribuições atrativa e repulsiva são mostradas.



Fonte: Autora (2019).

Portanto, observada a barreira de potencial repulsiva formada mostrada na Figura 2.3, para que ocorra a estabilidade de um sistema coloidal deve-se evitar a aproximação das partículas suspensas no meio líquido. No entanto, caso as partículas colidam com uma energia suficiente para ultrapassar esta barreira, a força de atração de van der Waals pode fazer com que as partículas fiquem em contato permanente (SHAW, 1975).

Quando em um meio líquido as partículas tiverem uma repulsão eletrostática relativamente alta, a suspensão tende a se estabilizar, não havendo a aproximação das partículas. Mas se a repulsão das partículas for fraca, então ocorrerá a floculação, coagulação ou agregação. O enfraquecimento da repulsão eletrostática pode ocorrer com o aumento da concentração de íons no meio, valência do íon e da temperatura; e com a diminuição do pH, da constante dielétrica, do tamanho do íon hidratado e da adsorção aniônica. A estabilização da suspensão e a floculação das partículas têm relação com o aumento e a diminuição da espessura da dupla camada elétrica (BARBOSA, 2013).

2.2 Nanocompósitos

Os nanocompósitos são definidos como materiais que consistem de duas (ou mais) fases sólidas, em que pelo menos uma delas deve ter dimensões nanométricas. Estas fases podem ser do tipo: orgânica-orgânica, orgânica-inorgânica ou inorgânica-inorgânica. Além disso, podem ser cristalinas, amorfas ou a combinação de ambas (KOMARNENI, 1992).

Nos nanocompósitos, uma das fases serve como matriz (material hospedeiro), a qual é contínua e envolve a outra fase, que é normalmente chamada de carga ou fase dispersa. Isto também acontece nos compósitos convencionais, podendo-se dizer que os nanocompósitos são similares aos materiais convencionais. Entretanto, como as partículas da fase dispersa dos nanocompósitos têm dimensões nanométricas e as dos compósitos têm dimensões micrométricas, os nanocompósitos tendem a apresentar propriedades físicas (ópticas, mecânicas, elétricas etc) melhores que os materiais convencionais (ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004; MORAES et al., 2014).

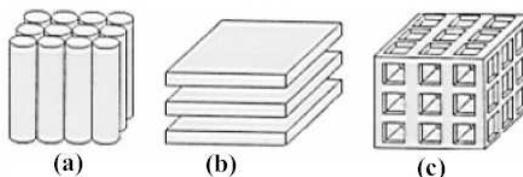
As partículas com dimensões nanométricas apresentam uma relação área superficial/volume elevada o que faz com que as partículas se dispersem de forma mais homogênea no material hospedeiro, maximizando as interações de curtas distâncias com os demais materiais. Além disso, a baixa dimensionalidade dos nanocompósitos proporciona o surgimento de efeitos de confinamento. Desta forma, os nanocompósitos podem apresentar melhores propriedades mecânicas, eletrônicas, magnéticas e ópticas quando comparados às fases individuais. Essa melhora foi observada por meio da produção de um nanocompósito polimérico realizada por pesquisadores da empresa Toyota na década de 80/90. Foi produzido um nanocompósito de nylon 6 e argilomineral (montmorilonita) para aplicações estruturais em veículos, que foi o marco inicial para o estudo e desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. Foi observado que com a incorporação do argilomineral ao nanocompósito nylon 6 duplicou o módulo elástico e a resistência do material (BOTAN et al., 2011).

Além dos nanocompósitos poliméricos, aplicados na indústria automotiva, existem outros tipos de nanocompósitos que são utilizados em diversas áreas tais como em materiais para embalagens de alimentos (YANO; USUKI; OKADA, 1997), tintas e pigmentos (HAN et al., 2007), sensores (LIANG; LIU; GONG, 2000), dentre outras.

Geralmente, os matrizes que constituem os nanocompósitos são materiais cristalinos sintéticos ou naturais que podem apresentar características de isolantes, semicondutores ou condutores. Estes materiais podem ser, também, classificados de acordo com a dimensionalidade

de sua estrutura em: **unidimensionais** (FIGURA 2.4(a)), como por exemplo os nanotubos orgânicos e inorgânicos; **bidimensionais** (FIGURA 2.4(b)), tais como os materiais lamelares; e **tridimensionais** (FIGURA 2.4(c)), como é o caso das zeólitas e dos materiais mesoporosos (ROCHA, 2009).

Figura 2.4 – Exemplos de matrizes: (a) unidimensionais (tubulares), (b) bidimensionais (lamelares) e (c) tridimensionais (matriciais).



Fonte: Adaptado de (ROCHA, 2009).

Dentre estas matrizes, os mais utilizados na preparação de nanocompósitos são os materiais lamelares. Estes oferecem um maior grau de liberdade espacial aos materiais convidados (LEZHNINA; KYNAST, 2010). Podemos destacar alguns possíveis matrizes lamelares, tais como: calcogenetos metálicos, fosfatos metálicos, óxidos metálicos e argilas que pertencem ao grupo dos hidróxidos duplos lamelares e silicatos lamelares (ROCHA, 2009).

Ao se combinarem com os materiais lamelares, a fase dispersa é confinada em apenas uma dimensão e esta fica localizada entre as camadas dos materiais lamelares. Desta forma, a distância basal (distância entre duas camadas) do material lamelar se ajustará de acordo com a espessura do material convidado inserido (LEZHNINA; KYNAST, 2010). Esta alteração na distância basal entre as camadas dos silicatos afeta as propriedades que estes materiais exibem quando são suspensos em uma solução. Estas propriedades e a distância basal serão apresentadas de maneira detalhada na seção 2.3 que descreve um tipo de material lamelar.

Um exemplo de fase dispersa que pode ser confinada por materiais lamelares, são os materiais luminescentes. Estes podem apresentar uma melhor intensidade das emissões de energia (luminescência) quando hospedados em uma matriz lamelar (LEZHNINA; KYNAST, 2010).

Neste trabalho, foram produzidos nanocompósitos inorgânicos-inorgânicos, em que o material hospedeiro utilizado foi um material lamelar. O material lamelar escolhido foi uma nanoargila hectorita sintética inorgânica, chamada Laponita. Esta pode “abrigar” fase dispersa inorgânica com características luminescentes que poderão facilitar na esfoliação das camadas (nanopartículas) da Laponita e, com isso, poderá acelerar um fenômeno chamado envelhecimento. Os materiais luminescentes utilizados como nossos materiais convidados foram os Pon-

tos Quânticos coloidais de Seleneto de Cádmio (CdSe) e de Telureto de Cádmio (CdTe), descritos na seção 2.4. Por meio destes nanocompósitos estudamos o fenômeno de envelhecimento do sistema Laponita que foram utilizadas como matrizes dos pontos quânticos. O fenômeno de envelhecimento será descrito na subseção 2.3.3.

2.3 Laponita

A Laponita é uma nanoargila sintética inorgânica com alta pureza química e possui aparência de um pó branco fino. Ela é um silicato de magnésio, lítio e sódio hidratado, ou seja, um silicato lamelar sintético (CUMMINS, 2007), que é amplamente utilizada em aplicações industriais para modificar as propriedades reológicas de líquidos, tais como, tintas, produtos de limpeza doméstica e de higiene pessoal, revestimentos de superfície, produtos agrícolas, dentre outros (RUZICKA; ZACCARELLI, 2011). Além disso, a Laponita é utilizada como um formador de filmes, por exemplo, revestimento elétrico e anti-estáticos, e para construir nanocompósitos otimizados (RUZICKA; ZACCARELLI, 2011).

Entre os anos de 1965 e 1970, a Laponita foi criada e introduzida no mercado internacional pelas Indústrias de Laporte (COELHO; SSANTOS; SSANTOS, 2007). Essa é produzida por meio da combinação de sais de magnésio de sódio e lítio com silicato de sódio a taxas e temperaturas bem controladas. Por meio dessa combinação é originado um precipitado amorfo o qual é, então, cristalizado parcialmente através de um tratamento de alta temperatura. Logo, para ter uma aparência de um pó branco fino, o produto final é filtrado, lavado, seco e moído (ADDITIVES, 2008).

A Laponita é uma hectorita sintética que pertence ao grupo das argilas esmectitas (COELHO; SSANTOS; SSANTOS, 2007). Por ser uma esmectita, a laponita apresenta uma estrutura cristalina do tipo 2:1, a qual será apresentada neste capítulo. Além disso, tem uma elevada capacidade de troca de cátions e de inchamento em água (SILVA; FERREIRA, 2008). Quando esta é dispersa em água, ou qualquer solvente orgânico polar, pode-se formar dispersões coloidais ou sol viscoelástico (dispersão na fase líquida), e gel viscoelástico (dispersão na fase sólida) dependendo do tipo de argila, da concentração, adição e concentração de outros elementos e procedimento de preparação (LABANDA; SABATÉ; LLORENS, 2007).

Existem vários tipos de Laponita: RD, RDS, S482, SL25, B, S, JS, XLG, XL21, XLS, D, EP, HW, etc. As suspensões formadas por cada tipo possuem características e funções diferentes como, alta pureza, baixa quantidade de metais pesados, bom controle na reologia de

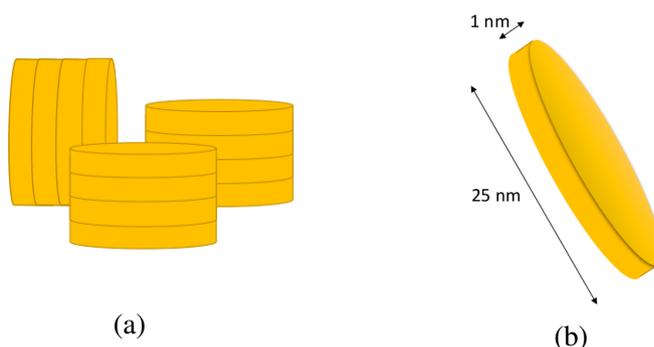
recobrimentos, rápida suspensão e alta estabilidade do sol (ADDITIVES, 2008). Para a realização deste trabalho utilizamos a Laponita RD.

2.3.1 Estrutura cristalina da Laponita

A Laponita é constituída por pilhas de cristais (partículas) agregados (ver Figura 2.5(a)) com dimensões nanométricas. Essa agregação ocorre devido a atração eletrostática entre os íons de sódio (Na^+), compartilhados entre os cristais, e os elétrons presentes nesses.

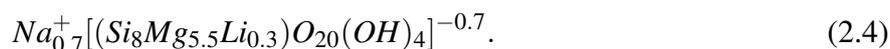
Os cristais de Laponita têm um formato de disco com diâmetro de aproximadamente 25 nm e espessura de aproximadamente 1 nm, conforme é apresentado na Figura 2.5(b). Estes nanodiscos possuem uma densidade de 2,53 g/cm³ (LABANDA; SABATÉ; LLORENS, 2007).

Figura 2.5 – (a) Esboço de pilhas de nanodiscos agregados. (b) Representação de um nanodisco de argila Laponita.



Fonte: Autora (2019).

Cada nanodisco é composto por aproximadamente 2000 células unitárias (ADDITIVES, 2008) que possuem uma composição química de SiO_2 , 66,2%; MgO , 30,2%; Na_2O , 2,9%; e Li_2O , 0,7%. Essa composição corresponde a seguinte fórmula mínima da Laponita (TAWARI; KOCH; COHEN, 2001):



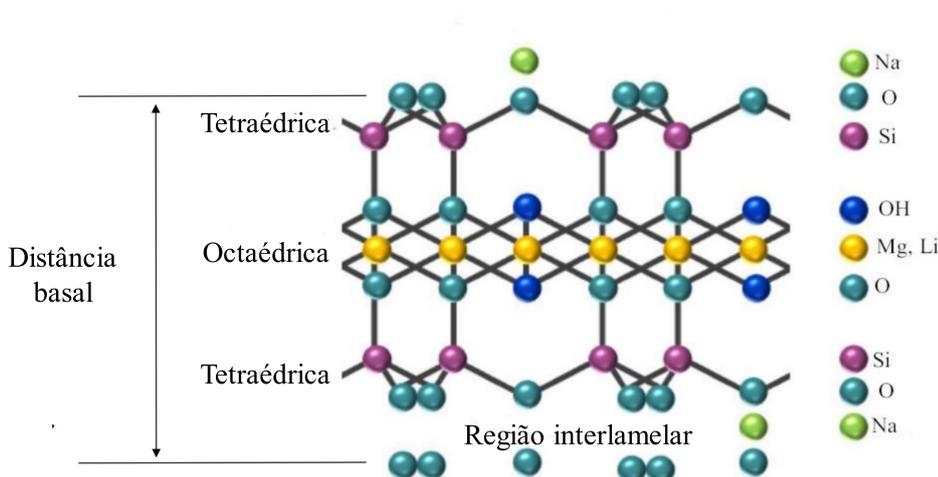
Por meio da fórmula mínima pode-se notar a presença de átomos de oxigênio, grupos de hidroxilas (OH^-), átomos de magnésio e lítio. Uma substituição isomórfica de magnésio por átomos de lítio ocorre de maneira que forma uma carga negativa líquida que é equilibrada pela carga positiva de íons de sódio. Os íons de sódio neutralizam a carga negativa quando

estes são adicionadas durante a produção da Laponita. Com isso, ficam adsorvidos nas faces dos nanodiscos (RUZICKA; ZACCARELLI, 2011).

A composição química e a estrutura da Laponita são bem semelhantes com as da hecto-rita natural (COELHO; SSANTOS; SSANTOS, 2007). A estrutura da célula unitária da Laponita é uma estrutura em camadas do tipo 2:1, ou seja, é constituída por duas camadas tetraédricas de silício (T) e uma camada central octaédrica de magnésio (O) ligadas por átomos de oxigênio (NEUMANN et al., 2000).

Conforme é mostrado na Figura 2.6, na camada central há seis íons de magnésio octaédricos que estão intercalados entre duas camadas tetraédricas de quatro átomos de silício. Estes grupos são equilibrados por quatro grupos de hidroxila e vinte átomos de oxigênio.

Figura 2.6 – Estrutura química da célula unitária de Laponita (vista de frente à borda). Os elementos presentes na estrutura são mostrados na legenda do lado direito.



Fonte: Adaptado de (ADDITIVES, 2008).

A camada octaédrica possui uma carga positiva de $+12 e$, pois a estrutura idealizada é composta por seis íons de magnésio divalentes. Entretanto, como alguns íons de magnésio são substituídos por íons de lítio monovalentes e que algumas posições estão vazias, a célula unitária adquire uma carga negativa de $-0,7 e$ (ADDITIVES, 2008). Esta carga negativa é neutralizada pelos íons de sódio, os quais são livres para se mover nas regiões interlamelares e podem ser trocados por outros cátions ou moléculas surfactantes em solução. Quando íons de sódio são trocados por outros cátions ou moléculas, a região interlamelar é alterada de forma a sofrer um aumento e, com isso, a distância basal da nanoargila também sofrerá um aumento devido ao tamanho das partículas adsorvidas entre os discos. Esta troca catiônica facilita a esfoliação dos nanodiscos na solução (SENE, 2012). A distância basal da Laponita é a distância de um plano

em uma camada ao plano correspondente em outra camada paralela do nanodisco, conforme mostra a Figura 2.6. A Laponita tem uma distância basal de 1,2 nm (12 Å) (HERRERA et al., 2004).

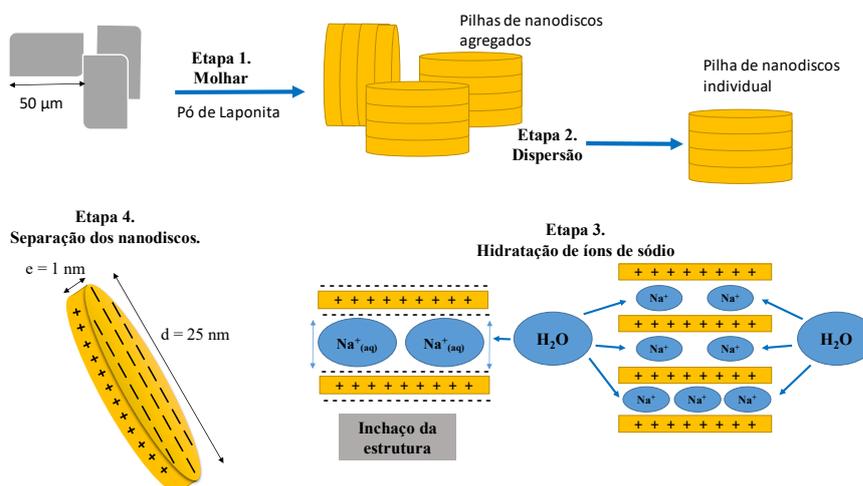
A altura da célula unitária representa a espessura do nanodisco da Laponita. Estima-se que a célula pode se repetir até 2000 vezes em duas direções para formar um nanodisco (ADDITIVES, 2008).

2.3.2 Dispersão da Laponita

Nesta seção veremos o que ocorrerá com os nanodiscos e os íons de Na^+ quando a nanoargila estiver dispersa em água ou qualquer solvente orgânico polar.

Quando a Laponita é dispersa em água, a estrutura de nanodiscos incha devido a penetração das moléculas de água entre os nanodiscos agregados, pois estas são atraídas pelos íons de Na^+ intercalados. Ao penetrarem entre os nanodiscos, as moléculas de água dissolvem os íons de Na^+ (hidratação dos íons) ocasionando então, uma dispersão coloidal de nanodiscos carregados eletricamente (ARAY et al., 2003). Na Figura 2.7 é apresentado um esquema geral das etapas da hidratação da Laponita.

Figura 2.7 – Esquema de hidratação da Laponita.



Fonte: Adaptado de (ADDITIVES, 2008).

As duas primeiras etapas da Figura 2.7, Etapas 1 e 2, referem-se aos estágios iniciais de desagregação da Laponita após ser adicionada à água. A Etapa 3 está relacionada com o começo da delaminação dos nanodiscos individuais ocasionada pelas interações eletrostáticas entre os

íons e as moléculas de água. A Etapa 4 ocorre quando os nanodiscos dispersos apresentam carga nas superfícies e na borda.

Após os íons de Na^+ serem liberados dos nanodiscos, é gerado uma carga negativa homogênea nas faces dos nanodiscos de aproximadamente $-700 e$, enquanto um processo de protonação dos grupos de hidroxila localizados na parte final da estrutura cristalina, produz uma carga positiva na borda de aproximadamente $+50 e$ para $pH \leq 11$ (RUZICKA; ZACCARELLI, 2011; SUN et al., 2012).

A quantidade de cargas negativas ($\sim 700 e$) foi obtida por meio de medidas de condutividade, o que corresponderia à liberação de todos os íons de sódio das faces dos nanodiscos (JABBARI-FAROUJI et al., 2008). Este valor é menor que o da carga nominal. Já a quantidade de cargas positivas presentes nas bordas dos nanodiscos depende do pH. Esta diminui lentamente com o aumento do pH (TAWARI; KOCH; COHEN, 2001; MARTIN et al., 2002). Foi sugerido também que para o $pH \gtrsim 11$ as cargas positivas são neutralizadas (TAWARI; KOCH; COHEN, 2001). Cummins, então, mostrou por meio de uma investigação sistemática que as soluções de Laponita terão sempre um $pH \simeq 10$, mesmo a nanoargila sendo suspensa em água com $pH = 10$ ou em água deionizada sem pH fixo (CUMMINS, 2007). Logo, de acordo com o que foi discutido acima e sob condições experimentais normais, as bordas dos nanodiscos de Laponita apresentarão cargas positivas.

Devido às cargas elétricas distribuídas nas bordas e nas faces dos nanodiscos de Laponita dispersos, surgem forças de interação entre os nanodiscos. Além da força de atração isotrópica de van der Waals, os nanodiscos também estão sujeitos a força eletrostática anisotrópica, que pode ser repulsiva (face-face, borda-borda) ou atrativa (face-borda). Os íons de sódio dissolvidos na água também interagem com os nanodiscos (RUZICKA; ZACCARELLI, 2011). Estes são atraídos em direção às faces dos nanodiscos formando assim, uma dupla camada elétrica. Esta dupla camada elétrica é composta pela camada difusa formada pelos íons de sódio dissolvidos na água e pela camada de íons de sódio e moléculas de água adsorvidas nas faces dos nanodiscos (BARBOSA, 2013).

Após a Laponita ser adicionada à água, é formada uma dispersão transparente e límpida com baixa viscosidade (próxima a da água). Entretanto, esta dispersão passa a ser mais viscosa ao longo do tempo até atingir um estado em que apresenta propriedades de um material sólido de modo que quando a dispersão é girada de cabeça para baixo não ocorre o escoamento da matéria. Esta transição líquido-sólido que ocorre com a dispersão é chamada de envelhecimento.

2.3.3 Envelhecimento

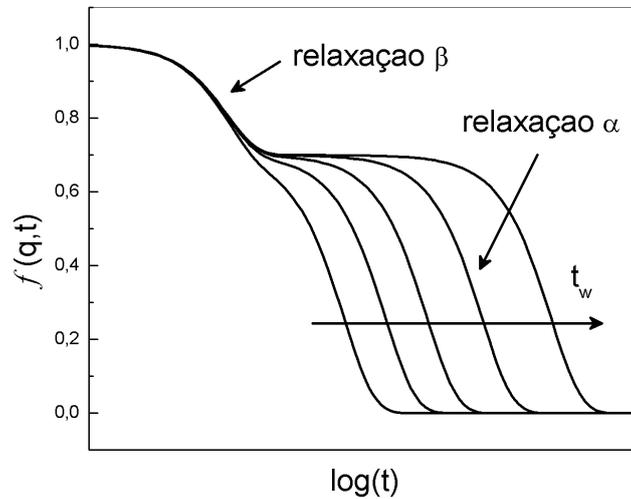
Na seção anterior vimos que, ao adicionarmos a Laponita à água, ocorrem interações entre os nanodiscos dispersos, as moléculas de água e os íons de sódio. Após a Laponita se dissolver, os nanodiscos dispersos em água descrevem um movimento Browniano incessante devido às interações que ocorrem entre eles e as moléculas da água.

Por meio das interações (atrativas ou repulsivas) entre os nanodiscos, o sistema Laponita passa por uma transição líquido-sólido espontaneamente em função do tempo (mantendo a temperatura constante). Para concentrações altas ou baixas de argila e de sal, o sistema Laponita evolui espontaneamente desde um estado ergódico (estado líquido) até um estado não-ergódico (estado preso) semelhante a um sólido (JABBARI-FAROUJI et al., 2008; RUZICKA; ZACCARELLI, 2011). Esta transição líquido-sólido que é chamada de envelhecimento caracteriza a mudança das propriedades físicas do sistema ao longo de um período de tempo (PUJALA, 2014). A evolução espontânea do envelhecimento do sistema pode variar em minutos, horas ou meses dependendo das concentrações de argila e concentrações iônicas do solvente (RUZICKA; ZACCARELLI, 2011).

Durante a evolução do envelhecimento, a viscosidade do sistema aumenta e, com isso, ocorre uma diminuição da mobilidade das partículas. O sistema evolui lentamente de modo em que este tende a alcançar a sua configuração de equilíbrio, a qual não é alcançável. Quando o sistema está longe da configuração de equilíbrio temos, então, que este não consegue atingir a menor configuração de energia possível (PUJALA, 2014). Sendo assim, temos que os sistemas Laponita são sistemas de não-equilíbrio, em que as suas propriedades físicas estão mudando com o tempo de espera t_w .

Em sistemas fora do equilíbrio, a dinâmica de flutuações de densidade das partículas é caracterizada por um decaimento em duas etapas, o que implica a presença de dois processos principais de tempo de relaxação, como mostrado na Figura 2.8 (MELO et al., 2015). Isso foi identificado pela Teoria do Acoplamento Modal (TAM). Esta teoria tem atraído bastante atenção devido às previsões sobre o envelhecimento e a transição vítrea dos sistemas vítreos em termos de função de correlação densidade-densidade (PUJALA, 2014).

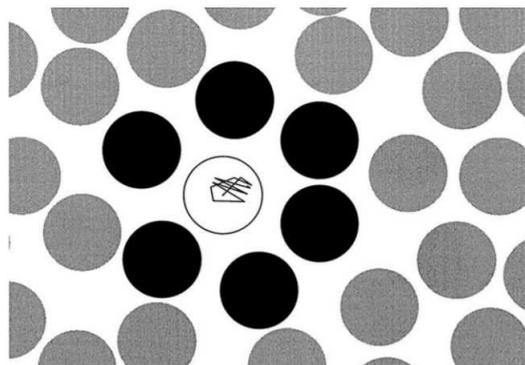
Figura 2.8 – Os tempos de relaxação β e α , mostrados pelo fator de estrutura dinâmica $f(q,t)$, representam a relaxação rápida e lenta. O tempo α fica mais lento devido ao congelamento progressivo da flutuação de intensidade do sistema com o tempo de espera t_w .



Fonte: Autora (2019).

Na primeira etapa, em que o sistema se encontra no estado ergódico, temos o tempo de relaxamento rápido ou β que refere-se às interações entre uma partícula e a gaiola formada pelas partículas vizinhas (ver Figura 2.9). Nesta etapa, numa escala de tempo curto, a partícula fica presa entre as partículas vizinhas de tal forma que permanece praticamente na mesma posição e também troca energia cinética com as partículas circundantes através de modos vibracionais semelhantes aos fônons. Já na segunda etapa, em que o sistema se encontra no estado não-ergódico, temos o tempo de relaxamento α que corresponde aos rearranjos lentos das gaiolas, isto é, o relaxamento de toda estrutura (PUJALA, 2014). A evolução do sistema de um estado ergódico para um estado não-ergódico pode ser estudada por técnicas de espalhamento de luz.

Figura 2.9 – Configuração de partículas em um líquido. A partícula presa é representada pelo círculo aberto e as seis partículas, representadas pelos círculos preenchidos na cor preta, são as suas vizinhas mais próximas.

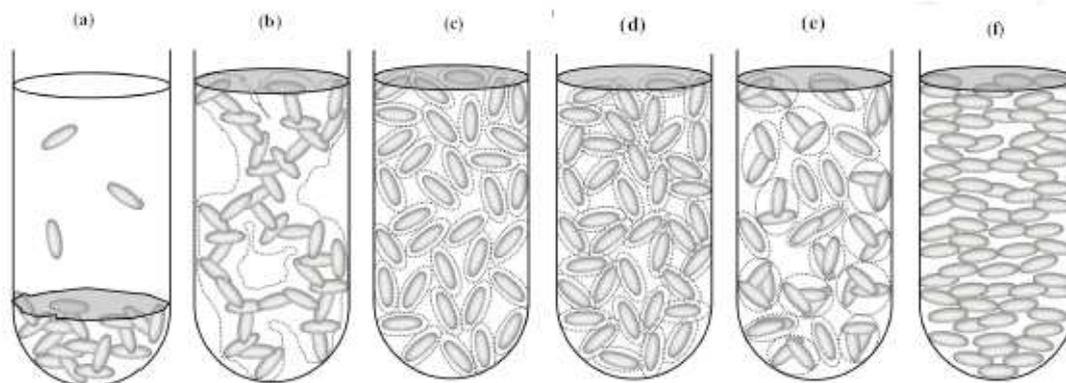


Fonte: Adaptado de (GÖTZE, 2008).

Dependendo da concentração de Laponita e de íons, o sistema se move para diferentes estados de fase os quais são caracterizados pela força de interação entre as partículas. O sistema pode se tornar um gel ou vidro (PUJALA; BOHIDAR, 2016). O gel e o vidro sempre foram encontrados apresentando estruturas desordenadas devido à forma e carga de anisotropia das partículas de Laponita, enquanto uma fase nemática com estrutura mais organizada pode ser encontrada para altas concentrações de Laponita (acima de 4,0% em massa). Os vidros são caracterizados pelo estado preso descrito pelo efeito de gaiola sentida pelas partículas entre suas vizinhas. No entanto, os géis são caracterizados por uma rede de partículas conectadas formada ao longo da amostra (RUZICKA; ZACCARELLI, 2011).

Na Figura 2.10 é mostrada a representação esquemática da estrutura do sistema Laponita para diferentes concentrações de nanoargila. Na Figura 2.10(a) é ilustrada a separação de fases que ocorre em baixas concentrações de argila. Já na Figura 2.10(b), é ilustrado o gel que é formado pela interação atrativa entre as partículas, enquanto o vidro pode ser formado pela interação repulsiva ou atrativa (FIGURAS 2.10(c) e (d)). Os vidros atrativos possuem alta densidade o que os diferenciam dos géis. Os vidros repulsivos podem ser encontrados com densidades baixas. Nos vidros repulsivos, chamados de vidros de Wigner, as partículas ficam desconectadas, mas presas em uma espécie de gaiola vazia estabilizada pelas interações eletrostáticas repulsivas. A distância entre as partículas, neste tipo de vidro, deve ser em média maior ou comparável ao tamanho das partículas. Já em vidros atrativos, a distância entre as partículas é menor que a dos vidros repulsivos de Wigner e maior que a do gel. Os vidros atrativos também apresentam uma estrutura de partículas desconectadas. Nas Figuras 2.10(e) e (f) estão ilustrados o vidro repulsivo de aglomerados e a fase nemática em que temos partículas orientadas em uma direção (RUZICKA; ZACCARELLI, 2011).

Figura 2.10 – Representação esquemática da estrutura dos estados presos da Laponita: (a) separação de fases, (b) gel, (c) vidro repulsivo de partículas individuais, (d) vidro atrativo de partículas individuais, (e) vidro repulsivo de aglomerados e (f) fase nemática.



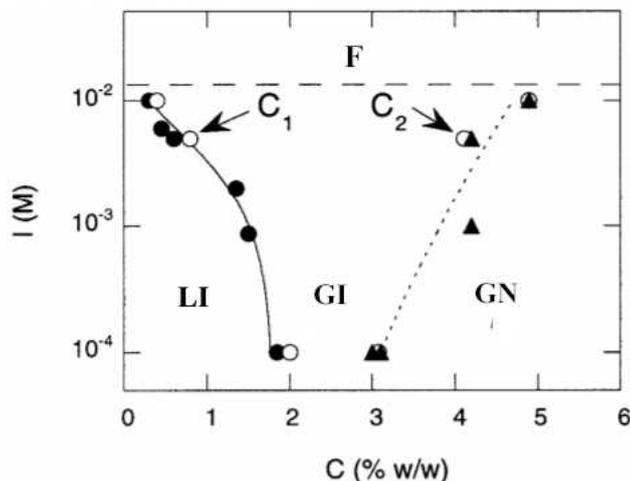
Fonte: Adaptado de (MARQUES, 2013).

2.3.4 Diagrama de fases da Laponita

O diagrama de fases da Laponita pode conter estados ergódicos ou estados não-ergódicos. Neste trabalho será apresentado somente o diagrama de fases contendo estados não-ergódicos. Estes estados são estados de equilíbrio nunca alcançados (por exemplo, estados desordenados) causados pelo desaceleramento das partículas devido a diferentes mecanismos de gaiola. A gaiola ocorre por meio das interações interpartículas diferentes, as quais dão origem a vários tipos de estados não-ergódicos, como géis e vidros de naturezas diferentes (Wigner, repulsivo e atrativo) (RUZICKA; ZACCARELLI, 2011).

Em 1995, foram realizadas as primeiras investigações do diagrama de fases do sistema Laponita por Mouchid e colaboradores. Por meio de medidas reológicas, osmométricas e de birrefringência, estes relataram que o sistema depende da concentração de Laponita e das forças iônicas observando o diagrama de fases apresentado em termos de concentrações. O diagrama de fases da Laponita apresenta várias regiões, conforme é mostrado na Figura 2.11, as quais são: Líquido Isotrópico (LI), Gel Isotrópico (GI), Gel Nemático (GN) e Flocculação (F) (RUZICKA; ZACCARELLI, 2011).

Figura 2.11 – Diagrama de fases de Laponita variando as concentrações de argila (C) em percentual do peso e sal (I) em molar, obtidas por medidas de: (●) reologia, (○) osmometria e (▲) birrefringência. As fases em que a Laponita se encontra dependendo das concentrações estão indicadas como: LI, GI, GN e F.



Fonte: Adaptado de (MOURCHID et al., 1998).

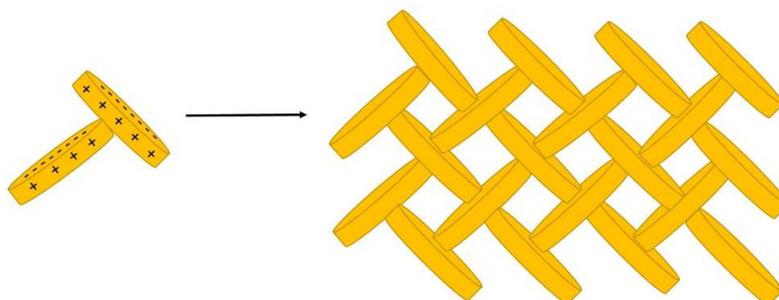
Por meio da teoria DLVO pode-se analisar o diagrama de fases. Podemos discutir os agregados, transições e as fases das dispersões de Laponita em termos do potencial de interação individual dos nanodiscos (PAULA, 2009).

O Líquido Isotrópico é encontrado para baixa força iônica e baixas concentrações de Laponita (C_w) (RUZICKA; ZACCARELLI, 2011). Nesta região, os nanodiscos coloidais não estão em contato devido à barreira de potencial ser suficientemente alta, e pequenos agregados de Laponita estão suspensos em água pelo movimento Browniano. A barreira de potencial é resultante da repulsão eletrostática entre as duplas camadas elétricas dos nanodiscos. O comprimento de Debye é influenciado pela concentração de eletrólitos na solução. Logo, a densidade e o tamanho dos agregados de Laponita são dependentes da concentração de eletrólitos (MARQUES, 2013).

O Gel Isotrópico é encontrado para uma concentração intermediária de Laponita. Este é formado pela interação atrativa entre as bordas e as faces de nanodiscos, a qual é reforçada pela atração de van der Waals (MARQUES, 2013). Devido a esta interação ocorre a formação de uma rede de nanodiscos ao longo da solução, a qual possui a forma de uma estrutura “castelo de cartas” (ver Figura 2.12) (TANAKA et al., 2005). Quando esta estrutura se difunde por todo volume da amostra ocorre o fenômeno chamado de percolação. A formação de rede de nanodiscos depende da concentração de eletrólitos. A formação do gel é favorecida para um au-

mento da concentração eletrolítica. Em baixas concentrações eletrolíticas, o gel é transparente (MARQUES, 2013).

Figura 2.12 – Estrutura “castelo de cartas” de gel de Laponita.



Fonte: Autora (2019).

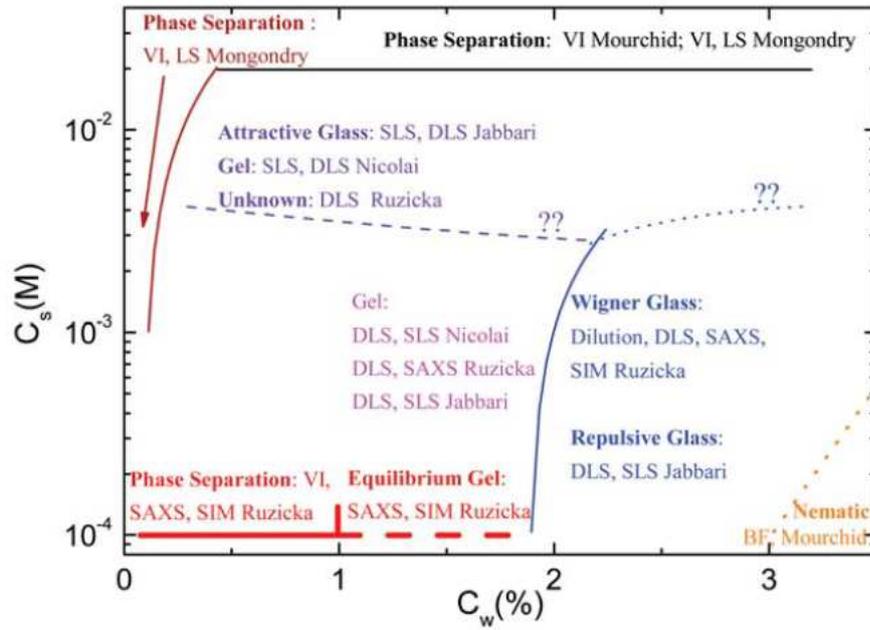
Em altas concentrações de nanoargila, ocorre a formação do Gel Nemático. Nesta fase, os nanodiscos de Laponita ou pequenos agregados de nanodiscos são encontrados em ordem macroscópica, a qual pode observada por birrefringência (MARQUES, 2013).

A Floculação é observada em altas concentrações de eletrólitos para qualquer quantidade de Laponita. Nesta fase, ocorre a formação de grandes agregados que não possuem mais movimento Browniano. Estes agregados se sedimentam e, com isso, uma separação de fases água-argila é originada. Estas estruturas dos agregados apresentam dimensões micrométricas e, portanto, só é possível estudar com técnicas de Espalhamento de Luz e Raios-X (MARQUES, 2013).

Por meio destes estudos iniciais, embora não levando em consideração o envelhecimento das amostras, foram realizadas diversas investigações experimentais e teóricas sobre o diagrama de fase de Laponita (RUZICKA; ZACCARELLI, 2011). Foi observado que o diagrama de fases depende do tempo de espera necessário para que o sistema passe do estado inicialmente líquido para o estado sólido, e que este tempo está relacionado com a concentração de íons e de Laponita. Além disso, foram encontrados dois estados não-ergódicos diferentes, gel e vidro, devido à variação da concentração de Laponita e eletrólitos na solução. Diante desses fatos, foram propostos novos diagramas de fases de Laponita. O diagrama mais completo e atualizado foi proposto por Ruzicka e colaboradores, o qual é reproduzido na Figura 2.13. Ruzicka e colaboradores solicitaram um protocolo rígido de preparação de amostras para a obtenção de resultados mais reproduzíveis. Estes consideraram o tempo de espera como sendo suficientemente longo

para obter o estado sólido do sistema. Para a construção deste diagrama de fases foram levadas em conta as estruturas de gaiola sugeridas por diferentes autores (MARQUES, 2013).

Figura 2.13 – Novo diagrama de fases de Laponita proposto por Ruzicka e colaboradores. C_s é a concentração iônica e C_w a concentração de Laponita.



Fonte: Adaptado de (RUZICKA; ZACCARELLI, 2011).

No caso em que não há adição de sal na solução (concentração de eletrólito (C_s) igual a $10^{-4}M$) existem quatro tipos de fases, dependendo da concentração de Laponita: para $0,1\% \leq C_w \leq 1,0\%$ temos a separação de fases argila-água, a qual foi encontrada por Ruzicka (RUZICKA et al., 2011); para $1,0\% < C_w < 2,0\%$ temos o gel, o qual foi encontrado por Nicolai, Jabbari e Ruzicka (RUZICKA et al., 2011); para $2,0\% \leq C_w < 3,0\%$ temos o vidro de Wigner, sugerida por Ruzicka (RUZICKA et al., 2010), embora Jabbari e colaboradores terem descrito como vidro repulsivo (JABBARI-FAROUJI et al., 2008); e para $C_w > 3,0\%$ temos a fase nemática, a qual foi demonstrada por Mourchid (MOURCHID et al., 1995).

Quando há aumento da concentração de sal na solução até $C_s = 2 \times 10^{-3}M$ temos dois estados não-ergódicos diferentes para baixa e alta concentração de argila (gel e vidro, respectivamente). Para $C_s \geq 3 \times 10^{-3}M$, a amostra mudou de fase imediatamente durante a preparação e, com isso, a região de alta concentração de argila não pode ser investigada. Para esta região, as concentrações menores de argila foram encontradas como sendo um vidro atrativo por Jabbari e colaboradores (JABBARI-FAROUJI et al., 2008). Para concentrações muito baixas de argila ($C_w < 0,3\%$), evidências de uma separação de fases foram encontradas por Mongondry

e colaboradores, a qual se desenvolve com o tempo de espera em uma série de concentrações de sal até $C_S = 10^{-3}M$. Por fim, para concentrações de sal maiores que $C_S = 2 \times 10^{-2}M$ foi observada uma separação de fases em forma de floculação ou sedimentação de grandes agregados por Mourchid e colaboradores (MOURCHID et al., 1995).

2.4 Pontos Quânticos

Neste capítulo, apresentaremos os Pontos Quânticos semicondutores de Seleneto de Cádmio (CdSe) e Telureto de Cádmio (CdTe), materiais inorgânicos luminescentes de tamanho nanométrico, os quais foram escolhidos para a construção dos nanocompósitos deste trabalho. Primeiramente, abordaremos um pouco sobre Pontos Quânticos. Em seguida, descreveremos suas características semicondutoras, seu confinamento quântico e suas propriedades ópticas. Por fim, apresentaremos os Pontos Quânticos Coloidais de CdSe e CdTe.

2.4.1 Breve Introdução aos Pontos Quânticos

Em 1959, Richard Feynman sugeriu que “fenômenos estranhos” ocorreriam quando um material apresenta-se um tamanho na escala nanométrica. Em materiais semicondutores com dimensões reduzidas (1 a 100 nm), esses “fenômenos” ocorrem devido ao confinamento quântico. Esses materiais apresentam propriedades ópticas e elétricas dependentes de seus tamanhos devido ao confinamento. Dentre esses materiais semicondutores, existem os poços quânticos, fios quânticos e pontos quânticos (RIGLER; VOGEL, 2007).

Os Pontos Quânticos (QDs, do inglês *Quantum Dots*) são nanopartículas semicondutoras compostas de aproximadamente 100-10000 átomos e que possuem diâmetro em torno de 1 a 20 nm. Nos QDs ocorre o confinamento quântico do movimento de elétrons e buracos em três dimensões espaciais que resulta em propriedades ópticas e eletrônicas. Essas propriedades podem ser alteradas modificando o tamanho dos QDs (ALIVISATOS, 1996; BERA et al., 2010).

Os QDs apresentam um comportamento intermediário entre o de material *bulk* e o de moléculas discretas ou átomos isolados, e são chamados algumas vezes de “átomos artificiais” devido aos elétrons confinados possuírem valores discretos de energia (SANTOS, 2016).

Também conhecidos como materiais zero-dimensionais (0-D), nanocristais semicondutores ou nanocristalitos, os QDs, devido às suas propriedades ópticas (alta capacidade de lu-

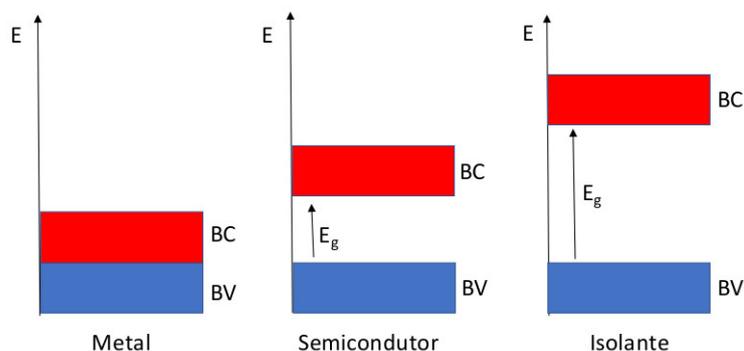
minescer), são utilizados em dispositivos optoeletrônicos, fotovoltaicos e biomédicos, dentre outros (SILVA et al., 2010).

2.4.2 Características Semicondutoras

Os QDs são nanomateriais sólidos cristalinos semicondutores. Materiais semicondutores apresentam, à temperatura ambiente, uma condutividade intermediária entre a dos metais e a dos isolantes. Esta condutividade depende da temperatura. A temperaturas muito baixas (próximas do zero absoluto) os semicondutores se comportam como isolantes, ou seja, apresentam quase nenhuma condutividade (resistividade alta). Quando ocorre aumento da temperatura, a sua condutividade aumenta (resistividade diminui) de modo que os semicondutores se comportam como condutores. O aumento da temperatura eleva o número de cargas livres no material que contribuem para a condução elétrica. Este aumento de cargas livres ocorrem também nos isolantes, mas já nos metais isso não acontece, a mobilidade das cargas elétricas livres nos metais é diminuída com o aumento da temperatura. Para entender esta condução elétrica nos materiais é preciso conhecer o modelo de bandas de energia (MCKELVEY, 1966).

Em metais, semicondutores e isolantes, existem duas bandas de energia permitidas, a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), separadas por bandas de energias proibidas ou *band gaps* (E_g) (ver Figura 2.14). A banda de energia proibida pode ser entendida como o valor da mínima energia requerido para fazer com que um elétron passe da BV para BC (SMITH; NIE, 2009). A banda de valência é a banda ocupada que possui maior densidade de portadores, e a banda de condução é a banda parcialmente ocupada, a qual contribui para a corrente elétrica (REZENDE, 2015).

Figura 2.14 – Bandas de energia permitidas e proibidas de sólidos cristalinos.



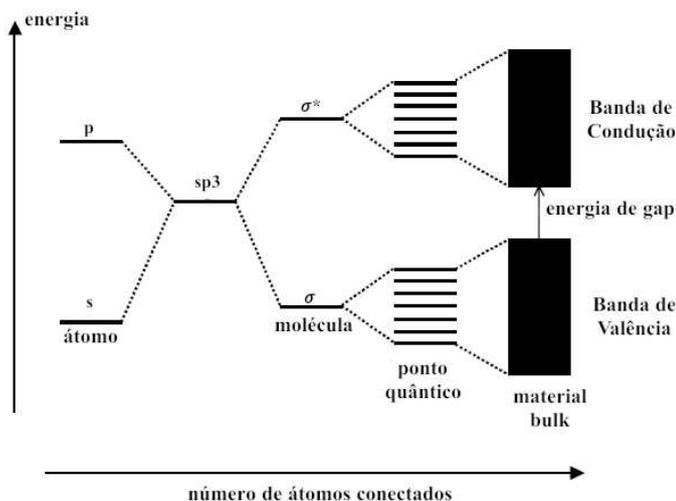
Fonte: Autora (2019).

Para que ocorra condução elétrica nos materiais é preciso fornecer energia aos portadores para que eles passem para a BC. No caso dos metais, a temperatura em zero absoluto, os portadores podem atingir a BC naturalmente. Nos metais, as BV e BC se superpõem, logo os portadores (elétrons) podem ser facilmente excitados da BV para a BC. Nos isolantes, por outro lado, a BV está preenchida e é separada da BC vazia por uma E_g muito grande, suficiente para impedir a passagem de elétrons entre as bandas. Nos semicondutores também existe uma E_g , porém é mais estreita em comparação com os isolantes. Neste caso, os elétrons podem adquirir energia suficiente (energia térmica) para passarem da BV para a BC (RIGLER; VOGEL, 2007). A condutividade elétrica em semicondutores é causada por elétrons e buracos. Quando os elétrons são promovidos para a BC, estes deixam buracos na BV.

Os materiais semicondutores possuem uma diferença de energia entre as bandas menor que a dos isolantes. Um exemplo para compreensão desta diferença entre estes materiais seria o silício (Si) que é um semicondutor com energia de *gap* $E_g = 1,2$ eV a 300 K, o qual possui uma energia de *gap* menor que a do isolante óxido de silício (SiO_2) que vale 9,0 eV a 300 K.

As bandas BC e BV em um semicondutor em escala macroscópica (semicondutor *bulk*) são formadas por níveis de energia próximos uns dos outros de orbitais atômicos que se sobrepõem devido à aproximação de um grande número de átomos (REZENDE, 2015). Quando este material tem o tamanho reduzido em escala nanométrica, a energia E_g que separa as bandas BC e BV sofre uma variação, como ocorre por exemplo, em pontos quânticos (QDs). Se houver uma diminuição do tamanho dos QDs, ocorrerá um aumento da E_g . Além disso, os níveis de energia destas nanopartículas se tornarão discretos, o que faz com que estas se assemelhem com os átomos, moléculas e semicondutores na forma de *bulk*, como é o caso dos QDs (ver Figura 2.15) (RIGLER; VOGEL, 2007).

Figura 2.15 – Níveis de energia dependente do número de átomos ligados.



Fonte: Adaptado de (SCHMID et al., 2004).

As nanopartículas semicondutoras possuem banda de valência preenchida à temperatura de 0 K, com energia de *band gap* intermediária à dos materiais condutores e isolantes. Estas podem ser divididas em diferentes grupos da tabela periódica, tais como: II-VI, III-V e IV-VI, sendo que, neste trabalho destacaremos somente a nanopartícula semicondutora do grupo II-VI (VITORETI et al., 2017).

2.4.3 Confinamento Quântico e Propriedades Ópticas dos QDs

Os QDs são materiais zero-dimensionais (0-D), pois apresentam um efeito de confinamento quântico nas três dimensões espaciais. Estes confinam uma quase-partícula, chamada de éxciton, devido à sua baixa dimensionalidade. Os QDs possuem tamanho menor que o raio de Bohr do éxciton (a_B) do semiconductor bulk (SILVA et al., 2010). Quando os QDs possuem tamanho maior do que o raio de Bohr do éxciton, estes não apresentam efeito de confinamento quântico e sim propriedade de um material *bulk* (MOOS, 2015).

O éxciton é formado pelo par elétron-buraco. Pares elétron-buraco são criados quando o material interage com a radiação eletromagnética. Quando elétrons do material são excitados por um fóton de determinada energia maior ou igual a energia entre o estado fundamental na BV e o estado excitado na BC, estes passam da BV para a BC, deixando uma vacância, ou “buraco”, a ser preenchida na BV. Desta forma, os elétrons, com carga negativa, e os buracos, com carga positiva, sofrem atração por uma força eletrostática levando a formação de pares elétron-buraco,

isto é, a formação do éxciton. A distância entre o elétron e o buraco corresponde ao raio de Bohr a_B do éxciton, e é dada pela seguinte equação (RIGLER; VOGEL, 2007):

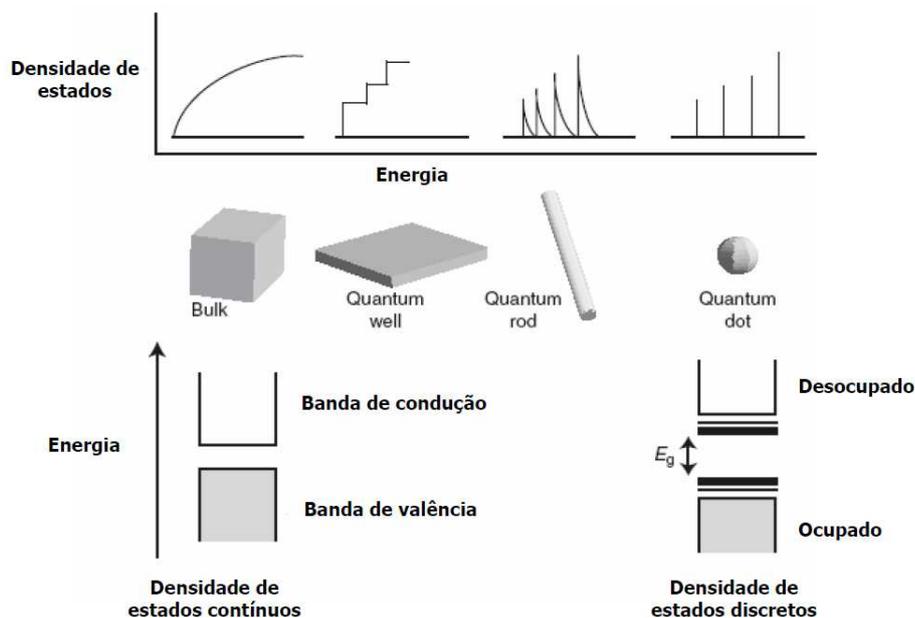
$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar^2}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right), \quad (2.5)$$

sendo ϵ_0 a permissividade dielétrica do vácuo, ϵ a constante dielétrica do material, e a carga do elétron, m_e^* a massa efetiva do elétron e m_h^* a massa efetiva do buraco (MOOS, 2015).

O confinamento quântico do éxciton pode ocorrer, também, em uma e duas dimensões. Quando o movimento do éxciton é limitado em uma dimensão temos os poços quânticos (*quantum wells*) (2-D). Se o movimento for limitado em duas dimensões temos, então, os fios quânticos (*quantum wires*) (1-D). Por fim, se o movimento do éxciton for limitado nas três dimensões, temos os pontos quânticos (*quantum dots*). Quando o movimento não é limitado em nenhuma dimensão, ou seja, não há confinamento do éxciton temos o material semicondutor *bulk* (semicondutor macroscópico) (RIGLER; VOGEL, 2007).

Além de fazer com que os portadores sofram um confinamento quântico, a redução do tamanho das partículas semicondutoras, também, modifica a densidade de ocupação de níveis de energia da BV e da BC, conforme é mostrado na Figura 2.16. A densidade de estados em que os elétrons podem ocupar, no caso de um semicondutor *bulk*, varia de modo contínuo, mas nos outros casos esta é modificada. No caso dos QDs, a densidade de estados é discreta (CHAVES, 2011).

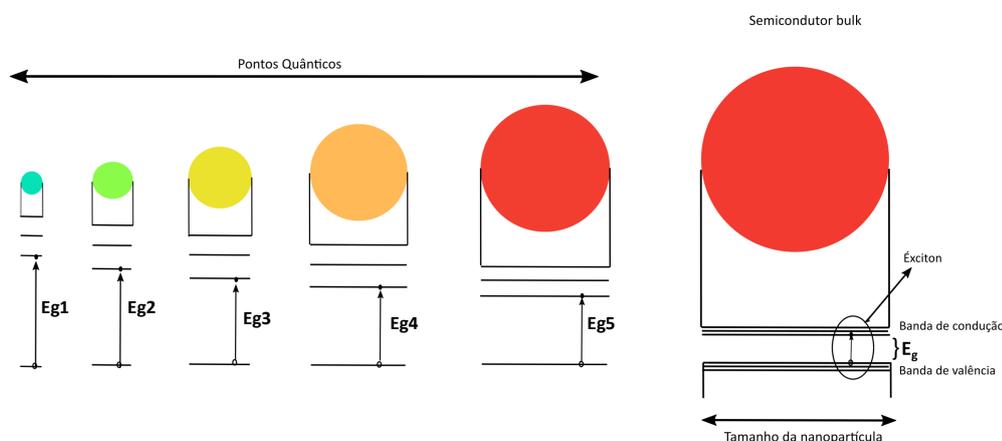
Figura 2.16 – Representação dos tipos de confinamento quântico e respectivas densidades de energia.



Fonte: Adaptado de (CHAVES, 2011).

Em nanopartículas semicondutoras, como por exemplo em nanopartículas esféricas, que apresentam propriedades de confinamento quântico (QDs), as BV e BC desdobram-se num conjunto de níveis discretos semelhantes aos níveis de energia dos átomos e a diferença de energia entre as bandas torna-se quantizada. Devido a isto, os QDs são referidos como “átomos artificiais” (RIGLER; VOGEL, 2007). Já em nanopartículas esféricas que apresentam propriedades de um semicondutor *bulk*, as bandas de energia são formadas por níveis de energia próximos uns dos outros (ver Figura 2.17) (SILVA et al., 2014).

Figura 2.17 – Variação da energia de gap em função do tamanho das nanopartículas com propriedade de confinamento quântico e semicondutor bulk.

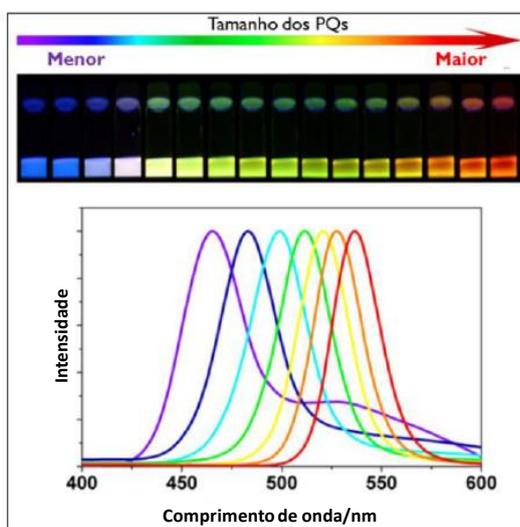


Fonte: Autora (2019).

A diferença de energia, E_g , entre o último nível de energia discreto da BV e o primeiro nível discreto da BC dos QDs é alterada com o tamanho, como é mostrado na Figura 2.17. Quanto menor o tamanho dos QDs, maior será o confinamento dos portadores de carga, o que leva o aumento de energia entre os níveis eletrônicos do material (RIGLER; VOGEL, 2007). Este aumento de energia entre BV e BC afeta as propriedades ópticas dos QDs, como a absorção e a emissão de luz (fluorescência). A fluorescência emitida pelos QDs é a emissão de radiação visível resultante da recombinação radiativa dos portadores criados por uma fonte de excitação externa de luz. Ela pode ser vista a olho nu após os QDs serem irradiados com luz de energia maior que a energia entre os níveis eletrônicos (TRIVEDI; HATCH, 2013).

Logo, quando o tamanho dos QDs diminui, a energia de gap (E_g), ou a energia entre os níveis eletrônicos, aumenta, fazendo com que a absorção e, conseqüentemente, a fluorescência pelas nanopartículas ocorram em comprimentos de onda menores (maior energia). Em outras palavras, quando o nível eletrônico aumenta, uma quantidade de energia maior é necessária para excitar os elétrons dos QDs e, também, maior energia é liberada quando eles retornam ao estado fundamental, resultando em um deslocamento da cor da luz emitida, no sentido do vermelho para o azul na região do espectro visível (ver Figura 2.18). Diante destes fenômenos, temos que os QDs de um mesmo material podem emitir luz de cores diferentes da região do espectro visível (comprimentos de onda diferentes) quando se varia seu tamanho (SANTOS, 2016).

Figura 2.18 – Cor da luz emitida por pontos quânticos de diferentes tamanhos. Espectros de emissão de luz de pontos quânticos de mesmo material e de tamanhos distintos.



Fonte: Adaptado de (SANTOS, 2016).

2.4.4 Pontos Quânticos Coloidais de Seleneto de Cádmio (CdSe)

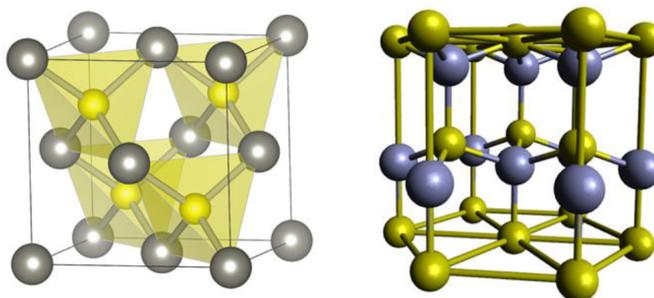
Dentre os QDs coloidais, os QDs de CdSe tem se destacado por permitir um maior controle do seu tamanho e da sua forma durante a sua preparação e por apresentar um amplo espectro de cores de emissão, variando do azul ao infravermelho próximo (VIOL et al., 2011).

Os QDs de CdSe são semicondutores de *band gap* direto que pertencem ao grupo II-VI da tabela periódica e têm um raio de Bohr do éxciton de aproximadamente 6 nm (raio de Bohr de um semicondutor *bulk*) (WISE, 2000; SHAN et al., 2004). Além disso, estes possuem uma energia de *gap* de 1,74 eV e um comprimento de onda do limiar aproximado de 729 nm. Estes parâmetros ópticos são valores de um semicondutor *bulk* referentes à temperatura ambiente (RAJESHWAR; TACCONI; CHENTHAMARAKSHAN, 2001).

Outros semicondutores pertencentes ao grupo II-IV que vêm sendo bastante estudados são os QDs de Telureto de Cádmio (CdTe). Os QDs de CdTe são semicondutores de *band gap* direto que possuem uma energia de *gap* de 1,5 eV e um raio de Bohr do éxciton de 7,5 nm. A maioria dos QDs de CdTe vêm sendo sintetizados em meio aquoso, por apresentar baixa toxicidade, ter menor custo e serem biocompatíveis (PADILHA et al., 2004; SILVA et al., 2010).

Os semicondutores de CdSe podem apresentar dois tipos de estrutura: blenda de zinco (cúbica) e wurtzita (hexagonal) (ver Figura 2.19).

Figura 2.19 – Possíveis estruturas cristalinas de CdSe. À esquerda: estrutura cúbica ou blenda de zinco. À direita: estrutura hexagonal ou wurtzita (300 K).



Fonte: Adaptado de (MOOS, 2015).

Os átomos são coordenados tetraedricamente em ambos os casos, mas diferem na sequência de empacotamento dos planos atômicos. A estrutura de blenda de zinco tem um empacotamento do tipo ABCABCABCABC. Já a estrutura wurtzita tem um empacotamento do tipo ABABABABAB (SUBILA et al., 2013).

2.4.5 Síntese de Pontos Quânticos Coloidais

Existem dois métodos para sintetizar Pontos Quânticos: “*top-down*” e “*bottom-up*”. No método *top-down*, os pontos quânticos podem ser construídos por meio de técnicas físicas, por exemplo a litografia. Já no método *bottom-up* estes nanomateriais são crescidos por meio de técnicas de química coloidal (SILVA et al., 2010).

Por meio das técnicas físicas pode-se obter uma grande quantidade de QDs com tamanhos diferentes. Por outro lado, por meio das técnicas de síntese química coloidal pode-se obter QDs com tamanhos relativamente uniformes, porém os QDs são produzidos em pequena quantidade (SILVA et al., 2010).

Neste trabalho, produzimos QDs coloidais de CdSe, pertencentes ao grupo de semicondutores nanocristalinos II-VI, por meio de um método de síntese química coloidal. O método utilizado foi a rota de síntese organometálica. Esta rota é conhecida como rota de injeção a quente ou método de crescimento cinético.

A primeira rota de injeção a quente foi desenvolvida na década de 90, proposta por Murray, Norris e Bawendi (1993), a qual foi baseada na pirólise de precursores organometálicos. Por meio desta rota, Murray e colaboradores conseguiram obter pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe com tamanhos na faixa de 2 a 12 nm (MURRAY; NORRIS; BAWENDI, 1993). O processo desta rota de síntese ocorre por meio da rápida injeção da solução precursora organo-

metálica contendo o precursor, que formará o ponto quântico, e um solvente coordenante em outra solução precursora à alta temperatura. Um exemplo do processo desta rota seria a rápida injeção da solução precursora de selênio (Se) à outra solução precursora (solução de cádmio (Cd)) que se encontra a uma temperatura elevada, para formar os pontos quânticos de CdSe. A solução de Se contém um solvente coordenante que pode ser o óxido de trioctilfosfina (TOPO) ou a trioctilfosfina (TOP). Diante deste processo, a rota de injeção a quente é muito conhecida também como método TOP/TOPO que utiliza precursores tóxicos, de custo alto e que precisam de temperaturas altas para reação. Por meio desta rota é possível obter pontos quânticos semicondutores do tipo II-VI, IV-VI e III-V (DONEGÁ; LILJEROTH; VANMAEKELBERGH, 2005).

Na rota de síntese organometálica, ou em outros métodos de química coloidal, o sistema de síntese de nanopartículas coloidais consiste em três componentes: precursores, surfactantes orgânicos e solventes (YIN; ALIVISATOS, 2005). Os precursores são moléculas que contêm um ou mais átomos necessários para o crescimento dos QDs (CHAVES, 2011). Após o meio de reação estiver aquecido a uma alta temperatura, os precursores reagem de tal forma que estes se transformam em espécies atômicas ou moleculares reativas (os monômeros). Estes formarão os QDs cujo crescimento é controlado pelos surfactantes. Além disso, os surfactantes também evitam a aglomeração das nanopartículas. A formação dos QDs é dividida em duas etapas: nucleação e crescimento (YIN; ALIVISATOS, 2005).

Na etapa de nucleação, ocorre a decomposição ou a reação dos precursores na solução em uma temperatura relativamente alta para formar uma supersaturação de precursores (aumento da concentração do soluto, ou seja, dos monômeros) seguida da formação de núcleos de nanopartículas. Após a formação dos núcleos, os monômeros na solução se agregam aos núcleos, resultando em uma diminuição gradual da concentração de monômero na solução. Quando ocorre esta agregação, os QDs começam a se formar (início da etapa de crescimento) (YIN; ALIVISATOS, 2005; RÓZ et al., 2015).

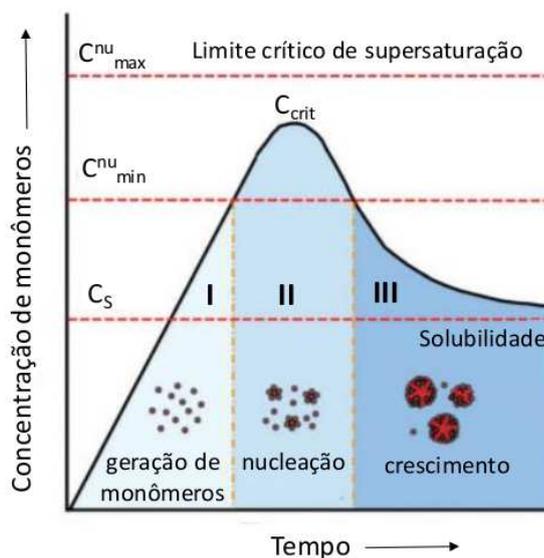
A supersaturação de monômeros (S) leva a precipitação de sólido no meio de reação (CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004). Esta é definida como:

$$S = \frac{C}{C_{eq}}, \quad (2.6)$$

onde C e C_{eq} são as concentrações de soluto na saturação e no equilíbrio, respectivamente. O soluto é denominado como monômero, o que corresponde à menor unidade crescida do cristal.

Os processos de nucleação e crescimento são ilustrados pelo diagrama de LaMer, conforme é mostrado na Figura 2.20.

Figura 2.20 – Ilustração esquemática do processo de nucleação e crescimento de LaMer.



Fonte: Adaptado de (SUN, 2013).

No estágio inicial (I) temos a supersaturação dos precursores, ou seja, a concentração de monômeros é constantemente aumentada. Neste estágio não há formação de nanopartículas. No estágio II, ocorre a formação de núcleos quando uma concentração crítica C_{crit} é atingida, levando a uma diminuição da concentração de monômeros. A supersaturação define um limite natural, em que a concentração de monômeros sofre um aumento até um valor máximo (estágio I) e, após atingir este valor, sofre uma diminuição, pois causa a formação dos núcleos na solução (estágio II). Quando a concentração de monômeros diminui para valores abaixo de C_{min}^{nu} não há mais formação de núcleos e as nanopartículas começam a se formar e crescer no estágio III. No momento em que se esgotam os precursores, isto é, não há mais nucleação, e que a concentração de monômeros se aproxima do produto de solubilidade ($C_{eq.} = C_S$), correspondendo $S = 1$, a taxa de crescimento vai a zero. Neste caso, o processo de crescimento atinge a uma concentração de equilíbrio. Durante a supersaturação, o crescimento dos QDs são controlados principalmente pela reação de precursores. Logo, os parâmetros importantes para controlar a distribuição e o tamanho dos QDs, e que influenciam no equilíbrio entre a nucleação e o crescimento, são a temperatura e a concentração (SILVA et al., 2014; RÓZ et al., 2015).

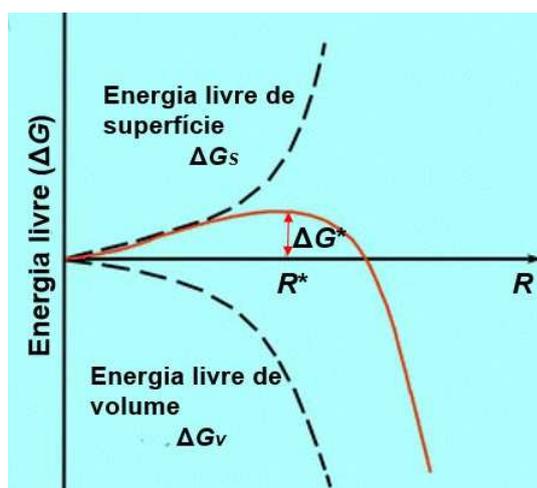
A energia de formação de uma nanopartícula esférica de raio R pode ser descrita pela seguinte equação da energia livre de Gibbs (ΔG) (DONEGÁ; LILJEROTH; VANMAEKELBERGH, 2005):

$$\Delta G = \frac{4\pi R^3}{3} \Delta G_v + 4\pi R^2 \Delta G_s, \quad (2.7)$$

onde ΔG_v (< 0) é a diminuição da energia livre de Gibbs por unidade de volume devido à formação de nanopartículas, e ΔG_s (> 0) é a energia livre de Gibbs por unidade de área de superfície.

A equação 2.7 representa o modelo de nucleação clássica, sendo esta representada conforme mostrado na Figura 2.21.

Figura 2.21 – Diagrama de energia livre de Gibbs para a nucleação.



Fonte: Adaptado de (SUN, 2013).

Conforme a Figura 2.21, a energia de formação (ΔG) é positiva para nanopartículas muito pequenas (núcleos formados) e sofre um aumento com o tamanho das nanopartículas até atingir um valor máximo. Neste caso, os núcleos que se formam possuem um tamanho menor que o raio crítico e estes são dissolvidos. A energia livre de Gibbs das nanopartículas com tamanhos maiores que o raio crítico ($R > R^*$) diminui com o tamanho. As nanopartículas que possuem uma energia livre de Gibbs máxima estão relacionadas com um estado de transição. Isto acontece quando a concentração de monômeros aumenta até o limite de supersaturação, ou a temperatura diminui até um ponto. O raio crítico citado acima é o raio crítico de um núcleo. Quando as nanopartículas possuem $R > R^*$, estas começam a crescer devido à incorporação de monômeros (DONEGÁ; LILJEROTH; VANMAEKELBERGH, 2005; RÓZ et al., 2015).

Em um processo de síntese via solução, o crescimento das nanopartículas é controlado por estabilizantes ou surfactantes. Estes também evitam a aglomeração das nanopartículas. A força repulsiva entre as nanopartículas pode ser causada pela repulsão eletrostática e efeito estéril. Os estabilizantes presentes na solução se adsorvem na superfície das nanopartículas, dificultando o seu crescimento e permitindo a dispersão destas na solução (CHAVES, 2011; RÓZ et al., 2015).

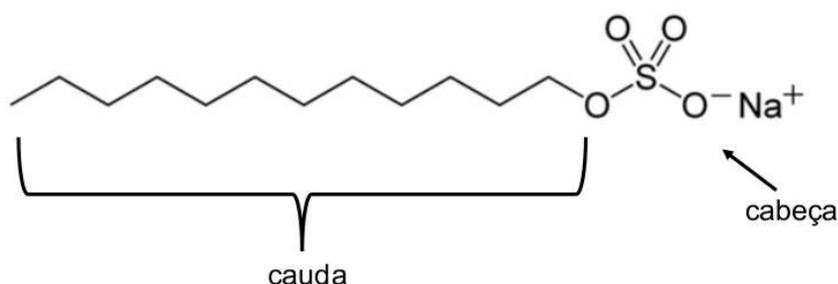
Após a produção de pontos quânticos, estes podem passar por um processo de lavagem, ou seja, um processo de precipitação seletiva. Por meio da precipitação seletiva obtém-se frações de nanopartículas com distribuições mais estreitas de tamanhos, o que significa que são obtidos pontos quânticos com cores de emissão mais homogêneas (VIOL et al., 2011).

A lavagem dos QDs pode ser realizada várias vezes por uma centrífuga até que estes se sedimentam e permanecem no fundo do recipiente utilizado. A cada lavagem é descartado o sobrenadante. Para fazer a lavagem utiliza-se um solvente polar, por exemplo, etanol. Após a lavagem, os QDs podem ser dispersos novamente em outro solvente, por exemplo, clorofórmio, que foi utilizado neste trabalho.

Neste trabalho foram sintetizados QDs semicondutores de CdSe, no qual foi utilizado um solvente não-coordenante, o octadeceno, óxido de cádmio, selênio e os surfactantes, ácido oleico e trioctilfosfina. Após a formação dos QDs, os surfactantes ficam na superfície das nanopartículas para que elas não se agreguem na solução. Como a trioctilfosfina possui cadeias longas de carbono, as nanopartículas possuem, então, solubilidade somente em solvente orgânico apolar, como o tolueno e o clorofórmio (SPERLING; PARAK, 2010). Por isso, logo após a lavagem, foi utilizado clorofórmio como solvente para a ressuspensão dos QDs.

Os pontos quânticos solúveis somente em solventes apolares podem se tornar solúveis em água (solvente polar). Para que isso aconteça é preciso funcionalizar a superfície das nanopartículas por meio de ligantes (surfactantes), como por exemplo, dodecil sulfato de sódio (SDS) mostrado na Figura 2.22. A vantagem de se solubilizar os QDs em água é que eles podem ser utilizados em aplicações médicas uma vez analisado a citotoxicidade da nanopartícula.

Figura 2.22 – Estrutura química do SDS.



Fonte: Adaptado de (DOMINGUINI et al., 2015).

Quando as nanopartículas são funcionalizadas por SDS deve-se utilizar uma concentração de SDS maior que sua concentração micelar crítica (CMC), para que ocorra a formação de micelas (agregados esféricos) (FIGURA 2.23). A molécula do surfactante possui uma parte com afinidade apolar (cauda hidrofóbica) e outra parte com afinidade polar (cabeça hidrofílica) (ver Figura 2.22). Quando as moléculas deste surfactante estão dispersas em água, as caudas se agrupam em torno das nanopartículas e as cabeças ficam voltadas para a água. A cabeça pode ser negativa, caso o surfactante seja aniônico, ou positiva, se o surfactante for catiônico. O SDS especificamente é um surfactante aniônico, ou seja, possui a cabeça com carga elétrica negativa.

Figura 2.23 – Exemplo de formação de micela em torno de uma nanopartícula.



Fonte: Adaptado de (SPERLING; PARAK, 2010).

Neste trabalho, foi utilizado o ligante SDS para funcionalizar a superfície dos QDs de CdSe de modo que estes ficassem solúveis em água.

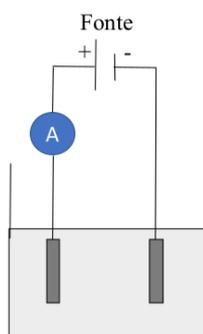
3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo serão abordadas as técnicas experimentais de caracterizações utilizadas para o estudo dos sistemas Laponita e Nanocompósitos de Laponita/Pontos Quânticos.

3.1 Medidas elétricas IxV e Ixt

As medidas elétricas IxV e Ixt realizadas neste trabalho, pode nos dar informações a respeito das propriedades elétricas de um material que sofre uma transição líquido-sólido, a nanoargila Laponita. Por meio destas medidas elétricas podemos controlar a tensão aplicada entre dois eletrodos de um aparato experimental. O aparato consiste de dois eletrodos imersos em uma solução contendo íons (eletrólito). Logo, por meio das medidas elétricas pode-se controlar uma corrente contínua que passa num eletrodo, chamado de trabalho, e medir a variação da corrente resultante através de uma solução por meio de outro eletrodo, chamado de eletrodo contador ou eletrodo auxiliar (BRETT; BRETT, 1996). A corrente que passa pelo eletrodo de trabalho é controlada pela tensão de entrada aplicada por uma fonte de alimentação. Esta corrente pode ser medida por um amperímetro. A Figura 3.1 mostra uma representação esquemática de um aparato experimental.

Figura 3.1 – Esquema de um aparato experimental com dois eletrodos imersos em uma solução.



Fonte: Autora (2019).

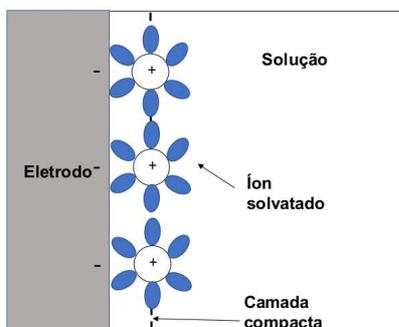
Na superfície de um eletrodo imerso numa solução podem ocorrer dois tipos de processos eletroquímicos: **faradaicos** e **não faradaicos**. Nos processos não faradaicos não ocorrem reações (oxidação ou redução) nos eletrodos devido a transferência de elétrons através da interface eletrodo/solução. Estas reações constituem os processos faradaicos (BARD; FAULKNER, 2001).

Os processos não faradaicos são processos físicos de adsorção e dessorção que ocorrem na superfície dos eletrodos e modificam a estrutura química molecular da interface eletrodo/solução quando o potencial aplicado e a composição da solução variam (BARD; FAULKNER, 2001; RÓZ et al., 2015). Neste trabalho pretendeu-se realizar medidas elétricas de modo que somente ocorresse o processo não faradaico.

No sistema que apresenta somente processos não faradaicos, não há transferência de elétrons através da interface eletrodo/solução e uma corrente externa poderá fluir quando o potencial, a área do eletrodo ou a composição da solução variar (BARD; FAULKNER, 2001).

Quando uma diferença de potencial é aplicada ao sistema, a superfície dos eletrodos é carregada e os íons presentes no interior da solução (cátions e ânions) são atraídos. Os cátions se acumulam no eletrodo negativo, enquanto os ânions migram para a superfície do eletrodo positivo. As duas interfaces de carga formadas são chamadas de interface de dupla camada elétrica. A dupla camada elétrica é formada por uma camada de íons e moléculas de solventes adsorvidos, e às vezes por outras espécies, a qual é também chamada de camada compacta, e pela superfície do eletrodo. Na Figura 3.2 é apresentado um esquema de dupla camada elétrica. Esta pode ser aproximada a um capacitor comum.

Figura 3.2 – Esquema de uma dupla camada elétrica.



Fonte: Autora (2019).

No caso em que a solução seja constituída por partículas de Laponita dispersas em meio aquoso, as partículas poderão ser atraídas para o eletrodo positivo imerso na solução, enquanto os íons de sódio solvatados no meio se acumulam no eletrodo negativo devido ao campo elétrico aplicado entre os eletrodos. Este movimento de íons e partículas carregadas devido ao campo elétrico é chamado de migração.

As medidas elétricas I_xV e I_{xt} foram realizadas por meio de um aparato experimental (instrumento de controle da tensão aplicada) construído pelo nosso grupo. Este aparato é

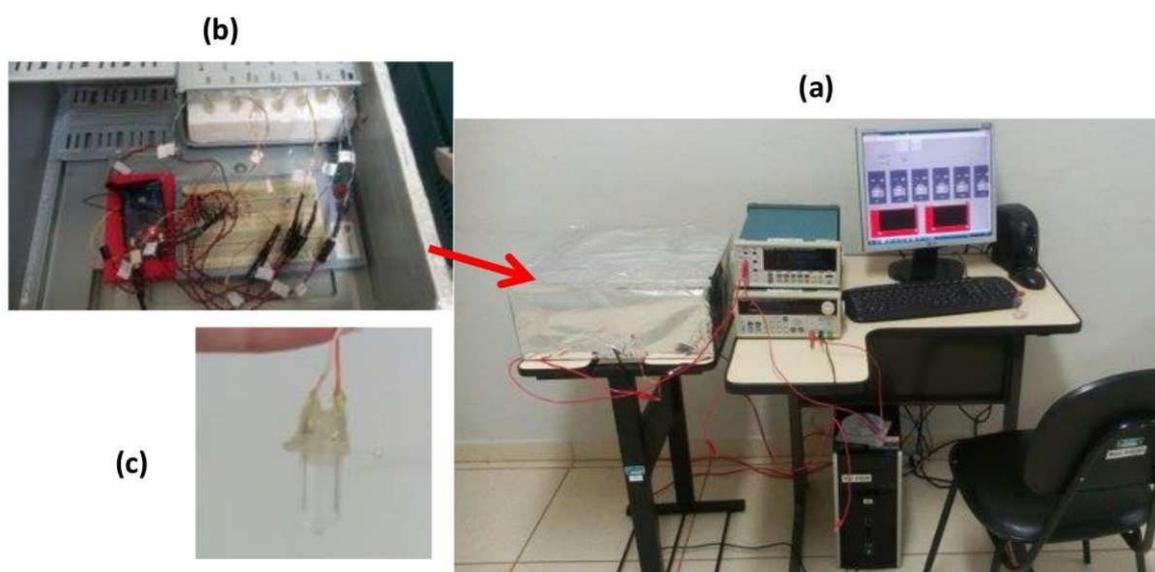
constituído de: uma fonte de alimentação, um multímetro, um computador, um programa de aquisição de dados, um porta-amostra com dois eletrodos e uma gaiola de Faraday.

A fonte de alimentação da marca Tektronix, modelo PWS4323, é utilizada para aplicar a tensão DC na amostra. Esta foi conectada a um multímetro da marca Tektronix, modelo DMM4050, utilizado para fazer a leitura da corrente elétrica que passava por meio da amostra. Tanto a fonte de alimentação quanto o multímetro foram conectados via cabo USB no computador. Um programa de aquisições de dados foi desenvolvido no software LabVIEW (sigla para *Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench*) para obtermos as curvas $I \times V$ e $I \times t$ (para uma ddp fixa). O porta-amostra utilizado é um microtubo de 1 mL constituído de dois eletrodos de prata em paralelo separados por uma distância de 6 milímetros (mm). O porta-amostra foi colocado dentro de uma gaiola de Faraday para evitar a interação do campo externo.

O programa de aquisição de dados nos permitiu controlar e automatizar as medidas que foram realizadas em intervalos de tempos fixos, para posterior análise da influência do envelhecimento da argila.

Nas Figuras 3.3(a), (b) e (c) são mostradas uma fotografia do aparato experimental em que foram realizadas as medidas elétricas, circuito elétrico montado dentro da gaiola de Faraday para realização das medidas e do porta-amostra.

Figura 3.3 – (a) Aparato experimental para a realização das medidas elétricas. (b) Detalhes do circuito elétrico montado dentro da gaiola de Faraday para realização das medidas. (c) Porta-amostra constituído de dois eletrodos de prata.



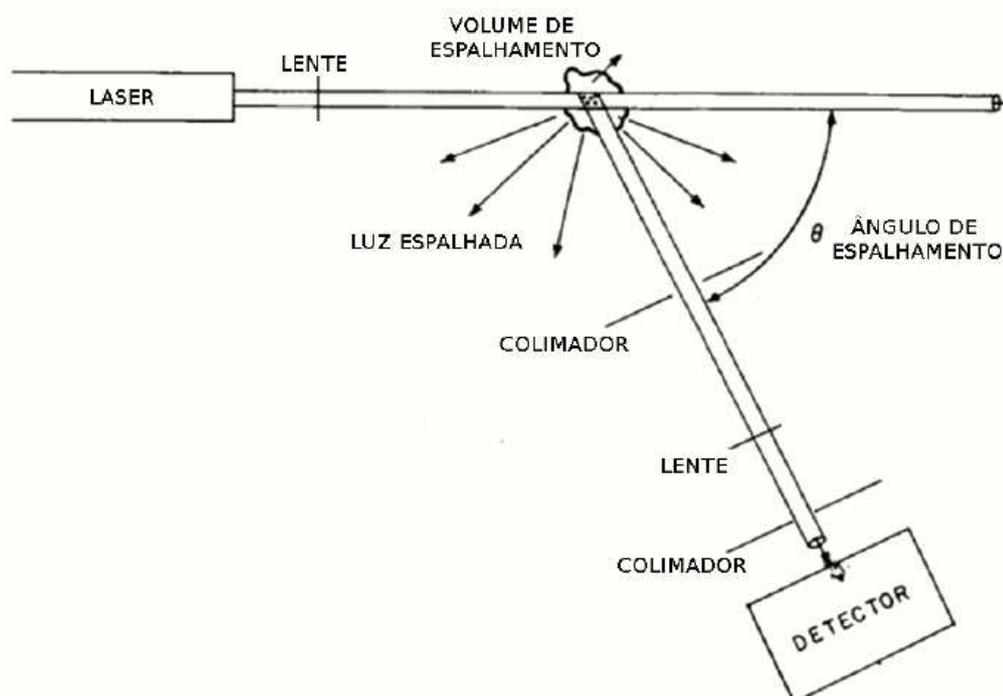
Fonte: Autora (2019).

3.2 Espalhamento de Luz Dinâmico

A técnica de Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS, do inglês *Dynamic Light Scattering*), também chamada de Espectroscopia de Correlação de Fótons, é utilizada para avaliar as propriedades dinâmicas de partículas suspensas em um meio líquido.

O experimento de DLS é baseado em um feixe de luz coerente que incide sobre uma amostra e, conseqüentemente, é espalhado por suas estruturas microscópicas. Quando a radiação eletromagnética atinge a amostra o seu campo elétrico, \vec{E} , induz polarização oscilante nos elétrons das moléculas. Esta polarização faz com que as partículas atuem como fontes secundárias de emissão de radiação com o mesmo comprimento de onda da radiação incidente. A radiação emitida pelas fontes secundárias é espalhada em várias direções sem modificação no comprimento de onda da radiação incidente. Este fenômeno é conhecido como espalhamento Rayleigh, ou espalhamento elástico da luz, no qual ocorre a conservação de energia. A energia do fóton é a mesma antes e depois da interação com a matéria (BERNE; PECORA, 1976). Na Figura 3.4 é mostrado um esquema do experimento de espalhamento de luz.

Figura 3.4 – Representação esquemática de um experimento de espalhamento de luz.



Fonte: Adaptado de (BERNE; PECORA, 1976).

Um feixe de luz emitido por um laser, o qual é monocromático, coerente e colimado, passa por um polarizador e, logo após, incide sobre a amostra (meio de espalhamento). Ao atingir a amostra, uma parte do feixe será transmitida por meio dela, enquanto outra parte será espalhada. A luz espalhada passa, então, por outro polarizador e, em seguida, entra no detector posicionado a um ângulo θ entre a luz incidente e a espalhada. Este ângulo é denominado de ângulo de espalhamento (BERNE; PECORA, 1976).

A região da amostra, formada pela luz incidente e parte da luz espalhada em direção ao detector, é chamada de “volume de espalhamento”. As dimensões do volume de espalhamento podem ser controladas por fendas, paredes do recipiente da amostra ou lentes (BERNE; PECORA, 1976).

As partículas dispersas no meio líquido possuem um movimento aleatório, chamado de movimento Browniano, causado por colisões com as moléculas do líquido da vizinhança das partículas. Logo, quando a luz incidente atinge as partículas, a intensidade da luz espalhada por elas flutuará em função do tempo devido ao movimento Browniano das partículas.

A luz incidente, com campo elétrico na posição \vec{r} e tempo t , pode ser considerada como uma onda plana, e é descrita por:

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \vec{p}_i E_0 e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - w_i t)}, \quad (3.1)$$

onde \vec{p}_i é a polarização, E_0 é a amplitude do campo elétrico, \vec{k}_i é o vetor de onda e w_i é a frequência angular do campo elétrico incidente. O módulo do vetor de onda é dado por $|\vec{k}_i| = 2\pi n/\lambda$ em que λ é o comprimento de onda da luz e n é o índice de refração do meio de espalhamento.

A amplitude do campo elétrico total espalhado por N partículas do meio para um detector a uma posição \vec{R} no campo distante, é dada por:

$$E_s(\vec{R}, t) = -E_0 \frac{e^{i(k_f R - w t)}}{R} \sum_j b_j(\vec{Q}, t) e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t)}, \quad (3.2)$$

em que \vec{Q} é o vetor de espalhamento, $b_j(\vec{Q}, t)$ é a amplitude do campo elétrico espalhado pela partícula j e $\vec{R}_j(t)$ é a posição do centro de massa da partícula no instante t .

O vetor de espalhamento \vec{Q} é definido como a diferença entre o vetor de onda incidente e o espalhado ($\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$). As magnitudes destes vetores são, respectivamente, $2\pi n/\lambda_f$ e $2\pi n/\lambda_i$, sendo λ_f e λ_i os comprimentos de onda no vácuo da radiação espalhada e incidente, e

n o índice de refração do meio de espalhamento. Assumindo que o processo de espalhamento seja quasi-elástico, temos que os valores de λ_i e λ_f são muito próximos, de modo que $|\vec{k}_i| \cong |\vec{k}_f|$ (BERNE; PECORA, 1976). Logo, o triângulo apresentado na Figura 3.4 é um triângulo isósceles e a magnitude de \vec{Q} pode ser determinada pela lei dos cossenos:

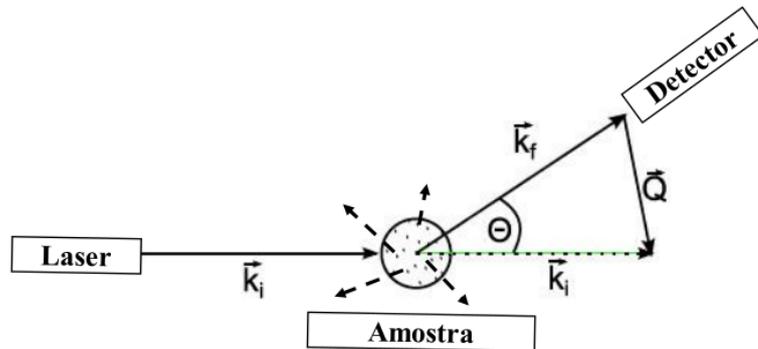
$$\begin{aligned} Q^2 &= |\vec{k}_i - \vec{k}_f|^2 \\ &= k_i^2 + k_f^2 - 2 \vec{k}_i \cdot \vec{k}_f \\ &= 2k_i^2 - 2k_i^2 \cos \theta \\ &= 4k_i^2 \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Assim,

$$Q = 2k_i \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) = \frac{4\pi n}{\lambda_i} \sin \left(\frac{\theta}{2} \right), \quad (3.4)$$

sendo λ_i o comprimento de onda da luz incidente do laser, n o índice de refração do meio de espalhamento e θ o ângulo de espalhamento detectado (ver Figura 3.5).

Figura 3.5 – Representação de um experimento de espalhamento de luz. O vetor de onda \vec{k}_i é espalhado em todas as direções e somente o vetor de onda \vec{k}_f atinge o detector. O vetor \vec{Q} é definido geometricamente como mostra a figura.



Fonte: Adaptado de (BERNE; PECORA, 1976).

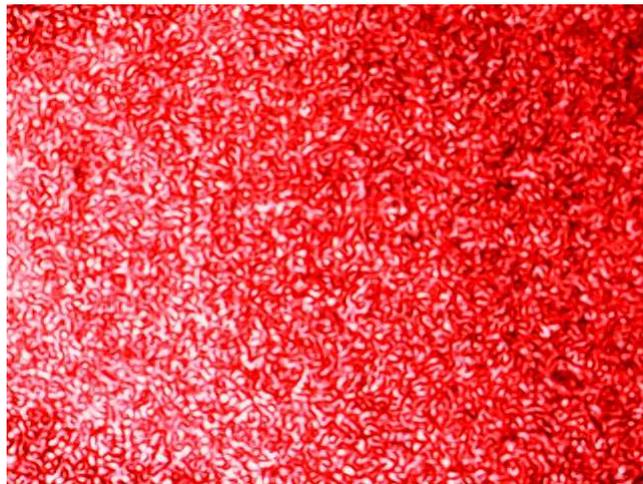
Normalmente, nas técnicas de espalhamento, é medida a intensidade da luz espalhada em vez do campo elétrico. A intensidade da luz espalhada é:

$$I(\vec{Q}, t) = |E(\vec{Q}, t)|^2. \quad (3.5)$$

A intensidade da luz espalhada por partículas dispersas em um meio líquido flutua no tempo. Vamos considerar que uma dispersão de partículas coloidais monodispersas (meio de

espalhamento) seja iluminada por luz coerente. Em qualquer instante, um padrão de campo distante de luz espalhada, ou padrão de “speckle”, é formado por uma difração aleatória (interferência). Um padrão de interferência produzido no detector pela luz espalhada é ilustrado na Figura 3.6. A luz espalhada por partículas individuais sofre interferência produzindo regiões de altas e baixas intensidades (FIGURA 3.7(a)).

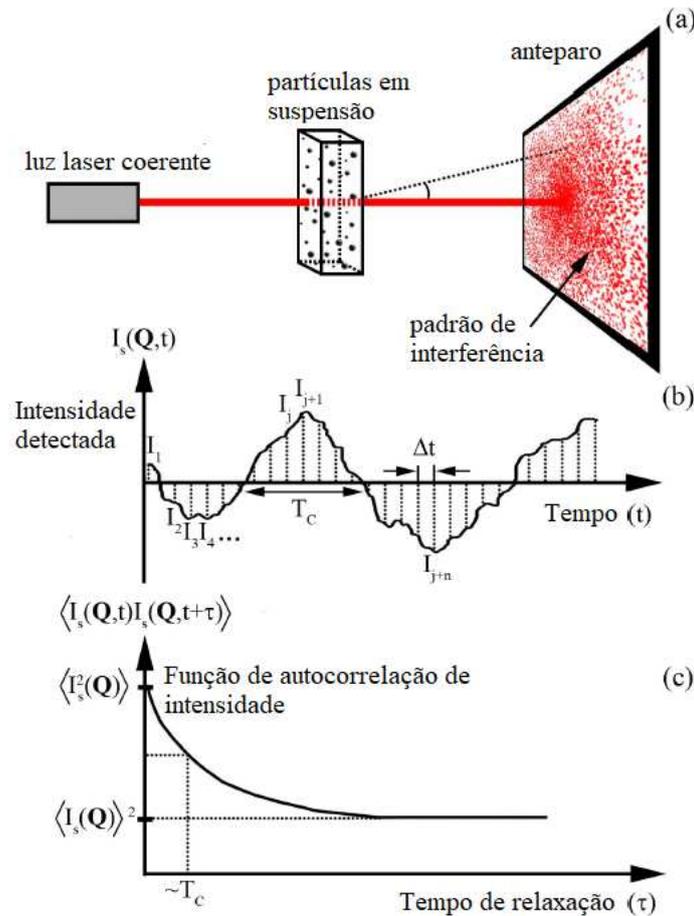
Figura 3.6 – Exemplo de padrão de interferência produzido no detector pela luz espalhada por uma de nossas amostras.



Fonte: Autora (2019).

Como as partículas mudam de posição constantemente devido ao movimento Browniano, o padrão de “speckle” flutua de uma configuração para outra. Logo, a intensidade da luz espalhada $I(\vec{Q}, t)$, em relação a um certo ponto no campo distante, flutua com o tempo t (FIGURA 3.7(b)). As flutuações da intensidade da luz espalhada, detectadas a um ângulo θ da luz incidente, são analisadas de modo a fornecerem informações sobre o movimento das partículas.

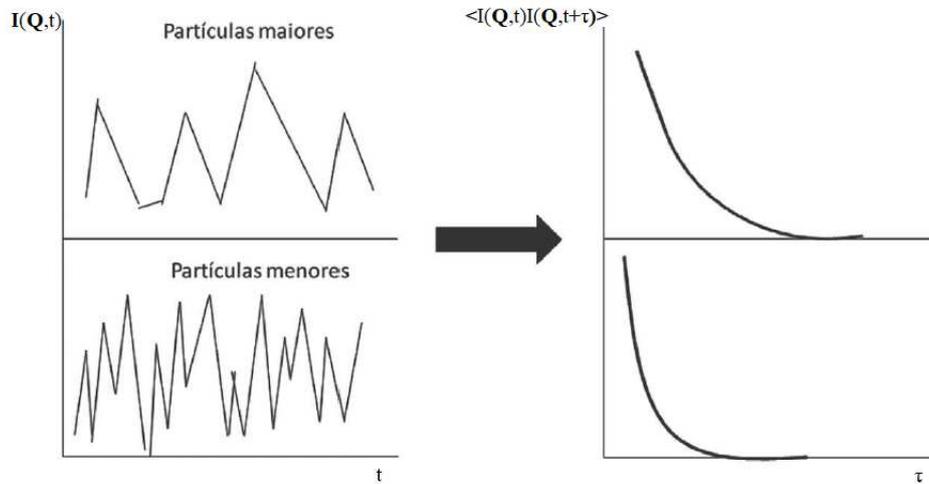
Figura 3.7 – Experimento de DLS. (a) A luz laser coerente espalhada por um meio aleatório, como uma suspensão de partículas coloidais, dá origem a um padrão de interferência aleatória, ou “speckle”, no campo distante. (b) Flutuação de intensidade observada em um detector com o tamanho de cerca de um “speckle” (sendo cada “speckle” um pontinho vermelho de luz espalhada no anteparo). (c) A parte dependente do tempo da função de correlação decai com uma constante de tempo T_C igual ao tempo típico de flutuação da luz difusa.



Fonte: Adaptado de (MARQUES, 2013).

As flutuações de intensidade da luz espalhada em função do tempo apresentam um comportamento diferente de acordo com o tamanho das partículas em movimento. Partículas maiores se movimentam mais lentamente que as partículas menores, causando menores taxas de flutuação na intensidade da luz espalhada, enquanto partículas menores, darão origem a taxas de flutuações maiores e a curva de autocorrelação sofrerá um deslocamento para tempos de relaxação menores, como ilustrado na Figura 3.8 (RÓZ et al., 2015).

Figura 3.8 – Flutuações de intensidade da luz espalhada em função do tempo referentes a partículas de tamanhos diferentes e suas respectivas funções de autocorrelação.



Fonte: Adaptado de (RÓZ et al., 2015).

Cada medida da intensidade da luz espalhada é uma média de tempo, pois os fótons que chegam ao detector são reunidos por ele ao longo de um tempo de exposição finito. Esta média temporal não depende do tempo em que a medição foi iniciada (BERNE; PECORA, 1976). A intensidade média ao longo de um período de tempo infinito T é definida como

$$\langle I \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(\vec{Q}, t) dt. \quad (3.6)$$

A flutuação da intensidade da luz espalhada ocorre em torno de sua média temporal. Devido à esta flutuação, a intensidade da luz espalhada em um pixel do detector no tempo t tem um valor diferente daquele no tempo $t + \tau$, de modo que $I(\vec{Q}, t + \tau) \neq I(\vec{Q}, t)$. No entanto, se τ for muito pequeno comparado com a escala de tempo de uma única flutuação (T_c), $I(\vec{Q}, t)$ estará muito próximo de $I(\vec{Q}, t + \tau)$. Como τ aumenta, o desvio de $I(\vec{Q}, t)$ para $I(\vec{Q}, t + \tau)$ será diferente de zero. Assim, para τ pequeno, $I(\vec{Q}, t)$ está correlacionado com $I(\vec{Q}, t + \tau)$, mas esta correlação é perdida quando τ se torna grande em comparação com o período da flutuação. Para medir esta correlação, a função de autocorrelação de intensidade é definida como

$$\langle I(\vec{Q}, 0)I(\vec{Q}, t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(\vec{Q}, t)I(\vec{Q}, t + \tau) dt. \quad (3.7)$$

Na Figura 3.7(c), é mostrado que a função de autocorrelação varia com o tempo. Em τ igual a zero, a equação 3.7 reduz a

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \langle I(\vec{Q}, 0)I(\vec{Q}, \tau) \rangle = \langle I^2(\vec{Q}) \rangle. \quad (3.8)$$

Para valores maiores de τ , que indicam uma baixa autocorrelação de intensidades, temos

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle I(\vec{Q}, 0)I(\vec{Q}, \tau) \rangle = \langle I(\vec{Q}) \rangle \langle I(\vec{Q}, \tau) \rangle = \langle I(\vec{Q}) \rangle^2. \quad (3.9)$$

Supondo que o eixo temporal seja dividido em intervalos discretos Δt e a quantidade de dados seja finita, com $t = i\Delta t$ e $\tau = k\Delta t$ e $T = N\Delta t$, a intensidade média aproximada e a função de autocorrelação podem ser aproximadas por:

$$\begin{aligned} \langle I \rangle &\cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N I_j \\ \langle I(\vec{Q}, 0)I(\vec{Q}, \tau) \rangle &\cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N I_j I_{j+n}, \end{aligned} \quad (3.10)$$

em que I_j é a intensidade de um pixel da j -ésima imagem de um vídeo com N frames.

Para obtermos a função de autocorrelação da intensidade espalhada, utilizamos um aparato experimental de Espalhamento de luz Dinâmico baseado no método homódino. Neste método, apenas a intensidade espalhada é detectada. Existe outro método, chamado de heteródino, em que a intensidade espalhada e parte da luz incidente são detectadas (BERNE; PECORA, 1976).

A função de autocorrelação da intensidade normalizada é definida como

$$g_2(\vec{Q}, \tau) = \frac{\langle I(\vec{Q}, 0)I(\vec{Q}, \tau) \rangle}{\langle I(\vec{Q}) \rangle^2}. \quad (3.11)$$

Por meio da relação de Siegert esta função pode ser expressada como:

$$g_2(\vec{Q}, \tau) = 1 + b \left[g_1(\vec{Q}, \tau) \right]^2, \quad (3.12)$$

em que $g_2(\vec{Q}, \tau)$ e $g_1(\vec{Q}, \tau)$ são conhecidos como função de autocorrelação da intensidade e função de autocorrelação do campo elétrico. b é um fator que representa o grau de coerência da luz espalhada sobre o detector. Este é determinado pela relação entre a área do detector e a

área do padrão de interferência (tamanho dos "speckles"). Quando $b \rightarrow 1$, temos que a razão é muito menor do que 1, e quando $b \rightarrow 0$, temos que a razão é muito grande.

O fator de coerência b é obtido através do ajuste das funções de correlação de tempo. Este depende da configuração do aparato e é útil para o alinhamento do aparato experimental (MARQUES, 2013).

A função de autocorrelação do campo elétrico para partículas esféricas monodispersas pode ser expressa por

$$g_1(\vec{Q}, \tau) = \exp^{-Q^2 D \tau}, \quad (3.13)$$

sendo Q o vetor de espalhamento, D o coeficiente de Difusão e τ o tempo de relaxação (ou correlação).

O coeficiente de Difusão (D) das partículas é dado pela equação de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}, \quad (3.14)$$

sendo k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura, η a viscosidade do meio de suspensão e R o raio hidrodinâmico das partículas.

A partir de um decaimento exponencial da função de autocorrelação do campo elétrico, temos a taxa de decaimento Γ dada por

$$\Gamma = DQ^2. \quad (3.15)$$

3.2.1 Aparato Experimental

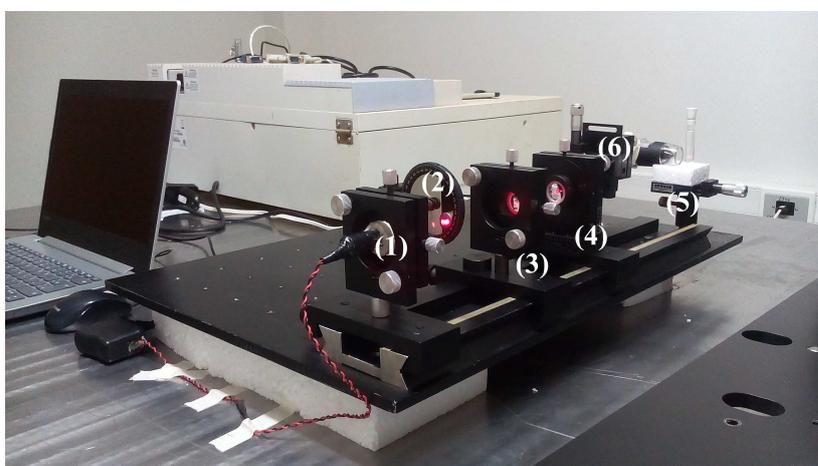
As medidas de DLS foram realizadas por meio de um setup óptico de DLS construído pelo nosso grupo e por meio do equipamento da Brookhaven Co.(USA) pertencente ao Laboratório de Microflúidica e Fluidos Complexos do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa (UFV) em colaboração com o Prof. Dr. Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira.

O setup óptico foi montado utilizando-se um laser de diodo com comprimento de onda $\lambda = 632$ nm e potência de 5 mW (1), um filtro de densidade neutra circular da marca ThorLabs (2), duas lentes biconvexas com distância focal de 5 cm (3 e 4), um suporte para colocar o porta-amostra (5), uma câmera com dispositivo de carga acoplada (CCD, do inglês *Charged Coupled Device*), que é um microscópio digital da marca Lenovo Easycamera com 2,0 Mega Pixels e

resolução de captura de imagem de 1600x1200, a qual serve como um detector para intensidade de luz espalhada, e um suporte para a câmera (6). Na Figura 3.9 é mostrada uma fotografia do setup óptico montado pelo nosso grupo durante a realização deste trabalho.

Os componentes ópticos utilizados na montagem deste aparato experimental foram emprestados pelo Prof. Dr. Adamo Ferreira Gomes do Monte do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

Figura 3.9 – Esquema do Setup óptico para medidas de Espalhamento de Luz Dinâmico. Os números indicam o laser (1), o filtro (2), as lentes biconvexas (3) e (4), o porta-amostra (5) e o detector (6).



Fonte: Autora (2019).

O feixe de luz laser passa pelo filtro, o qual serve para diminuir a intensidade da luz, e em seguida, passa pelas lentes que focalizam o feixe na região de interesse da amostra. Ao incidir na amostra, parte da luz laser é espalhada, a qual é detectada pela câmera que está a um certo ângulo do feixe incidente.

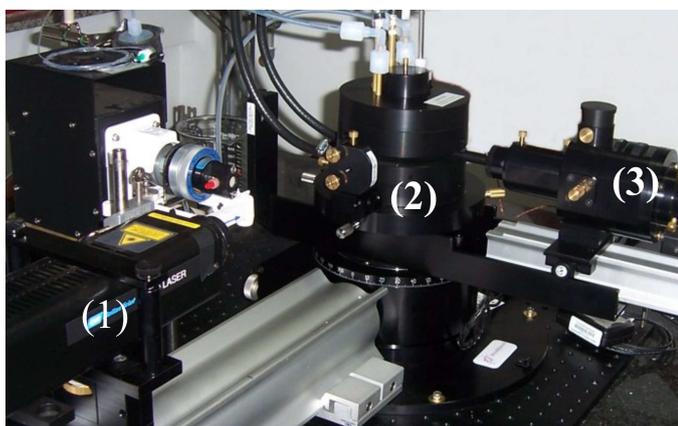
As flutuações de intensidade detectadas pela câmera são armazenadas em forma de vídeo no computador. A extensão do vídeo a ser armazenada no computador é controlada por meio de um programa desenvolvido na linguagem MatLab. O vídeo é formado por várias imagens que são estabelecidas pelo usuário no programa. Os vídeos são obtidos em intervalos de tempo iguais. Em cada medida de DLS realizada, a câmera conseguia detectar em média 4,3 imagens por segundo (fps, do inglês *frames per second*).

Após a obtenção dos vídeos, as flutuações de intensidade da luz espalhada são correlacionadas por meio de outro programa também desenvolvido na linguagem MatLab. Este programa coleta a intensidade luminosa que chega em cada pixel da câmera em uma determinada imagem e computa a correlação temporal das intensidades médias utilizando a equação 3.11.

O setup óptico foi calibrado por meio de medidas de DLS em uma amostra de microesferas de Poliestireno de diâmetro de 3 micrômetros, diluídas em glicerina. A resolução de captura de imagem utilizada foi de 160x120 píxeis.

Em colaboração com o Prof. Dr. Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira do Departamento de Física da UFV, também foram realizadas medidas de espalhamento de luz dinâmico por meio de um instrumento comercial da marca Brookhaven, que é composto de um laser He-Ne da marca Melley-Griot (1), com comprimento de onda $\lambda = 632,8$ nm, um porta-amostra sob um goniômetro (2), um detector fotodiodo de avalanche (3) e um correlacionador TurboCorr, conforme é mostrado na Figura 3.10.

Figura 3.10 – Esquema do equipamento de Espalhamento de Luz Dinâmico. (1) indica o laser, (2) o porta-amostra e (3) o detector.



Fonte: Autora (2019).

3.3 Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta e Visível

A técnica de Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta e Visível (UV-Vis) é uma técnica de caracterização óptica não destrutiva. Esta é muito utilizada para determinar quantitativamente um número de espécies inorgânicas, orgânicas e biológicas. O fenômeno que ocorre nesta técnica, chamado de absorção de luz, se dá devido à interação da radiação eletromagnética com a matéria.

A absorção de luz na região do ultravioleta e visível está relacionada com a excitação dos elétrons em moléculas. Quando uma radiação é incidida sobre um material, por exemplo um semicondutor, os elétrons são excitados do estado fundamental da Banda de Valência (BV) saltando para um estado excitado da Banda de Condução (BC) deixando, assim, buracos na BV. Logo, são formados pares elétron-buraco. Esta excitação ocorre devido a absorção de

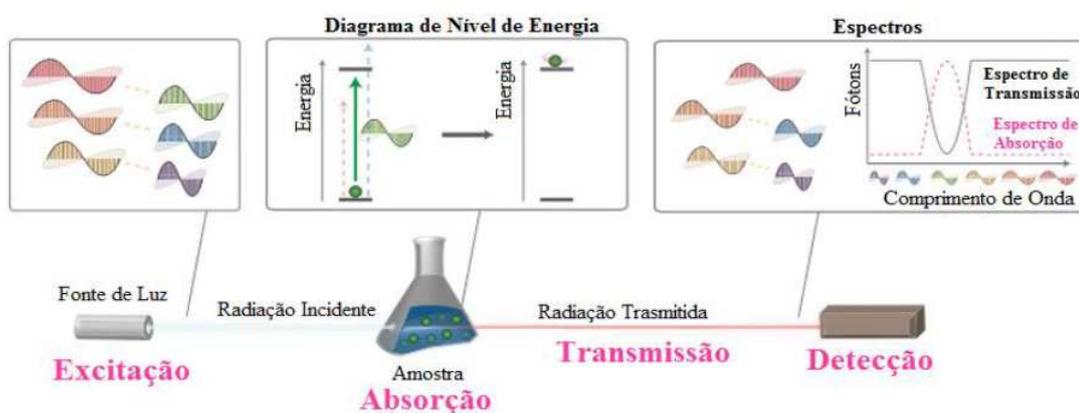
energia referente a um certo comprimento de onda que coincide com a diferença de energia entre o estado fundamental e o excitado (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2016). A diferença de energia, ΔE , de um material é obtida utilizando o comprimento de onda da radiação absorvida, λ_{ABS} , determinado por meio de medidas de absorbância. Ela é dada pela seguinte equação:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda_{ABS}}, \quad (3.16)$$

em que h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz.

A Figura 3.11 mostra um diagrama esquemático de uma medida de absorbância.

Figura 3.11 – Diagrama esquemático de uma medida de absorbância.



Fonte: Adaptado de (CHUI, 2011).

As medidas de absorbância foram realizadas por meio de um aparato experimental constituído de uma fonte de radiação com um amplo espectro de comprimentos de onda, monocromador, uma cubeta transparente com amostra e um espectrofotômetro para obter a porcentagem de transmitância da amostra, conforme é mostrado na Figura 3.11.

O espectrofotômetro detecta a luz transmitida por uma amostra. A luz transmitida é a parte da luz incidente que não foi absorvida pela amostra. A intensidade da luz transmitida é menor que a intensidade da luz incidente. A porcentagem de transmitância (T) detectada é expressada pela seguinte equação:

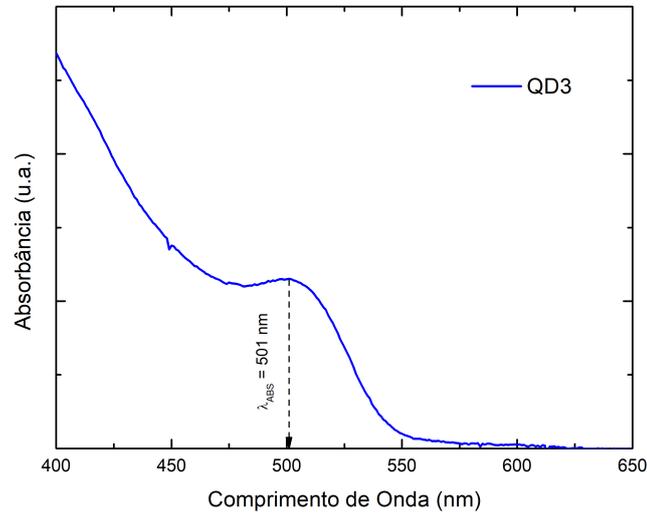
$$\%T = \frac{I_0}{I_T} \times 100\%, \quad (3.17)$$

em que I_0 é a intensidade da luz incidente e I_T é a intensidade da luz transmitida pela amostra.

Após a detecção de I_T , é gerado um espectro de fótons transmitidos em função do comprimento de onda de excitação. De maneira análoga, a absorbância é o inverso da transmitância,

medindo a quantidade de fótons que são absorvidos pela amostra em função do comprimento de onda. A Figura 3.12 ilustra uma curva de absorbância em função do comprimento de onda absorvido por uma de nossas amostras de pontos quânticos de CdSe.

Figura 3.12 – Espectro de absorbância em função do comprimento de onda de absorção da amostra QD3.



Fonte: Autora (2019).

Por meio da curva de absorbância podemos obter o comprimento de onda do primeiro pico de absorção do éxciton da amostra e, com isso, determinar tamanho médio das nanopartículas e a concentração de nanopartículas das amostras.

A absorbância de um material é definida pela equação

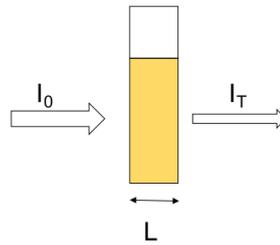
$$A = -\log_{10} T = \log \frac{I_0}{I_T} \quad (3.18)$$

De acordo com a lei de Lambert-Beer, a quantidade de luz absorvida por um material é proporcional ao caminho óptico pelo qual esta percorre (FIGURA 3.13), à absorvidade molar e à concentração de nanopartículas da amostra:

$$A = \epsilon CL, \quad (3.19)$$

em que A é a absorbância da posição do pico do primeiro pico de absorção do éxciton de uma dada amostra, ϵ é a absorvidade molar dos QDs (em $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), C é a concentração molar (em mol/L) das nanopartículas de uma dada amostra e L é o comprimento do caminho óptico (em cm) da cubeta. Por meio da equação 3.19 pode ser obtida a concentração de nanopartículas da amostra.

Figura 3.13 – Representação esquemática da transmitância de um material.



Fonte: Autora (2019).

Para obtermos a concentração de nanopartículas, precisamos determinar a absorvidade molar por meio da seguinte expressão:

$$\varepsilon = 1600\Delta E(D)^3, \quad (3.20)$$

em que ΔE (em eV) é a energia de transição correspondente ao primeiro pico de absorção do éxciton e D (em nm) é o diâmetro médio das nanopartículas de uma amostra de QDs (YU et al., 2003).

O diâmetro médio das nanopartículas de uma dada amostra é determinado pela equação 3.21 (YU et al., 2003) :

$$D = (1,6122 \times 10^{-9}) \lambda_{ABS}^4 - (2,6575 \times 10^{-6}) \lambda_{ABS}^3 + (1,6242 \times 10^{-3}) \lambda_{ABS}^2 - (0,4277) \lambda_{ABS} + (41,57), \quad (3.21)$$

em que λ_{ABS} (em nm) é o comprimento de onda do primeiro pico de absorção do éxciton de uma amostra de QDs.

A equação 3.21 é uma função de ajuste polinomial obtida por (YU et al., 2003), a qual foi baseada em resultados de imagens de microscopia de transmissão em que relacionaram o tamanho das nanopartículas de CdSe com o pico de absorção do éxciton. Deve-se ressaltar que esta função se torna inválida para valores de tamanho que não abrange os dados experimentais obtidos.

As medidas de absorvância foram realizadas, em temperatura ambiente de 300 K, no Laboratório de Óptica do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, em colaboração com o Prof. Dr. Adamo Ferreira Gomes do Monte e no Laboratório de biomateriais da

Universidade Federal de Lavras, em colaboração com o Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira. As medidas foram realizadas em amostras de QDs que passaram pelo processo de centrifugação e lavagem. Os espectros de absorção óptica, obtidos na Universidade Federal de Lavras, foram registrados por meio de um Espectrofotômetro UV-VIS (BEL Photonics, UV-M51) que opera de 190 a 1100 nm com resolução de 1 nm. Como os nossos pontos quânticos absorvem comprimentos de onda na região do visível, então limitamos a região do comprimento de onda de varredura do equipamento, de 308 a 800 nm para a realização de nossas medidas de absorbância. O porta-amostra utilizado para a realização das medidas de absorbância foi uma cubeta de vidro óptico com caminho óptico de 1 cm.

Por meio desta técnica, obtemos o comprimento de onda do primeiro pico de absorção dos QDs de CdSe, analisamos o deslocamento espectral, determinamos o tamanho dos QDs e a concentração molar das nanopartículas das amostras.

3.4 Espectroscopia de Fotoluminescência

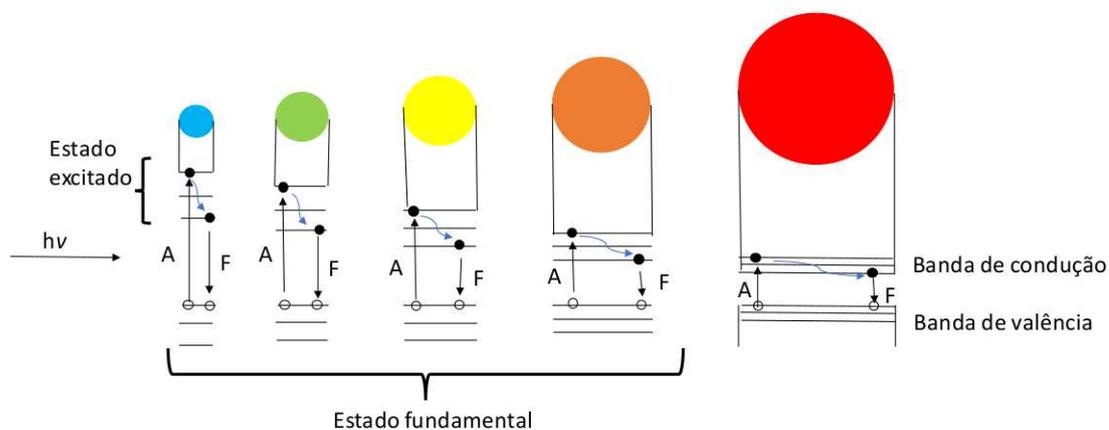
A técnica de Espectroscopia de Fotoluminescência é uma técnica de caracterização óptica não destrutiva. Por meio desta técnica medimos a radiação emitida por um material semicondutor como, por exemplo, os pontos quânticos quando estão sob excitação óptica.

Após um curto intervalo de tempo de um elétron ser excitado por uma fonte de energia de excitação, com energia maior ou igual a energia de gap, este realiza uma transição da banda de condução para a banda de valência onde recombina-se com o buraco e libera energia em forma de luz.

Em um espectro de emissão de luz, podem conter uma série de emissões resultantes de diferentes tipos de recombinação entre o par elétron-buraco além da transição banda a banda.

O fenômeno de fotoluminescência consiste da absorção de radiação incidente, para criação do par elétron-buraco; termalização, onde os elétrons decaem para a extremidade da banda de condução (mínimo da banda) emitindo fônons; e de recombinação radiativa, em que os elétrons e buracos se recombinaem e produzem a emissão de luz. A Figura 3.14 ilustra o processo de emissão de luz de nanopartículas com propriedades de confinamento quântico.

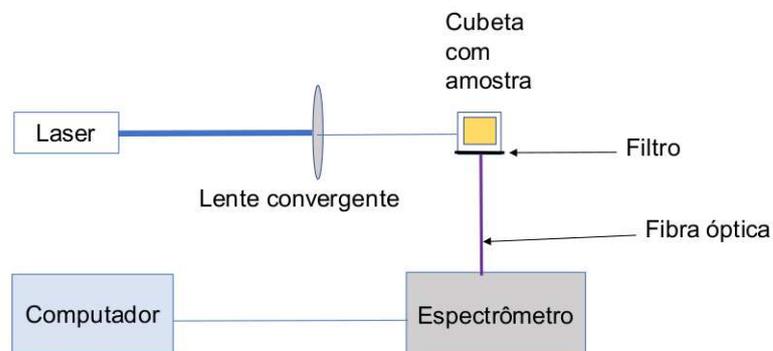
Figura 3.14 – Representação esquemática do processo de absorção (A) e emissão (F).



Fonte: Autora (2019).

Para a realização das medidas de Fotoluminescência nas nanopartículas de CdSe foi utilizado um aparato experimental semelhante ao ilustrado na Figura 3.15.

Figura 3.15 – Representação esquemática da vista superior do aparato experimental de Espectroscopia de Fotoluminescência.



Fonte: Autora (2019).

O aparato experimental é constituído por um laser, uma lente convergente, cubeta com amostra, fibra óptica e um espectrômetro.

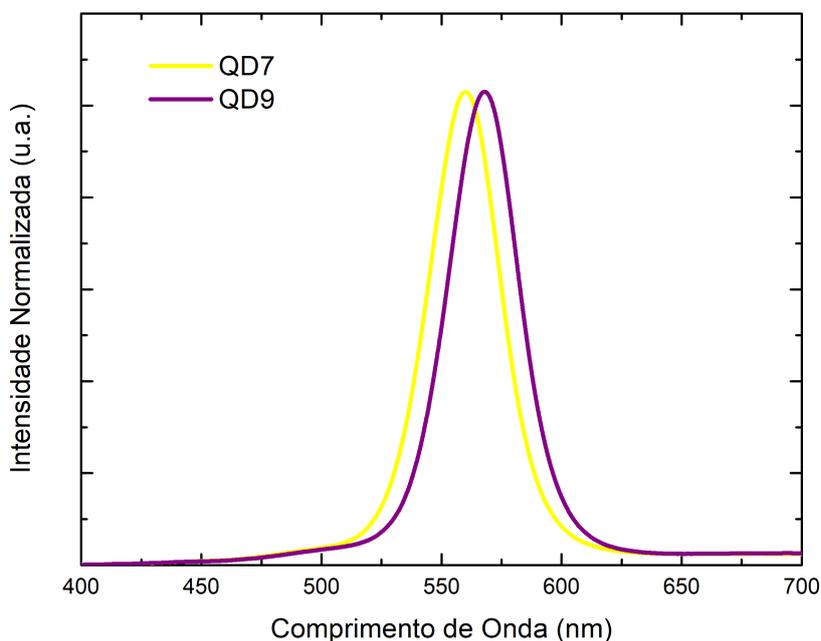
O laser utilizado é um laser ultravioleta da marca Coherent, modelo CUBE, com comprimento de onda de excitação de aproximadamente 378 nm e potência de aproximadamente 16 mW. A potência utilizada para a realização das medidas foi de 10,7 mW. A luz proveniente do laser passa por uma lente convergente que focaliza o feixe na cubeta onde está a amostra e esta, então, emite luz. A fluorescência da amostra é captada por meio de uma fibra óptica que

encaminha a luz proveniente da amostra até um espectrômetro da marca OceanOptics Modelo USB4000 que computará a intensidade de luz para cada comprimento de onda na região do 400 até 1039,5 nm. O espectrômetro obtém comprimentos de onda na região do 345,4 até 1039,5 nm com resolução de 0,2 nm. Um filtro corta banda é colocado antes da entrada da fibra óptica, o qual deixa passar comprimentos de onda acima de 400 nm. Desta forma a luz proveniente do espalhamento elástico do laser com a amostra é bloqueada.

O porta-amostra utilizado foi uma cubeta de vidro óptico de 1 cm de caminho óptico. Todas medidas de fotoluminescência foram realizadas a temperatura ambiente de 300K nas mesmas condições experimentais.

Após a luz emitida pela amostra ser detectada, é gerado um espectro de fótons emitidos em função do comprimento de onda da amostra. A Figura 3.16 ilustra curvas de fotoluminescência em função do comprimento de onda de duas de nossas amostras, QD7 e QD9, de QDs de CdSe.

Figura 3.16 – Espectro de Fotoluminescência de duas amostras, QD7 e QD9, de pontos quânticos de CdSe.



Fonte: Autora (2019).

Por meio da curva de fotoluminescência conseguimos determinar o comprimento de onda do pico máximo de emissão e a largura à meia altura do espectro (FWHM, do inglês *Full Width at Half Maximum*, em que obtemos informações a respeito do tamanho dos pontos quânticos e das distribuições de tamanhos.

A largura à meia altura do pico, FWHM, está relacionada com a distribuição de tamanho dos QDs. Esta foi obtida por meio de um ajuste gaussiano realizado sobre as curvas de fotoluminescência, em que coletamos o valor de FWHM associado ao pico máximo do espectro de emissão.

As medidas de Fotoluminescência nos pontos quânticos de CdSe foram realizadas no Laboratório de Óptica do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, em colaboração com o Prof. Dr. Adamo Ferreira Gomes do Monte e no Laboratório de Produção de Nanoestruturas Semicondutoras e Caracterização Óptica do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa, em colaboração com a Profa. Dra. Andreza Germana da Silva Subtil.

4 METODOLOGIA

Neste capítulo, apresentaremos o protocolo de preparação das amostras de dispersões de Laponita, a síntese dos Pontos Quânticos coloidais de CdSe e o protocolo de preparação dos nanocompósitos.

4.1 Preparação das Amostras de Dispersões de Laponita

A argila utilizada para a preparação das amostras foi a Laponita RD, fabricada pela Rockwood Additives Ltd[®]. O meio utilizado para dispersar esta argila, foi água deionizada pura com resistividade acima de $5 M\Omega \cdot cm^{-1}$ obtida por um sistema Elix[®] 70 presente no laboratório do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras.

As amostras de dispersões de Laponita foram preparadas seguindo sempre o mesmo protocolo de preparação feito por (RUZICKA; ZACCARELLI, 2011), para obtermos resultados confiáveis e reproduzíveis.

O preparo das amostras ocorreu pelo seguinte procedimento: primeiramente foi medida a massa de uma certa quantidade de água deionizada adicionada em um frasco de vidro com uma balança digital de precisão ± 0.0001 g; o frasco com a água foi tampado para minimizar a absorção de CO_2 (MARQUES, 2013); em seguida, a massa da Laponita foi calculada por meio da seguinte expressão

$$m_{Laponita} = m_{H_2O} \times C_{Laponita}, \quad (4.1)$$

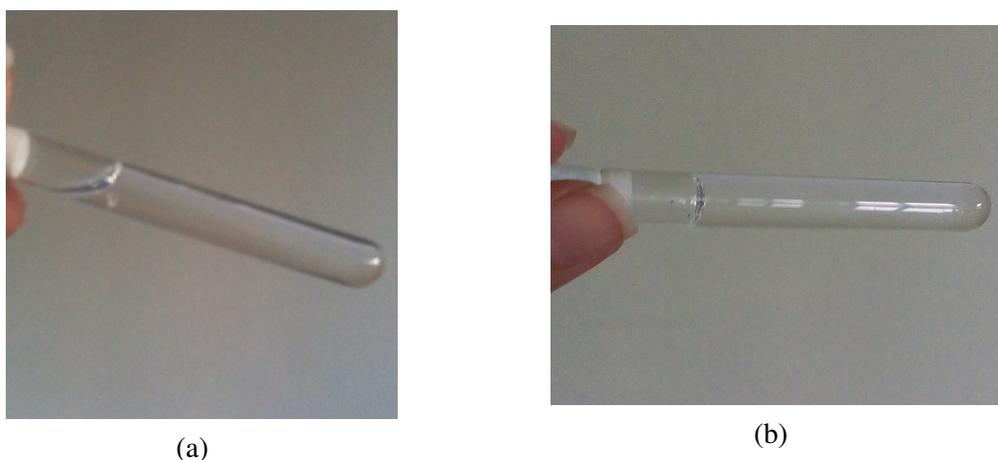
onde $C_{Laponita}$ é a concentração de Laponita desejada e m_{H_2O} é a massa da água deionizada medida anteriormente.

Por meio da equação (4.1) foi obtida a massa de Laponita a ser adicionada em uma certa quantidade de água deionizada para obter a solução de concentração de Laponita desejada em % de massa.

Após adicionar a Laponita em água deionizada, o sistema foi tampado e agitado vigorosamente por 30 minutos por um agitador magnético. O sistema foi tampado para evitar que a Laponita ficasse dispersa em água ácida, pois quando dispersas em água com valores de pH baixo, suas nanopartículas adquirem maior valor de cargas positivas em sua bordas o que modifica a dinâmica de envelhecimento (MARQUES, 2013).

O tempo de agitação utilizado refere-se ao tempo em que a solução gasta para ficar completamente transparente como a água. No começo da agitação, a maioria dos nanodiscos de Laponita ainda podem se encontrar empilhados e dispersos na solução. Sabe-se disso devido ao fato da solução apresentar uma cor leitosa. Ao longo do tempo, os íons de sódio se liberam das faces dos nanodiscos levando a dispersão destes nanodiscos na solução. Após os 30 minutos, observa-se que a solução fica transparente e incolor, conforme é mostrado na Figura 4.1(a).

Figura 4.1 – Amostra de dispersões de Laponita em H_2O (a) logo após o término da agitação (amostra na fase líquida) e (b) em um tempo posterior ao término de agitação (amostra na fase sólida).



Fonte: Autora (2019).

No instante em que termina a agitação anota-se o horário do término, o qual se define o tempo de espera inicial ($t_w = 0$). Após passado um certo tempo em relação ao tempo de espera inicial, a amostra estará na fase sólida, a qual não escorre pelo frasco quando virado de lado como é mostrado na fotografia da Figura 4.1(b).

4.2 Síntese de Pontos Quânticos Coloidais de CdSe

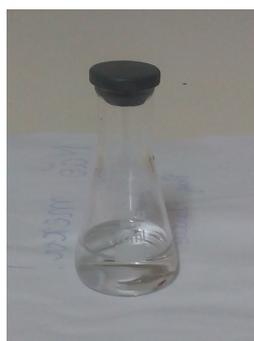
A rota de síntese de QDs coloidais de CdSe utilizada neste trabalho foi baseada no trabalho de (NORDELL; BOATMAN; LISENSKY, 2005). As nanopartículas de CdSe foram sintetizadas por meio do método de crescimento cinético onde o tamanho das nanopartículas depende do tempo de reação.

Os materiais utilizados na síntese dos QDs de CdSe foram: dois precursores, Selênio em pó (Se, 99,5%) e Óxido de Cádmio em pó (CdO, 99,5%); dois surfactantes, Trioctilfosfina (TOP, tech., 90%) e Ácido Oleico (AO, tech., 90%); e um solvente, o Octadeceno (ODE, tech., 90%). Para a lavagem dos QDs utilizou-se: etanol (CH_3CH_2OH , 99,5%) e clorofórmio ($CHCl_3$,

99,8%). Todos estes componentes e reagentes químicos para síntese foram adquiridos pela Sigma-Aldrich, o etanol foi adquirido pela ALPHATEC e o clorofórmio pela LABSYNTH.

Para crescermos os QDs de CdSe, primeiramente preparamos duas soluções precursoras: a solução de TOP-Se e a de Cádmio (Cd). A solução de TOP-Se foi preparada adicionando-se 30 mg de Se e 5 mL de ODE em um balão de Erlenmeyer de 10 mL sobre um agitador magnético com aquecimento. Em seguida, para ajudar na dissolução do Se, adicionou-se 0,4 mL de TOP por meio de uma seringa. Uma barra magnética foi adicionada na solução. A solução foi então, agitada para dissolver completamente o Se. A dissolução completa do Se pode ser notada quando a solução passa de sua coloração inicial cinza turva para uma coloração incolor (ver Figura 4.2). Após o preparo da solução precursora TOP-Se, ela pode ser armazenada à temperatura ambiente e pode ser utilizada por vários meses para a síntese de cinco rotas de QDs de CdSe.

Figura 4.2 – Solução precursora TOP-Se após a dissolução completa do Selênio (Se).



Fonte: Autora (2019).

Na preparação da segunda solução precursora, foram adicionados 13 mg de CdO, 0,6 mL de AO e 10 mL de ODE a um béquer de 25 mL. Em seguida, o béquer foi colocado sobre o agitador magnético com aquecimento. A solução foi agitada de forma moderada e aquecida até 225 °C para que CdO fosse completamente dissolvido. Após a dissolução do CdO, a solução apresenta uma cor amarelo claro (ver Figura 4.3). Nesta solução, o CdO foi dissolvido em ODE para que os íons de Cd^{+2} sejam isolados. O AO, um surfactante natural, foi adicionado para controlar o tamanho dos nanocristais, que é também função do TOP, surfactante adicionado na primeira solução.

Figura 4.3 – Solução precursora de Cádmi (Cd) após a dissolução de Cd.



Fonte: Autora (2019).

Um termômetro foi então, inserido na solução para medir a temperatura na qual o béquer foi aquecido. Quando a temperatura atingiu aproximadamente 225°C foi injetado rapidamente 1 mL da solução precursora de TOP-Se em temperatura ambiente na solução precursora de Cádmi e iniciou-se a cronometragem para a remoção de aproximadamente 1 mL de amostras em intervalos de tempo diferentes. A injeção da solução de TOP-Se na solução de Cádmi induz a nucleação e o crescimento de nanocristais de CdSe.

Assim que é injetado a solução de TOP-Se, íons de Se são liberados na solução de Cd. Um aumento da concentração de íons de Se e Cd ocorrem no estágio I do diagrama de LaMer (FIGURA 2.20). No momento em que a concentração atinge um pico, estágio II, são criadas várias partículas pequenas de CdSe (sementes). As moléculas dos surfactantes, TOP e AO, presentes na solução coordenarão, então, a superfície das partículas formadas, evitando o rápido crescimento dos QDs e estabilizando os coloides.

Como o diâmetro das nanopartículas aumentam de maneira não linear com o tempo de reação, foi necessária a remoção de amostras da solução preparada (solução-mãe) em intervalos de tempo diferentes para se obter amostras com tamanhos diferentes. Foram removidas 11 amostras durante 2 minutos após a injeção. As primeiras 5 amostras foram coletadas em intervalos curtos de tempo e as demais em intervalos de tempo maiores.

Logo após a coleta de todas amostras, estas foram levadas imediatamente ao banho de água e gelo para resfriarem rapidamente até a temperatura ambiente fazendo com que a reação e, assim, o crescimento das nanopartículas em cada amostra parassem de ocorrer. Em seguida, as amostras passaram por um processo de lavagem, ou seja, um processo de precipitação seletiva para a obtenção de amostras com uma distribuição estreita de tamanhos de pontos quânticos de CdSe.

Para a realização do processo de precipitação dos QDs, foi utilizado etanol que foi adicionado às amostras de QDs de CdSe em um microtubo de 2 mL, com proporção de 1:4. Foram adicionados 1,2 mL de etanol em 0,4 mL de amostra de QDs, os quais foram misturados por meio de agitação e, em seguida, centrifugados por 10 minutos a 12000 rpm (microcentrífuga FANEN Centrimicro, modelo 212). A lavagem dos QDs foi realizada várias vezes até o momento em que o precipitado ficou grudado no fundo do microtubo, conforme é mostrado na Figura 4.4. Em cada lavagem foi retirado o sobrenadante e adicionado uma nova quantidade de etanol ao precipitado.

Figura 4.4 – Pontos Quânticos precipitados após o processo de lavagem.



Fonte: Autora (2019).

Após a lavagem dos QDs, retiramos o solvente sobrenadante e ressuspendemos os QDs em clorofórmio. A Figura 4.5 mostra uma fotografia de onze amostras de QDs dispersos em clorofórmio.

Figura 4.5 – Amostras de Pontos Quânticos de CdSe dispersos em clorofórmio.



Fonte: Autora (2019).

A síntese dos QDs de CdSe foi realizada na presença de O_2 em um sistema aberto ao ar do ambiente. Esta teve uma duração de aproximadamente duas horas. Após passar pela lavagem, os QDs dispersos em clorofórmio são excitados por uma lâmpada UV para observarmos a cor que eles emitem. A Figura 4.6 mostra a fotografia de alguns dos nossos QDs sendo excitados.

Figura 4.6 – Amostras de Pontos Quânticos de CdSe sendo excitados por uma lâmpada UV.



Fonte: Autora (2019).

4.3 Preparação do Nanocompósito Laponita/Pontos Quânticos Coloidais

Para prepararmos o nanocompósito Laponita/Pontos Quânticos de CdSe, primeiramente funcionalizamos os Pontos Quânticos, pois eles não são solúveis em H_2O . A sua funcionalização ocorreu por meio do ligante Dodecil Sulfato de Sódio (SDS, do inglês *sodium dodecyl sulfate*) adquirido da Sigma-Aldrich.

O procedimento para funcionalizar os QDs de CdSe ocorreu da seguinte maneira: primeiro medimos a massa do SDS (m_{SDS} em g) para uma concentração (C) acima de sua concentração micelar crítica que é de $8,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A massa é determinada pela expressão:

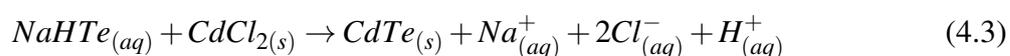
$$m_{SDS} = C \times MM \times V, \quad (4.2)$$

onde MM é a massa molar de SDS que vale $288,37 \text{ g mol}^{-1}$ e V (em L) é o volume da solução a ser preparada.

Após obtermos a massa de SDS, este foi adicionado a uma quantidade de água deionizada, e em seguida, adicionamos uma quantidade de uma das nossas amostras de QDs de CdSe em clorofórmio. A solução foi sonicada em banho de ultrassom várias vezes em torno de 2 h para que o clorofórmio fosse evaporado e os QDs ficassem dispersos na água. A sonicação da amostra ocorreu no Laboratório do Departamento de Química da Universidade Federal de

Lavras. Após a sonicação, foi observado que a solução estava opaca diante do valor da concentração de SDS, do volume de H_2O e da amostra de QDs de CdSe utilizado para deixar os QDs dispersos em H_2O . Tanta opacidade da amostra, gerada pelo SDS, inviabilizou sua caracterização por espalhamento de luz. Estes nanocompósitos foram preparados utilizando uma concentração de SDS de $300 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 2 mL de água DI, 400 μL da amostra de QDs de CdSe e 4% de massa da Laponita.

Para realização das medidas DLS nas amostras de nanocompósitos, fez-se necessário utilizarmos uma solução de QDs de Telureto de Cádmio (CdTe) solúvel em água. Esta amostra, foi preparada e doada pelo Milton que atualmente é estudante de Doutorado em Física pela Universidade Federal de Viçosa. Os QDs de CdTe foram sintetizados em meio aquoso utilizando o ácido tioglicólico (TGA) como agente estabilizante, seguindo uma técnica descrita na literatura (SILVA et al., 2010). A síntese dos QDs foi realizada no Laboratório de Produção de Nanoestruturas Semicondutoras e Caracterização do Departamento de Física da UFV. O processo de formação dos QDs de CdTe é representado pela seguinte reação:



Antes de realizarmos a medida de DLS nos nanocompósitos, primeiramente diluímos 0,5 ml da amostra de QDs de CdTe em 9,5 ml de H_2O . Em seguida, dispersamos nesta solução uma concentração de nanoargila de 4% (m/m) e a amostra foi agitada durante 30 min, em que obtivemos uma amostra transparente conforme mostrado na Figura 4.7. Após o preparo da amostra, anotamos o horário referente ao tempo de espera inicial ($t_w = 0$), tempo em que se inicia o envelhecimento da amostra, e, em seguida, a amostra foi levada para a realização da medida de DLS por meio do nosso setup óptico.

Figura 4.7 – Amostra de nanocompósitos de Laponita e QDs de CdTe após o seu preparo.



Fonte: Autora (2019).

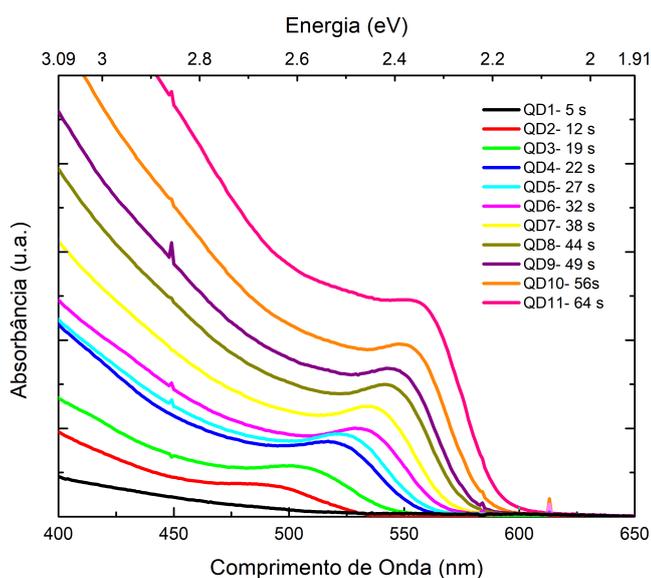
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos QDs de CdSe por Espectroscopia de Absorção e Fotoluminescência

Os QDs de CdSe dispersos em clorofórmio, foram investigados por meio das técnicas de Espectroscopia de Absorção e Fotoluminescência. Estas caracterizações ópticas foram realizadas em onze amostras de QDs de CdSe de tamanhos distintos, as quais foram retiradas de uma mesma síntese em intervalos de tempo diferentes, como detalhado na seção 4.2. Estas foram nomeadas de acordo com o tempo de sua coleta, dado em segundos (s), tais como: QD1- 5 s, QD2- 12 s, QD3- 19 s, QD4- 22 s, QD5- 27 s, QD6- 32 s, QD7- 38 s, QD8- 44 s, QD9- 49 s, QD10- 56 s e QD11- 64 s. O tempo de coleta de cada amostra refere-se ao tempo de reação que ocorre entre as soluções TOP-Se e Cd. As onze amostras são representadas tanto nos espectros de absorbância quanto fotoluminescência pelas cores preta, vermelha, verde, azul, ciano, magenta, amarela, amarela escura, roxa, laranja e rosa respectivamente.

Por meio da técnica de espectroscopia de absorção obtemos o comprimento de onda do primeiro pico de absorção do éxciton de cada amostra de QDs de CdSe conforme ilustrado na Figura 5.1. Estes valores foram utilizados para a determinação do tamanho dos QDs e a concentração destes em cada amostra. Os valores destes parâmetros são apresentados na Tabela 5.1.

Figura 5.1 – Espectro de absorção de onze amostras de QDs de CdSe retiradas em tempos distintos durante a síntese conforme mostrado na legenda.



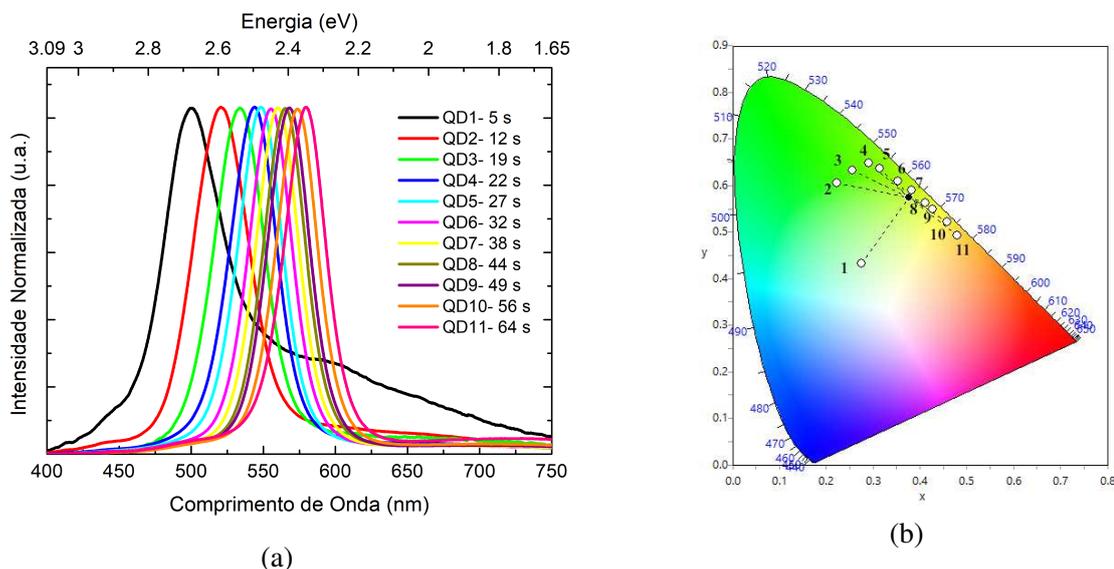
Fonte: Autora (2019).

As curvas mostradas no gráfico da Figura 5.1 representam o espectro de absorção das onze amostras de nanopartículas de CdSe obtidas em tempos distintos durante o processo de síntese. Com base nesta figura, foi observado uma mudança nos espectros de absorção para cada uma das amostras coletadas nos intervalos de tempo entre 5 e 64 s. Esta mudança demonstra o processo no qual o número de núcleos de CdSe aumenta de acordo com o processo de formação de nanopartículas apresentado pelo diagrama de LaMer (ver Figura 2.20). Pode-se notar um deslocamento do primeiro pico de absorbância do éxciton dos QDs de CdSe para maiores valores de comprimento de onda, ou seja, para menores valores de energia de absorção. O deslocamento ocorre devido ao tempo de retirada das amostras. De acordo com o tempo de reação cresce, o tamanho das nanopartículas aumenta, fazendo com que o espectro de absorbância sofra um deslocamento para comprimentos de onda maiores. Este deslocamento está associado com o enfraquecimento do confinamento quântico dos portadores.

O deslocamento do espectro de absorção dos QDs de CdSe pode ser observado também na literatura (NORDELL; BOATMAN; LISENSKY, 2005; GÓMEZ-PIÑEROS; GRANADOS-OLIVEROS, 2018).

Utilizando a técnica de espectroscopia de fotoluminescência foi possível obter os comprimentos de onda de emissão dos QDs de CdSe. A Figura 5.2(a) mostra os espectros de fotoluminescência com intensidade normalizada das mesmas onze amostras caracterizadas pela técnica de espectroscopia de absorção. A Figura 5.2(b) apresenta um diagrama de cromaticidade no qual é indicado o comprimento de onda de emissão de cada amostra.

Figura 5.2 – (a) Espectro de Fotoluminescência com intensidade normalizada de onze amostras de QDs de CdSe. Estas amostras correspondem aquelas caracterizadas pela técnica de absorção óptica. (b) Espectros de emissão das onze amostras indicados no Diagrama de Cromaticidade.



Fonte: Autora (2019).

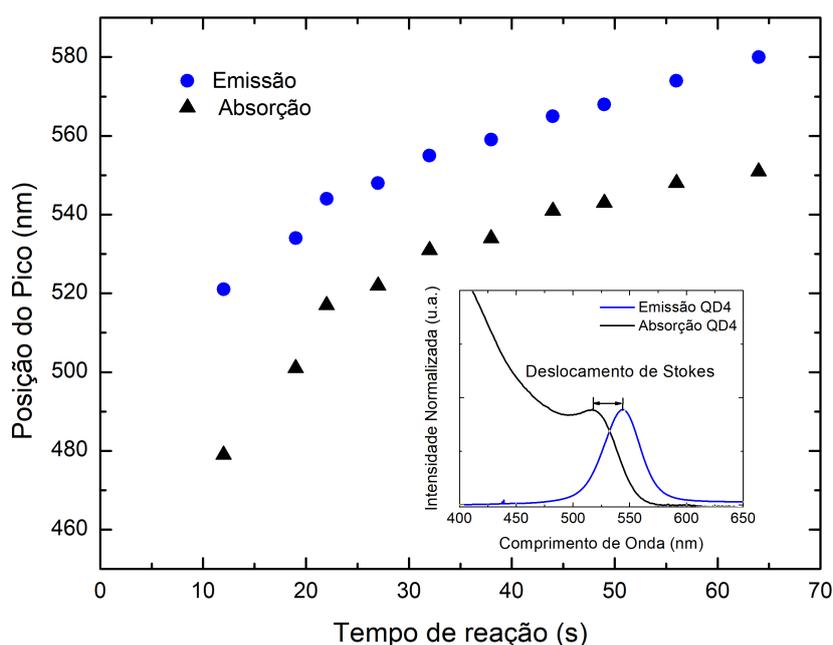
Por meio da Figura 5.2(a), pode-se notar um deslocamento dos picos máximos de emissão do éxciton da banda para valores maiores de comprimento de onda, ou seja, para menores valores de energia. O deslocamento dos picos ocorrem de acordo com a ordem da coleta das amostras durante a síntese que foi realizada em intervalos de tempo diferentes, o que evidencia o aumento dos tamanhos dos QDs. Durante a realização das medidas foi observado que os QDs emitiram luz de cores verde e amarelo, como pode ser verificado por meio do diagrama de cromaticidade mostrado na Figura 5.2(b) e dos valores do comprimento de onda do espectro de emissão apresentados na Tabela 5.1. O diagrama de cromaticidade foi obtido pelo software *ColorCalculator* desenvolvido pela empresa OSRAM SYLVANIA. Este software leva em consideração toda o espectro de emissão da amostra para gerar a coloração percebida que mais se aproxima da observada a olho nu.

O espectro de emissão da amostra QD1 diferentemente das demais amostras demonstra duas bandas centradas em aproximadamente 500 e 591 nm. A primeira (em 500 nm) refere-se à emissão ocorrida por meio da recombinação excitônica e a segunda (em 591 nm) à emissão devido à recombinação excitônica via defeitos na superfície das nanopartículas (ELIAS; ALEXANDER, 2015). Bandas semelhantes a estas também foram observadas por outros autores (UNDERWOOD; KIPPENY; ROSENTHAL, 2001; NORDELL; BOATMAN; LISENSKY, 2005; ELIAS; ALEXANDER, 2015). As duas bandas surgem no espectro de nanopartículas

de CdSe coloidais pequenas, pois apresentam uma grande razão superfície/volume que leva a formação de ligações pendentes de selênio (Se) da superfície. Estas ligações (defeitos) atuam como armadilhas não radiativas para pares elétron-buraco. As armadilhas ficam localizadas entre a banda de condução (BC) e a banda de valência (BV) (UNDERWOOD; KIPPENY; ROSENTHAL, 2001).

Durante a fotoluminescência, quando o elétron presente na BV absorve um fóton emitido por uma fonte de excitação óptica (laser), este passa para a BC deixando um buraco na BV, formando-se, assim, o par elétron-buraco. Após um intervalo de tempo pequeno, o elétron se recombina com o buraco na BV e emite um fóton que dá origem a banda com pico de emissão máximo, cuja energia é igual a energia entre os dois estados ocupados. Este processo de recombinação é chamado de recombinação radiativa. No entanto, pode haver níveis de energia na banda proibida, conhecidos como armadilhas, em que elétrons e buracos podem ser aprisionados. Ao serem aprisionados na armadilha, os elétrons e buracos se recombinam liberando energia em forma de luz (VALE et al., 2015). Pode-se observar que as armadilhas diminuem de acordo com o aumento do tamanho dos QDs, conforme é observado a partir do espectro da amostra QD2. Esta diminuição está relacionada com a sua passivação por meio da ligação com o cádmio (Cd) e a trioctilfosfina (TOP) durante o crescimento dos QDs na solução.

Figura 5.3 – Valores da posição do pico máximo de Absorção e Fotoluminescência de QDs de dez amostras em relação ao tempo de reação da síntese. O inset ilustra o Deslocamento de Stokes referente aos espectros de absorção e emissão da amostra QD4.



Fonte: Autora (2019).

A Figura 5.3 mostra a diferença entre os valores da posição dos picos máximos de absorção e emissão referente aos QDs de CdSe para dez amostras das onze coletadas. Não foi possível inserir os comprimentos de onda de absorção e emissão dos picos máximos da amostra QD1, pois, não conseguimos obter o comprimento de onda de absorção de pico máximo conforme é mostrado na Figura 5.1.

A diferença entre os valores da posição dos picos máximos de absorção e emissão, que é chamada de deslocamento de Stokes, pode ser melhor visualizada no inset da Figura 5.3 para a amostra QD4. Este deslocamento ocorre devido aos decaimentos não radiativos que o elétron sofre na BC. Este deslocamento refere-se a energia que é transformada em fônons de rede a qual aumenta a temperatura da amostra.

Por meio dos espectros de absorção e emissão obtemos várias informações além dos comprimentos de onda, λ_{ABS} e λ_{EMIS} , como: tamanho médio dos QDs, concentração de nanopartículas de CdSe, Deslocamento de Stokes e a largura à meia altura do pico (FWHM) que indica a polidispersividade do tamanho dos QDs. Estes parâmetros estão dispostos na Tabela 5.1.

O tamanho médio dos QDs de CdSe foi determinado por meio da equação 3.21, a concentração de nanopartículas por meio da equação 3.19, o deslocamento de Stokes foi obtido pela diferença entre o comprimento de onda máximo de fotoluminescência e o comprimento de onda máximo de absorbância de cada amostra e a FWHM foi obtida por meio do ajuste dos espectros de emissão.

Tabela 5.1 – Parâmetros obtidos por meio dos espectros de absorção e fotoluminescência dos pontos quânticos de CdSe de diferentes tamanhos.

Amostra- Tempo de coleta (s)	λ_{EMIS} (nm)	λ_{ABS} (nm)	Deslocamento de Stokes (nm)	FWHM (nm)	Diâmetro (nm)	Concentração (μm)
QD2- 12	521 \pm 0,2	479 \pm 1	42 \pm 1,2	44,18 \pm 0,01	2,17 \pm 0,01	1,44 \pm 3
QD3- 19	534 \pm 0,2	501 \pm 1	33 \pm 1,2	41,36 \pm 0,01	2,35 \pm 0,01	1,3 \pm 2,6
QD4- 22	544 \pm 0,2	517 \pm 1	27 \pm 1,2	38,6 \pm 0,01	2,53 \pm 0,01	1,74 \pm 3,36
QD5- 27	548 \pm 0,2	522 \pm 1	26 \pm 1,2	37,05 \pm 0,01	2,59 \pm 0,01	1,61 \pm 3,09
QD6- 32	555 \pm 0,2	531 \pm 1	24 \pm 1,2	35,98 \pm 0,01	2,71 \pm 0,02	1,49 \pm 2,81
QD7- 38	560 \pm 0,2	534 \pm 1	26 \pm 1,2	35,59 \pm 0,01	2,76 \pm 0,02	1,88 \pm 3,53
QD8- 44	565 \pm 0,2	541 \pm 1	24 \pm 1,2	35,17 \pm 0,01	2,87 \pm 0,01	1,95 \pm 3,59
QD9- 49	568 \pm 0,2	543 \pm 1	25 \pm 1,2	35,43 \pm 0,01	2,91 \pm 0,01	1,48 \pm 2,73
QD10- 56	574 \pm 0,2	548 \pm 1	26 \pm 1,2	35,08 \pm 0,01	3,00 \pm 0,01	2,22 \pm 4,05
QD11- 64	580 \pm 0,2	551 \pm 1	29 \pm 1,2	35,5 \pm 0,01	3,06 \pm 0,01	2,49 \pm 4,52

Fonte: Autora (2019).

Como dito anteriormente, o deslocamento de Stokes está relacionado com a “perda” de energia através de processos não radiativos. Desta forma, observa-se que a amostra QD2 possui maior perda de energia em relação às demais, o que significa que ela apresenta menor intensidade de fotoluminescência, ou seja, menor rendimento quântico. A explicação para este fato pode estar relacionada com as bandas de armadilha que surgem devido as ligações pendentes de selênio (Se) da superfície que são mais significativas para QDs menores. Além disso, foi observado que a FWHM das amostras apresentou valores próximos mostrando que a distribuição estreita de tamanhos de QDs de cada amostra praticamente não variou. Pode-se notar também, que o tamanho dos QDs de CdSe sofreu um aumento em função do tempo de coleta das amostras.

O cálculo da concentração fez-se necessário devido ao fato que a quantidade de amostra coletada em cada alíquota não era uniforme. Portanto, cada amostra tem uma concentração diferente.

Os resultados de absorção e fotoluminescência mostrados se referem a onze amostras que foram realizadas em apenas uma única síntese. Porém é importante salientar que foram realizadas diversas outras sínteses possuindo amostras de QDs com diâmetros menores ($\approx 2,13$ nm) e maiores ($\approx 3,52$ nm) com comprimento de onda de emissão máxima centrada em torno de 499 a 612 nm, ou seja, que emitem luz nas cores verde ao laranja.

5.2 Medidas de Espalhamento de Luz Dinâmico da Dispersão de Laponita em H_2O

O fenômeno de envelhecimento das suspensões de Laponita em H_2O foi estudado por meio da técnica de Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS). Foram realizadas medidas de DLS em amostras com concentração de argila de $C_w = 4\%$ em massa por meio do setup de espalhamento de luz desenvolvido durante este trabalho (ver seção 3.2), e pelo equipamento de DLS comercial da marca Brookhaven presente no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa. As medidas de DLS foram realizadas em temperatura ambiente.

Conforme apresentado na seção 2.3, o envelhecimento das dispersões de Laponita ocorre após a nanoargila ser dissolvida em água deionizada por meio de uma rápida agitação. Após uma agitação de 30 min, é formada uma solução transparente e clara com uma viscosidade próxima da água. No entanto, com o tempo, a viscosidade da solução vai aumentando espontaneamente. Esta alteração da viscosidade se dá devido às interações atrativas e repulsivas que ocorrem entre os nanodiscos de Laponita carregados eletricamente e está relacionada com o

fenômeno de envelhecimento do sistema. Durante o aumento da viscosidade a dinâmica do sistema diminui, isto é, a mobilidade dos nanodiscos fica cada vez mais lenta. Este comportamento da dinâmica das dispersões de Laponita pode ser facilmente evidenciado pelas mudanças nas propriedades do espalhamento elástico da luz, e portanto, foi utilizado a técnica de DLS que faz a autocorrelação temporal da intensidade da luz espalhada pela amostra.

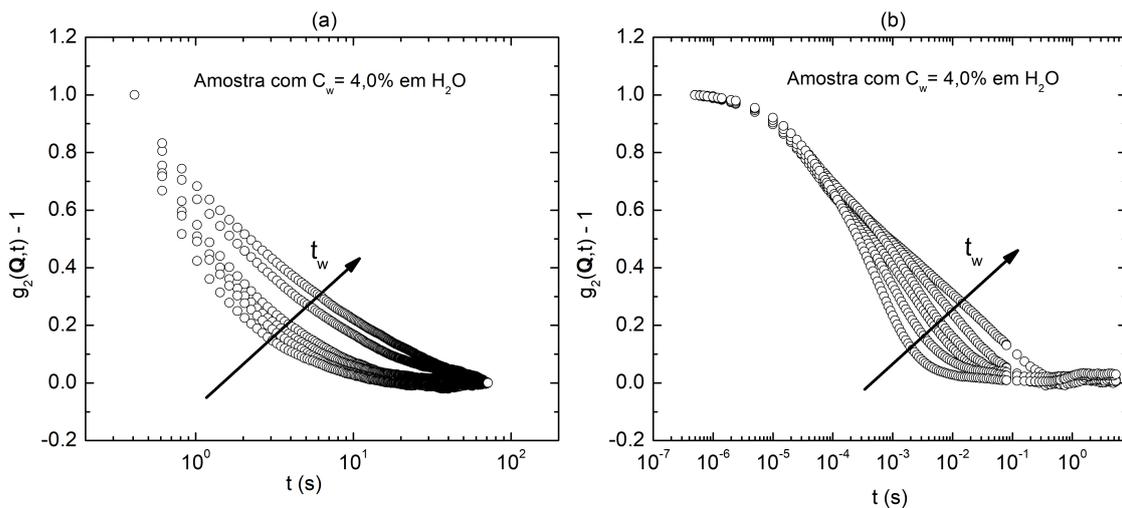
Após o preparo do sistema Laponita em H_2O , a amostra foi colocada em um recipiente de vidro transparente para a realização das medidas de DLS por meio do nosso aparato e do equipamento Brookhaven, apresentados na subseção 3.2.1.

Como os nanodiscos de Laponita apresentam um movimento Browniano, a intensidade da luz laser espalhada por eles flutua no tempo. As flutuações da intensidade de luz espalhada pela amostra, estudadas por meio do nosso aparato, foram detectadas pela câmera CCD, posicionada a um ângulo de espalhamento de 90° em relação ao feixe de luz incidente. O ângulo de 90° refere-se a um valor de vetor de espalhamento Q de aproximadamente $1,4 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, o qual foi determinado pela expressão $Q = (4\pi n/\lambda_i) \text{sen}(\theta/2)$, sendo λ_i o comprimento de onda do laser e n o índice de refração do solvente. Cada medida de DLS durou 7 min e foi obtida a cada 8 min após a obtenção da medida anterior. O vídeo obtido em cada medida era composto por 2000 imagens, parâmetro este que pode ser alterado pelo usuário. Foram realizadas 275 medidas. As flutuações da intensidade da luz de cada medida, após serem correlacionadas, foram analisadas por meio das medidas da função de autocorrelação de intensidade, e diante destas análises, foram obtidas informações sobre a dinâmica do sistema que muda com o tempo de espera, t_w .

Na Universidade Federal de Viçosa, as flutuações da intensidade da luz espalhada pela amostra foram detectadas por um detector fotodiodo de avalanche, conforme já mencionado na subseção 3.2.1. O fotodiodo consegue capturar fótons com uma resolução temporal de microsegundos. Cada medida de correlação possui valor temporal inicial de 500 ns e final de 500 s. Em cada medida a intensidade da luz espalhada de um único ponto da amostra era armazenada. Já em comparação com nosso aparato, a câmera CCD detecta a intensidade de luz espalhada por vários pontos da amostra ao mesmo tempo. As medidas de DLS realizadas na UFV duravam 15 min e eram obtidas consecutivamente. As intensidades de luz detectada eram correlacionadas antes de serem armazenadas no computador. Foram realizadas 90 medidas de DLS em uma amostra.

Nas Figuras 5.4(a) e (b) são mostrados os comportamentos das funções de autocorrelação de intensidade normalizada detectada pelo nosso aparato e pelo equipamento Brookhaven, respectivamente. Este comportamento corresponde ao envelhecimento das dispersões de Laponita. Cada uma das curvas de autocorrelação mostrada foi obtida em intervalos de tempo iguais, que corresponde a evolução da amostra em função do tempo de espera (t_w) indicado por uma seta na Figura 5.4. A primeira medida realizada por meio do nosso aparato, referente à primeira curva da esquerda da Figura 5.4, ocorreu após 110 min da amostra ser preparada (referente ao tempo de espera inicial $t_w = 0$). Já pelo outro equipamento, a primeira medida foi realizada após 12 min da preparação da amostra. Este tempo corresponde ao intervalo desde que a amostra acaba de ser preparada até a realização da primeira medida.

Figura 5.4 – Evolução do tempo de espera (indicado pela seta) da função de autocorrelação de intensidade da luz espalhada por uma amostra com $C_w = 4,0\%$ em massa em H_2O , referente às medidas realizadas pelo nosso aparato (a) e pelo equipamento Brookhaven Co (b).



Fonte: Autora (2019).

Foi observado por meio das Figuras 5.4(a) e (b) uma evolução espontânea do decaimento das curvas para tempos maiores. Isso significa que a mobilidade das partículas diminui, fazendo com que a flutuação de intensidade seja mais lenta durante o envelhecimento. Devido a evolução da função de autocorrelação em direção aos valores maiores do tempo de relaxação, é possível controlar o tempo entre cada aquisição dos dados para evitar que a amostra envelheça durante uma única medição.

Além do decaimento das curvas para tempos maiores, pode-se observar outro decaimento para tempos menores apresentado na Figura 5.4(b), o qual não sofreu alteração ao longo do envelhecimento da amostra. Este decaimento está relacionado com a mobilidade rápida de

partículas presas pela vizinhança. Na Figura 5.4(a), este decaimento não foi visto, pois o tempo de captura da intensidade da luz espalhada da câmera CCD é maior em relação ao fotodiodo (em torno de 0,2 s comparado com 500 s do fotodiodo).

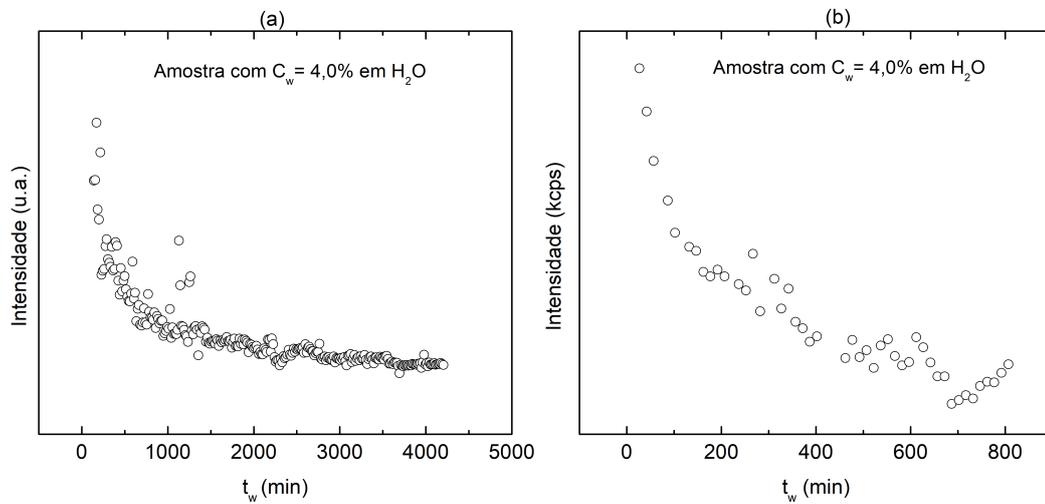
A função de autocorrelação é descrita pela soma de dois decaimentos exponenciais para uma amostra diluída contendo partículas monodispersas. Esta função é a somatória de um decaimento exponencial simples e um decaimento exponencial esticado referentes aos modos de difusão das partículas e é expressa pela equação:

$$g_2(\vec{Q}, t) - 1 = b \left[a \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + (1 - a) \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)^\gamma\right) \right]^2, \quad (5.1)$$

em que a e $(1 - a)$ são as amplitudes dos modos de relaxação rápida e lenta respectivamente, b representa o fator de coerência para toda curva de autocorrelação, τ_1 é o tempo de relaxação relacionado ao movimento difusivo rápido dos nanodiscos na amostra, τ_2 é o tempo de relaxação relacionado a um rearranjo estrutural e γ , que está compreendido na faixa de $0 < \gamma < 1$, é uma medida da largura da distribuição dos tempos de relaxação lenta.

Como a concentração de partículas diminui durante o envelhecimento do sistema, a intensidade da luz espalhada detectada com os dois equipamentos, sofre uma diminuição com o tempo conforme é mostrado nas Figuras 5.5(a) e (b). Além disso, a função de autocorrelação obtida por meio dos dois equipamentos também muda de forma ao longo do tempo de espera, refletindo as mudanças das mobilidades. Diante disso, temos que os parâmetros de ajuste da equação 5.1 serão dependentes do tempo de espera (t_w). Para analisar esta dependência, ajustamos, usando a equação 5.1, várias curvas de autocorrelação adquiridas durante o envelhecimento do sistema nos regimes ergódico e não ergódico.

Figura 5.5 – Intensidade média da luz espalhada ao longo do tempo de espera t_w obtida pelo nosso aparato (a) e pelo equipamento Brookhaven Co (b).

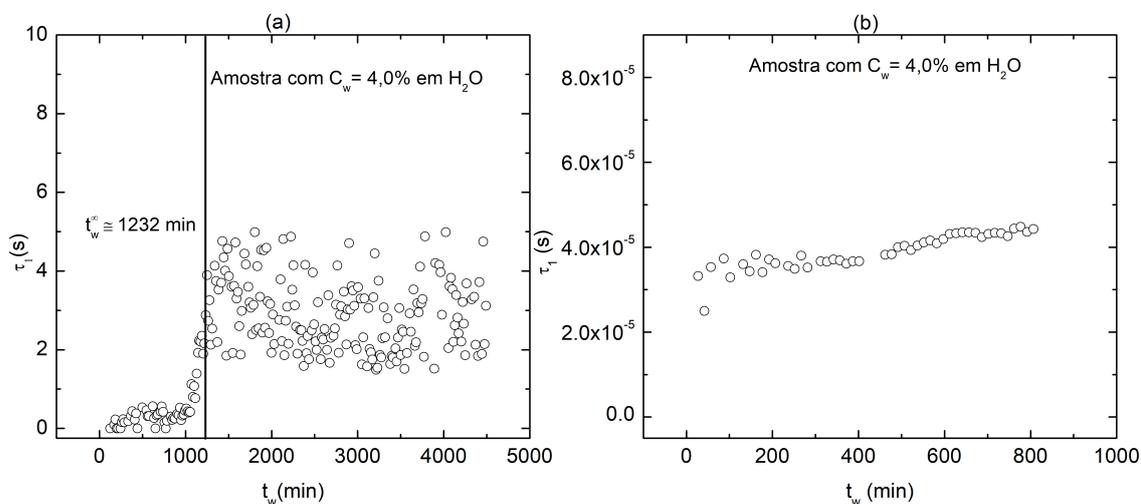


Fonte: Autora (2019).

Nas Figuras 5.6 e 5.7 são mostrados os parâmetros τ_1 e τ_2 obtidos em função do tempo de espera referentes às medidas realizadas com o nosso setup (FIGURA 5.6(a)) e com o equipamento da UFV (FIGURA 5.6(b)). Pode-se observar na Figura 5.6(a) que o tempo de relaxação rápido, τ_1 , aumenta exponencialmente até um tempo de espera $t_w^\infty \approx 1232$ min e, em seguida, flutua em torno de um valor médio. Este tempo de espera indica uma transição de fase do sistema que passa da fase líquida para a fase sólida. Isto significa que a mobilidade dos nanodiscos antes dos 1232 min é maior do que após este tempo de envelhecimento, o que implica em flutuações de intensidade maiores. Entretanto, como ocorre interações entre os nanodiscos, estes sofrem uma diminuição em suas mobilidades até chegarem a um certo estado “preso” levando a uma diminuição das flutuações de intensidade da luz espalhada.

Diante da Figura 5.6(b) pode-se observar que τ_1 também apresenta praticamente o mesmo comportamento do τ_1 da Figura 5.6(a). Ele permanece constante em torno de um certo valor médio. Com base na literatura, o primeiro comportamento não evidenciado, entretanto o segundo comportamento foi observado, porém durante todo envelhecimento. O segundo comportamento está associado à dinâmica rápida referentes às partículas de Laponita (BELLOUR et al., 2003).

Figura 5.6 – Evolução do tempo de relaxação τ_1 com o tempo de espera para a amostra com $C_w = 4,0\%$ estudada por meio do nosso aparato (a) e do equipamento Brookhaven Co (b).

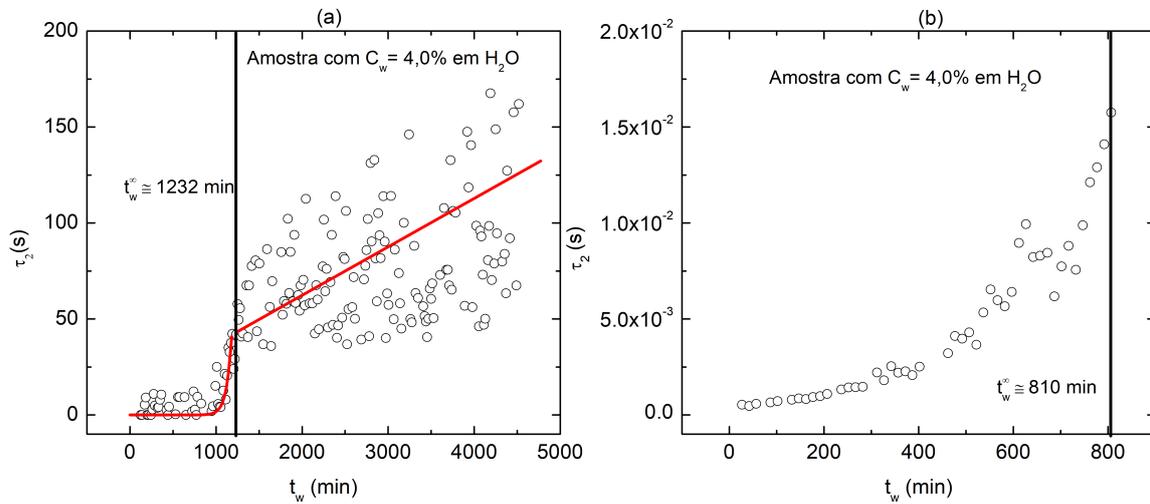


Fonte: Autora (2019).

Por meio das Figuras 5.7(a) e (b) pode-se perceber um aumento exponencial rápido do tempo de relaxamento lento, τ_2 , até o tempo de espera t_w^∞ de aproximadamente 1232 min e 810 min, ponto em que ocorre a quebra da ergodicidade. Após este tempo de espera, foi observado que τ_2 da Figura 5.7(a) aumenta linearmente com o tempo de espera, já o τ_2 da Figura 5.7(b) não apresenta este comportamento. Este fato ocorre porque o fotodiodo utilizado por esta técnica faz somente medidas de intensidade da luz espalhada em um único ponto da amostra. Desta forma, para computar a função de correlação este só realiza a média temporal. Já no caso da câmera CCD, a intensidade da luz é coletada em diferentes pontos da amostra pelos pixels que compõem o sensor. Desta forma, é possível realizar estatística tanto espacial quanto temporal, o que permite fazer medidas na amostra mesmo no estado não ergódico.

Como τ_2 está relacionado com um rearranjo estrutural que ocorre na amostra, logo temos que durante o envelhecimento do sistema os nanodiscos de Laponita estão interagindo entre eles de modo a formar uma certa estrutura ao longo da amostra. À medida que este rearranjo vai crescendo a dinâmica do sistema vai diminuindo. A estrutura formada ao longo da amostra refere-se a estrutura do sistema na fase nemática, pois a amostra contém uma concentração de argila de 4,0% em massa (RUZICKA; ZACCARELLI, 2011). Logo, a estrutura é formada por nanodiscos orientados em uma direção preferencial conforme está ilustrado na Figura 2.10(f) da subseção 2.3.3 (seção 2.3).

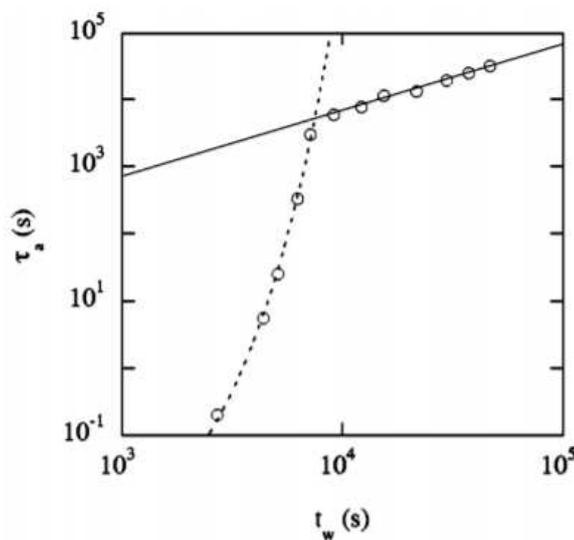
Figura 5.7 – Evolução do tempo de relaxação τ_2 com o tempo de espera para a amostra com $C_w = 4,0\%$ em massa estudada por meio do nosso aparato (a) e do equipamento Brookhaven Co (b). As linhas preta e vermelha servem de guia para os olhos.



Fonte: Autora (2019).

Os comportamentos que o parâmetro τ_2 apresenta com o tempo de espera, durante o envelhecimento, observados por meio do nosso aparato experimental estão de acordo com estudos já feitos sobre o envelhecimento das suspensões de Laponita como pode ser observado na Figura 5.8.

Figura 5.8 – Tempo de relaxação da estrutura, τ_2 , em função do tempo de espera para a amostra com $C_w = 3,5\%$ em H_2O a $Q = 8,9 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$.



Fonte: Adaptado de (BELLOUR et al., 2003).

A Figura 5.8 mostra os resultados de (BELLOUR et al., 2003) para uma amostra com $C_w = 3,5\%$ em H_2O a $Q = 8,9 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$, obtidos por meio de medidas realizadas pela técnica DLS multispeckle. Bellour e colaboradores, ao realizarem as medidas, puderam acompanhar o envelhecimento da amostra durante um tempo de espera longo e, com isso, conseguiram obter dois regimes de envelhecimento distintos que foram chamados de envelhecimento exponencial e envelhecimento completo. O envelhecimento exponencial ocorre no regime ergódico e está relacionado com o processo de formação de “gaiolas” que fazem com que o sistema fique com a mobilidade cada vez mais reduzida. Já o envelhecimento completo ocorre no regime não ergódico. Diante destes resultados, percebemos que os nossos resultados estão de acordo com os de Bellour e colaboradores, podendo-se observar os dois regimes de envelhecimento através dos ajustes feitos na parte exponencial e linear mostrados na Figura 5.7(a).

5.3 Medidas de Espalhamento de Luz Dinâmico dos Nanocompósitos de Laponita/Pontos Quânticos Coloidais

O fenômeno de envelhecimento das dispersões de Laponita, após se misturarem com pontos quânticos coloidais, também foi investigado por meio da técnica de Espalhamento de Luz Dinâmico.

Sabe-se que o envelhecimento das dispersões é alterado com a concentração de nano-argila e de sal presente no sistema. Diante disto, resolvemos investigar o comportamento do envelhecimento das dispersões de Laponita com concentração de $C_w = 4\%$ (m/m) em H_2O misturadas com pontos quânticos coloidais.

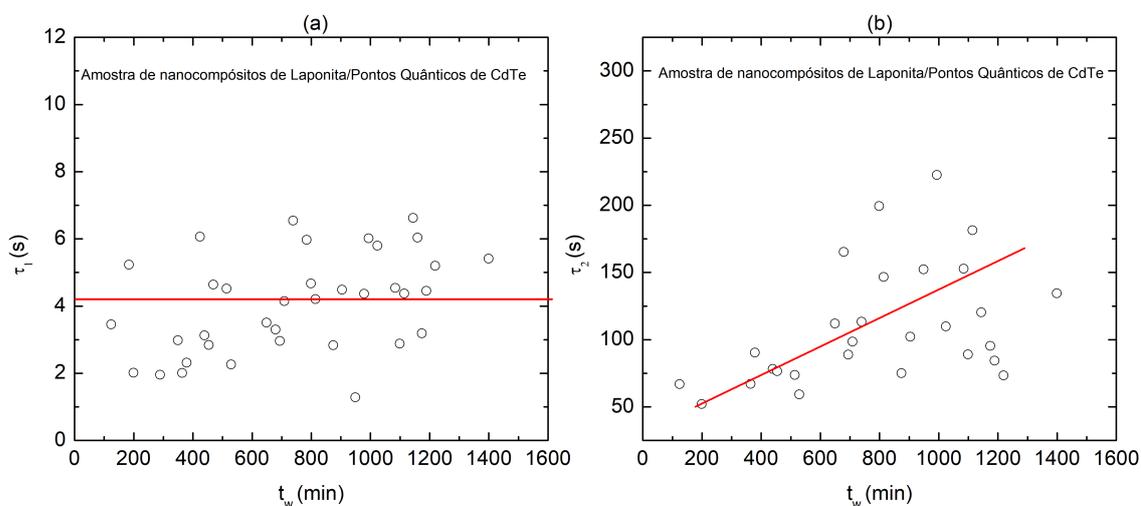
Como descrito na seção 4.3, a solução de pontos quânticos de CdSe sintetizados por nosso grupo não são solúveis em água. Para torná-los solúveis em água e posteriormente possíveis de serem misturados com a argila, funcionalizamos os QDs com Dodecil Sulfato de Sódio (SDS). Nesta funcionalização, o SDS forma uma micela ao entorno dos QDs (ver Figura 2.23) o que faz com que a solução se torne extremamente opaca. Esta opacidade impossibilita aplicações desta solução em dispositivos ópticos e também realizações de medidas de espalhamento de luz. Desta forma para as medidas de espalhamento de luz no compósito foram utilizados QDs de CdTe solúveis em água, como descrito na seção 4.3.

Foram realizadas 96 medidas de DLS na amostra de nanocompósitos com concentração de 4 % em massa de Laponita e QDs de CdTe. As mesmas condições experimentais utilizadas para a amostra pura de Laponita foram utilizadas. As flutuações da intensidade da luz de cada

medida, após serem correlacionadas, foram analisadas por meio das medidas da função de auto-correlação de intensidade, e diante destas análises, foram obtidas informações sobre a dinâmica do sistema que muda com o tempo de espera, t_w .

Na Figura 5.9 estão ilustrados os tempos de relaxação rápido (τ_1) e lento (τ_2) em função do tempo de espera t_w para a amostra de nanocompósitos de Laponita e QDs de CdTe.

Figura 5.9 – Evolução dos tempos de relaxação rápido τ_1 (a) e lento τ_2 (b) com o tempo de espera para a amostra de nanocompósitos de Laponita/QDs de CdTe.



Fonte: Autora (2019).

Pode-se observar que τ_1 permanece praticamente constante em torno de aproximadamente 4,2 s e que τ_2 aumenta linearmente a partir de aproximadamente 50 s ao longo do tempo de espera. Comparando com os resultados das medidas de DLS realizadas em amostras de dispersões de Laponita pura, percebemos que a parte associada ao regime ergódico não foi detectada, e com isso, não foi possível observar a transição líquido-sólido da amostra. Este fato pode ter ocorrido devido a demora para iniciar as medidas, pois assim que iniciou o processo de medidas observamos macroscopicamente que a amostra já se encontrava bastante viscosa. A primeira medida de DLS foi realizada uma hora após a preparação da amostra. Isto indica que as primeiras medidas de DLS no compósito foram realizadas com a amostra no processo de transição líquido-sólido. Este fato pode ser evidenciado pelos valores iniciais de τ_2 que foram de aproximadamente 50 s assim como para Laponita pura após a transição de fase. Observa-se desta forma que a adição dos QDs de CdTe acelerou de maneira significativa o envelhecimento da dispersão de argila que passou de 1232 min para aproximadamente 200 min. O aceleração do sistema Laponita pode ter ocorrido devido à presença de íons de sódio na solução de QDs

de CdTe (conforme indicado na equação 4.3) e à carga negativa presente na sua superfície dos QDs devido ao TGA ligado à sua superfície (ABDELBAR et al., 2016).

5.4 Medidas elétricas IxV e Ixt

Com intuito de observar as mudanças nas propriedades elétricas do sistema durante seu envelhecimento, foram utilizadas medidas elétricas de IxV e Ixt, para um valor fixo de V. Todas as medidas elétricas foram realizadas em temperatura ambiente por meio do nosso aparato experimental desenvolvido durante o desenvolvimento deste trabalho (ver na seção 3.1). É importante salientar que para o melhor de nosso conhecimento, não encontramos dados na literatura que demonstram através de medidas elétricas o envelhecimento da argila. Portanto todos os parâmetros utilizados nestas medidas foram estabelecidos por tentativa e erro e baseado em alguns estudos de amostras salinas.

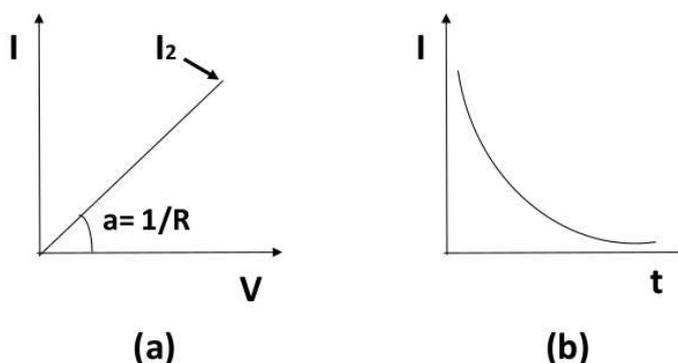
Foram ajustados os parâmetros do programa que controla os dados de entrada e saída das medidas. Estes parâmetros são: a tensão inicial e final aplicada na solução, o passo entre cada aplicação de ddp crescente (para a curva IxV), o número de aquisições, o tempo para a aplicação de uma tensão constante (tensão final para a curva Ixt) e o tempo de espera entre cada medida.

As medidas elétricas foram realizadas em amostras com a mesma concentração, $C_w = 4,0\%$ em massa, em H_2O , nas quais foram aplicados diferentes valores de tensão DC, 0,2 a 1,0 V. Os valores de corrente obtidos das amostras foram da ordem de dezenas de nanoampères (nA).

Para se observar o processo de envelhecimento por meio das medidas elétricas foram realizadas em torno de 500 medidas em uma dada amostra. Cada medida durou aproximadamente 61 s, na qual foram realizados dois processos de coletas de dados. O primeiro refere-se aos dados que geram uma curva IxV, em que aplicou-se sobre a amostra uma tensão crescente até um certo valor de tensão final (esta medida durou aproximadamente 1 s). Em seguida, foi iniciado o outro processo, em que o valor da tensão final aplicado à amostra foi mantido constante por aproximadamente 60 s, obtendo assim dados referentes à curva Ixt.

Os dados obtidos foram analisados com o auxílio de um programa que desenvolvemos em MatLab que teve como objetivo ajustar as curvas IxV e Ixt, utilizando uma função linear ($I = aV + b$) para a curva IxV e uma função de duplo decaimento exponencial ($I = I_0 + I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-t/\tau_2)$) para a curva Ixt, como mostra a Figura 5.10.

Figura 5.10 – Curvas da corrente (I) em função da ddp (V) aplicada (a) e da corrente em função do tempo (t) (b).



Fonte: Autora(2019).

Através dos ajustes obtemos os parâmetros a , τ_1 , τ_2 e I_2 que trazem informações a respeito de propriedades elétricas da solução em função do tempo de espera (t_w), as quais nos dá informações sobre o processo de envelhecimento da amostra. Uma destas informações, associada ao coeficiente angular (a), pode nos mostrar o envelhecimento da amostra ou não por meio do comportamento da resistência elétrica na amostra ao longo do tempo de espera. Já τ_1 , τ_2 e I_2 , referentes ao tempo do primeiro decaimento e do segundo decaimento, e à corrente elétrica do ponto máximo da curva $I \times V$ respectivamente, pode nos mostrar se existe uma dinâmica rápida e lenta no sistema e se a transição de fase da amostra cria uma descontinuidade em algum destes parâmetros, assim como ocorre nas medidas de espalhamento de luz (τ_2 em função de t_w).

O coeficiente angular da curva $I \times V$ é obtido por meio da primeira Lei de Ohm dada pela seguinte equação (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2016):

$$V = RI, \quad (5.2)$$

sendo V é a diferença de potencial (ddp) aplicada entre os eletrodos, R a resistência elétrica do material e I é a corrente elétrica através da amostra.

A lei de Ohm é válida para materiais cuja resistência R permanece constante em função da ddp aplicada, o que significa que a corrente elétrica através de um material ôhmico é diretamente proporcional à ddp aplicada. Para este material, o comportamento do gráfico $I \times V$, como mostrado na Figura 5.10, é uma reta cuja inclinação (coeficiente angular) corresponde ao inverso da resistência elétrica do material.

Os resultados a serem apresentados são referentes à mesma amostra que foi estudada por meio da técnica de DLS, amostra com $C_w = 4,0\%$ em massa em H_2O , a qual foi coletada da mesma solução-mãe.

Para verificarmos se o comportamento dos parâmetros ao longo do envelhecimento da dispersão de Laponita refere-se ao envelhecimento ou não, foram realizadas medidas elétricas em amostras de hidróxido de sódio (NaOH) em água nas mesmas condições experimentais utilizadas para amostras de Laponita. A quantidade de NaOH presente na água foi determinada baseando na quantidade de íons de Na presentes na amostra de Laponita preparada para a concentração de Laponita estudada. A massa de NaOH, m_{NaOH} , foi obtida pela seguinte expressão

$$m_{NaOH} = \frac{m_{H_2O} \times C_{Laponita} \times C_1}{C_2}, \quad (5.3)$$

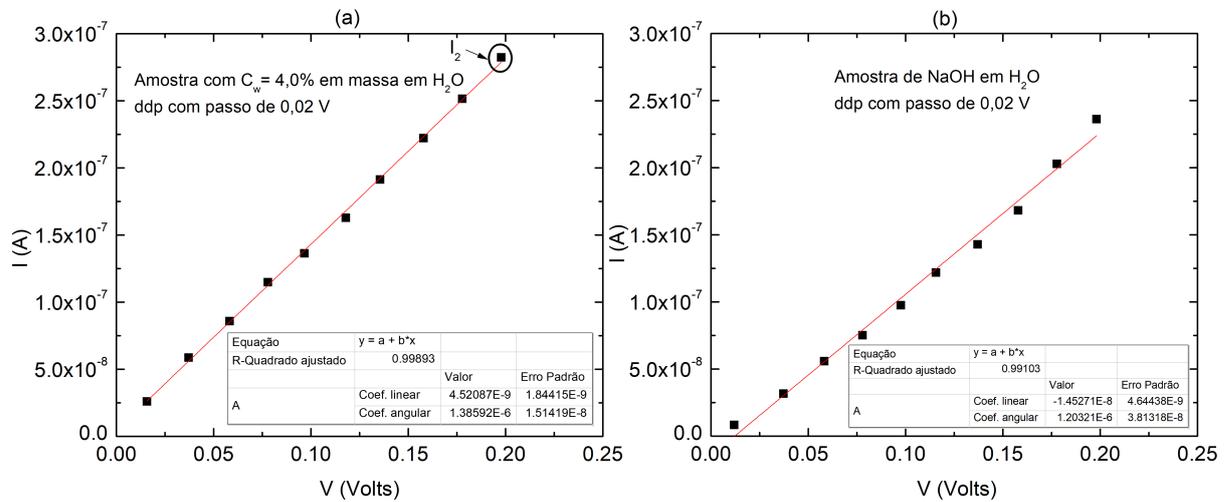
onde $C_{Laponita}$ é a concentração de Laponita desejada, m_{H_2O} é a massa da água deionizada, C_1 é a concentração de Na na composição da Laponita e C_2 a concentração de Na em NaOH.

5.4.1 Curvas IxV e Ixt da amostra com $C_w = 4,0\%$ em massa em H_2O e a de NaOH em H_2O

Por meio dos dados das medidas IxV realizadas na amostra com $C_w = 4,0\%$ em massa e na amostra de NaOH, analisamos o comportamento da resistência elétrica em função do tempo de espera (t_w) mediante ao comportamento do coeficiente angular (a). Para obtermos a curva IxV, foram aplicados entre os eletrodos da célula valores de tensão de 0 a 0,2 V, com passo de 0,02 V.

A Figura 5.11 mostra o comportamento da corrente elétrica em função da ddp aplicada para a amostra de dispersões de Laponita (FIGURA 5.11(a)) e para a amostra de NaOH (FIGURA 5.11(b)). Os gráficos são referentes a uma medida, das 500 medidas realizadas em cada amostra.

Figura 5.11 – Gráfico da corrente (I) em função da ddp (V) aplicada na amostra de (a) dispersões de Laponita em H_2O a um tempo de espera de $t_w = 477$ min e de (b) NaOH em H_2O , para um tempo de espera de $t_w = 348$ min.



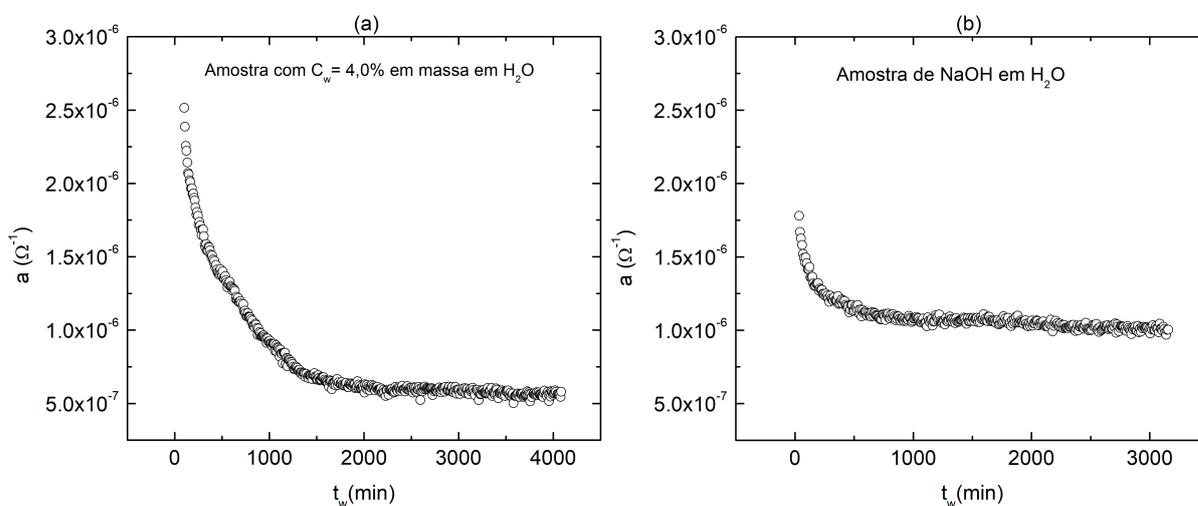
Fonte: Autora (2019).

Foi observado que a corrente elétrica que atravessa as amostras varia linearmente com a ddp aplicada. Isso significa que a amostra apresenta um comportamento próximo ao de um material ôhmico, ou seja, possui uma resistência constante no intervalo de ddp estudado.

Para investigarmos o comportamento da resistência elétrica tanto das dispersões de Laponita quanto de NaOH em H_2O ao longo do tempo t_w (tempo de envelhecimento da amostra do sistema Laponita), analisamos o comportamento do coeficiente angular da reta (inclinação da reta) ao longo de t_w .

Conforme é mostrado na Figura 5.12, podemos observar a curva que representa o comportamento de a ao longo do tempo de espera para a amostra do sistema Laponita (FIGURA 5.12(a)) e para a de NaOH em H_2O (FIGURA 5.12(b)). Percebe-se que a decai exponencialmente até um determinado valor, e em seguida, permanece aproximadamente constante. Diante deste comportamento de a , pode-se perceber que a resistência elétrica na amostra aumenta exponencialmente até um certo tempo de espera e, posteriormente, permanece aproximadamente constante. Este comportamento foi observado para as duas amostras.

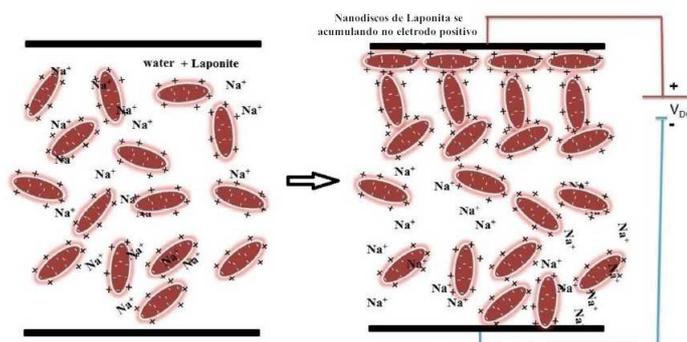
Figura 5.12 – Coeficiente angular em função do tempo de espera para a amostra de (a) dispersões de Laponita em H_2O e de (b) NaOH em H_2O .



Fonte: Autora (2019).

Ao compararmos as duas curvas percebe-se que a amostra de dispersões de Laponita apresenta uma resistência elétrica maior do que a amostra de NaOH em água, pois o coeficiente angular para amostra do sistema Laponita permanece constante em torno de $5,7 \times 10^{-7} \Omega^{-1}$, enquanto para a amostra de NaOH permanece constante em torno de $1,0 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$. Essa pequena diferença do valor de resistência entre as amostras, mostra que os nanodiscos de Laponita presentes na solução além dos íons de Na podem estar influenciando na mobilidade destes íons durante o tempo de envelhecimento em comparação com a amostra que há somente íons de Na e OH. Os nanodiscos, após o preparo da amostra, vão se interagindo de modo que se organizam e formam uma estrutura ao longo de toda amostra levando-a a ter comportamento de um sólido. Acredita-se que quando estes estão sob a ação de um campo elétrico aplicado entre dois eletrodos, os nanodiscos migram para o eletrodo positivo formando uma camada. Além de sofrerem ação do campo elétrico aplicado entre os eletrodos, estes ficam sob ação da força Coulombiana gerada pelos próprios nanodiscos (ver Figura 5.13). Logo, diante da interação entre as nanopartículas a mobilidade dos íons de sódio podem ser afetadas.

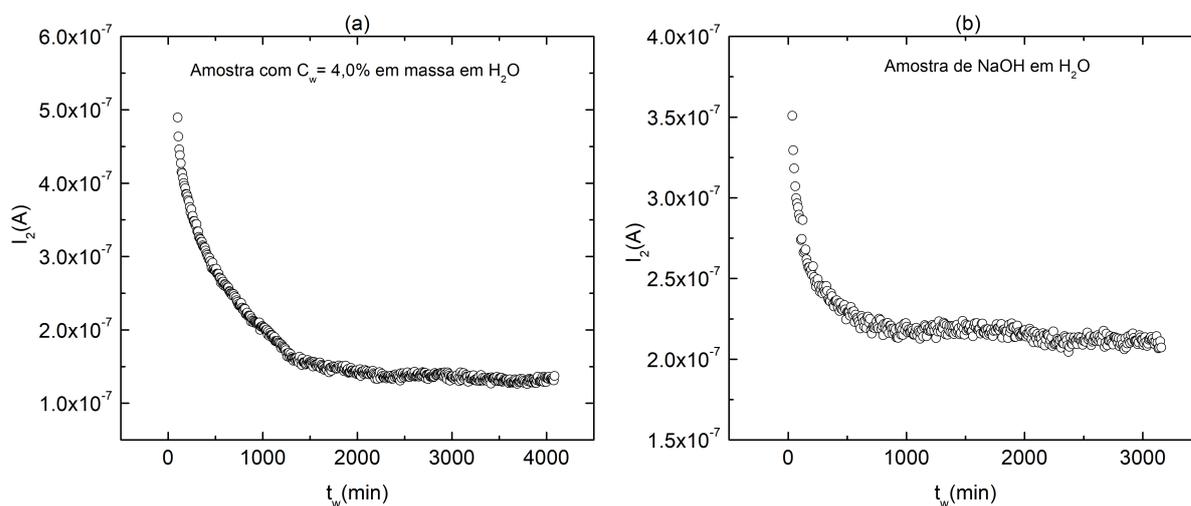
Figura 5.13 – Nanodiscos de Laponita dispersos em água sendo atraídos para o eletrodo positivo.



Fonte: Adaptado por (GADIGE; BANDYOPADHYAY, 2018).

De maneira análoga ao coeficiente angular (a), a condutividade elétrica diminui com o tempo de espera até permanecer constante. Este fato pode ser observado por meio das Figuras 5.14(a) e (b) que mostram a curva da corrente I_2 em função do tempo de espera para as amostras do sistema Laponita e de NaOH, respectivamente. Esta corrente corresponde ao valor final da curva $I \times V$ e inicial da curva $I \times t$, conforme está indicado pela seta na Figura 5.10.

Figura 5.14 – Curva da corrente I_2 em função do tempo de espera t_w para a amostra de (a) dispersões de Laponita em H_2O e de (b) NaOH em H_2O .



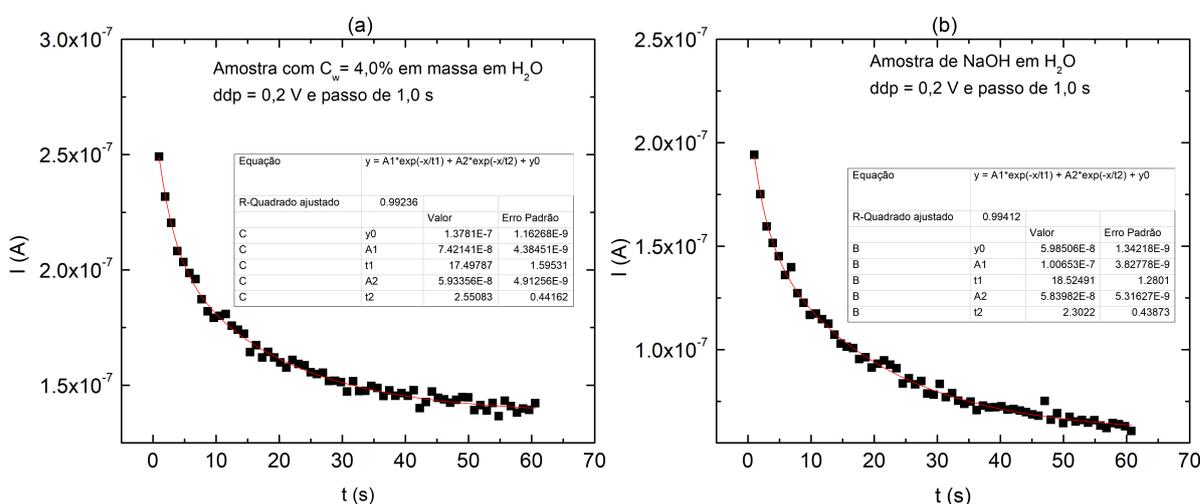
Fonte: Autora (2019).

Pode-se perceber que a condutividade elétrica para a amostra do sistema Laponita é maior na primeira medida do que para a amostra de NaOH, o que pode significar que há mais transportadores de carga na primeira amostra do que na segunda, respectivamente. Além disso, como a amostra de Laponita solidifica ao longo de t_w , sua condutividade elétrica, após sua solidificação, apresenta uma condutividade menor do que a amostra de NaOH. Esta diminuição da

condutividade elétrica para a amostra de Laponita pode estar associado ao acúmulo de discos no eletrodo positivo, que gera uma camada isolante, assim como descrito anteriormente e mostrado na Figura 5.13.

Além da corrente I_2 e a obtidos da curva $I \times V$, também foram estudados os parâmetros τ_1 e τ_2 extraídos das curvas $I \times t$ em função do tempo de espera t_w . A Figura 5.15 mostra a curva $I \times t$ das amostras de dispersões de Laponita (FIGURA 5.15(a)) e de NaOH (FIGURA 5.15(b)) sujeitas a uma ddp de 0,2 V durante 60 s. Estas medidas $I \times V$ são referentes a um tempo de espera de $t_w = 477$ min e $t_w = 348$ min.

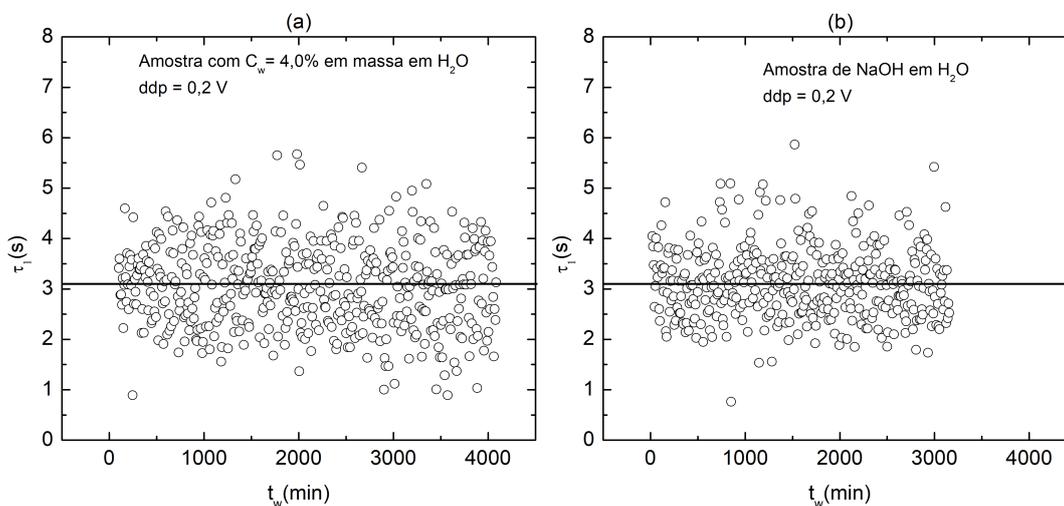
Figura 5.15 – Curva da corrente I em função do tempo t em que é aplicada uma tensão de 0,2 V na amostra de (a) dispersões de Laponita em H_2O e de (b) NaOH em H_2O .



Fonte: Autora (2019).

Os tempos de decaimento τ_1 e τ_2 referem-se aos tempos de menores e maiores valores das curvas $I \times t$ respectivamente. Cada uma das curvas $I \times t$ obtidas durante todo o tempo de transição de fase da amostra de Laponita foram ajustadas, e os parâmetros τ_1 e τ_2 foram estudados em função do tempo de espera t_w . As Figuras 5.16 e 5.17 ilustram o comportamento de cada um dos tempos de decaimento ao longo do tempo de espera t_w para cada amostra.

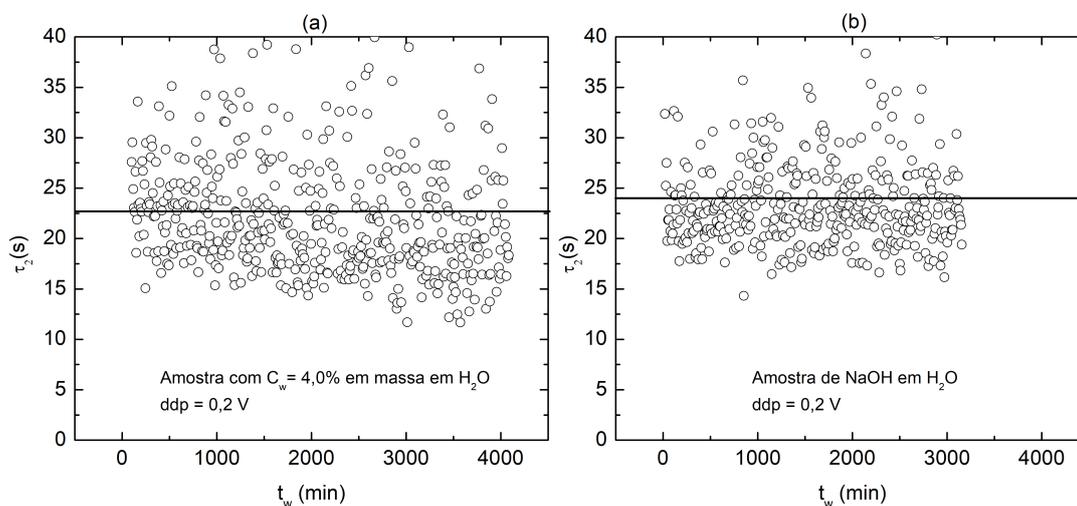
Figura 5.16 – Evolução do tempo de decaimento τ_1 com o tempo de espera t_w para as amostras de (a) dispersões de Laponita em H_2O e de (b) NaOH em H_2O sujeitas a uma ddp de 0,2 V durante 60 s.



Fonte: Autora (2019).

Por meio das Figuras 5.16(a) e (b) foi observado que o tempo de decaimento τ_1 flutua em torno de um valor médio de aproximadamente 3,1 s para as duas amostras. Este tempo de decaimento pode estar relacionado à valores de tempo em que os sistemas possuem uma dinâmica rápida. Já o tempo de decaimento τ_2 , conforme é mostrado nas Figuras 5.17(a) e (b), apresenta o mesmo comportamento de τ_1 , porém a maioria dos valores de τ_2 flutua em torno de um valor médio de 22,5 s para amostra de dispersões de Laponita e de 24 s para amostra de NaOH. O τ_2 pode estar relacionado com a dinâmica lenta do sistema, em que íons de sódio apresentam uma dificuldade de se movimentar pela amostra após um tempo de aplicação da ddp.

Figura 5.17 – Evolução do tempo de decaimento τ_2 com o tempo de espera t_w para as amostras de (a) dispersões de Laponita em H_2O e de (b) NaOH em H_2O sujeitas a uma ddp de 0,2 V durante 60 s.

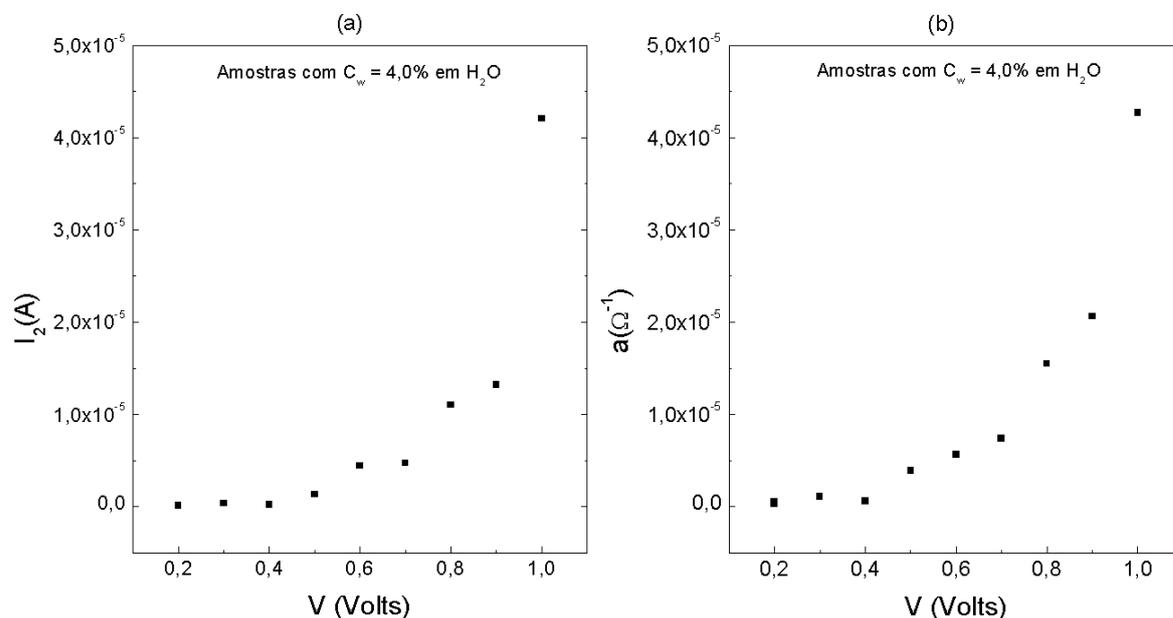


Fonte: Autora (2019).

Também foram realizadas medidas elétricas em oito amostras de Laponita simultaneamente. Para isso foi utilizado um sistema constituído de oito porta-amostras que possui digitalização feita por um Arduino Mega. Cada amostra foi submetida as mesmas medidas descritas anteriormente de I_{xV} e I_{xt} , para valores variados de tensão (0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 e 1,0 V).

As Figuras 5.18(a) e (b) mostram o gráfico de I_2 e a em função da tensão aplicada em amostras com concentração de argila de $C_w = 4,0\%$ em massa. Os valores de I_2 e a apresentados foram obtidos pela média dos valores médios dos 100 últimos pontos de I_2 e a , quando ambos se encontram constante em função de t_w .

Figura 5.18 – Comportamento de I_2 (a) e do coeficiente angular a (b) em função da tensão aplicada sobre amostras com $C_w = 4,0\%$ em massa.



Fonte: Autora (2019).

Observa-se que tanto I_2 quanto a aumentam de forma não linear com a diferença de potencial elétrica aplicada entre os eletrodos. Sugere-se que esta não linearidade ocorre devido a processos faradaicos que ocorrem nestas amostras. De fato, para as amostras submetidas a tensões entre 0,5 e 1,0 V foi observado um escurecimento e a formação de um aglomerado escuro em torno dos eletrodos. Este fato nos auxiliou na escolha da ddp aplicada nas amostras. Valores entre 0,2 e 0,4 V podem ser utilizados, analisando a relação sinal ruído dos resultados obtidos.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi apresentado o estudo da dinâmica das propriedades de dispersões de Laponita em H_2O e dos nanocompósitos de Laponita/pontos quânticos coloidais, e também, das propriedades ópticas dos pontos quânticos de Seleneto de Cádmio suspensos em clorofórmio. Foram obtidos pontos quânticos de tamanhos distintos que emitem um amplo espectro da região do visível que varre do verde ao laranja próximo do vermelho. Estes foram evidenciados por meio das técnicas de Espectroscopia de Absorção e de Fotoluminescência. Dos pontos quânticos sintetizados, obtivemos nanopartículas com diâmetro variando entre 2,13 a 3,52 nm. Estes tamanhos referem-se aos pontos quânticos que passaram pelo processo de precipitação seletiva.

A dinâmica das propriedades de dispersões de Laponita em H_2O foram investigadas por meio das técnicas de Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) e Medidas Elétricas IxV e Ixt. As medidas elétricas e algumas medidas de DLS apresentadas no decorrer desta dissertação, foram realizadas por meio de aparatos experimentais desenvolvidos pelo nosso grupo descritos no capítulo 3. As outras medidas de DLS foram realizadas por meio de outro equipamento comercial pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa.

Foram realizadas medidas de DLS das amostras com $C_w = 4,0\%$ em massa em H_2O . Por meio destas medidas, estudamos as flutuações de intensidade da luz espalhada, detectadas por uma câmera CCD e por um fotodiodo, para investigarmos o processo de envelhecimento da amostra. As flutuações foram estudadas por meio de curvas de função de autocorrelação de intensidade da luz.

Os resultados de espalhamento de luz obtidos por meio do nosso aparato, mostraram que as propriedades dinâmicas da amostra mudam espontaneamente em função do tempo de espera seguido de dois regimes, conforme foi apresentado no gráfico do tempo de relaxação lento τ_2 em função do tempo de espera t_w . O primeiro regime possui um crescimento exponencial do tempo de decaimento lento e o segundo, τ_2 aumenta linearmente em função do tempo de espera. A separação entre os regimes caracteriza a transição de fase da amostra que ocorreu no tempo de espera de aproximadamente $t_w = 1232$ minutos.

As mudanças das propriedades dinâmicas da amostra foram observadas também por meio do gráfico do tempo de relaxação rápido τ_1 em função do tempo de espera t_w . Pode-se observar dois comportamentos, o primeiro associado ao aumento exponencial de τ_1 até o tempo de espera de aproximadamente $t_w = 1232$ minutos, e o segundo indica que τ_1 permanece constante em torno de um valor. Com base na literatura (BELLOUR et al., 2003), τ_1 se mantém

constante durante todo o processo de envelhecimento. O comportamento exponencial observado em τ_1 também foi evidenciado em todas as demais medidas realizadas pelo nosso aparato.

O primeiro comportamento de τ_2 , foi observado por meio das análises dos dados das medidas de DLS realizadas na UFV. O segundo comportamento de ambos decaimentos não puderam ser evidenciados, pois o detector fotodiodo utilizado por esta técnica detecta flutuações de intensidade de luz espalhada em um único ponto da amostra. Desta forma esta técnica consegue extrair informações da dinâmica da amostra somente quando esta se encontra no regime ergódico.

A transição líquido-sólido das dispersões de Laponita constatada por meio dos dados das medidas de DLS, não foi evidenciada por meio dos dados das medidas elétricas realizadas na mesma amostra. Foi observado que os parâmetros obtidos pelas curvas $I \times V$ e $I \times t$ da amostra de dispersões de Laponita apresentaram o mesmo comportamento que os parâmetros obtidos por meio das medidas elétricas realizadas na amostra de NaOH em água.

Medidas de DLS foram realizadas em nanocompósitos de Laponita e pontos quânticos coloidais por meio do nosso aparato. A amostra de nanocompósitos estudada foi a de Laponita/QDs de CdTe. Não foi possível realizar medidas de DLS nos nanocompósitos de Laponita/QDs de CdSe, pois a amostra apresentou uma solução opaca após a funcionalização dos QDs de CdSe.

Após a preparação dos nanocompósitos de Laponita/QDs de CdTe, pode-se constatar que os QDs aceleram o processo de envelhecimento das dispersões de Laponita. Este aceleração da transição líquido-sólido foi observado macroscopicamente. Além disso, foi observado que a intensidade da luz emitida pelos QDs diminui em relação à quando eles estão dispersos em somente água. A causa do aceleração pode ser devido à presença de íons de sódio na amostra de QDs de CdTe e à carga elétrica negativa presente na superfície dos QDs por causa do TGA ligados em sua superfície.

Como perspectiva de continuidade do presente trabalho, pretende-se produzir nanocompósitos de Laponita/Pontos Quânticos de CdSe de forma que as amostras sejam transparentes e observar se haverá alguma mudança nas propriedades ópticas dos QDs. Para isso, devem ser feitas várias amostras variando a concentração de cada componente.

REFERÊNCIAS

- ABDELBAR, M. F. et al. Photo-induced interaction of thioglycolic acid (tga)-capped cdte quantum dots with cyanine dyes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier, v. 168, p. 1–11, 2016.
- ADDITIVES, B. **Instruments**. 2008. Disponível em: <https://www.byk.com/fileadmin/byk/additives/product_groups/rheology/former_rockwood_additives/technical_brochures/BYK_BRI21_LAPONITE_EN.pdf>.
- ALIVISATOS, A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 271, n. 5251, p. 933–937, 1996.
- ARAÚJO, E. A. et al. Aspectos coloidais da adesão de micro-organismos. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 33, n. 9, p. 1940–1948, 2010.
- ARAY, Y. et al. Electrostatics for exploring the nature of water adsorption on the laponite sheets' surface. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 107, n. 34, p. 8946–8952, 2003.
- BARBOSA, V. **Estudo do comportamento geotécnico de um solo argiloso de Cabrobó, potencialmente expansivo, estabilizado com cal**. 2013. 111 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) — Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. Department of Chemistry and Biochemistry University of Texas at Austin. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2001.
- BELLOUR, M. et al. Aging processes and scale dependence in soft glassy colloidal suspensions. **Physical review E**, APS, v. 67, n. 3, p. 031405, 2003.
- BERA, D. et al. Quantum dots and their multimodal applications: a review. **Materials**, Molecular Diversity Preservation International, v. 3, n. 4, p. 2260–2345, 2010.
- BERNE, B. J.; PECORA, R. **Dynamic Light Scattering with applications to biology, chemistry and Physics**. [S.l.]: New York: Wiley, 1976.
- BOTAN, R. et al. Síntese e caracterização de nanocompósitos esfoliados de poliestireno: hidróxido duplo lamelar via polimerização in situ. **Polímeros**, SciELO Brasil, v. 21, n. 1, 2011.
- BRETT, A. M. C. F. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. [S.l.]: Almedina Coimbra, 1996. v. 1.
- CHAVES, C. R. **Síntese, silanização e caracterização de pontos quânticos de CdTe/CdS e CdS/Cd(OH)₂ para aplicações em sistemas biológicos**. 2011. 153 p. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) — Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.
- CHIU, C.-W.; LIN, J.-J. Self-assembly behavior of polymer-assisted clays. **Progress in Polymer Science**, Elsevier, v. 37, n. 3, p. 406–444, 2012.
- CHUI, J. **Spectroscopy overview**. [S.l.], 2011. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Spectroscopy_overview.svg>. Acesso em: 17 nov. 2018.
- COELHO, A. C. V.; SSANTOS, P. de; SSANTOS, H. de. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 30, n. 1, p. 146, 2007.

CUMMINS, H. Z. Liquid, glass, gel: The phases of colloidal laponite. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 353, n. 41-43, p. 3891–3905, 2007.

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 104, n. 9, p. 3893–3946, 2004.

DOMINGUINI, L. et al. Comportamento térmico de compósitos ps-hdl (mg-al) modificados com dbs e sds. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Associação Brasileira de Polímeros, v. 25, 2015.

DONEGÁ, C. de M.; LILJEROTH, P.; VANMAEKELBERGH, D. Physicochemical evaluation of the hot-injection method, a synthesis route for monodisperse nanocrystals. **Small**, Wiley Online Library, v. 1, n. 12, p. 1152–1162, 2005.

ELIAS, P.; ALEXANDER, H. Caracterización óptica de defectos superficiales en puntos cuánticos coloidales de seleniuro de cadmio (cdse). **Revista Matéria**, v. 20, n. 3, p. 676–681, 2015.

ESTEVEES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 27, n. 5, p. 798–806, 2004.

GADIGE, P.; BANDYOPADHYAY, R. Electric field induced gelation in aqueous nanoclay suspensions. **Soft matter**, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 34, p. 6974–6982, 2018.

GÓMEZ-PIÑEROS, B. S.; GRANADOS-OLIVEROS, G. Síntesis y caracterización de las propiedades ópticas de puntos cuánticos de cdse y cdse/zns. **Revista Colombiana de Química**, v. 47, n. 1, p. 57–63, 2018.

GÖTZE, W. **Complex dynamics of glass-forming liquids: A mode-coupling theory**. [S.l.]: OUP Oxford, 2008. v. 143.

GRÜNER, M. C. et al. Reaching biocompatibility with nanoclays: Eliminating the cytotoxicity of ir (iii) complexes. **ACS applied materials & interfaces**, ACS Publications, v. 10, n. 32, p. 26830–26834, 2018.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de física, volume 3: eletromagnetismo**. 10. ed. [S.l.: s.n.], 2016. v. 3.

HAN, Y.-H. et al. Sol–gel-derived organic–inorganic hybrid materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 353, n. 3, p. 313–320, 2007.

HERRERA, N. N. et al. Aqueous dispersions of silane-functionalized laponite clay platelets. a first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites. **Langmuir**, ACS Publications, v. 20, n. 5, p. 1564–1571, 2004.

JABBARI-FAROUJI, S. et al. Multiple nonergodic disordered states in laponite suspensions: A phase diagram. **Physical Review E**, APS, v. 78, n. 6, p. 061405, 2008.

JUNIOR, M. J.; VARANDA, L. C. O mundo dos colóides. **Química nova na escola**, n. 9, p. 9–13, 1999.

KOMARNENI, S. Nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, The Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 12, p. 1219–1230, 1992.

KONTOGEORGIS, G. M.; KIIL, S. **Introduction to applied colloid and surface chemistry**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2016.

LABANDA, J.; SABATÉ, J.; LLORENS, J. Rheology changes of laponite aqueous dispersions due to the addition of sodium polyacrylates of different molecular weights. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Elsevier, v. 301, n. 1-3, p. 8–15, 2007.

LEITE, E. R. Nanocrystals assembled from the bottom up. In: **Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology**. [S.l.]: American Scientific Publishers, 2004. v. 6, n. 554, p. 537–554.

LEITE, F. L. et al. Theoretical models for surface forces and adhesion and their measurement using atomic force microscopy. **International journal of molecular sciences**, Molecular Diversity Preservation International, v. 13, n. 10, p. 12773–12856, 2012.

LEZHNINA, M.; KYNAST, U. Optical properties of matrix confined species. **Optical Materials**, Elsevier, v. 33, n. 1, p. 4–13, 2010.

LIANG, L.; LIU, J.; GONG, X. Thermosensitive poly (n-isopropylacrylamide)- clay nanocomposites with enhanced temperature response. **Langmuir**, ACS Publications, v. 16, n. 25, p. 9895–9899, 2000.

LIKOS, C. N. Effective interactions in soft condensed matter physics. **Physics Reports**, Elsevier, v. 348, n. 4-5, p. 267–439, 2001.

MARQUES, F. A. de M. **Aging Investigations of Laponite Systems**. 2013. 117 p. Tese (Doutorado em Física) — Sapienza – University of Rome, 2013.

MARTIN, C. et al. Dissociation of thixotropic clay gels. **Physical Review E**, APS, v. 66, n. 2, p. 021401, 2002.

MATUSIAK, J.; GRZĄDKA, E. Stability of colloidal systems-a review of the stability measurements methods. **Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska, sectio AA–Chemia**, v. 72, n. 1, p. 33–45, 2017.

MAZUMDER, S. et al. Biofunctionalized quantum dots in biology and medicine. **Journal of Nanomaterials**, Hindawi Publishing Corp., v. 2009, p. 38, 2009.

MCKELVEY, J. P. **Solid state and semiconductor physics**. [S.l.]: Harper and Row, 1966.

MELO, F. A. de et al. Structural and microscopic relaxations in a colloidal glass. **Soft Matter**, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 3, p. 466–471, 2015.

MOOS, R. **Produção e caracterização de pontos quânticos a base de sulfeto de zinco via ablação a laser em meio líquido**. 2015. 65 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) — Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

MORAES, S. B. d. et al. Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. **Química Nova**, Sociedade Brasileira de Química, v. 37, n. 1, p. 18–21, 2014.

MOURCHID, A. et al. Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles: equilibrium properties, structure, and rheology of laponite suspensions. **Langmuir**, ACS Publications, v. 11, n. 6, p. 1942–1950, 1995.

MOURCHID, A. et al. On viscoelastic, birefringent, and swelling properties of laponite clay suspensions: revisited phase diagram. **Langmuir**, ACS Publications, v. 14, n. 17, p. 4718–4723, 1998.

MURRAY, C.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse cde (e= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 115, n. 19, p. 8706–8715, 1993.

NEUMANN, M. G. et al. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 23, n. 6, p. 818–824, 2000.

NI, H.; AMME, R. C. Ion redistribution in an electric double layer. **Journal of colloid and interface science**, Elsevier, v. 260, n. 2, p. 344–348, 2003.

NORDELL, K. J.; BOATMAN, E. M.; LISENSKY, G. C. A safer, easier, faster synthesis for cdse quantum dot nanocrystals. **Journal of chemical education**, v. 82, n. 11, p. 1697–1699, 2005.

PADILHA, L. et al. Recombination processes in cdte quantum-dot-doped glasses. **Applied Physics Letters**, AIP, v. 85, n. 15, p. 3256–3258, 2004.

PAULA, F. L. d. O. **Investigação da ordem local de nanocolóides magnéticos por espalhamento em baixo ângulo**. 2009. 144 p. Tese (Doutorado em Física) — Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

PUJALA, R. K. **Dispersion stability, microstructure and phase transition of anisotropic nanodiscs**. [S.l.]: Springer, 2014.

PUJALA, R. K.; BOHIDAR, H. Microstructure and aging dynamics of fluorescent nanoclay co-gels of laponite and montmorillonite. **arXiv preprint arXiv:1608.08796**, 2016.

RAJESHWAR, K.; TACCONI, N. R. de; CHENTHAMARAKSHAN, C. Semiconductor-based composite materials: preparation, properties, and performance. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 13, n. 9, p. 2765–2782, 2001.

REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 4^a. ed. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2015.

RIGLER, R.; VOGEL, H. **Single molecules and nanotechnology**. [S.l.]: Springer, 2007. v. 12.

ROCHA, M. A. **Síntese e propriedades de nanomateriais baseados em hidróxido de níquel obtidos pelo método sol-gel**. 2009. 231 p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) — Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

RÓZ, A. et al. **TÉCNICAS DE NANOCARACTERIZAÇÃO**. [S.l.]: Rio de Janeiro: Elsevier, 2015. v. 3.

RÓZ, A. L. D. et al. **Nanoestruturas**. [S.l.]: Elsevier, 2015. v. 1.

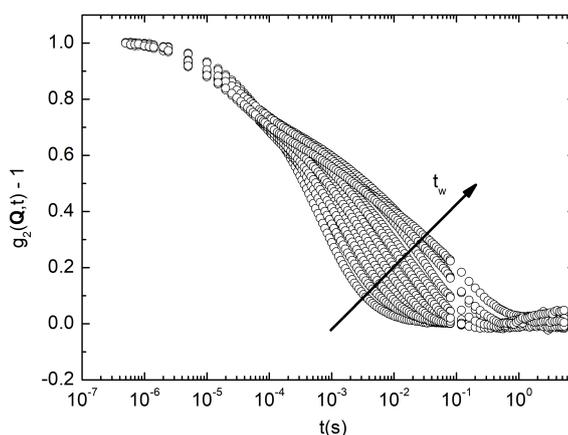
- RUZICKA, B.; ZACCARELLI, E. A fresh look at the laponite phase diagram. **Soft Matter**, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 4, p. 1268–1286, 2011.
- RUZICKA, B. et al. Observation of empty liquids and equilibrium gels in a colloidal clay. **Nature materials**, Nature Publishing Group, v. 10, n. 1, p. 56–60, 2011.
- RUZICKA, B. et al. Competing interactions in arrested states of colloidal clays. **Physical review letters**, APS, v. 104, n. 8, p. 085701, 2010.
- SADEGHI, S. et al. Quantum dot white leds with high luminous efficiency. **Optica**, Optical Society of America, v. 5, n. 7, p. 793–802, 2018.
- SANTOS, J. A. L. d. **Síntese e caracterização de pontos quânticos de CdS, CdSe E CdTe para aplicação em células solares**. 2016. 111 p. Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
- SCHMID, G. et al. **Nanoparticles**. [S.l.]: Wiley VCH, 2004.
- SENE, T. **Nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono/argilas**. 2012. 98 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) — Centro de Ciências Tecnológicas-CCT, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2012.
- SHAN, W. et al. Pressure dependence of the fundamental band-gap energy of cdse. **Applied physics letters**, AIP, v. 84, n. 1, p. 67–69, 2004.
- SHAW, D. J. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**. [S.l.]: Edgard Blücher, 1975.
- SILVA, A. C. A. et al. **Pontos quânticos semicondutores sintetizados via soluções coloidais aquosas: estudos e aplicações nanobiotecnológicas**. 2014. 125 p. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.
- SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Esmeclitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 3, p. 01–11, 2008.
- SILVA, F. O. et al. O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 33, n. 9, p. 1933–1939, 2010.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of instrumental analysis**. [S.l.]: Cengage learning, 2016.
- SMITH, A. M.; NIE, S. Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering. **Accounts of chemical research**, ACS Publications, v. 43, n. 2, p. 190–200, 2009.
- SPERLING, R. A.; PARAK, W. J. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, The Royal Society Publishing, v. 368, n. 1915, p. 1333–1383, 2010.
- SUBILA, K. et al. Luminescence properties of cdse quantum dots: role of crystal structure and surface composition. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 4, n. 16, p. 2774–2779, 2013.

- SUN, W. et al. Effect of adsorbed poly (ethylene glycol) on the gelation evolution of laponite suspensions: Aging time-polymer concentration superposition. **Journal of colloid and interface science**, Elsevier, v. 376, n. 1, p. 76–82, 2012.
- SUN, Y. Controlled synthesis of colloidal silver nanoparticles in organic solutions: empirical rules for nucleation engineering. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 42, n. 7, p. 2497–2511, 2013.
- TANAKA, H. et al. Kinetics of ergodic-to-nonergodic transitions in charged colloidal suspensions: Aging and gelation. **Physical Review E**, APS, v. 71, n. 2, p. 021402, 2005.
- TAWARI, S. L.; KOCH, D. L.; COHEN, C. Electrical double-layer effects on the brownian diffusivity and aggregation rate of laponite clay particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, Elsevier, v. 240, n. 1, p. 54–66, 2001.
- TRIVEDI, E. R.; HATCH, S. L. Synthesis and size dependent properties of cdse quantum dots. **Department of Chemistry. IL**, v. 60208, 2013.
- UNDERWOOD, D. F.; KIPPENY, T.; ROSENTHAL, S. J. Ultrafast carrier dynamics in cdse nanocrystals determined by femtosecond fluorescence upconversion spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 105, n. 2, p. 436–443, 2001.
- VALE, B. R. et al. Efeito da estrutura molecular de ligantes de superfície em pontos quânticos de cdte dispersos em água. **Química Nova**, v. 38, p. 22–29, 2015.
- VIOL, L. C. de S. et al. Precipitação seletiva de tamanhos em nanopartículas semicondutoras coloidais de cdte e cdse: um estudo por espectroscopia uv-vis. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 595–600, 2011.
- VITORETI, A. B. F. et al. Células solares sensibilizadas por pontos quânticos. **Química Nova**, Directory of Open Access Journals, v. 40, n. 4, p. 436–446, 2017.
- WISE, F. W. Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement. **Accounts of Chemical Research**, ACS Publications, v. 33, n. 11, p. 773–780, 2000.
- YANO, K.; USUKI, A.; OKADA, A. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, Wiley Online Library, v. 35, n. 11, p. 2289–2294, 1997.
- YIN, Y.; ALIVISATOS, A. P. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic–inorganic interface. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 437, n. 7059, p. 664–670, 2005.
- YU, W. W. et al. Experimental determination of the extinction coefficient of cdte, cdse, and cds nanocrystals. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 15, n. 14, p. 2854–2860, 2003.
- ZARBIN, A. J. Química de (nano) materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.
- ZULIAN, L.; RUZICKA, B.; RUOCCO, G. Influence of an adsorbing polymer on the aging dynamics of laponite clay suspensions. **Philosophical Magazine**, Taylor & Francis, v. 88, n. 33-35, p. 4213–4221, 2008.

APÊNDICE A – Resultado da Medida de Espalhamento de Luz Dinâmico em amostra de Laponita em H_2O com microesferas de Poliestireno

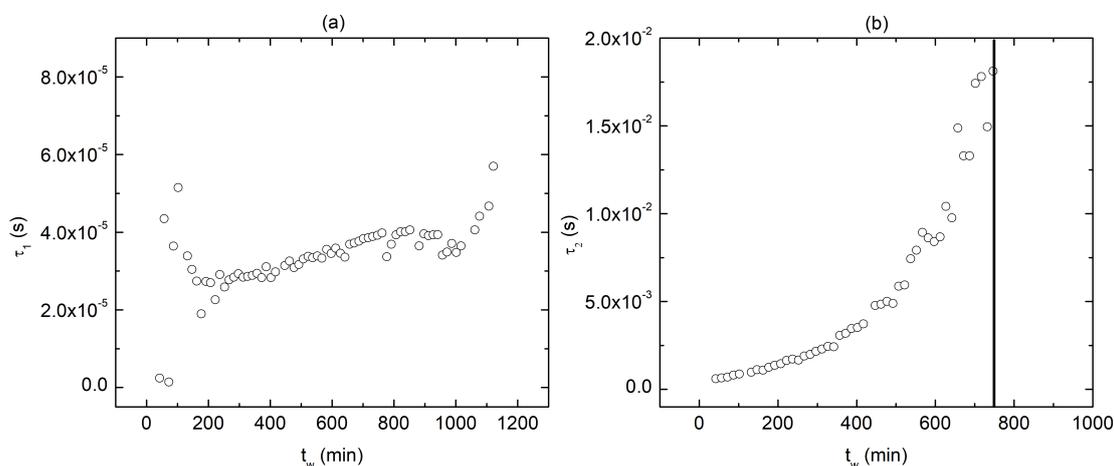
Neste Apêndice são apresentados o gráfico da evolução do tempo de espera (t_w) da função de autocorrelação de intensidade da luz espalhada por uma amostra com microesferas de Poliestireno e $C_w = 4,0\%$ de argila em massa em H_2O (FIGURA 1); e os gráficos do tempo de relaxação rápido (τ_1) (FIGURA 2(a)) e do tempo de relaxação lento (τ_2) (FIGURA 2(b)) em função de t_w . Estes gráficos referem-se às medidas de DLS realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa em colaboração com o Prof. Dr. Alvaro Teixeira.

Figura 1 – Evolução do tempo de espera (indicado pela seta) da função de autocorrelação de intensidade da luz espalhada por uma amostra com microesferas de poliestireno e $C_w = 4,0\%$ de argila em massa em H_2O .



Fonte: Autora (2019).

Figura 2 – Evolução dos tempos de relaxação rápido (τ_1) (a) e lento (τ_2) (b) em função do tempo de espera (t_w) para a amostra com microesferas de Poliestireno e Laponita em H_2O .



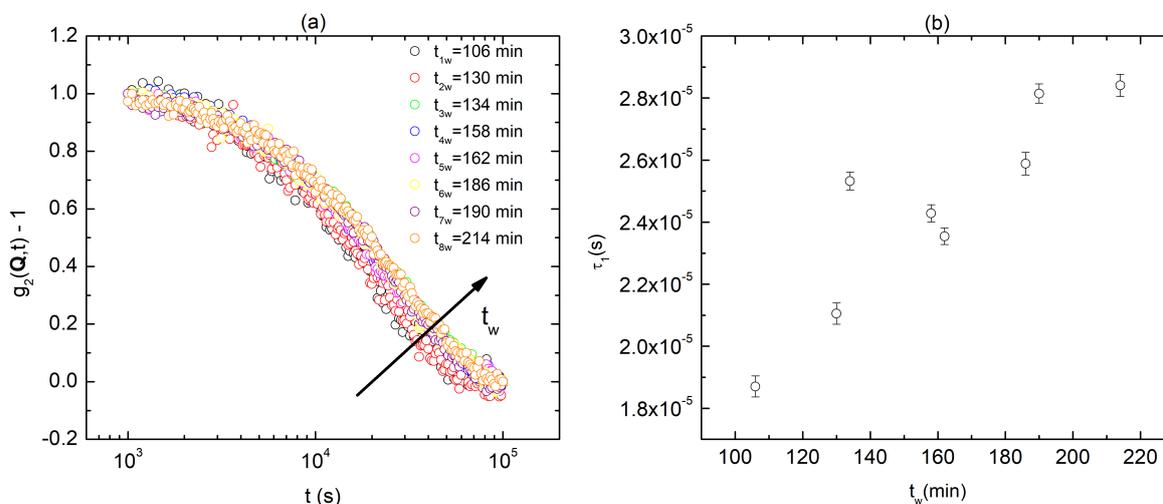
Fonte: Autora (2019).

APÊNDICE B – Resultados das Medidas de Espalhamento de Luz acoplado à Pinça Óptica.

Neste Apêndice são apresentados os resultados obtidos por meio de medidas de Espalhamento de Luz acoplado à Pinça Óptica realizadas em uma amostra com microesferas de Poliestireno e $C_w = 3,0\%$ de Laponita em massa em H_2O . As medidas foram realizadas no Laboratório de Física Biológica do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa com a colaboração do Prof. Dr. Márcio Santos Rocha.

A técnica de Espalhamento de luz acoplado à Pinça Óptica pode nos dá informações sobre a dinâmica de dispersões coloidais por meio da luz espalhada por uma partícula presente nas dispersões, a qual está aprisionada por um feixe de luz monocromático. A parte de aprisionamento de uma partícula com um feixe de luz laser refere-se à técnica de Pinça Óptica.

Figura 3 – (a) Evolução do tempo de espera (indicado pela seta) da função de autocorrelação de intensidade da luz espalhada por uma amostra com microesferas de poliestireno e $C_w = 3,0\%$ de argila em massa em H_2O . (b) Evolução do tempo de relaxação lento em função do tempo de espera (t_w).

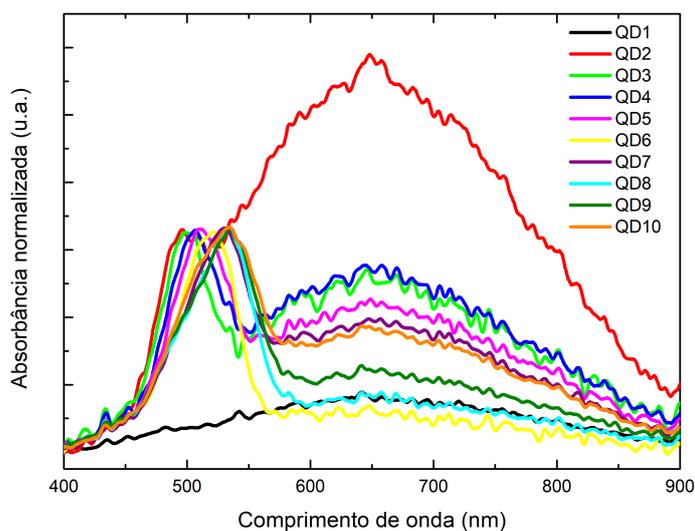


Fonte: Autora (2019).

APÊNDICE C – Resultados das Medidas de Absorção Óptica e Fotoluminescência.

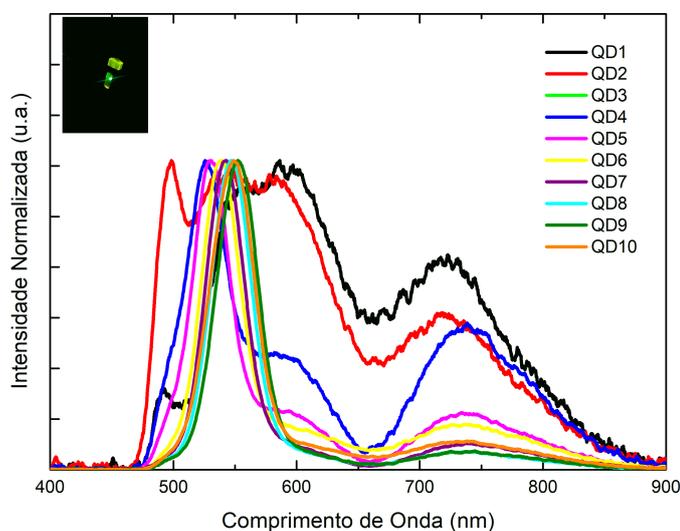
Neste Apêndice são apresentados os resultados referentes às medidas de Absorção óptica no UV-Vis e de Fotoluminescência realizadas em pontos quânticos de CdSe em octadeceno (antes do processo de lavagem). Estas medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia com a colaboração do Prof. Dr. Adamo do Monte.

Figura 4 – Espectro de Absorbância de dez amostras de QDs de CdSe antes da lavagem, retiradas em tempos distintos conforme mostrado na legenda.



Fonte: Autora (2019).

Figura 5 – Espectro de Fotoluminescência de dez amostras de QDs de CdSe antes da lavagem, retiradas em tempos distintos conforme mostrado na legenda.

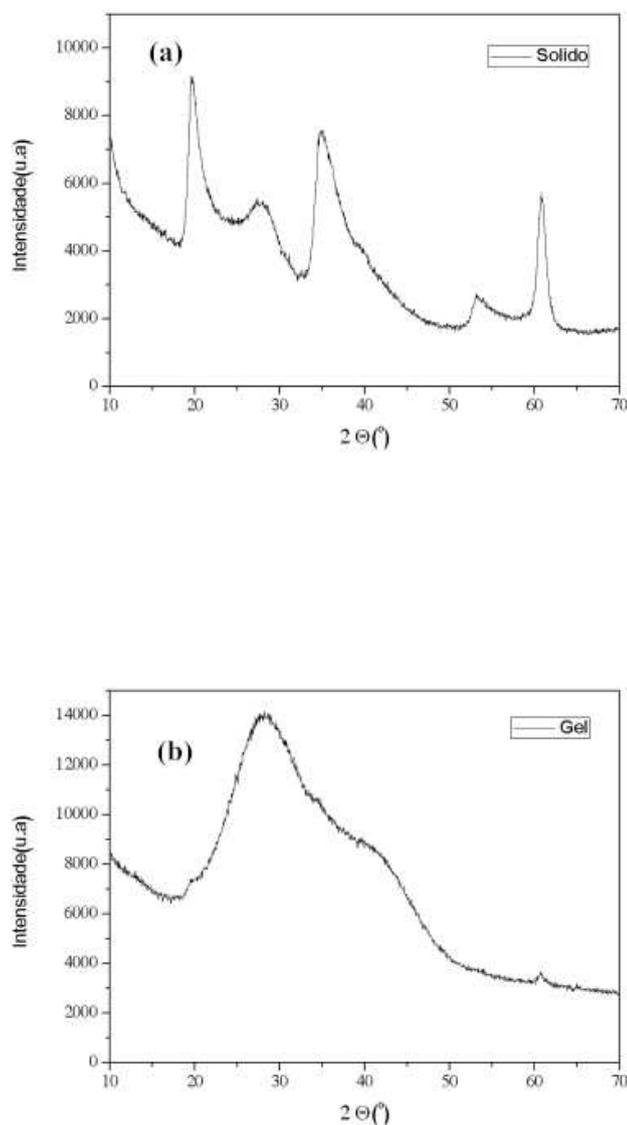


Fonte: Autora (2019).

APÊNDICE D – Resultados das Medidas de Difração de Raio X.

Neste Apêndice são apresentados os espectros da Laponita em pó e de uma amostra de Laponita em gel obtidos por meio de medidas de Difração de Raio X (DRX) realizadas no Laboratório de cristalografia do Instituto de Física da Universidade de São Paulo com a colaboração da Profa. Dra. Angela Dayana Barrera de Brito. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku (modelo Ultima Plus), geometria $\theta - \theta$ e monocromador de grafite. As condições de medidas foram de 40 kV e 30 mA, radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda=0,15418$ nm). Por meio dos espectros pode-se obter picos referentes à estrutura cristalina da argila.

Figura 6 – (a) Espectro da Laponita. (b) Espectro da amostra com $C_w = 4,0\%$ de Laponita em massa em H_2O já no estado sólido.



Fonte: Autora (2019).