JOÃO BATISTA SOUZA JUNIOR

Síntese de nanoestruturas core/shell de Co/Au magnetoplasmônica e pontos quânticos de CdSe/ZnS

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em acervo
reservado na Biblioteca do IQSC-USP

SÃO CARLOS

2017

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: João B.S. Junior
Data: 28 de junho de 2017

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Souza Junior, João Batista

Síntese de nanoestruturas core/shell de Co/Au magnetoplasmônica e pontos quânticos de CdSe/ZnS / João Batista Souza Junior. — São Carlos, 2017.
161 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2017.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda

1. Nanopartículas. 2. Superparamagnetismo. 3. Quantum DOTS. 4. Nanoestruturas. I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese a minha **Família**, pelo amor incondicional, o carinho e afeto que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho. Ao meu Pai João (*Gloria Filiorum Patres*) e minha Mãe Efigênia (*Finis Vitae Sed Non Amoris, Requiescat In Pace Mater*), a minha Esposa Amanda (*Nunc Scio Quid Sit Amor*) e aos meus irmãos, sem vocês eu nada seria.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, João B. Souza e Efigênia J. de Souza, pela educação, ética, Amor, carinho e apoio incondicional. À minha amada esposa Amanda, pelo Amor, carinho, amizade, paciência e atenção, Te Amo Linda! À toda minha família, aos meus irmãos, Marcos e Éderson, à minha cunhada, Juliana, às minhas sobrinhas Lívia e Isabela, a todos os meus tios e tias, primos e primas, obrigado por sempre me apoiarem;

Agradeço ao Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda pela orientação, ensinamentos, amizade e confiança durante todos esses sete anos, desde o mestrado.

Aos meus amigos do Grupo de Materiais Coloidais e agregados, Beck, Jeca, Driele, Maradona, Luana, Perereca, Daniel, Piá, Nayane, Gustavo, Mônica, Rebecca, Dany e Caio, pela amizade e aprendizados durante todos estes anos.

Aos meus amigos por todos os momentos de descontração (e cervejas), dentre estes o Igor, Bezerra, Mariana, Boi, Galinhão, Buda, Juliano, Vitinho, Yuri, Spin, Scarlet, Geraldo e Otávio;

A Universidade de São Paulo pela infraestrutura e ao corpo docente e funcionários pelo suporte e auxílio necessário para a realização desta obra e da minha formação profissional;

Ao Prof. Dr. Marcelo Henrique Gehlen do Grupo de Fluorescência Molecular, ao grupo de Eletroquímica do IQSC, ao Thiago M. do Nascimento e ao Prof. Dr. Emanuel Carrilho do Grupo BioMicS, ao Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCAR, ao Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do Instituto de Física da USP, ao Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Olivera do Departamento de Física da UFSCar, ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do CNPEM, pelas colaborações e por viabilizarem parte da infraestrutura para a realização deste trabalho;

Ao Prof. Dmitri V. Talapin pela oportunidade de colaboração e ao seu grupo de pesquisa da *University of Chicago*, especialmente ao Patrick Cunningham, pela amizade e pelos aprendizados na síntese e caracterização de *quantum dots*;

A todos os amigos do IQSC que conheci no decorrer destes sete anos;

A FAPESP pelas bolsas e suporte financeiro concedidas (Proc. FAPESP N°. 2012/02093-3 e N°. 2014/10736-7).

RESUMO

SOUZA JR., João Batista. **Síntese de nanoestruturas core/shell de Co/Au magnetoplasmônica e pontos quânticos de CdSe/ZnS**. 2017. 161 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Nanomateriais podem apresentar propriedades controladas pelo seu tamanho e forma, como o fenômeno de superparamagnetismo em nanopartículas magnéticas ou o confinamento quântico dos portadores de carga em pontos quânticos (*quantum dots* - QD). Assim, a síntese de nanopartículas esféricas monodispersas tornou-se de extrema importância para ajustar as propriedades dos materiais visando aplicações tecnológicas ou biomedicina. Nanopartículas magnéticas e QD podem ser apontados como materiais promissores para o diagnóstico e terapia de neoplasias (câncer), e o desenvolvimento de novos materiais busca, atualmente, intensificar a magnetização das partículas magnéticas ou a eficiência de emissão dos QD. Neste trabalho, nanopartículas esféricas de cobalto metálico foram sintetizadas mostrando uma distribuição Lognormal de tamanhos com diâmetro médio de 5,3 nm e desvio padrão de 0,4 nm. A equação de Langevin modificada pelo modelo de partículas interagentes foi utilizada no ajuste da curva de magnetização obtendo-se também distribuição Lognormal de diâmetros magnéticos com média e desvio padrão de 4,7 nm e 1,0 nm, respectivamente. Comparando os dois valores de diâmetro médio, encontrou-se uma camada morta de magnetização de aproximadamente 3,0 Å a qual, praticamente, não contribui para a magnetização da amostra, sendo que a magnetização de saturação obtida foi de 125 emu g⁻¹. Nanoestruturas *core/shell* de Co/Au foram sintetizadas e apresentaram a propriedade de ressonância de plasmon de superfície localizado, sendo este sistema *core/shell* denominado magnetoplasmônico. QD de CdSe foram sintetizados como elevado controle de tamanho e forma utilizando rotas de síntese contendo reagentes menos tóxicos e mais estáveis que os clássicos procedimentos denominados TOP-TOPO. As amostras de CdSe apresentaram a fase cúbica do tipo blenda de zinco, diferentemente das sínteses TOP-TOPO que levam à formação da fase hexagonal wurtzita. Retirando alíquotas do meio reacional, a cinética de crescimento dos QD de CdSe foram avaliadas mostrando um crescimento exponencial do diâmetro das partículas com o tempo, como previsto pelas teorias de nucleação e crescimento. Resultados de microscopia de fluorescência mostraram que os QD apresentaram o comportamento de intermitência de fluorescência relatado na literatura como um dos fatores que levam a uma diminuição do rendimento quântico de fluorescência. Nanoestruturas *core/shell* de CdSe/ZnS foram obtidas com elevado controle da espessura da camada de recobrimento levando a uma intensificação das propriedades de fotoluminescência, uma das metas deste trabalho. Assim, os objetivos do trabalho foram alcançados com sucesso, sendo possível ressaltar a estabilização e a intensificação da magnetização da fase de cobalto metálico, pouco relatado na literatura. Ainda, foi possível conferir maior estabilidade química, versatilidade de funcionalização da superfície e uma segunda propriedade de ressonância plasmônica com o recobrimento de ouro, sem grande prejuízo da propriedade magnética. Em relação aos semicondutores de CdSe e CdSe/ZnS, novas rotas de síntese com expressivo controle de tamanho e forma foram desenvolvidas ou aprimoradas, levando a nanoestruturas *core/shell* de CdSe/ZnS com propriedades ópticas desejáveis para diversas aplicações tecnológicas ou biomédicas.

Palavras-chave: Nanopartículas; Superparamagnetismo; Quantum dots; Nanoestruturas.

ABSTRACT

SOUZA JR., João Batista. **Synthesis of core/shell nanostructures of magnetoplasmonic Co/Au and CdSe/ZnS quantum dots**. 2017. 161 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Nanomaterials properties are size- and shape-controlled, such as the superparamagnetism phenomenon of magnetic nanoparticles or the quantum dots quantum confinement of charge carriers. Recently, the synthesis of monodisperse spherical nanoparticles became extremely important because nanomaterials can be used for several technological and biomedical applications. Magnetic nanoparticles and quantum dots are promising materials for diagnosis and therapy of cancer. Spherical nanoparticles of metallic cobalt were synthesized having a Lognormal size distribution with mean diameter of 5,3 nm and standard deviation of 0,4 nm. A modified Langevin equation based on the interacting superparamagnetic model was used to fit magnetization curves obtaining the mean magnetic diameter and standard deviation, 4,7 nm and 1,0 nm, respectively. The difference between these two mean diameters was assigned to the magnetic dead layer ($\sim 3,0 \text{ \AA}$), which does not contribute to the sample magnetization, being the saturation magnetization of cobalt nanoparticles around 125 emu g^{-1} . Co/Au *core/shell* nanostructures were synthesized and the surface plasmon resonance property was observed, an additional property also desired for biomedical applications, being the Co/Au *core/shell* system called magnetoplasmonic. CdSe quantum dots were synthesized with high size- and shape-controlled. Using different synthetic routes from the classic TOP-TOPO synthesis, and selenium dioxide as a precursor, the results show that and reducing agent is necessary and 1-octadecene solvent leads to better optical properties. CdSe samples showed a zinc blend (cubic phase) crystal structure, different from TOP-TOPO syntheses that leads to wurtzite structure (hexagonal phase). The growth kinetics of CdSe particles were also evaluated through aliquots from reaction showing exponential growth of particles diameter, as predicted on the theory of nucleation and growth. Fluorescence microscopy studies showed that quantum dots exhibited fluorescence intermittence behavior already reported in the literature as one of the reasons for the quantum yield decrease. CdSe/ZnS *core/shell* nanostructures were obtained with high control of the coating layer thickness and the increase of the photoluminescence properties were shown.

Keywords: Nanoparticles; Superparamagnetism; Quantum dots; Nanostructures

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 – (A) Mecanismo de formação de nanopartículas uniformes baseado no modelo clássico de LaMer e Dinegar; (B) gráfico de energia de formação de nanocristais (ΔGR) com o aumento do raio (r) das partículas ilustrando o raio crítico de crescimento (r_{cn}). 22
- Figura 2 – Ilustração do processo de crescimento de NP indicando a concentração de monômeros na camada de difusão indicada pelo gradiente de concentração em cinza, sendo C_b a concentração no bulk e C_i a concentração na interface sólido/líquido da superfície das NP. A seta em vermelho mostra a tendência de redissolução das NP ($dr * d\tau T$ negativo) e a seta em verde a tendência de crescer ($dr * d\tau T$ positivo) 24
- Figura 3 – (A) Interface coerente e (B) interface semi-coerente demonstrando os valores de d_{hkl} ; Ilustração dos diferentes mecanismos de heterocoagulação de um material sobre um substrato segundo os regimes de (C) Franck-van der Merwe, (D) Volmer-Weber, e (E) Stranski-Krastanov; (F) Exemplo de uma nanopartícula metálica utilizada como semente para o crescimento de uma camada com crescimento epitaxial (I) e com a formação de ilhas do material sobre a NP (II).^{8, 20} 27
- Figura 4 – (A) Os três primeiros níveis de energia de elétrons e buracos estão apresentados para quantum dots juntamente com as funções de onda (linhas pontilhadas) e as transições eletrônicas permitidas estão indicadas pelas setas; (B) Espectro de UV-Vis de QD de CdSe com as respectivas transições eletrônicas designadas pelas setas em verde ($1S(e) - 1S32(h)$), vermelho ($1P(e) - 1P32(h)$) e azul ($1D(e) - 1D32(h)$). 35
- Figura 5 – (a) Estrutura core/shell de CdSe/ZnS. (b) Esquema ilustrativo do alinhamento de bandas dos diferentes sistemas core/shell de nanocristais de semicondutores. Os cantos superiores e inferiores dos retângulos correspondem às posições das “bordas” das bandas de valência e condução do core (vermelho) e do shell (azul). 37
- Figura 6 – Fluxograma do procedimento experimental para a síntese das nanopartículas de Co metálico 41
- Figura 7 - Fluxograma do procedimento experimental para a síntese dos QD de CdSe na (a) presença e na (b) ausência de 1,2-hexadecanodiol como agente redutor 44
- Figura 8 – Fluxograma do procedimento de síntese da camada de recobrimento dos QD de CdSe com ZnS. 46
- Figura 9 – A) Ilustração da sequência de empacotamento dos planos atômicos compactos para a fase hcp (ABABAB) e fcc (ABCABC). Representação das células unitárias para as fases hcp (B) e fcc (C). As colorações das camadas atômicas ilustram as diferentes camadas sequências de empacotamento. 51
- Figura 10 – A) DRX da amostra Co1 referente a síntese de nanopartículas de cobalto metálico; (B) simulação de um difratograma de raios X para nanopartículas de cobalto de 5 nm contendo diferentes contribuições na intensidade de difração, sendo a contribuição de 78% para partículas com erros de empacotamento e probabilidade de 40% na sequência ABA (hcp) e 60% de sequência ABC (fcc), 20% para partículas com a fase fcc e 2% para a fase hcp; (C) DRX simulados no programa DIFFaX versão 1.813 para nanopartículas de cobalto de 5 nm com diferentes porcentagens de erros de empacotamento randomicamente distribuídos no eixo c da fase hcp. 52

Figura 11 – (A) Imagem de alta resolução (HRTEM) de uma única nanopartícula de cobalto alinhada no eixo de zona 2110; (B) transformada de Fourier da imagem mostrada em A juntamente com as indexações dos planos cristalinos observados na imagem, um esboço de uma partícula facetada ilustrando a localização das faces cristalinas está exibido em detalhe; (C) imagens de HRTEM para a amostra Co1; (D) TEM da amostra Co1 mostrando partículas esféricas monodispersas de cobalto; (E) histograma de contagem de partículas mostrando o ajuste de distribuição de tamanhos Lognormal com D_{TEM} de 5,3 nm e SD de 0.4 nm. 55

Figura 12 – (A) Difração de área selecionada da amostra Co1; (B) Padrão de difração eletrônica teórico para um sistema cristalino hcp no eixo de zona [1213]; (C) Padrão de difração simulado e indexado no software CrystBox para o cobalto no mesmo eixo de zona juntamente com (D) o detalhe da célula unitária também alinhada neste eixo de zona..... 60

Figura 13 – Ajuste não linear da equação de Langevin para ambos os lados da curva de magnetização da amostra Co1, (A) esquerda e (B) direita; (C) Função densidade de probabilidade Lognormal com os dados obtidos da contagem de partículas do TEM e do ajuste da função de Langevin contendo suas respectivas médias e desvios padrões (SD) utilizado para determinar a espessura da camada morta de magnetização; (D) Ilustração de um partícula contendo um núcleo com momentos atômicos alinhados de 4,7 nm (D_{MAG}), um diâmetro externo de 5,3 nm (D_{TEM}) e uma espessura de camada desornada de magnetização de 0,3 nm. 62

Figura 14 – Simulação de curvas de magnetização teóricas para nanopartículas de cobalto obtidas pela equação de Langevin modificada variando os parâmetros (A) M_{SAT} ; (B) diâmetro magnético médio das partículas (média logarítmica, μ_D) (C) variância (variação logarítmica, σ) (D) H_{eff} . A figura em A mostra o aumento na magnetização de saturação com a diminuição da camada morta de magnetização e a figura em B mostra a tendência no aumento da susceptibilidade magnética com o aumento do tamanho das partículas. 65

Figura 15 – (A) Comparação entre as equações para determinação da camada morta de magnetização para nanopartículas de 5 nm; (B) Efeito da espessura da camada morta de magnetização (dead layer) com os diâmetros das nanopartículas utilizando a Equação [22]. As figuras em detalhe em A mostram um nanopartícula com camada morta definida, interface definida, e uma nanopartícula com interface gradual entre a camada morta de magnetização e o núcleo..... 69

Figura 16 – (a) TEM e (b) DRX da amostra Co2 sintetizada em 1-octadeceno. OS padrões de difração das fases fcc e hcp do cobalto metálico estão apresentados para comparação. 72

Figura 17 – Curva de magnetização da amostra Co2 indicando os valores de magnetização de saturação, campo coercivo e remanência. 73

Figura 18 – (a) TEM e (b) DRX da amostra Co6 sintetiza utilizando oleato de cobalto(II) como precursor metálico. Os padrões de difração das fases fcc e hcp do cobalto metálico estão apresentados para comparação..... 75

Figura 19 – (A) e (B) TEM das nanoestruturados do tipo core/shell de Co/Au juntamente com o (C) histograma de contagem de partículas e o ajuste da distribuição de tamanhos para uma distribuição lognormal. 78

Figura 20 – HAADF da amostra Co1 e os respectivos mapeamentos químicos para cobalto e ouro; Mapeamento de EDS em linha de uma única nanoestrutura de Co/Au juntamente com o (C) gráfico de contagem de raios X para ouro e cobalto na distância indicada pela seta vermelha na imagem em B. 79

Figura 21 – (A) Espectro de UV-Vis das nanoestruturas core/shell de Co/Au dispersas em hexano e em água; (B) Espectro de UV-Vis de nanopartículas de ouro dispersas em hexano e em água para comparação com o espectro das nanoestruturas Co/Au; (C) Espectro de extinção simulado para nanoestruturas core/shell de Co/Au utilizando a Teoria Mie de espalhamento; (D) Espectro de espalhamento simulado para nanopartículas de ouro de 10 nm obtido pela ferramenta do MATLAB® MNPBEM utilizando as equações de Maxwell (luz plano-polarizada em x e y, sendo a direção z a direção de propagação) e a Teoria Mie. 81

Figura 22 – Ajuste não linear da equação de Langevin para ambos os lados da curva de magnetização da amostra Co1, (A) esquerda e (B) direita; (C) Função densidade de probabilidade Lognormal com os dados obtidos da contagem de partículas do TEM e do ajuste da função de Langevin contendo suas respectivas médias e desvios padrões utilizado para determinar a espessura da camada morta de magnetização; (D) Ilustração de um partícula contendo um núcleo com momentos atômicos alinhados de 4.7 nm (D_{MAG}), um diâmetro externo de 5.3 nm (D_{TEM}) e uma espessura de camada desordenada de magnetização de 0.3 nm. 84

Figura 23 – (A) Espectro de absorção UV-Vis (curvas em azul) e emissão de fluorescência (curvas em vermelho) dos QD de CdSe (QD1, QD2, QD3, QD7 e QD8); (B) Fotografia digital das amostras na presença e na ausência de luz ultravioleta (comprimento de onda de 360 nm), da esquerda para a direita, QD1, QD2, QD3, QD7 e QD8. 87

Figura 24 – (A) Espectro de absorção UVvis (curvas em azul) e emissão de fluorescência (curvas em vermelho) dos QD de CdSe (QD9, QD10, QD11 e QD12); (B) Fotografia digital das amostras na presença e na ausência de luz ultravioleta (comprimento de onda de 360 nm), da esquerda para a direita, QD9, QD10, QD11 e QD12. 91

Figura 25 – (A) Espectros de UV-Vis da amostra QD13 em diferentes tempos de reação; (B) Fotoluminescência das amostras exibidas em A; (C) Gráfico da cinética de crescimento da amostra QD13..... 94

Figura 26 – (A) Espectros de UV-Vis da amostra QD14 em diferentes tempos de reação; (B) Fotoluminescência das amostras exibidas em A; (C) Gráfico da cinética de crescimento da amostra QD14..... 97

Figura 27 – Taxa de crescimento de nanopartículas com relação ao raio adimensional r^* e a supersaturação S sob o regime de crescimento controlado por difusão (K igual a 0,01). O plano cinza corresponde a taxa de crescimento igual a zero, $dr^* / d\tau T$ igual a zero..... 99

Figura 28 – Imagens de TEM das amostras QD2 (A), QD3 (B) e QD10 (C) demonstrando o alto controle de tamanhos e formato esférico destas amostras..... 100

Figura 29 –Imagens de TEM do estudo de cinética de crescimento (240 s) para as amostras QD13 (A) e QD14 (D) juntamente com imagens de HRTEM, QD13 (B) e QD14 (E). As transformadas de Fourier das imagens de HRTEM da amostra QD13 (C) e QD14 (F) foram utilizadas para determinar os $dhkl$ visualizadas nas imagens B e E, respectivamente..... 101

Figura 30 – DRX das amostras de CdSe e os padrão de difração da estrutura cúbica em azul, grupo espacial de simetria $F43m$ (JCPDS 65-2891), e hexagonal em vermelho, $P63mc$ (JCPDS 65-3436). 103

Figura 31 – (a) Espectros de UV-Vis de amostras de QD de CdSe com estruturas z-CdSe (blenda de zinco, QD11) e w-CdSe (wurtzita, QD16) demonstrando a diferença entre os perfis das curvas de absorção. Diagrama de bandas do CdSe bulk com estrutura (b) z-CdSe e (c) w-CdSe indicando as bandas de valência e condução e os estados de buraco pesado (hard hole-HH), leve (light hole-LH) e split-off (SO).	105
Figura 32 – EDX da amostra QD10 indicando a relação em porcentagem atômica entre cádmio e selênio	106
Figura 33 – Sequência de imagens de fluorescência obtidas por microscopia de fluorescência widefield. As imagens pertencem a uma mesma região da amostra QD10 excitada por lasers em (A) 405 nm, (B) 473 nm e (C) 532nm, compondo, respectivamente, os canais azul, verde e vermelho da (D) imagem sobreposta de diferentes excitações. As barras representam 3 μ m no espaço objeto.....	107
Figura 34 – Microscopia de Fluorescência WideField dos QD de CdSe (QD10) mostrando (A) a média do perfil e emissão e (B) o desvio padrão de cada um dos pixels ao longo do tempo. As barras possuem 3 μ m. As imagens foram obtidas com uma excitação em 532 nm.	109
Figura 35 – Intermittência de Fluorescência obtida pela técnica de microscopia de fluorescência widefield dos QD de CdSe (QD10) para a (A) região 1 e para a (B) região 2. Ambos os gráficos de intermittência foram obtidos com excitação em 532 nm.	110
Figura 36 – Microscopia de fluorescência confocal da amostra QD10 mostrando (A) gráfico de tempo de vida de fluorescência juntamente com os ajustes bi e triexponencial; (B) Espetro de fotoluminescência da amostra QD. Ambos os gráficos apresentados são referentes a imagem de microscopia confocal em destaque em A.	112
Figura 37 – Microscopia de fluorescência confocal da amostra QD12 mostrando (A) gráfico de tempo de vida de fluorescência juntamente com os ajustes bi e triexponencial; (B) Espetro de fotoluminescência da amostra QD. Ambos os gráficos apresentados são referentes a imagem de microscopia confocal em destaque em B.	114
Figura 38 – Espectros de UV-Vis (A) e fotoluminescência (B) para uma amostra de w-CdSe (QD17) na presença e ausência de octilamina pós-síntese e após 10 dias.	116
Figura 39 – Ilustração da camada de superfície dos QD de CdSe sendo os átomos de cádmio em azul e de selênio em vermelho, os estados eletrônicos vazios na superfície referentes aos átomos de cádmio podem receber densidade eletrônica dos surfactantes (ácido oleico, AO; oleilamina, OAm; ou octilamina, OctAm).	117
Figura 40 – (A) Espectro de UV-Vis e fotoluminescência da amostra QD18 sintetizada utilizando os precursores CdO e SeO ₂ solubilizado em álcool oleico juntamente com as (B) imagens de TEM demonstrando o bom controle de forma e tamanho para a amostra.	118
Figura 41 – Espectro de UV-VIS dos QD de CdSe utilizado para determinação da concentração de partículas em uma diluição de 100 μ L desta solução até um volume final de 2 mL em hexano. Os valores de absorção (Abs), full-width at half-maximum (FWHM), e da posição do máximo da banda do primeiro excíton (E_{1s}) estão indicados no gráfico.	120

Figura 42 – (A) Espectro de UV/VIS da amostra QD14 (240 s) de CdSe utilizada nos processos de recobrimento e das nanoestruturas core/shell de CdSe/ZnS sintetizadas com concentrações iniciais de CdSe de 630 nmol (vermelho, QD22), 470 nmol (azul, QD23), 310 nmol (verde, QD24); (B) Espectro de fluorescência da amostra QD14 e das nanoestruturas de CdSe/ZnS. A posição do máximo da banda de fluorescência está indicada e o gráfico de fluorescência da amostra de CdSe está em destaque para visualização da escala de fluorescência; (C) Fotografia das amostras na presença de luz ultravioleta, da esquerda para direita, QD14, QD23, QD23 e QD24..... 122

Figura 43 – (A) Ilustração da diferença entre os parâmetros de rede entre o substrato (azul) e do material da camada de recobrimento (verde); (B) formação da camada de recobrimento com crescimento epitaxial (interface coerente); (C) formação de defeitos na rede cristalina devido à alta incompatibilidade de rede. 123

Figura 44 – TEM da amostra de CdSe/ZnS sintetizada utilizando 3,1 μmol de CdSe em duas diferentes magnificações, sendo seus respectivos fast-fourier transform (FFT) indicadas abaixo de cada micrografia para visualizar a formação de estruturas auto organizadas..... 125

Figura 45 – DRX da amostra de CdSe/ZnS (QD25) sintetizada utilizando núcleos de QD de CdSe (QD18). 126

Figura 46 – TEM da amostra de CdSe/ZnS (QD25) em duas diferentes magnificações (A) e (B); (C) Espectro de EDS para a área mostrada em B indicando a presença de cádmio, selênio, zinco e enxofre. 128

Figura 47 – (A) Espectro UV-Vis de quantum dots de w-CdSe de diferentes diâmetros, 2,0 nm, 3,2 nm e 4,6 nm; (B) Espectro UV-Vis de quantum rods com diferentes razões comprimento/largura; (C) TEM do quantum dot esféricos de 4,6 nm juntamente com as imagens de TEM dos quantum rods. 131

Figura 48 – TEM da amostra de CdSe/ZnS (QD25) sintetizada utilizando a amostra QD21 em duas diferentes magnificações (A) e (B); (C) Espectro de EDS para a área mostrada em B indicando a presença de cádmio, selênio, zinco e enxofre. 132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores das magnetizações de saturação exibidas por diferentes sólidos estendidos (bulk) ferromagnéticos (α -Fe, α -Co, β -Co e ε -Co) e ferrimagnéticos (Fe_3O_4 , γ - Fe_2O_3 , CoFe_2O_4) e suas respectivas densidades para conversão de emu g^{-1} para emu cm^{-3} juntamente com os valores dos diâmetros críticos de superparamagnetismo destes materiais.....	30
Tabela 2 – Tabela com os reagentes utilizados nas sínteses com suas respectivas marcas e grau de pureza.....	40
Tabela 3 - Resumo das condições de síntese para obtenção das NP de Co metálico.....	42
Tabela 4 – Comparação entre as distâncias interplanares (d_{hkl}) e ângulos entre planos obtidos pela transformada de Fourier da imagem de alta resolução (FFT-HRTEM) de uma nanopartícula da amostra Co1 e os respectivos padrões para a fase hcp do cobalto.	57
Tabela 5 – Comparação entre as distâncias interplanares (d_{hkl}) e ângulos entre planos obtidos por difração de elétrons (SAED) para a amostra Co1 e os respectivos padrões para a fase hcp do cobalto.	61
Tabela 6 – Resumo das condições de síntese para os QD de CdSe na ausência de 1,2-hexadecanodiol, amostras de QD1 a QD6.....	86
Tabela 7 – Resumo das condições de síntese para os QD de CdSe na presença de 1,2-hexadecanodiol, amostras de QD7 a QD12.....	89
Tabela 8 – Resumo dos dados experimentais de cinética de crescimento para a amostra QD13 indicando o tempo de reação, a posição da primeira transição eletrônica (λ_{1e}), a largura a meia altura (FWHM), o diâmetro dos QD (D) e a energia de band gap (EBG).....	96
Tabela 9 – Resumo dos dados experimentais de cinética de crescimento para a amostra QD14 indicando o tempo de reação, a posição da primeira transição eletrônica (λ_{1e}), a largura a meia altura (FWHM), o diâmetro dos QD (D) e a energia de band gap (EBG).....	98
Tabela 10 – Posições das transições eletrônicas para as amostras QD11 (z-CdSe) e QD16 (w-CdSe) juntamente com as diferenças entre as transições $1Se - 1S_{3/2}$ e $1Se - 2S_{3/2}$ ($\Delta 1$) e entre $1Se - 1S_{3/2}$ e $1Se - 1P_{3/2}$ ($\Delta 2$).....	105
Tabela 11 – Resultados do gráfico de tempo de vida de fluorescência para os ajustes bi- e tri-exponencial.	113
Tabela 12 – Resultados do gráfico de tempo de vida de fluorescência para os ajustes bi e triexponencial.....	115
Tabela 13 – Fator de correção entre as unidades CGS e do SI utilizadas em magnetismo.	152
Tabela 14 – Resultados do ajuste da Equação de Langevin Modificada para as curvas de magnetização da amostra Co1.	155

Tabela 15 – Resultados do ajuste da Equação de Langevin Modificada para as curvas de magnetização da amostra Co/Au.	155
--	-----

Tabela 16 – Parâmetros utilizados na simulação das curvas de magnetização de nanopartículas de cobalto utilizando a Equação de Langevin Modificada.....	157
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

acac	Acetilacetato
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CGS	Centímetro-grama-segundo
CV	Coeficiente de variação
DRX	Difratometria de raios X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
emu	Unidade eletromagnética (do inglês, <i>electromagnetic unit</i>)
EPR	Efeito de maior permeabilidade e retenção (do inglês, <i>Enhanced permeability and retention</i>)
fcc	Cúbica de face centrada (do inglês, <i>face-centered cubic</i>)
FFT	Transformada rápida de Fourier (do inglês, <i>fast Fourier transform</i>)
FRET	Transferência ressonante de energia por fluorescência (do inglês, <i>fluorescence resonance energy transfer</i>)
FTIR	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier
FWHM	Largura à meia altura (do inglês, <i>full width at half maximum</i>)
HAADF	Campo escuro anular em alto ângulo (do inglês, <i>high-angle annular dark-field</i>)
hcp	Hexagonal compacta (do inglês, <i>hexagonal close-packed</i>)
HH	Buraco pesado (do inglês, <i>heavy-hole</i>)
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (do inglês, <i>high resolution transmission electron microscopy</i>)
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LH	Buraco leve (do inglês, <i>light-hole</i>)
LSPR	Ressonância de plasmon de superfície localizado (do inglês, <i>localized surface plasmon resonance</i>)
NPM	Nanopartículas magnéticas
NPs	Nanopartículas
PDT	Terapia fotodinâmica (do inglês, <i>photodynamic therapy</i>)
PEG	Polietilenoglicol
PPMS®	Sistema de medidas de propriedades físicas (do inglês, <i>physical property measurement system</i>)
QD	Pontos quânticos (do inglês, <i>quantum dots</i>)
rpm	Rotações por minuto
SAED	Difração de elétrons de área selecionada (do inglês, <i>selected area electron diffraction</i>)
SI	Sistema internacional de unidades
SO	Banda de buracos <i>split-off</i>
SPION	Nanopartículas superparamagnéticas de óxidos de ferro
SPR	Ressonância plasmônica de superfície (do inglês, <i>surface plasmon resonance</i>)

STEM	Microscopia eletrônica de transmissão por varredura (do inglês, <i>scanning transmission electron microscopy</i>)
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão por varredura (do inglês, <i>transmission electron microscopy</i>)
THF	Tetraidrofurano
TOP	Trioctilfosfina
TOPO	Óxido de trioctilfosfina
u.a.	Unidades arbitrárias
UV-Vis	Espectroscopia de absorção no ultravioleta visível
VSM	Magnetômetro de amostra vibrante (do inglês, <i>vibrating sample magnetometer</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

ε_{1s}	Absorbtividade molar ou coeficiente de extinção molar
Abs	Absorbância
θ_B	Ângulo de Bragg
Θ	Ângulo de contato
H	Campo externo aplicado
H_{eff}	Campo magnético efetivo relacionado a interação dipolar
t_m	Camada morta de magnetização
$l\ (cm)$	Caminho óptico da cubeta utilizada na obtenção do espectro de UV-Vis
e	Carga Elementar do elétron
H_c	Coercividade ou campo coercivo
λ	Comprimento de onda
λ_{em}	Comprimento de onda do máximo de emissão de fluorescência
λ_{Cu}	Comprimento de onda da fonte de raios X de Cu
K_a	Constante anisotrópica
k_B	Constante de Boltzmann
D	Constante de difusão da Lei de Fick
ε	Constante dielétrica
$\hbar$	Constante reduzida de Planck ou constante de Dirac
K_s	Constante de Scherrer
K_g^{flat}	Constante de taxa de crescimento para uma superfície plana ($r \rightarrow \infty$)
R	Constante universal dos gases perfeitos
SD	Desvio padrão (do inglês, <i>standard deviation</i>)
σ	Desvio padrão da distribuição Normal
σ_{log}	Desvio padrão logarítmico da distribuição Lognormal
D_c	Diâmetro crítico de monodomínio
D_{crit}	Diâmetro crítico de superparamagnetismo
L_{hkl}	Diâmetro do Cristalito
$\bar{x}$	Diâmetro médio de partículas
D_{MAG}	Diâmetro médio magnético
D_{TEM}	Diâmetro médio obtido por Microscopia Eletrônica de Transmissão
d_{hkl}	Distância interplanar com índices de Müller (hkl)
ΔG_C	Energia crítica de nucleação
E_{1s}	Energia (eV) do máximo da banda de absorção da transição do primeiro exciton
E_{BG}	Energia de <i>band gap</i>
$E_{BG}(\infty)$	Energia de <i>band gap</i> do material <i>bulk</i>
$E_D^{(i,j)}$	Energia de interação dipolar
E_{dw}	Energia de formação das paredes de domínio
γ	Energia de superfície (energia de interface)
ΔE_{MS}	Energia magnetostática
ΔG_{int}	Energia de superfície total de Gibbs relacionada ao processo de formação de nanoheteroestruturas
U_{as}	Estiramento assimétrico
U_s	Estiramento simétrico
A_i	Fator pré-exponencial do tempo de vida de fluorescência

G	Gauss
$I(t)$	Intensidade de decaimento de fluorescência
B_{hkl}	Largura à meia altura referente ao plano com índice de Müller (hkl)
$M(H)$	Magnetização
M_{SAT}	Magnetização de saturação
M_{sat}	Magnetização de saturação do material bulk
μ_B	Magneton ou Magnetão de Bohr
m_b^*	Massa efetiva dos buracos
m_e^*	Massa efetiva dos elétrons
μ	Média da distribuição Normal
μ_{log}	Média logarítmica da distribuição Lognormal
$f(\theta)$	Molhabilidade
μ	Momento magnético (μ_i , μ_j ou $\mu(D)$)
μ_s	Momento magnético de spin
μ_l	Momento magnético orbital
n	Número inteiro
Oe	Oersted
K_R	Parâmetro que define o tipo de controle de crescimento das nanopartículas
μ_0	Permissividade no vácuo
μ_r	Permissividade relativa
σ	Polidispersividade
E_{red}°	Potencial padrão de redução
r	Raio das nanopartículas
r^*	Raio adimensional
r_N	Raio crítico de nucleação
a_0	Raio de Bohr do excíton
R	Remanência magnética
S	Supersaturação
S	Supersaturação crítica
χ_m	Susceptibilidade magnética
τ_S	Tamanho de cristalito
T	Temperatura
T	Tesla
τ_T	Tempo adimensional
τ	Tempo de relaxação ou reversão do momento magnético
τ_0	Tempo de tentativa (do inglês, <i>attempt time</i>)
τ_i	Tempo médio de decaimento de fluorescência
ΔG_v	Variação da energia livre de formação por unidade de volume
ΔG_R	Variação da energia livre de reação para a formação de partículas esféricas
ΔG_s	Variação da energia livre de superfície
ΔG_V	Variação da energia livre relacionado a formação da partícula (<i>bulk</i>)
V	Volume da partícula
V_m	Volume molar do sólido estendido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS MONODISPERSAS	21
2.2 SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS DO TIPO CORE/SHELL	25
2.3 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	29
2.4 QUANTUM DOTS DE CdSe E NANOESTRUTURAS DE CdSe/ZnS	32
3 OBJETIVO	39
3.1 METAS	39
4 PARTE EXPERIMENTAL	40
4.1 REAGENTES	40
4.2 SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS CORE/SHELL DE Co/Au	41
4.2.1 NANOPARTÍCULAS DE Co METÁLICO	41
4.2.2 RECOBRIMENTO COM OURO	43
4.3 SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS CORE/SHELL DE CdSe/ZnS	44
4.3.1 PONTOS QUÂNTICOS DE CdSe	44
4.3.2 RECOBRIMENTO COM ZnS	45
4.4 CARACTERIZAÇÕES	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE COBALTO METÁLICO	50
5.2 NANOESTRUTURAS CORE/SHELL DE Co/Au MAGNETOPLASMÔNICAS	77
5.3 QUANTUM DOTS DE CdSe	85
5.4 NANOESTRUTURAS CORE/SHELL DE CdSe/ZnS	119
5.5 NANOESTRUTURAS DOT-IN-RODS E ROD-IN-RODS DE CdSe/CdS	129
6 CONCLUSÕES	133
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o desenvolvimento de materiais em escala nanométrica tornou-se de grande interesse para as áreas acadêmica, tecnológica e biomédica. Nanomateriais inorgânicos, em especial as nanopartículas (NPs), apresentam uma intensa dependência entre suas dimensões e forma com as suas propriedades magnéticas, óticas e eletrônicas. Essa característica de ajuste de propriedades pelo controle de tamanho faz da nanociência uma área de elevada importância. Tais propriedades, como efeitos de confinamento quântico dos portadores de carga (elétrons e buracos)¹, ressonância de plasmon de superfície localizado (do inglês, *localized surface plasmon resonance* - LSPR)² e o superparamagnetismo,³ podem ser aplicadas de diferentes formas em diversos dispositivos eletrônicos ou utilizadas no tratamento e diagnóstico de doenças. As nanopartículas, geralmente com dimensões abaixo de ~100 nm, são menores ou comparáveis aos tamanhos de células (10-100 μm), hemácias (~7 μm), capilares sanguíneos (diâmetro > 6 μm), vírus (20-450 nm), proteínas (5-50nm) ou moléculas de DNA (2 nm de largura e 10-100 nm de comprimento).⁴ Dentre os diferentes tipos de NPs, Os estudos de nanopartículas magnéticas e os pontos quânticos (do inglês, *quantum dots* – QD) se destacam pela versatilidade de controle de suas propriedades magnéticas e óticas, respectivamente, e pela possibilidade de utilização destes nanomateriais em áreas biomédicas e tecnológicas.

A neoplasia, ou câncer, compreende uma classe de doenças decorrentes de mutações em genes que causa a morte de milhões de pessoas todos os anos.^{5, 6} Células neoplásicas possuem características peculiares, tais como, crescimento sem controle, invasão de tecidos adjacentes, metástase (espalhamento sobre outras localidades do corpo) e proteção contra o ciclo natural de renovação celular.⁵ Na atualidade, os tratamentos antineoplásicos mais comuns são restritos a quimioterapia, radioterapia e intervenções cirúrgicas, os quais, apesar de muitos avanços nos últimos anos, ainda estão longe de um tratamento ideal. Desafios encontrados nessas terapias incluem distribuição sistêmica não específica dos medicamentos, difícil controle da concentração adequada do fármaco no carcinoma (tumor), alta citotoxicidade, capacidade limitada de monitorar as respostas terapêuticas e desenvolvimento de resistência aos múltiplos fármacos. Por conseguinte, os atuais diagnósticos, terapias e prognósticos são em muitos casos ineficazes para o sucesso do

tratamento. Logo, há a necessidade de desenvolver novas tecnologias que possam, além de identificar células carcinogênicas residuais (prognóstico) e metástases, diferenciá-las das células saudáveis para promover uma terapia localizada. Deste modo, a nanotecnologia vem revolucionando o campo da medicina, pois estudos revelam que os nanomateriais podem ser utilizados tanto no diagnóstico quanto em terapias localizadas de diferentes doenças.⁷

As diferentes aplicações de QD em áreas tecnológicas como detectores de luz, emissores de luz (*quantum-dots light-emitting devices* - QD-LEDs, displays, lasers, etc.) ou marcadores biológicos, geram uma elevada demanda para a produção de QD com elevado controle de suas propriedades ópticas. Esse controle é obtido pela fabricação de NPs com baixo coeficiente de variação de tamanhos, ou seja, sistemas monodispersos em tamanho. Dessa forma, utilizando diferentes semicondutores com diferentes dimensões, as propriedades ópticas (absorção ou emissão de luz) podem ser controladas para se situarem em uma determinada faixa do espectro eletromagnético, incluindo o espectro visível. Estes fatores são de extrema importância para aplicações em dispositivos ópticos, pois permitem a obtenção de emissores de luz com elevada pureza de cor, especialmente aquelas relacionadas ao sistema RGB – *red* (vermelho), *green* (verde) e *blue* (azul). QD podem operar nestes sistemas como reemissores de luz, uma vez que eles podem absorver luz azul, ou ultravioleta, e reemitir nas demais faixas de espectro. Adicionalmente, QD também são estudados para utilização em lasers através da emissão espontânea amplificada. Outra aplicação dos QD situa-se na área de fotocatalise, sendo que a possibilidade de ajuste da faixa de absorção torna os QD ótimos candidatos para fotossensibilizadores em fotocatalise. Em todas as aplicações acima citadas algumas características dos QD são fundamentais para o controle das suas propriedades, como o extremo controle da forma, tamanho e distribuição do tamanho. Consequentemente, rotas de síntese que levam a estas características tornaram-se de extrema importância para estas aplicações tecnológicas e biomédicas.

Nanoestruturas são nanomateriais híbridos compostos por dois ou mais materiais unidos por ligação química na interface, ou seja, não são apenas conectados por moléculas ou fisicamente adsorvidos.⁸ Sistemas do tipo caroço/casca (do inglês, *core/shell*) são os exemplos mais encontrados na literatura de nanoestruturas, pois possibilitam o completo recobrimento de uma nanopartícula, mantendo ou intensificando as propriedades do núcleo e acrescentando novas funcionalizadas referentes ao material da superfície. Outros exemplos

de nanoestruturas incluem os heterodímeros ou os núcleo-satélites.⁹ Nanopartículas magnéticas de cobalto metálico e QD de CdSe possuem elevado interesse acadêmico, pois possibilitam o estudo de nanomateriais que estão continuamente sendo explorados na literatura por suas propriedades diferenciadas. O primeiro por possuir a segunda maior magnetização de saturação entre os materiais ferromagnéticos, menor apenas que o ferro metálico, e o segundo por ser o semicondutor da classe II-VI (famílias da tabela periódica) mais estudado em escala nanométrica, ou seja, tornou-se um sistema modelo no estudo de QD. Entretanto, ambas as nanopartículas necessitam ser recobertas com outros materiais inorgânicos para serem utilizadas em diversas aplicações, pois a oxidação destas partículas leva a perda de suas propriedades magnéticas ou ópticas.¹⁰ O cobalto possui potencial de oxidação positivo, ou seja, nanopartículas metálicas de cobalto podem sofrer processos de oxidação facilmente, perdendo suas propriedades ferromagnéticas. Já os QD de CdSe necessitam ser recobertos com um semicondutor de maior intervalo de energia (do inglês, *band gap*) entre as bandas de valência e condução para promover a intensificação das suas propriedades fotoluminescentes. Além disso, ambas as nanopartículas, Co e CdSe, possuem alta citotoxicidade, e o crescimento de uma camada inorgânica sobre estas partículas pode diminuir essa toxicidade. Dessa forma, esta tese apresenta os resultados do estudo de síntese de nanoestruturas do tipo *core/shell* de Co/Au e CdSe/ZnS visando ajustar, proteger ou intensificar suas distintas propriedades ópticas ou magnéticas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS MONODISPERSAS

A síntese de NPs esféricas monodispersas é de extrema importância para o ajuste das propriedades magnéticas do cobalto e óticas dos QD de CdSe. Assim, o conhecimento das teorias de nucleação e crescimento de NPs é necessária para a produção de partículas com elevado controle de tamanho, distribuição de tamanhos e forma. O princípio básico de síntese de NPs monodispersas é a separação entre as fases de nucleação e crescimento, ou seja, durante a etapa posterior de crescimento novas etapas de nucleação devem ser evitadas. Conhecido na literatura de síntese de NPs, o gráfico de LaMer é o primeiro tópico de discussão para a compreensão dos fundamentos de síntese, Figura 1. Segundo a teoria de LaMer a etapa I de síntese (área azul) ocorre pelo acúmulo de monômeros precursores da formação das partículas. A exata definição de monômeros pode ser difícil de ser generalizada, pois cada sistema, ou material, pode ser formado por diferentes “unidades”, como átomos (ânions, cátions, estado elementar), clusters ou moléculas. Após a concentração de monômeros atingir um determinado patamar de concentração (supersaturação crítica, S_{CM}), inicia-se a etapa II (área verde) de formação das partículas sólidas, fase heterogênea, denominada nucleação. A supersaturação S é definida como a concentração de monômeros ($[C]$) dividida pela concentração de monômeros no equilíbrio ($[C^*]$). A formação dos núcleos leva a uma diminuição da concentração de monômeros e a etapa de nucleação para de acontecer quando essa concentração é menor que S_{CM} . A área em vermelho, etapa III, corresponde a etapa de crescimento das NPs que ocorre até o ponto em que $[C]$ se iguale a $[C^*]$, ou seja, S igual a um. Uma informação importante da teoria de LaMer é obtenção de uma etapa única de nucleação extremamente rápida e separada da fase de crescimento, a qual promove o aumento do diâmetro dos núcleos formados homogeneamente.

Figura 1 – (A) Mecanismo de formação de nanopartículas uniformes baseado no modelo clássico de LaMer e Dinegar; (B) gráfico de energia de formação de nanocristais (ΔG_R) com o aumento do raio (r) das partículas ilustrando o raio crítico de crescimento (r_{cn}).

Fonte: Adaptado de PARK, J. et. al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007.¹¹ KWON, S. G. et al. *Small*, 2011.¹²

A descrição termodinâmica de formação de partículas esféricas de uma solução homogênea, ou seja, sem a presença de outros materiais cristalinos, pode ser utilizada para uma melhor compreensão das etapas de nucleação e crescimento de nanopartículas. Estas discussões introduzidas por Mullin¹³ e, posteriormente, reformuladas nos *reviews* de Burda e colaboradores,¹⁴ Park e colaboradores,¹¹ Kwon e colaboradores¹² e Thanh e colaboradores,¹⁵ estão apresentadas a seguir. A energia de Gibbs associada a esta reação (ΔG_R) depende da contribuição da superfície (ΔG_S), a qual está associada a energia de superfície (γ), e da energia associada ao volume da partícula (ΔG_V), que por sua vez é proporcional a diferença de energia entre o monômero em solução e o monômero no cristal expandido (do inglês, *bulk*, com raio $r \rightarrow \infty$), ΔG_v , Equações [1], [2] e [3] descritas a seguir:

$$\Delta G_R = \Delta G_S + \Delta G_V \quad [1]$$

$$\Delta G_R = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad [2]$$

$$\Delta G_v = \frac{-k_B T \ln(S)}{V_m} \quad [3]$$

sendo k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura, S o valor da supersaturação já definido anteriormente e V_m o volume molar da partícula. O primeiro termo de ΔG_R é sempre positivo devido aos valores de γ e o segundo termo possui valores negativos, ou seja, ΔG_v favorece a formação de partículas quanto maior for o valor de S , como esperado pela teoria de LaMer. O valor da energia crítica ΔG_C e do raio crítico r_c para o crescimento das partículas pode ser obtido através da derivada $d\Delta G_R/dr = 0$, Equação [4]. Assim, os núcleos formados na etapa

de nucleação com raio maior que r_c tendem a crescer, enquanto núcleos menores que r_c se redissolvem, como mostrado no gráfico de $\Delta G_R(r)$, Figura 1. Esta etapa é dinâmica sendo que partículas “nascem” e “morrem” constantemente no meio reacional.¹⁶ A taxa de nucleação (dN/dt), aumento do número de partículas N com o tempo t , também pode ser definida como uma equação do tipo Arrhenius com relação ao ΔG_C , Equação [5]. Assim, a formação de uma grande quantidade de núcleos estáveis em um curto período de tempo (alto dN/dt), condição necessária para a formação de sistemas monodispersos, também é dependente da supersaturação. Dessa forma, para haver a acumulação de núcleos estáveis, que não irão redissolver, e uniformes de tamanho, a supersaturação precisa ser elevada.

$$r_c = (2\gamma V_m)/(RT \ln S) \quad [4]$$

$$\frac{dN}{dt} = A \exp \left[-\frac{\Delta G_C}{k_B T} \right] = A \exp \left[\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k_B^3 T^3 (\ln S)^2} \right] \quad [5]$$

Após a etapa de nucleação, dois processos de crescimento das partículas podem ser destacados, o mecanismo controlado por reação e o controlado pela difusão dos monômeros para a superfície da partícula. Embora outros processos possam ocorrer, como coalescência de agregados, crescimento orientado e envelhecimento de Ostwald, o processo controlado por difusão é desejado, pois ele pode levar a partículas monodispersas. A lei de Fick de difusão, Equação [6], pode ser utilizada para descrever o fluxo de monômeros da solução para o interior da esfera de gradiente de concentração que circunda a partícula (J), área em zinca na Figura 2. Esta figura demonstra o comportamento de redissolução ou adsorção de monômeros na superfície das NP, e ilustra o gradiente de concentração na camada de difusão de acordo com a concentração de monômeros na solução bulk (C_b) e a concentração na interface (C_i). O fluxo total de monômeros J também pode ser relacionado a taxa de crescimento das partículas, dr/dt , pela Equação [7].

$$J = 4\pi x^3 D \frac{dC}{dx} \quad [6]$$

$$J = 4\pi r^2 / V_m \frac{dr}{dt} \quad [7]$$

Figura 2 – Ilustração do processo de crescimento de NP indicando a concentração de monômeros na camada de difusão indicada pelo gradiente de concentração em cinza, sendo C_b a concentração no bulk e C_i a concentração na interface sólido/líquido da superfície das NP. A seta em vermelho mostra a tendência de redissolução das NP ($dr^*/d\tau_T$ negativo) e a seta em verde a tendência de crescer ($dr^*/d\tau_T$ positivo)

Fonte: Adaptado de KWON *et al. Small*. 2011.¹² THANH, N. T. K. *et al. Chemical Reviews*. 2014.¹⁵

D é a constante de difusão da lei de Fick e x é distância do centro da partícula ao monômero. As deduções matemáticas completas para a teoria de crescimento podem ser encontradas na literatura.^{16, 17} Talapin e colaboradores exploraram os fundamentos da lei de Fick para definir o crescimento de um conjunto de NPs em solução, sendo que a discussão mais detalhada de cada parâmetro pode ser encontrada no seu trabalho.¹⁶ Resumidamente, a taxa de crescimento pode ser normalizada para uma taxa de crescimento adimensional $dr^*/d\tau_T$, e os valores do raio adimensional (r^*), tempo adimensional (τ_T) e do parâmetro K_R que define o tipo de controle de crescimento encontram-se nas Equações [8], [9] e [10] a seguir.

$$\frac{dr^*}{d\tau_T} = \frac{S - \exp[1/r^*]}{r^* + K_R \exp[\alpha/r^*]} \quad [8]$$

$$r^* = \frac{RT}{2\gamma V_m} r \quad [9]$$

$$K_R = \frac{RT}{2\gamma V_m} \frac{D}{k_g^{flat}} \quad [10]$$

Onde α é o coeficiente de transferência, k_g^{flat} é a constante de taxa de crescimento para uma superfície plana ($r \rightarrow \infty$), e as demais unidades foram definidas anteriormente. A constante K_R possui valores entre 10^{-3} e 10^3 e define o tipo de processo de crescimento,

controlado por reação ($K_R \gg 1$) ou controlado por difusão ($K_R \ll 1$). O conjunto dessas equações permite estudar o comportamento de crescimento das partículas em solução em termos de $dr^*/d\tau_T$, onde para valores positivos as partículas tendem a crescer, seta verde na Figura 2, e para valores negativos as partículas se redissolvem, seta vermelha. Este processo, embora baseado nos conceitos de Ostwald, foram determinados para o intervalo de reação entre a nucleação e o equilíbrio, sendo que o processo clássico de envelhecimento de Oswald ocorre para essa última situação e é descrito pela teoria LSW (Lifshitz, Slyozov e Wagner).^{15, 16} De maneira similar a nucleação, partículas podem crescer ou redissolver a qualquer momento, sendo a supersaturação o parâmetro que pode ser utilizado para controlar o comportamento de crescimento, conforme Figura 27 que será discutida na Seção 5.3 para a cinética de crescimento de QD de CdSe.

2.2 SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS DO TIPO CORE/SHELL

Nanoestruturas possibilitam uma ampla variedade de aplicações de materiais inorgânicos no cenário tecnológico e biomédico.⁹ A coexistência de materiais inorgânicos em nanoestruturas, cada qual apresentando propriedades óticas, magnéticas, eletrônicas e/ou químicas, possibilita o desenvolvimento de novos materiais multifuncionais com possíveis aplicações sem precedentes.¹⁸ Dentre as diferentes nanoheteroestruturas encontradas na literatura, como heterodímeros, núcleo-satélite e núcleo-coroa, sistemas do tipo *core/shell* são os mais comumente sintetizadas para aplicações em biomedicina.¹⁸ Isto se deve ao fato desta nanoestrutura apresentar um total recobrimento do núcleo, seja este um metal magnético ou um semicondutor, garantindo a preservação da sua composição química e possivelmente intensificando suas propriedades. Entretanto, não são todos os sistemas *core/shell* que apresentam uma proteção eficaz contra processos de oxidação do núcleo, sendo a escolha dos materiais sólidos uma importante etapa no desenvolvimento de novas nanoestruturas. Já o efeito sinérgico das propriedades do núcleo e da casca também depende das propriedades físico-químicas dos materiais tais como potencial de redução para *core/shell* metálicos e alinhamento de bandas para pontos quânticos, como discutido posteriormente. Ademais, a primeira etapa para a obtenção de nanoestruturas do tipo *core/shell* é a

compreensão dos fatores termodinâmicos envolvidos na formação da camada de recobrimento.

A síntese de materiais nanoestruturados demanda a criação de uma ou mais interfaces entre sólidos cristalinos com propriedades químicas ou estruturais distintas. A compreensão termodinâmica dos processos de formação dessas estruturas pode ser correlacionada com os mecanismos já estabelecidos de formação de filmes finos.⁸ A energia de Gibbs total do sistema nanoestruturado é obtido através das energias de superfícies (relacionada a interface partícula/solução) da nanopartícula “semente” (γ_1), material 1, e do segundo material 2 (γ_2) depositado sobre o primeiro, Equação [11].^{8, 19} A energia de interface entre o sólido 1 e o sólido 2 ($\gamma_{1,2}$) (interface sólido/sólido) depende da compatibilidade dos parâmetros de rede e da força de ligação entre os sólidos. A interface entre dois sólidos pode apresentar diferentes comportamentos, como coerente, semi-coerente, e interface incoerente.²⁰ A primeira ocorre quando há uma correlação entre os átomos de superfície do core com os átomos da casa, ou seja, há um crescimento epitaxial onde todos os átomos possuem um correspondente no crescimento da rede cristalina da casa. Como cada átomo possui um átomo correspondente, essa interface é dominada pela compatibilidade química (γ_{qui}), ou seja, $\gamma_{1,2} = \gamma_{qui}$, sendo geralmente na ordem de 1-200 mJ m⁻².²⁰ Para interfaces com incompatibilidade de rede relativamente alta, as distorções de ambas as redes cristalinas precisariam ser grandes para suportar uma interface coerente. Dessa forma, há a formação de defeitos de descolamento da rede cristalina sendo essa interface chamada de semi-coerente. Nessa interface, $\gamma_{1,2}$ possui a contribuição de ambas as energias química e do defeito de deslocamento (γ_{des}). Sendo γ_{des} proporcional ao fator de desordem da rede cristalina, $\delta = (d_{hkl,1} - d_{hkl,2})/d_{hkl,2}$, para δ pequenos o valor de $\gamma_{1,2}$ é de aproximadamente 200-500 mJ m⁻². Altos δ levam a interfaces incoerentes com valores de $\gamma_{1,2} \sim 500-1000$ mJ m⁻².²⁰

$$\Delta G_{int} = \gamma_1 - (\gamma_2 + \gamma_{1,2}) \quad [11]$$

Analisando ΔG_{int} para diferentes materiais, ou diferentes valores de γ_1 , γ_2 e $\gamma_{1,2}$, os modos de deposição heterogênea de um material sobre um substrato podem ser avaliados, Figura 3.^{8, 19} Para materiais com interface coerente ($\gamma_{1,2}$ pequeno) e γ_2 menor que γ_1 , $\Delta G_{int} > 0$ e o modo de crescimento é conhecido como *Franck-van der Merwe*, e a deposição do material 2 sobre o material 1 ocorre camada-por-camada (do inglês, *layer-by-layer*),

promovendo um recobrimento uniforme, Figura 3C. Caso γ_2 seja maior que γ_1 , ou materiais com interface incoerente ($\gamma_{1,2}$ elevado), o modo *Volmer-Weber* pode ocorrer ($\Delta G_{int} < 0$) levando a formação de ilhas do material 2 sobre o substrato 1 para minimizar a área interfacial, Figura 3D. Por último, o regime *Stranski-Krastanov* ocorre em dois estágios, no primeiro ($\Delta G_{int} < 0$) ocorre uma deposição *layer-by-layer*, e no segundo ($\Delta G_{int} > 0$), devido a um aumento da deformação de rede na interface, a partir de uma espessura crítica ΔG_{int} torna-se positivo e a segregação em ilhas do material 2 é observado, Figura 3E.

Figura 3 – (A) Interface coerente e (B) interface semi-coerente demonstrando os valores de d_{hkl} ; Ilustração dos diferentes mecanismos de heterocoagulação de um material sobre um substrato segundo os regimes de (C) *Frank-van der Merwe*, (D) *Volmer-Weber*, e (E) *Stranski-Krastanov*; (F) Exemplo de uma nanopartícula metálica utilizada como semente para o crescimento de uma camada com crescimento epitaxial (I) e com a formação de ilhas do material sobre a NP (II).^{8, 20}

Fonte: Adaptado de WEN, T. et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011.²⁰ CARBONE, L. et al. *Nano Today*. 2010.⁸

O método de síntese de nanoestruturas do tipo *core/shell* ocorre devido a nucleação heterogênea de material sobre um substrato e é denominado crescimento mediado por semente.⁸ Enquanto a discussão anterior orienta sobre os tipos de nanoestruturas que podem ser obtidos, os fundamentos teóricos que acompanham o processo de nucleação podem orientar sobre “como” obter estas estruturas. Dessa forma, a clássica teoria de nucleação descrita anteriormente para a síntese de NP esféricas também pode ser utilizada como ponto de partida. A energia de Gibbs crítica de heterocoagulação ($\Delta G_{C,het}$), nucleação em uma solução heterogênea, que precisa ser excedida para ocorrer a nucleação de um material sobre as nanopartículas sementes é menor que a barreira de energia deste mesmo material em uma solução homogênea ($\Delta G_{C,hom}$), sendo:^{8, 10}

$$\Delta G_{C,het} = f(\theta) \Delta G_{C,hom} \quad [12]$$

onde a função de “molhabilidade”, $0 < f(\Theta) < 1$, depende do ângulo de contato (Θ) entre o material do *shell* e o substrato. Θ por sua vez depende de fatores como geometria do sistema (tamanho da NP e forma), do equilíbrio de tensão (energias de superfície) entre as interfaces semente/*shell*/solução (ΔG_{int}), e de fatores da teoria do ângulo de contato.^{8, 10} A molhabilidade de um material sobre outro será maior para menores valores de $\gamma_{1,2}$, ou seja, interfaces coerentes. Altas molhabilidades possuem pequenos Θ , menores valores de $\Delta G_{C,het}$ ($f(\Theta)$ baixos) e, conseqüentemente, elevadas taxas de nucleação (dN/dt) relacionadas a equação do tipo Arrhenius, Equação [5]. Do ponto de vista de síntese, a heterocoagulação requer menores valores de supersaturação S e menores temperaturas, o que também é necessário para eliminar etapas de nucleação homogênea do material do *shell*.¹⁰

Considerando nanopartículas facetadas de alta cristalinidade como sementes, os diferentes tipos de crescimento do shell podem ser discutidos.⁸ Nanoestruturas do tipo *core/shell* (camada contínua de recobrimento) podem ser obtidas para altas molhabilidades enquanto nanoestruturas do tipo heterodímeros (crescimento em uma determinada face) ocorrem quando diferentes faces cristalinas possuem diferentes molhabilidades, Figura 3F tipo I. Valores intermediários de molhabilidade podem levar a múltiplas locais de nucleação do *shell*, como demonstrado na Figura 3D para o modo *Volmer-Weber*, e o modo *Stranski-Krastanov* ocorre quando camadas amorfas do *shell* (estado metaestável) segregam para aliviar a tensão de rede cristalina e diminuir a área de contato entre os materiais, Figura 3F tipo II. Entretanto, o meio reacional de síntese de nanoestruturas é bastante complexo devido a fatores como tipo de precursor, solvente, surfactantes, temperatura de síntese e tipos de sistema (fechado com controle de gases e pressão, por exemplo: nitrogênio, argônio, hidrogênio etc.; ou sistema aberto).¹⁰ Dentre esses fatores, os surfactantes possuem um impacto drástico para a nucleação heterogênea, pois eles podem regular o potencial químico dos monômeros em solução, a energia de Gibbs da reação e a acessibilidade das espécies a superfície das sementes. A energia de Gibbs também pode ser modificada para diferentes faces cristalinas levando a diferentes taxas de heterocoagulação nessas facetas. O efeito estérico dos surfactantes nos monômeros também pode dificultar sua aproximação na superfície das partículas ou ainda impedir o acesso a certas facetas. Este fator pode ser utilizado para controlar a síntese de diferentes nanoestruturas, pois surfactantes podem acelerar, diminuir ou impedir a heteronucleação em determinadas facetas.¹⁰

2.3 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Materiais magnéticos apresentam propriedades diferenciadas em nanoscala, as quais podem ser utilizadas para diversas aplicações. Dentre os materiais magnéticos, os mais comumente utilizados na síntese de nanopartículas são os óxidos metálicos magnetita (Fe_3O_4 , ou $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e ferritas metálicas ($\text{M(II)O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, sendo M(II) Mn, Co, Ni, etc.); e sólidos metálicos de Co, Fe, e Ni.²¹ Enquanto os óxidos metálicos são classificados por suas propriedades magnéticas como ferrimagnéticos, os sólidos metálicos magnéticos são denominados materiais ferromagnéticos. O rígido controle de tamanhos das partículas magnéticas permite ajustar as propriedades magnéticas frente ao comportamento das partículas na presença de um campo externo H . Materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos *bulk* possuem um comportamento de histerese magnética, a qual pode ser visualizada por gráficos de magnetização $M(H)$, resposta magnética (geralmente em unidades de emu, emu cm^{-3} ou emu g^{-1}), por intensidade de campo aplicado (tesla – T, gauss – G, oersted – Oe ou A m^{-1}). Os dados de histerese magnética permitem a obtenção de determinados parâmetros dos materiais magnéticos, como remanência (R), campo coercivo (H_c) e magnetização de saturação (M_{SAT}). As duas primeiras propriedades podem inviabilizar aplicações em biomedicina, visto que são relacionadas a presença de uma magnetização “permanente” (residual) na partícula e pode prejudicar a estabilidade coloidal destas partículas em meio fisiológico.²² No entanto, nanopartículas de materiais ferromagnéticas ou ferrimagnéticas podem se comportar com um material paramagnético com elevada M_{SAT} , fenômeno denominado superparamagnetismo.³ Esse comportamento magnético observado para partículas com dimensões menores que o diâmetro crítico de superparamagnetismo (D_{crit}), típico de cada material, permite a utilização destas partículas em sistemas biológicos, pois R e H_c são nulos para nanopartículas superparamagnéticas.³ Aliado a isso, nanopartículas superparamagnéticas apresentam rápida resposta ao campo aplicado, uma característica desejável para muitas das aplicações no campo da nanotecnologia.²³ Logo, o elevado controle de tamanho e forma são necessários para a utilização destas partículas em medicina, como terapia antineoplásica por magnetohipertermia,⁵ agentes de contraste em imagens por ressonância magnética,²⁴ marcação e separação magnética de células e proteínas²⁴ e entrega controlada de fármacos (*drug delivery*).²⁵

Óxidos de ferro apresentam um grande avanço dentre os materiais magnéticos para aplicações em biomedicina, sendo alguns sistemas já aprovados para determinadas aplicações pela agência americana FDA (*Food and Drug Administration*).²⁶ Entretanto, a M_{SAT} dos óxidos metálicos são inferiores aos materiais ferromagnéticos, como o Fe e o Co, e os recobrimentos orgânicos e inorgânicos das nanopartículas (funcionalizações com ligantes, polímeros, fármacos, agentes de especificidade etc.) levam a uma diminuição da magnetização total do compósito (emu g^{-1}). O Co possui a segunda maior magnetização de saturação entre os metais de transição $3d$ e apresenta três estruturas cristalinas (cúbica de face centrada (fcc), hexagonal compacta - hcp, e ϵ -cobalto, as quais podem variar com a temperatura ou com o tamanho da partícula, modulando suas propriedades magnéticas intrínsecas, Tabela 1.^{27, 28} Materiais ferromagnéticos apresentam algumas desvantagens para aplicações *in vivo*, como (i) baixa estabilidade frente à oxidação, (ii) toxicidade acentuada e (iii) maior limitação quanto à funcionalização de sua superfície devido à baixa afinidade pela grande maioria dos grupos específicos presentes na estrutura dos compostos funcionalizantes.^{29, 30} Estes problemas podem ser superados utilizando nanoestruturas *core/shell* com recobrimentos compostos por materiais de alta estabilidade química, baixa toxicidade e ampla capacidade de funcionalização de superfície. Neste contexto, nanoshells de ouro podem oferecer todas essas características e oferecem uma propriedade adicional ao sistema *core/shell*, a ressonância plasmônica ou LSPR.

Tabela 1 – Valores das magnetizações de saturação exibidas por diferentes sólidos estendidos (*bulk*) ferromagnéticos (α -Fe, α -Co, β -Co e ϵ -Co) e ferrimagnéticos (Fe_3O_4 , γ - Fe_2O_3 , CoFe_2O_4) e suas respectivas densidades para conversão de emu g^{-1} para emu cm^{-3} juntamente com os valores dos diâmetros críticos de superparamagnetismo destes materiais.

Material	M_{sat} (emu g^{-1})	Densidade (g cm^{-3})	D_{cri} Superparamagnetismo (nm)
α -Fe	222	7,874	16,0
α -Co	166,1	8,788	8,0
β -Co	163,1	8,803	-
ϵ -Co	161,3	8,635	-
Fe_3O_4	92	5,176	26,0
γ - Fe_2O_3	84	4,900	-
CoFe_2O_4	80	5,304	10,0

Fonte: COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**, 2009.²⁷ SOUZA JUNIOR, J. B. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Carlos, 2012.³¹

Nanopartículas monodispersas de cobalto também têm sido sintetizadas pelo método de microemulsão no grupo da Prof. Pileni.³² Utilizando o surfactante cátion-substituído bis(2-etil-hexil)sulfossuccinato de cobalto(II) (Co(AOT)) e borohidreto de sódio como agente redutor, nanopartículas de Co foram obtidas. Entretanto, embora esse processo de síntese apresente estreita distribuição de tamanhos, a cristalinidade destas partículas é baixa. Esse método de síntese é realizado em temperatura ambiente, sendo necessário após a síntese um processo de recozimento em altas temperaturas (190 a 250 °C) para se obter partículas cristalinas de cobalto.³³ O controle da temperatura de recozimento também possibilita ajustar a fase cristalina entre as fases fcc e hcp e, conseqüentemente, a anisotropia cristalina das amostras também pode ser ajustada, vista que a fase hcp apresenta maior constante anisotrópica. Assim, embora este método tenha a vantagem de ser realizada a temperatura ambiente e leve a nanopartículas monodispersas, o método de síntese em duas etapas, microemulsão e recozimento, é uma desvantagem a ser considerada.

A síntese de nanopartículas de cobalto em solução é difícil quando comparado aos óxidos metálicos, em parte, devido às grandes interações interpartículas, as quais surgem da alta energia de superfície oriunda dos orbitais *d* parcialmente preenchidos, das forças Van der Waals interpartículas metálicas polarizadas e das interações de dipolos magnéticos.²⁸ O precursor de cobalto geralmente utilizado na síntese de nanopartículas é o cobalto octacarbonil ($\text{Co}(\text{CO})_8$), pois o cobalto apresenta estado de oxidação zero.²⁸ Dessa forma, como espera-se que o monômero de síntese na reação de nucleação e crescimento dessas partículas seja um átomo de cobalto ou pequenos clusters, esse precursor pode favorecer a obtenção de nanopartículas monodispersas. Contudo, embora esse procedimento de síntese seja reconhecido na literatura, o precursor $\text{Co}(\text{CO})_8$ é altamente instável, de difícil manuseio e de custo elevado, fazendo da síntese de cobalto um assunto ainda de interesse na comunidade acadêmica. Precursores metálicos de Co^{2+} também podem ser utilizados na síntese de partículas, porém, a reação de redução dos cátions Co^{2+} a Co necessita ser suficientemente rápida para obter uma supersaturação adequada na etapa de nucleação. Dessa forma, Sun e Murray desenvolveram uma rota alternativa para a síntese de nanopartículas de Co utilizando cloreto de cobalto(II) e trietil borohidreto de lítio (Super-hidride[®]) como agente redutor. Acetato de cobalto(II) também foi utilizado como precursor nos estudos de síntese dessas partículas, pois este precursor é altamente estável e pode

liberar o cátion Co^{2+} no meio reacional em altas temperaturas, processo de síntese conhecido como decomposição térmica. Os acetilacetonatos metálicos também possuem essa característica de alta estabilidade e tem sido utilizados na síntese de diversas nanopartículas pelo processos de decomposição térmica, sendo o acetilacetonato de cobalto(II) escolhido como precursor metálico nos processos de síntese deste trabalho.

Nanoshells de ouro são uma das classes de nanoestruturas de grande interesse acadêmico, tecnológico e biomédico. Isso se dá pela alteração nos modos de ressonância plasmon da casca de ouro em nanoestruturas *core/shell* quando comparado a nanopartículas esféricas de ouro.³⁴ Os estudos realizados nos grupos de pesquisa do Prof. Norlander e da Prof. Halas, Rice University, sobre sistemas *core/shell* de ouro demonstram a versátil capacidade de ajuste das propriedades plasmon com o tamanho e composição química do core, e a espessura da camada de ouro.³⁵ Eles também propuseram uma teoria de hibridização da banda plasmon para *nanoshells* de ouro contendo um núcleo composto por um material dielétrico, como a sílica. Esse efeito leva ao aparecimento de duas bandas de absorção no espectro visível e, dependendo de alguns fatores, no infravermelho próximo. Assim, é possível afirmar que o utilizando nanoestruturas do tipo *core/shell*, sendo o ouro a camada externa, é possível se ajustar a absorção da banda plasmon para valores próximos da janela de transparência terapêutica do sangue e tecidos. Estas faixas do espectro eletromagnético, primeira (650-900 nm)³⁶ e segunda (1.000-1.400 nm)³⁷ janela do infravermelho próximo, permitem uma maior penetração da luz no tecido, característica necessária para a utilização de partículas com propriedades óticas no diagnóstico e terapia de doenças.

2.4 QUANTUM DOTS DE CdSe E NANOESTRUTURAS DE CdSe/ZnS

O efeito de tamanho nos nanomateriais tem despertado o interesse da comunidade científica nas últimas décadas, mas o impacto do confinamento espacial nas propriedades óticas de semicondutores é um exemplo perfeito para ilustrar esse comportamento das nanopartículas. Para melhor entender estes efeitos faz-se necessária uma breve revisão da estrutura eletrônica dos semicondutores bulk e, posteriormente, dos efeitos de confinamento quântico. Os estados eletrônicos em semicondutores *bulk* podem ser representados pelas

bandas contínuas de energia, bandas de valência (BV, estados eletrônicos completamente preenchidos por elétrons) e bandas de condução (BC, estados não preenchidos).³⁸ A promoção de um elétron da BV para a BC poderia ser tratada como um sistema de muitos corpos (do inglês, *many-body system*), porém a simplificação deste sistema é conveniente, pois pode possibilitar tanto a realização de cálculos teóricos de transições eletrônicas quanto facilitar o entendimento dos processos envolvidos.³⁸ Primeiramente, uma “quase-partícula” (do inglês, *quasi-particle*) pode ser definida, o “buraco” (do inglês, *hole*), que está relacionado a ausência de um elétron na BV após a promoção de um elétron para a BC, e consequentemente, está relacionado aos demais elétrons restantes na BV.³⁸ Elétrons na BC são caracterizados por sua carga (e^-), spin ($s = 1/2$) e massa efetiva (m_e^*) e buracos na BV por sua carga (e^+), spin ($s = 1/2$) e massa efetiva (m_h^*).³⁸ Como ambas as espécies possuem cargas, elétrons e buracos são chamados de portadores de carga. Devido as interações de elétrons e buracos com os potenciais periódicos na rede cristalina, um modelo de massa efetiva pode ser utilizado para se considerar o aumento ou diminuição da mobilidade dos portadores de carga na rede cristalina com relação ao vácuo. Além disso, elétrons e buracos possuem cargas opostas e interagem entre si via potencial de Coulomb formando o par elétron-buraco que também pode ser descrito como uma quase-partícula denominado excíton.³⁸ Os estados e energias relacionados ao excíton podem ser tratados por um Hamiltoniano análogo ao átomo de hidrogênio alterando a massa do elétron livre m_0 pela massa efetiva na resolução da equação de Schrödinger. Assim, segundo o átomo de hidrogênio, a distância provável entre elétrons e buracos em um excíton é dada pelo raio de Bohr do excíton (a_0), Equação [13].³⁸

$$a_0 = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad [13]$$

Onde m_e^* é a massa efetiva dos elétrons, m_h^* a massa efetiva dos buracos, $\hbar$ é a constante de Planck, ε a constante dielétrica do semicondutor e e a carga do elétron. a_0 tende a ser menor para semicondutores de maior energia de *band gap* (E_{BG}), sendo 4,9 nm para CdSe (E_{BG} de 1,75 eV) e 1,5 nm para ZnS (E_{BG} de 3.7 eV).³⁸ Dessa forma, quando as dimensões das partículas se aproximam de a_0 o confinamento espacial dos portadores de carga afeta suas funções de onda, ou seja, os estados eletrônicos são afetados e há um aumento da energia de *band gap* com a diminuição dos tamanhos. Este efeito conhecido como confinamento quântico é extremamente dependente do tamanho e forma dos nanocristais, sendo assim possível ajustar as propriedades óticas dos semicondutores.³⁹ O efeito de

confinamento quântico para um semiconductor tridimensional pode ser representado por uma caixa de potencial esférico, o que dá origem ao termo *quantum dots*.³⁸ Analiticamente, as funções de onda podem ser representadas pelo produto de uma função radial de Bessel ($R(r)$) e dos esféricos harmônicos ($Y_l^m(\theta, \varphi)$), análogo as funções de onda do átomo de hidrogênio. A resolução da equação de Schrödinger para essas funções levam a níveis de energia discretos ($E_{n,l}^{conf}$) para o elétron confinado em uma esfera, sendo a energia destes estados dado por:³⁸

$$E_{n,l}^{conf} = \frac{2 \hbar^2 \chi_{nl}^2}{m^* D^2} \quad [14]$$

onde m^* é massa efetiva dos elétrons ou buracos, D é o diâmetro da parede de potencial esférica (diâmetro dos QD) e χ_{nl}^2 são a raízes das funções de Bessel. χ_{nl}^2 possui valores absolutos dependentes do número quântico principal n (1, 2, 3, ...) e do número quântico azimutal ou número quântico de momento angular l (0, 1, 2, ..., correspondentes aos orbitais s, p, d), sendo χ_{nl} segue a seguinte progressão: π (1S, ou $n = 1, l = 0$), 4,49 (1P, ou $n = 1, l = 1$), 5,76 (1D, ou $n = 1, l = 2$) e 2π (2S, ou $n = 2, l = 0$).³⁹ A progressão acima descrita também é a sequência de $E_{n,l}^{conf}$ para os primeiros estados para QD e o estado de menor energia possui a simetria do orbital 1s do hidrogênio, ou seja, nível 1S. Os estados dos buracos são normalmente indicados pelo momento angular total em subscrito, sendo os três primeiros níveis denominados $1S_{3/2}(h)$, $1P_{3/2}(h)$, $2S_{3/2}(h)$.³⁹ As regras de seleção espectroscópicas para transições eletrônicas em QD podem ser definidas por $\Delta L = 0$, ou seja, as transições eletrônicas permitidas para QD de CdSe são $1S(e) - 1S_{3/2}(h)$, $1P(e) - 1P_{3/2}(h)$ e $1D(e) - 1D_{3/2}(h)$.³⁸ Cabe ressaltar que os orbitais nos QD são orbitais moleculares e são formados pela combinação linear de orbitais atômicos $4p$ do Se e pela combinação linear de orbitais atômicos $5s$ do Cd. Isso leva a uma alteração na clássica regra de seleção, por exemplo, não é somente as transições $1S(e) - 1S(h)$ que são permitidas, mas transições do tipo S com $n > 1$ também são observadas, Figura 4. A energia de *band gap* $E_{BG}^{tot}(D)$ dos QD é definida como o “espaço” de energia entre a borda da BV ($1S_h$) e a borda da BC ($1S_e$) e pode ser determinada pela Equação [15].³⁹ Nesta equação os estados dos elétrons e buracos foram tratados separadamente, ou seja, a interação de Coulomb não é suficiente forte para formar uma ligação do exciton. Essa aproximação só é válida para o regime de forte confinamento onde o raio da partícula é menor que a_0 .

$$E_{BG}^{tot}(D) = E_{BG(\infty)} + E_{n,l}^{conf}(D) = E_{G(\infty)} + \frac{2\hbar^2\chi_{nl}^2}{m_e^2D^2} + \frac{2\hbar^2\chi_{nl}^2}{m_h^2D^2} \quad [15]$$

Figura 4 – (A) Os três primeiros níveis de energia de elétrons e buracos estão apresentados para *quantum dots* juntamente com as funções de onda (linhas pontilhadas) e as transições eletrônicas permitidas estão indicadas pelas setas; (B) Espectro de UV-Vis de QD de CdSe com as respectivas transições eletrônicas designadas pelas setas em verde ($1S(e) - 1S_{3/2}(h)$), vermelho ($1P(e) - 1P_{3/2}(h)$) e azul ($1D(e) - 1D_{3/2}(h)$).

Fonte: Adaptado de DONEGA, C. M. **Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience**. 2014.³⁸

Na atualidade, *quantum dots* são apontados na literatura como um dos principais candidatos a aplicação de nanopartículas inorgânicas em medicina. Como observado na Figura 4B, quantum dots possuem uma ampla faixa de absorção e um estreito espectro de emissão de fluorescência, a qual é excepcionalmente intensa, estável e altos rendimentos quânticos de fluorescência podem ser obtidos.^{1, 40} Recobrimentos inorgânicos e/ou orgânicos podem ser utilizados para obter QD resistentes ao efeito de extinção permanente da fluorescência (*photobleaching*) e a degradação química por processos de oxidação.^{41, 42} Estas propriedades fazem dos QD sistemas adequados para o diagnóstico localizado de neoplasias através de imagem de fotoluminescência e para terapia fotodinâmica (do inglês, *photodynamic therapy* – PDT).⁴³ Este método se baseia na transferência de energia de um fotossensibilizante para outras moléculas gerando espécies reativas (oxigênio singlete (1O_2), radical hidroxila ($\cdot OH$), ânion superóxido ($-O_2$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2)), as quais reagem prontamente com biomoléculas das organelas celulares resultando na morte da célula neoplásica.⁴³ QD também podem ser utilizados em sistemas de imagem *in vivo*, sensoriamento e como biomarcadores devido suas propriedades fotoluminescentes superiores, capacidade de mapeamento por

longos períodos devido a sua fotoestabilidade e possibilidade de ajuste de “coloração” pelo tamanho.⁴⁴ Assim, torna-se de extrema importância o ajuste das dimensões dos QD e as suas propriedades fotoluminescentes visando diferentes aplicações, tanto biomédicas quanto tecnológicas.

Rotas de síntese de QD monodispersos de CdSe e com elevada eficiência de fluorescência foram primeiramente propostas pelos grupos de pesquisa de Bawendi e de Alivisatos.^{40, 45} Trioctilfosfina (TOP) e óxido de trioctilfosfina (TOPO) foram os solventes coordenantes /surfactantes utilizados, sendo este método rotineiramente chamado de método TOP-TOPO.⁴⁶ Inicialmente, os precursores dimetil cádmio ($\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$) e seleneto de trioctilfosfina (TOP-Se) foram utilizados, pois devido à alta reatividade destes precursores, o controle do processo de nucleação (alta supersaturação S) foi realizado através da injeção a quente ($\sim 300^\circ\text{C}$) da mistura $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ e TOP-Se em solução de TOP.⁴⁵ QD de CdSe menores eram obtidos em menores temperaturas $\sim 100^\circ\text{C}$.⁴⁵ Diversas modificações para este processo de síntese tem sido estudadas, pois estes reagentes são altamente tóxicos, pirofóricos e de custos elevados. Peng e colaboradores reportaram sínteses utilizando precursores quimicamente mais estáveis como óxido de cádmio (CdO) e acetato de cádmio ($\text{Cd}(\text{Ac})_2$).⁴⁷⁻⁴⁹ Dióxido de selênio (SeO_2) também é uma alternativa na síntese de QD de CdSe, pois diferentemente de selênio elementar, sua estabilidade química possibilita o seu manuseio fora *glovebox*, uma vez que o precursor TOP-Se necessita ser preparado e estocado em ambientes controlados.⁵⁰

QD possuem elevada razão área de superfície por volume, ou seja, possuem uma grande quantidade de átomos na superfície, os quais possuem orbitais vazios (ou ligações “pendentes”, do inglês, *dangling bonds*) devido a ligações incompletas.³⁸ *Dangling bonds* e estados relacionados a defeitos de superfície levam a uma forte localização dos portadores de carga, o que diminui a sobreposição entre as funções de onda do elétron e do buraco, e são conhecidos na literatura como *trap states* (estados de aprisionamento).³⁸ A probabilidade de recombinação radiativa em *trap states* é muito baixa, o que facilita a recombinação não-radiativa relacionada ao acoplamento com vibrações locais (fônons). Consequentemente, a presença de *trap states* leva a uma diminuição do rendimento quântico de fluorescência.³⁸ Uma estratégia para reduzir a interação dos portadores de carga com estes estados é o recobrimento dos QD com uma camada fina de um semiconductor de maior E_{BG} em sistemas

nanoestruturados do tipo *core/shell*.^{51, 52} Dependendo da localização dos estados $1S(e)$ e $1S(h)$ de ambos os semicondutores, chamado de alinhamento de bandas, sistemas *core/shell* podem apresentar diferentes regimes de localização dos portadores de carga, denominados Tipo I, Tipo II e quase-Tipo I.⁵¹ Entre eles o Tipo I se destaca porque, depois da fotoexcitação, elétrons e buracos ficam confinados no material com menor E_G (núcleo de CdSe para nanoestruturas CdSe/ZnS), reduzindo a probabilidade de interação com *trap states*. A nanoestrutura *core-shell* de CdSe/ZnS geralmente exibe elevada estabilidade contra a fotodegradação e rendimentos quânticos de fluorescência maiores que os observados para QD de CdSe, sendo o sistema CdSe/ZnS a nanoestrutura do Tipo I mais estudada.

Figura 5 – (a) Estrutura *core/shell* de CdSe/ZnS. (b) Esquema ilustrativo do alinhamento de bandas dos diferentes sistemas *core/shell* de nanocristais de semicondutores. Os cantos superiores e inferiores dos retângulos correspondem às posições das “bordas” das bandas de valência e condução do *core* (vermelho) e do *shell* (azul).

Fonte: Adaptado de REISS, P. Small, 2009.⁵²

Dentre os diversos tipos de QD, o CdSe, CdTe e InP e as nanoestruturas *core/shell* de CdSe/ZnS, CdSe/ZnCdS e InP/ZnS são mais comumente estudadas para aplicações em medicina.⁴² Entretanto, QD do grupo II-VI (CdS, CdSe e CdTe) podem apresentar elevada citotoxicidade devido à liberação dos íons Cd^{2+} .³⁹ Outros fatores comuns as nanopartículas, como tamanho, morfologia e elevada área de superfície também estão relacionados a toxicidade dessas nanopartículas. Já QD do grupo III-V, como o InP, apresentam uma ligação de caráter mais covalente, sendo menos suscetíveis a processos de fotodegradação ou oxidação.⁴⁶ Entretanto, a síntese de QD de InP requer condições de síntese ainda mais rígidas devido a reatividade dos precursores de índio e fósforo. Assim, a utilização de nanoestruturas *core/shell* de CdSe/ZnS não somente promove uma intensificação das propriedades fotoluminescentes do CdSe, mas também promove uma maior estabilidade química e física (isolamento frente a liberação de íons Cd^{2+}) e maior facilidade de funcionalização da superfície

devido a facilidade de ligação entre o zinco e moléculas orgânicas (fosfinas, alquilaminas e tióis).⁵³

Portanto, QD de CdSe/ZnS apresentam excepcionais propriedades moduladas pelo tamanho e possuem um intensificado rendimento quântico de fluorescência, possibilidade de funcionalização com macromoléculas e compostos biologicamente ativos (ácido fólico) para conferir estabilidade e especificidade por células neoplásicas. Além disso, devido as pequenas dimensões destes sistemas, QD podem ser entregues no carcinoma utilizando o efeito de maior permeabilidade e retenção das nanopartículas nas células neoplásicas (do inglês, *enhanced permeability and retention effect* – EPR).⁵ Tal fator deve-se à formação de poros endoteliais nos vasos sanguíneos durante a angiogênese induzida pelo carcinoma. Assim, o diâmetro destes poros (~ 400 nm) permite que pequenas partículas atravessem os vasos e se acumulem no microambiente do carcinoma. Diante do exposto, métodos de síntese que levem a sistemas altamente monodispersos com elevado controle de tamanho são extremamente importantes para se adequar as características do CdSe/ZnS para aplicações biomédicas.

3 OBJETIVO

Estudar as sínteses de nanopartículas (Co metálico e CdSe) e nanoestruturas *core/shell* monodispersas de Co/Au (superparamagnéticas) e CdSe/ZnS (*quantum dots*) com elevado controle de tamanho e forma visando ajustar as propriedades destas nanoestruturas para possíveis aplicações em biomedicina.

3.1 METAS

- i. Sintetizar e estudar o comportamento magnético de nanopartículas superparamagnéticas de Co metálico.
- ii. Sintetizar nanoestruturas *core/shell* de Co/Au e avaliar suas propriedades magnéticas e óticas;
- iii. Sintetizar QD de CdSe monodispersos com diferentes dimensões visando ajustar as propriedades óticas;
- iv. Sintetizar nanoestruturas *core/shell* de CdSe/ZnS e avaliar suas propriedades óticas;
- v. Avaliar as propriedades dos sistemas obtidos e ajustar os procedimentos de síntese visando ajustar e/ou intensificar essas propriedades para possíveis aplicações em biomedicina;
- vi. Caracterizar os diferentes materiais sintetizados para avaliar as melhores rotas de síntese para nanopartículas (Co e CdSe) e nanoestruturas (Co/Au e CdSe/ZnS) com propriedades adequadas para aplicações biomédicas.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados encontram-se listados na Tabela 2. Com exceção do dibenziléter, todos os reagentes foram usados sem prévia purificação. O dibenziléter foi submetido a tratamento térmico em estufa a 100 °C sob pressão negativa de 400 mmHg por vinte e quatro horas.

Tabela 2 – Tabela com os reagentes utilizados nas sínteses com suas respectivas marcas e grau de pureza.

Reagente	Marca	Pureza (%)
1,2 –hexadecanodiol	Aldrich	90
1 –Octadeceno (ODE)	Aldrich	90
Acetato de Zinco (II) – Zn(Ac) ₂	Aldrich	99,9%
Acetona	Qhemis	98,5
Acetilacetato de cobalto (II) – Co(acac) ₂	Aldrich	97
Acetilacetato de cádmio (II) – Cd(acac) ₂	Aldrich	≥99.9
Ácido 11-mercaptoundecanóico (MUA)	Aldrich	98
Ácido oleico (OA)	Aldrich	90
Álcool oleico	Aldrich	99
Borohidreto de sódio – NaBH ₄	Fluka	≥96
Dibenziléter (DBE)	Aldrich	99
Difeniléter (DFE)	Aldrich	99
Diociléter (DOE)	Aldrich	99
Dióxido de selênio – SeO ₂	Aldrich	99,9
Enxofre	Aldrich	99,5
Etanol	Synth	99,5
Hexano	Qhemis	98,5
Óxido de cádmio - CdO	Aldrich	≥99.99
Oleilamina (OAm)	Aldrich	70
Tolueno	Qhemis	>99

Fonte: Autoria própria.

4.2 SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS CORE/SHELL DE Co/Au

4.2.1 NANOPARTÍCULAS DE Co METÁLICO

As sínteses das amostras de NPs de cobalto foram baseadas no procedimento de síntese desenvolvido no laboratório de Materiais Coloidais (Processo FAPESP 2010/04208-7).³¹

Figura 6 – Fluxograma do procedimento experimental para a síntese das nanopartículas de Co metálico

Fonte: autoria própria.

A amostra Co1 foi sintetizada utilizando borohidreto de sódio (2,5 mmol), ácido oleico (0,4 mmol), oleilamina (0,4 mmol) e dibenziléter (17 mL). Estes reagentes foram misturados em um balão de 3 bocas com fundo redondo e o sistema foi fechado em um ambiente de nitrogênio. Este sistema foi aquecido a 220°C e acetilacetonato de cobalto(II) – Co(acac)₂ – (0,5 mmol) solubilizado a 100°C em dibenziléter (3 mL) foi rapidamente injetado no meio reacional, o qual foi mantido a esta temperatura por 2 horas. Após o resfriamento do sistema, a dispersão contendo as partículas foi transferida para um béquer de 100 mL, sendo etanol adicionado à solução para promover a precipitação e purificação do produto de síntese. O sistema foi colocado em banho de ultrassom por 1 minuto para posterior precipitação magnética com o auxílio de um ímã. O sobrenadante foi devidamente descartado e o precipitado resultante redisperso em hexano, sendo o processo de precipitação magnética e

lavagem das partículas repetido mais 4 vezes. Ao final da última lavagem, o precipitado foi redisperso em volume mínimo de hexano para estoque.

As demais sínteses (Co2 a Co8) foram baseadas nos procedimentos descritos anteriormente, mas alguns parâmetros (reagentes ou proporções) foram alterados de modo a avaliar a influência destas alterações no controle morfológico das amostras de cobalto metálico. Estas alterações no procedimento de síntese estão resumidas na Tabela 3.

Tabela 3 - Resumo das condições de síntese para obtenção das NP de Co metálico.

Amostras	Co1	Co2	Co3	Co4	Co5	Co6	Co7	Co8
Solvente	DBE	ODE	DBE	DBE	DBE	DBE	DBE	DBE
Vol. Solvente (mL)	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Ácido Oleico (mmol)	1,00	1,00	0,80	1,00	1,00	-	0,14	-
Oleilamina (mmol)	1,00	1,00	0,80	1,00	1,00	1,00	-	1,00
TOPO (mmol)	-	-	-	-	-	-	0,26	1,00
Co(acac) ₂ (mmol)	0,5	0,5	0,5	0,625	-	-	0,5	0,5
Co(Oleato) (mg)	-	-	-	-	310,9	310,9	-	-
NaBH ₄ (mmol)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

Fonte: Autoria própria.

Os reagentes e as proporções foram mantidas constantes na amostra Co2, mas foi utilizado como solvente o 1-octadeceno. Nos testes Co3 e Co4 a razão Co(acac)₂/tensoativos foi alterada de 0,5 para 0,625 com o intuito de avaliar um possível aumento no diâmetro das partículas, sendo que na primeira amostra (Co3) a relação tensoativos/solvente (0,8 mmol/20 mL) foi menor que na amostra Co1 (1,0 mmol/20 mL) e na segunda (Co4) a quantidade de tensoativos foi mantida constante, ou seja, 1,0 mmol de ácido oleico e oleilamina para 20 mL de solvente. Na síntese das amostras Co5 e Co6 o precursor Co(acac)₂ foi substituído pelo oleato de cobalto (método de preparação descrito a seguir) na presença e na ausência de ácido oleico na síntese, respectivamente. Nas amostras Co7 e Co8 o tensoativo TOPO foi utilizado para avaliar sua influência na estrutura cristalina das partículas formadas, haja vista que a fase ϵ -Co rotineiramente é formada na presença deste reagente nos trabalhos encontrados na literatura.

A síntese do oleato de cobalto(II) foi realizada para avaliar a influência deste precursor na síntese das NP de Co metálico. Em um Erlenmeyer, 4,856 g de CoCl₃.6H₂O (20 mmol) foi solubilizado em 50 mL de álcool etílico e, posteriormente, 14,15 mL de ácido oleico (40 mmol) foi adicionado à solução. Sob constante agitação, uma solução de NaOH 1 mol L⁻¹ foi

lentamente gotejada na solução de íons Co^{2+} para formação do oleato de cobalto(II). Cerca de 45 mL de solução NaOH (45 mmol) foram necessários para a formação do oleato de cobalto e a solução foi deixada sob agitação por mais 1 hora após o término da adição da solução básica. Então, 50 mL de hexano foram adicionados a solução para solubilizar o oleato de cobalto e o processo de purificação foi realizado em funil de separação utilizando água como a segunda fase para retirar o excesso de NaOH. Durante as etapas de purificação etanol e/ou acetona foram utilizados para permitir a separação de fases água/hexano desestabilizando a emulsão formada. Após a purificação, o precursor foi deixado em estufa sob vácuo por não menos que 36 horas sob 40 °C para remoção do solvente. O produto foi então estocado para utilização nas sínteses considerando a estrutura Co(oleato)_2 (100%).

4.2.2 RECOBRIMENTO COM OURO

A síntese da camada de recobrimento com ouro foi realizada utilizando 10 mg das partículas Co1 em 8 mL de 1-octadeceno, 2 mL de oleilamina e 0,05 mmol de ácido tetracloroáurico hidratado ($\text{HAuClO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). O sistema foi similar ao descrito para as sínteses de Co metálico, utilizando um balão de fundo redondo em ambiente fechado de nitrogênio. O sistema foi lentamente ($3\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) aquecido a 80 °C e permaneceu nesta temperatura por 30 minutos. Após o resfriamento a solução foi resfriada a temperatura ambiente e as partículas foram precipitadas utilizando isopropanol e centrifugadas a 8.500 rpm por 10 minutos. O precipitado foi redisperso em hexano (~10 mL) e isopropanol foi utilizado para precipitar as nanoestruturas por centrifugação, sendo o último processo repetido mais duas vezes. Após estas etapas, uma última etapa de separação magnética foi realizada para separar nanopartículas de ouro, fase segregada, sendo o precipitado magnético estocado em hexano. Para transferência para a fase aquosa, metade da amostra foi redispersa em clorofórmio, e uma solução contendo 50 mg de ácido 11-mercaptoundecanóico (MUA), 0,2 μL de ácido acético em 5 mL de clorofórmio foi gotejada na dispersão de partículas.⁵⁴ Em seguida a amostra foi separada por precipitação magnética e lavada com clorofórmio repetidas vezes, sendo o produto final estocado em água.

4.3 SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS CORE/SHELL DE CdSe/ZnS

4.3.1 PONTOS QUÂNTICOS DE CdSe

Inicialmente, as sínteses dos QD de CdSe foram realizadas utilizando o acetilacetonato de cádmio(II) ($\text{Cd}(\text{acac})_2$) e dióxido de selênio (SeO_2) na presença de agentes de superfície (ácido oleico e oleilamina) e do agente redutor 1,2-hexadecanodiol, processo denominado poliol. Este procedimento de síntese está exemplificado nos fluxogramas da Figura 7.

Figura 7 - Fluxograma do procedimento experimental para a síntese dos QD de CdSe na (a) presença e na (b) ausência de 1,2-hexadecanodiol como agente redutor

Fonte: Autoria própria.

O $\text{Cd}(\text{acac})_2$, os tensoativos ácido oleico e/ou oleilamina e o solvente (diocetiléter ou 1-octadeceno) foram adicionados em um balão de fundo redondo e o mesmo foi mantido em ambiente fechado de nitrogênio. Após sucessivas etapas de troca da atmosfera interna com nitrogênio, o sistema foi aquecido a temperatura de síntese a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Então, a solução etanólica ou metanólica de SeO_2 2 mol L^{-1} foi rapidamente injetado no meio reacional. O tempo de reação foi alterado para cada síntese visando obter *quantum dots* de diferentes dimensões. Os tempos de reação juntamente com a relação dos reagentes

utilizados nas sínteses das amostras de QD1 a QD6, sintetizadas na ausência de 1,2-hexadecanodiol, estão listados nas Tabela 6. Os dados experimentais das amostras de QD7 a QD12 sintetizadas na presença de 1,2-hexadecanodiol na Tabela 7. A amostra QD13 foi sintetizada utilizando os mesmos reagentes que a amostra QD10, porém substituindo o solvente por dioctiléter. Já a amostra QD14 foi sintetizada utilizando os mesmos reagentes que a amostra QD10.

Na síntese da amostra QD18 o SeO_2 foi solubilizado em álcool oleico (2 mol L^{-1}) antes da injeção no meio reacional. O precursor $\text{Cd}(\text{acac})_2$ foi substituído por CdO . Assim, foram misturados em um balão de 3 bocas com fundo redondo CdO (0,5 mmol), ácido oleico (3,1 mmol) e 1-octadeceno (8 mL) sob vácuo por 2 horas. A solução foi então aquecida a 100°C por mais uma hora sob vácuo. Após esse período houve a troca da atmosfera por nitrogênio seguido de vácuo por mais 5 minutos. Esse processo de troca da atmosfera seguido de vácuo foi repetido mais duas vezes. A solução foi então aquecida em ambiente de nitrogênio a 200°C , e o precursor SeO_2 solubilizado em álcool oleico foi misturado com oleilamina (2,0 mmol) e injetada rapidamente no meio reacional. A reação ocorreu por 5 minutos e a manta de aquecimento foi retirada deixando o sistema resfriar a temperatura ambiente. As etapas de purificação foram realizadas da mesma maneira que as demais amostras de CdSe .

4.3.2 RECOBRIMENTO COM ZNS

Para a síntese da camada de recobrimento utilizou-se os QD de CdSe da síntese realizada em 1-octadeceno retirada após 380 s (QD14). Diferentes quantidades de QD foram utilizadas mantendo-se constante a concentração de acetato de zinco (0,2 mmol) e enxofre (0,2 mmol) na presença de 10 mL de 1-octadeceno, ácido oleico (1 mmol) e oleilamina (1 mmol). O sistema foi aquecido a 150°C e mantido por 30 minutos para formação da camada de recobrimento. Após o resfriamento do sistema a temperatura ambiente, a purificação das partículas foi realizada utilizando hexano (5 mL) e isopropanol ou etanol (40 mL) seguido de centrifugação em 8.500 rpm. Devido à dificuldade de precipitar as partículas metanol e posteriormente acetona também foram utilizadas para separação dos QD do meio reacional. Após a etapa de purificação as amostras foram estocadas em hexano.

Figura 8 – Fluxograma do procedimento de síntese da camada de recobrimento dos QD de CdSe com ZnS.

Fonte: Autoria própria.

As nanoestruturas de CdSe/ZnS apresentaram elevada estabilidade coloidal no meio reacional pós-síntese e não foi possível a purificação das amostras por simples centrifugação na presença de etanol. Utilizando excesso de metanol houve uma separação de fases, sendo a fase oleosa de 1-octadeceno e subprodutos de síntese descartada. A segunda fase composta de hexano e metanol foi então centrifugada a aproximadamente $9.000 \times g$ (11.000 rpm), na presença de acetona, sendo o precipitado obtido redisperso em hexano. A presença das partículas na fase hexano foi anteriormente comprovada pela elevada fotoluminescência na presença de luz ultravioleta.

4.4 CARACTERIZAÇÕES

A técnica de difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para a identificação das fases cristalográficas das amostras utilizando o difratômetro D8 Advance da Bruker operando com radiação K_{α} do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). A preparação das amostras foi feita gotejando lentamente a dispersão de nanopartículas em hexano para formar um filme sobre um substrato de vidro, sendo o solvente evaporado a temperatura ambiente. O modelo de simulação de difratogramas de raios X para amostras de cobalto hcp contendo erros de empacotamento dos planos compactos está apresentado no Apêndice A. A composição

química de algumas amostras foi determinada semi-quantitativamente por EDS em um equipamento EDS LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 200), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (*Atmosphere Thin Window*), acoplado a um Microscópio Eletrônico de Varredura - LeO 440.

As curvas de magnetização por campo externo aplicado $M(H)$ para a amostra de cobalto Co₂ foi obtida através da técnica de magnetometria de amostra vibrante (VSM) utilizando um magnetômetro de amostra vibrante convencional, em cooperação com o Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do Instituto de Física da USP de São Paulo. Todas as demais curvas $M(H)$ foram obtidas pelo sistema de medidas de propriedades físicas (PPMS®, do inglês *Physical Property Measurement System*) da fabricante Quantum Design Modelo 6700 utilizando o modo de medida DC *Magnetization Measurement System* e foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (colaboração com o Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira). As amostras analisadas foram preparadas colocando-se uma massa conhecida do analito no interior de uma cápsula de medicamento vazia a qual foi devidamente centralizada no compartimento de medida em ambos os equipamentos. O campo magnético aplicado foi variado entre 20 e -20 kOe e as medidas realizadas à temperatura de 300 K. Os detalhes do ajuste da equação modificada de Langevin para a análise do diâmetro magnético médio (D_{MAG}) e do desvio padrão (SD, *standard deviation*) das nanopartículas de Co e das nanoestruturas de Co/Au estão apresentados no Apêndice B, juntamente com o modelo de superparamagnetos interagentes (do inglês, *interacting superparamagnet* – ISP).

As análises de tamanho, distribuição de tamanho e forma das nanopartículas e nanoestruturas foram realizadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM, *transmission electron microscopy*) utilizando o microscópio JEOL JEM-2100 (LaB₆) do Instituto de Química de São Carlos – USP operando a 200 kV. As amostras foram preparadas utilizando uma dispersão diluída das amostras em hexano utilizando banho de ultrassom para dispersar as nanopartículas. Após este procedimento, cerca de 20 µL dessa dispersão foi depositada sobre a grade de microscopia (cobre) previamente recoberta por um filme duplo de *Formvar*® e carbono (*sputtering*). O solvente foi lentamente evaporado a temperatura ambiente e a amostra foi mantida sob vácuo por algumas horas. O diâmetro médio (D_{TEM}) e o desvio-padrão (do inglês, *standard deviation* - SD) das nanopartículas foram determinados

estatisticamente pela contagem de aproximadamente 120 partículas pelo programa *ImageJ* (software livre) versão 1.45s. Os métodos e as equações utilizadas para determinação de D_{TEM} e do desvio padrão encontram-se no Apêndice C. Após estes procedimentos determinou-se o coeficiente de variação $CV = SD / \bar{x}$ para as amostras e considerou-se o limite de monodispersividade até 10%.⁵⁶ Análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (*energy-dispersive X-ray spectroscopy* - EDS) realizadas no microscópio JEOL JEM-2100 foram obtidas com o detector OXFORD X-Max^N 80 T. Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (do inglês, *high-resolution transmission electron microscopy* – HRTEM), também denominadas imagens de contraste de fase, foram obtidas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) utilizando um microscópio JEOL JEM-2100F (FEG) operando a 200 kV. A difração de área selecionada (do inglês, *selected area electron diffraction* - SAED) também foi realizada no JEM-2100F utilizando uma área da grade de microscopia contendo poucas partículas buscando identificar padrões de difração de uma única partícula. Os resultados de imagens de varredura por transmissão (do inglês, *scanning transmission electron microscopy* - STEM) para nanoestruturas de Co/Au foram obtidas utilizando o detector anular de campo escuro de alto ângulo (do inglês, *high-angle annular dark-field imaging* - HAADF) juntamente com o mapeamento de EDS no equipamento JEM 2100F do LNNano.

Para analisar a propriedade de ressonância plasmônica da superfície do ouro utilizou-se um espectrofotômetro ultravioleta visível da marca JASCO modelo V-630 no intervalo de comprimento de onda entre 200 nm e 1100 nm com velocidade de varredura de 400 nm min⁻¹ em apenas um ciclo. As análises de UV-Vis dos *quantum dots* foram realizadas no espectrofotômetro Lambda 35 da PerkinElmer no intervalo de comprimento de onda entre 200 nm e 800 nm com velocidade de varredura de 400 nm min⁻¹. Em todos os espectros, os sinais de transmitância em 100 % e 0% (feixe bloqueado) foram ajustados, e o branco de cada solvente para cada amostra foi utilizado para maior precisão dos valores de absorbância. Já os espectros de fotoluminescência do *quantum dots* foram realizadas no Espectrofluorímetro Hitachi modelo F-4500 com comprimentos de onda de excitação em 400 nm.

As imagens de microscopia de fluorescência *Widefield* foram obtidas em um microscópio invertido IX71-Olympus, com radiação circularmente polarizada, objetiva com magnificação de 100X e abertura numérica de 1,3 (UPlanFLN 100/1.3 oil 1ris – Olympus) com

óleo de imersão ($nd = 1,515$). As imagens foram formadas em uma câmera do tipo EMCCD monocromática (Evolve 512 - Photometrics), com resolução de 512 X 512, por meio de um acoplador óptico de magnificação 1,9X. A magnificação espacial do sistema de imagem foi previamente calibrada. Para compor a imagem de fluorescência com excitação em 405 nm, foi utilizado um filtro dicróico para 405 nm e um filtro barreira do tipo “passa banda”, que transmite a porção azul do espectro: entre 430 e 490 nm. A técnica de fluorescência confocal foi empregada para obtenção de espectros de emissão e de fluorescência resolvida no tempo (decaimentos de fluorescência) utilizando um microscópio invertido IX71-Olympus adaptado para operar em regime confocal, com radiação circularmente polarizada, objetiva de magnificação 40X, NA = 0,75 (UPLFLN 40XPH), pinhole de 50 μm e dois detectores do tipo APD (SPCM-AQRH Perkin Elmer®). Para as imagens e espectros de fluorescência foi utilizada excitação CW em 405 nm, enquanto que os espectros de decaimento de fluorescência foram obtidos com radiação pulsada em 400 nm. Neste caso, diferentemente do caso *widefield*, foi utilizado um filtro notch para o laser de 405 nm, e não um filtro passa banda para o espectro azul. Ambas as análises, microscopia Widefield e Confocal, foram realizadas com a colaboração do Prof. Dr. Marcelo Henrique Gehlen do Grupo de Fotoluminescência do IQSC.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE COBALTO METÁLICO

O cobalto apresenta as estruturas cristalinas cúbica de face centrada (fcc, *face-centered cubic*) e hexagonal compacta (hcp, *hexagonal close-packed*) para materiais em tamanho macroscópico (sólido bulk ou também conhecido como sólido estendido). A diferença entre as fases cristalinas fcc e hcp ocorre apenas na sequência do empacotamento (empilhamento) dos planos atômicos compactos, sendo que a fase fcc apresenta empilhamento do tipo (ABCABC) na direção $[111]_{\text{fcc}}$ e a fase hcp apresenta empacotamento do tipo (ABABAB), Figura 9.⁵⁵ Essa característica dos materiais de apresentar diferentes estruturas cristalinas é conhecida de forma geral como polimorfismo ou ainda alotropia para sólidos contendo um único elemento.⁵⁵ O cobalto apresenta uma transição alotrópica entre a fase hcp, termodinamicamente estável em condições normais, para a fase fcc em temperaturas entre 420-450 °C, dependendo do tamanho dos cristais.⁵⁶ Entretanto, materiais em escala nanométrica podem apresentar alterações de estrutura cristalina, sendo que na literatura é conhecido que temperaturas superiores a 200 °C são suficientes para promover difusão atômica e mudanças de fase.²⁸ Especificamente para o caso do cobalto, uma nova fase cristalina metaestável chamada de épsilon cobalto (ϵ -Co), semelhante a fase beta do manganês (β -Mn), foi descoberta em 1999 por Dinega e Bawendi.⁵⁷ A fase ϵ -Co tem sido frequentemente obtida para nanopartículas de cobalto, geralmente em síntese realizadas na presença de fosfinas (TOPO, TOP) como agente de superfície e/ou dicobalto octacarbonil ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) como precursor metálico. Segundo Dinega, a interação destes ligantes com as NP em crescimento e os átomos no meio de reação é responsável por alterar a energia de crescimento dos cristais favorecendo uma fase menos densa.⁵⁷ Embora esta fase cristalina seja estável por vários meses, ela pode ser convertida na fase hcp por tratamento térmico em atmosfera redutora à 300 °C e na fase fcc a 500 °C.⁵⁸ Apesar da fase ϵ -Co ser frequentemente obtida em processos de síntese em meio líquido, sua presença não foi observada para as amostras obtidas pelo método de síntese proposto neste trabalho utilizando $\text{Co}(\text{acac})_2$, NaBH_4 , ácido oleico e oleilamina. A Figura 9 ilustra as sequências de empacotamento dos

planos compactos juntamente com as respectivas células unitárias das fases hcp (ABA) e fcc (ABC) para o cobalto.

Figura 9 – A) Ilustração da sequência de empacotamento dos planos atômicos compactos para a fase hcp (ABABAB) e fcc (ABCABC). Representação das células unitárias para as fases hcp (B) e fcc (C). As colorações das camadas atômicas ilustram as diferentes camadas sequências de empacotamento.

Fonte: Autoria própria com adaptações da página do Wikipedia: *Close-packing of equal spheres*. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Close-packing_of_equal_spheres>. Acesso em 20 dez. 2016.

O método proposto para a síntese de nanopartículas de cobalto foi inicialmente desenvolvido durante o projeto de mestrado,³¹ porém estudos detalhados desta síntese foram realizados no doutorado. As amostras foram analisadas por DRX e TEM para determinar sua estrutura cristalina. O resultado da análise de DRX para a amostra Co1 está apresentado na Figura 10A juntamente com os padrões de difração das fases hcp e fcc do cobalto. Pode-se observar a presença dos picos de difração situados em 41.4°, 44.1°, 47.1 e 75.8° em 2 θ , pertencentes aos planos cristalinos (100), (002), (101) e (110), respectivamente. Estes picos, embora alargados, estão em concordância com as posições observadas para a fase hcp do cobalto com parâmetros de rede $a = 2.5054 \text{ \AA}$ e $c = 4.0893 \text{ \AA}$, e grupo espacial de simetria $P6_3/mmc$ (194) segundo a ficha cristalográfica JCPDS número 89-4308. Além dos picos pertencentes a fase hcp, o pico alargado próximo de 51.3° pode pertencer ao plano (200) da fase fcc do cobalto que possui parâmetro de rede $a = 3.5447 \text{ \AA}$ e grupo espacial de simetria $Fm\bar{3}m$ (225) segundo a ficha JCPDS número 15-806. Os demais picos da fase fcc situados em 44.1° e 75.8 referentes aos planos (111) e (220) coincidem com as posições dos picos (002) e (110) da fase hcp, respectivamente. Também cabe mencionar que o pico referentes ao plano (102)_{hcp} não foi encontrado no DRX da amostra Co1. Desse modo, as informações provenientes das posições dos picos de difração, ou seja, da distância cristalográfica entre planos cristalinos, não são suficientes para a plena indexação da fase cristalina ou mistura de fases obtidas na amostra Co1.

Figura 10 – A) DRX da amostra Co1 referente a síntese de nanopartículas de cobalto metálico; (B) simulação de um difratograma de raios X para nanopartículas de cobalto de 5 nm contendo diferentes contribuições na intensidade de difração, sendo a contribuição de 78% para partículas com erros de empacotamento e probabilidade de 40% na sequência ABA (hcp) e 60% de sequência ABC (fcc), 20% para partículas com a fase fcc e 2% para a fase hcp; (C) DRX simulados no programa DIFFaX versão 1.813 para nanopartículas de cobalto de 5 nm com diferentes porcentagens de erros de empacotamento randomicamente distribuídos no eixo c da fase hcp.

Fonte: Autoria própria.

DRX é uma técnica robusta de caracterização de materiais e, atualmente, com os avanços tecnológicos e facilidade de utilização de cálculos computacionais, softwares de refinamento de estruturas (MAUD, GSAS, TOPAS etc.) e simulação de difratogramas (*Powder Cell*) possibilitam uma análise detalhada das características cristalinas dos materiais através dos dados de intensidade de difração. Entretanto, os valores dos parâmetros de rede e os dados do grupo espacial de simetria, encontrados nos arquivos denominados CIF (*Crystallographic Information File*) como na base de dados cristalográficos ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), são necessários para realizar o refinamento de estrutura ou simulação do padrão de espalhamento. Materiais que apresentam defeitos cristalográficos como falhas intersticiais, lacunas, discordâncias e defeitos de empilhamento podem gerar interpretações erradas dos dados obtidos por refinamento. Especificamente no caso do

cobalto, frequentemente são encontrados defeitos de empilhamento dos planos compactos em nanomateriais sintetizados por rotas via úmida (conhecido na literatura como “*bottom-up synthesis*”).⁵⁹ Nestes métodos, as nanopartículas são formadas de uma solução homogênea do precursor metálico e, após a nucleação do material sólido, há o crescimento destas partículas, ou seja, a formação ocorre por crescimento e não por métodos físicos de diminuição dos cristais (“*top-down synthesis*”). Devido a pequena diferença de energia entre o empacotamento do tipo (ABA) para o tipo (ABC), nanopartículas de cobalto podem apresentar falhas do empacotamento, por exemplo sequências de empacotamento do tipo (ABABCABAB).⁵⁹⁻⁶¹ Este tipo de defeito foi estudado por simulação de DRX utilizando o software DIFFaX versão 1.813, pois este software permite a construção das partículas pelo empacotamento dos planos compactos na direção do eixo c permitindo diferentes simulações da sequência de empacotamento.⁶²

A Figura 10 apresenta o DRX para a amostra Co1 e os difratogramas simulados para nanopartículas de cobalto com 5,11 nm de espessura no plano a-b (20 células unitárias hcp que possui $a=2,5054 \text{ \AA}$), paralelo aos planos atômicos compactos, e 25 camadas de empacotamento no eixo c que leva a uma distância de 5,11 nm (12,5 células unitárias hcp, sendo que uma célula possui $c = 4,0893 \text{ \AA}$ e a distância entre planos é a metade da célula unitária). A dimensão das partículas utilizadas nos cálculos foi estabelecida para ser semelhante ao diâmetro médio observado por TEM para a amostra Co1 ($D_{TEM} = 5,3 \text{ nm}$). Como discutido anteriormente, cabe ressaltar que os picos de difração tanto da fase hcp quanto da fase fcc foram observados no difratograma da amostra Co1. Porém, o pico referente ao plano (102) da fase hcp não aparece no difratograma, mesmo estando presentes os demais picos da fase hcp. A primeira simulação referente a nanopartículas contendo apenas sequências do tipo ABAB (hcp) demonstra a presença do pico (102) situado em $62,4^\circ$, condizente com o padrão de difração da ficha JCPDS 89-4308. O pico referente ao plano (002) aparece sobreposto ao pico (101), pico de maior fator de multiplicidade na fase hcp, devido ao alargamento dos picos de difração que ocorre pelo tamanho nanométrico das partículas, fato amplamente conhecido na literatura como alargamento de Scherrer.⁶³ Observando a simulação da fase fcc, 100% de sequências do tipo ABCABC, juntamente com o DRX da fase hcp, podemos afirmar que a amostra Co1 não apresenta somente uma mistura de fases, mas sim partículas contendo defeitos de empacotamento como tratado a seguir.

Os DRX simulados para nanopartículas de 5 nm com diferentes proporções de empacotamento das camadas compactas do cobalto (tipo ABA ou tipo ABC) encontra-se na Figura 10C. Observa-se que, partindo de partículas hcp e aumentando a porcentagem de erros de empacotamento do tipo ABC, há uma diminuição da intensidade relativa do pico $(102)_{\text{hcp}}$ e, entre 30-40% de fase fcc, este pico desaparece. Também pode-se observar uma diminuição de intensidade do pico $(101)_{\text{hcp}}$ e um aumento do pico $(111)_{\text{fcc}}$, que coincide com o pico $(002)_{\text{hcp}}$. Os planos $(111)_{\text{fcc}}$ possuem fator de multiplicidade igual a 8, sendo este pico o de maior intensidade no difratograma da amostra Co1. A simulação de partículas contendo 40% hcp e 60% fcc apresenta o pico $(111)_{\text{fcc}}$ de maior intensidade e os demais picos apresentam-se alargados devido à elevada quantidade de erros de empacotamento. Esse comportamento do DRX se assemelha aos picos observados na amostra Co1 e foi utilizado para uma posterior simulação de um DRX teórico contendo diferentes contribuições de partículas fcc (20%), hcp (2%) e partículas com erros de empacotamento 40/60 hcp/fcc (78%), Figura 10B. Essa figura apresenta um perfil semelhante ao perfil observado para a amostra Co1, porém para a obtenção de maior precisão, e consequentemente informações mais exatas, um refinamento de estruturas contendo informação de erros de empacotamento seria necessário. Portanto, o DRX da amostra Co1 comparado as simulações da Figura 10C indicam a formação de nanopartículas com erros de empacotamento juntamente com uma mistura de fases fcc e hcp na amostra, o que leva à enorme dificuldade e incerteza de resultados ao se utilizar refinamento estrutural como, por exemplo, o método de Rietveld. Além disso, cabe ressaltar que os dados de DRX simulados pelo software DiFFax são condizentes com outros modelos de simulação de difratogramas para amostras contendo erros de empacotamento dos planos compactos.⁵⁹

As características estruturais da amostra Co1 também foram analisadas por HRTEM e sua morfologia por TEM, Figura 11. Com relação à estrutura cristalina, a técnica de HRTEM, ou contraste de fase (do inglês *phase-contrast images*), foi utilizada para analisar as estruturas de nanopartículas individuais, como a presença das fases fcc, hcp e erros de empacotamento. Embora HRTEM seja uma técnica robusta de caracterização de materiais, o número de amostras analisadas dentro de uma população é extremamente pequeno, e a interpretação de um número elevado de partículas individuais também pode consumir muito tempo. Dessa forma, algumas imagens de contraste de fase estão apresentadas na Figura 11A e Figura 11C.

Para a nanopartícula da Figura 11A, foi realizado a transformada rápida de Fourier (do inglês, *fast Fourier transform* – FFT) para analisar as frequências espaciais (posição dos pontos de maior intensidade) na imagem a fim se de determinar as distâncias cristalográficas, os quais correspondem aos planos cristalinos observados na imagem, bem como os ângulos entre pontos, ou seja, ângulos entres planos cristalinos.

Figura 11 – (A) Imagem de alta resolução (HRTEM) de uma única nanopartícula de cobalto alinhada no eixo de zona $[2\bar{1}10]$; (B) transformada de Fourier da imagem mostrada em A juntamente com as indexações dos planos cristalinos observados na imagem, um esboço de uma partícula facetada ilustrando a localização das faces cristalinas está exibido em detalhe; (C) imagens de HRTEM para a amostra Co1; (D) TEM da amostra Co1 mostrando partículas esféricas monodispersas de cobalto; (E) histograma de contagem de partículas mostrando o ajuste de distribuição de tamanhos Lognormal com D_{TEM} de 5,3 nm e SD de 0.4 nm.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 11A demonstra uma partícula facetada de alta cristalinidade e baixa concentração de defeitos, mantendo coerência espacial mesmo próximo da superfície, ou seja, a quantidade de material amorfo e de baixa cristalinidade na superfície é pequena. O FFT dessa imagem, Figura 11B, foi analisado em conjunto com cálculos teóricos de distâncias cristalográficas, Equação [16] para a fase hcp e Equação [17] para a fase fcc, e os ângulos entre planos cristalinos foram obtidos utilizando a ferramenta do MATLAB® CrysTBox, sendo o resumo destes dados apresentado na Tabela 4.⁶⁴ Nas discussões sobre a estrutura cristalina por HRTEM e SAED o índice de Bravais-Miller (*hkil*) será utilizado para a fase hcp e não o índice de Miller (*hkl*) devido à maior facilidade de compreensão das direções equivalentes para este sistema. Os vetores normais aos planos (*hkil*) frequentemente não podem ser correlacionados às direções cristalográficas para a fase hcp [*uvw*], e as equações utilizadas para obtenção das direções corretas podem ser encontradas na literatura, ou utilizando a ferramenta CrysTBox.⁵⁵

⁶⁴ Simulações de FFT para cristais de cobalto fcc e hcp também foram realizados no software CrysTBox para comparar com as análises realizadas entre as distâncias cristalográficas a fim de se indexar com precisão o FFT da imagem. Dessa forma, o FFT referente a partícula demonstrada na Figura 11A foi indexado para a fase hcp do cobalto e os planos (0002), (01 $\bar{1}$ 2) e (01 $\bar{1}$ 2) encontrados estão apresentados no FFT da Figura 11B, próximos aos pontos referentes às frequências espaciais da imagem. Assim, tanto as direções, os planos e as facetas cristalográficas foram identificadas e um esquema de uma nanopartícula demonstrando as facetas indexadas está apresentado na Figura 11. Uma vez conhecido as direções cristalográficas na partícula, o eixo de zona, o vetor normal ao plano imagem, foi determinado pelo produto vetorial das três direções relacionadas aos planos (0002), (01 $\bar{1}$ 2) e (01 $\bar{1}$ 2), sendo este a direção [2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0] do cristal de cobalto.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad [16]$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad [17]$$

Tabela 4 – Comparação entre as distâncias interplanares (d_{hkl}) e ângulos entre planos obtidos pela transformada de Fourier da imagem de alta resolução (FFT-HRTEM) de uma nanopartícula da amostra Co1 e os respectivos padrões para a fase hcp do cobalto.

	d_{hkl} (Å)			Ângulos entre planos		
	(0002)	(01 $\bar{1}$ 2)	(01 $\bar{1}$ 0)	(0002)/(01 $\bar{1}$ 2)	(0002)/(01 $\bar{1}$ 0)	(01 $\bar{1}$ 2)/(01 $\bar{1}$ 0)
FFT	2,04	1,48	2,14	44°	90°	46°
Co _{hcp}	2,0447	1,4880	2,1697	43,30°	90,00°	46,70°
Co _{fcc}	2,0462 (111) _{fcc}	-	1,2530 (220) _{fcc}	-	-	-

Fonte: Autoria própria. Os d_{hkl} e os ângulos teóricos foram obtidos pelo software *CrystBox* utilizando os arquivos ICSD 44990 (Co_{hcp}) e ICSD 44989 (Co_{fcc}).

A Tabela 4 apresenta os dados das distâncias e ângulos entre pontos do FFT indexados da Figura 11B situada no eixo de zona $[2\bar{1}\bar{1}0]$ no espaço recíproco e $[100]$ no espaço real, que neste caso particular da fase hcp é normal ao plano $(2\bar{1}\bar{1}0)$. Os d_{hkl} indexados para os planos (0002), (01 $\bar{1}$ 2) e (01 $\bar{1}$ 2) estão muito próximos dos valores teóricos encontrados pela Equação [16] para a fase hcp. Os valores de ângulos entre planos também se encontram muito próximos dos valores teóricos obtidos pela simulação do espaço recíproco. Porém, comparado a simulação, no FFT há a ausência dos spots referentes à família de planos $(0\bar{1}11]$ provavelmente pela falta de correlação espacial destas distâncias devido à resolução das posições atômicas na imagem de HRTEM. Além da família de planos $(111)_{fcc}$ que é paralela a família $(0002)_{hcp}$, as direções $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{fcc}$ também são paralelas as direções $\langle 1\bar{2}10 \rangle_{hcp}$, sendo estes vetores normais aos planos $(110)_{fcc}$ e $(2\bar{1}\bar{1}0)_{hcp}$. Entretanto, mesmo que o plano $(220)_{fcc}$ com d_{hkl} igual a 1,2530 Å (mesmo valor que o plano $(2\bar{1}\bar{1}0)_{hcp}$), estar próximo do valor encontrado de 2,14 Å, os ângulos entre os planos (111) e (220) de 35,26° não é compatível com o FFT da imagem. Contudo, pode-se afirmar que a partícula da Figura 11A possui a estrutura hexagonal do cobalto metálico.

As imagens de HRTEM da amostra Co1 também foram analisadas a fim de se determinar a cristalinidade, morfologia e a presença de defeitos cristalinos na amostra. De maneira similar a partícula discutida anteriormente, todas as nanopartículas de Figura 11C possuem alta cristalinidade com baixa concentração de defeitos. Pode-se observar que a última imagem no canto esquerdo inferior da Figura 11C possui um defeito cristalino. Embora a resolução da imagem não permita uma visualização exata (nítida) das posições atômicas, essa descontinuidade da direção das fileiras atômicas é similar aos erros de empacotamento dos planos compactos de materiais fcc/hcp.⁶⁵ A interpretação exata de imagens de HRTEM

requer estudos teóricos utilizando softwares apropriados como JEMS, Dr. Probe, QSTEM entre outros, os quais não são abertos (domínio-público). A imagem de contraste de fase depende de fatores como a voltagem de aceleração do microscópio (comprimento de onda dos elétrons), aberrações das lentes, magnificação, defocus, etc. Dessa forma, estes fatores interferem na função de transferência de contraste (do inglês, *contrast transfer function* – CTF), que por sua vez determina se as posições atômicas possuem contraste claro ou escuro nas imagens de HRTEM. Analisando as distâncias cristalográficas na imagem, $\approx 2,1$ Å e $\approx 1,3$ Å, os valores encontrados são próximos dos valores de d_{hkl} do cobalto fcc, planos (111) e (220), respectivamente. Analisando o FFT dessa imagem, não apresentado, os pontos de maior intensidade próximos as frequências espaciais de $2,1$ Å são linearmente distorcidos, indicando distâncias cristalográficas similares e levemente deslocadas do plano (111) na imagem. Esse comportamento, juntamente com a simples análise comparativa do perfil da imagem de HRTEM para a partícula de cobalto com uma nanopartícula de AuPd da literatura, permite deduzir que o erro apresentado neste cristal se refere aos erros de empacotamento dos planos compactos, já observado no DRX da amostra Co1.⁶⁵

O número de planos atômicos contabilizados na direção (0002} da partícula na Figura 11A foi de aproximadamente 18 planos, sendo assim, como estes planos correspondem ao espaçamento de meia célula cristalina hcp na direção c (2,044 Å), o diâmetro da partícula observado por contraste de fase no HRTEM é de $\approx 3,7$ nm. Cabe ressaltar que o contraste observado em imagens de baixa magnificação denominado contraste de amplitude, ou contraste de massa-espessura, apresentou um diâmetro médio D_{TEM} de 5,3 nm com SD de 0,4 nm, o que leva a uma variação de partículas entre 3,8 nm e 7,5 nm. Assim, o diâmetro encontrado no HRTEM encontra-se do limite inferior da distribuição lognormal da contagem de partículas. As demais partículas apresentam diâmetros por contraste de fase de 4,3 nm, 4,8 nm, 4,2 nm, 4,4 nm, 4,2 nm e 4,4 nm, respectivamente, do sentido superior esquerdo para o inferior direito. Embora estatisticamente o erro na média dos diâmetros de HRTEM seja grande, a média destes diâmetros D_{HRTEM} é de 4,3 nm, ou seja, aproximadamente 1 nm do diâmetro observado por contraste de massa-espessura. Esse valor de camada externa será discutido posteriormente juntamente com os dados de magnetização e ajuste da equação de Langevin para nanopartículas superparamagnéticas.

Os dados de HRTEM da amostra Co1 apresentados foram obtidos após um período de aproximadamente três meses decorridos da síntese, demonstrando que as partículas se mantêm estáveis sem a presença de oxidação por meses. Esta amostra foi estocada em hexano a baixas temperaturas em geladeira. Após a preparação da amostra para microscopia tomou-se a precaução de preservar a amostra até o momento da análise em ambiente de nitrogênio. Por outro lado, a mesma amostra foi analisada sem as mesmas precauções e somente óxidos de cobalto, principalmente Co_3O_4 , foram identificados nas imagens de alta resolução, onde as distâncias interplanares encontradas eram próximas da distância do plano (111) desta fase, $d_{111} \approx 4,66 \text{ \AA}$. Estas observações são importantes para o manuseio de nanopartículas metálicas de cobalto, pois todo o processo pós-síntese deve ser realizado com o mínimo contato das partículas com oxigênio, sendo necessário a utilização de soluções hexanólicas contendo ácido oleico (50 μL de ácido oleico em 20 mL de hexano) para preservar a camada orgânica na superfície durante os procedimentos de purificação e estocagem.

As nanopartículas da amostra Co1 apresentam elevado controle morfológico, imagem de baixa magnificação na Figura 11D. As nanopartículas possuem diâmetro médio (D_{TEM}) de 5,3 nm e SD de 0,4 obtido pelo ajuste de distribuição Lognormal através da contagem de aproximadamente 170 partículas. O elevado controle morfológico obtido pode ser atribuído ao clássico mecanismo de rápida nucleação alcançado pela injeção a quente do precursor metálico $\text{Co}(\text{acac})_2$.⁶⁶ Há poucos procedimentos de síntese de nanopartículas de cobalto metálico com elevado controle morfológico relatados na literatura quando comparado com outras nanopartículas como ouro, óxidos de ferro, *quantum dots*, entre outras. A alta energia de superfície do cobalto (γ), $\approx 2,5 \text{ J m}^{-2}$ para o plano (0002), e sua facilidade de oxidação são alguns fatores responsáveis pela maior dificuldade de síntese.⁶⁷ Outros materiais magnéticos metálicos, como o ferro, também apresentam estas características e poucas rotas sintéticas são igualmente encontradas na literatura para nanopartículas de ferro metálico.

Figura 12 – (A) Difração de área selecionada da amostra Co1; (B) Padrão de difração eletrônica teórico para um sistema cristalino hcp no eixo de zona $[1\bar{2}1\bar{3}]$; (C) Padrão de difração simulado e indexado no software CrystBox para o cobalto no mesmo eixo de zona juntamente com (D) o detalhe da célula unitária também alinhada neste eixo de zona.

Fonte: (B) Williams, D. B. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Springer: New York, 2009; (C) e (D) Imagens obtidas pelo software CrystBox.

A análise de difração de elétrons de área selecionada (SAED) para a amostra Co1 também foi realizada buscando identificar as características estruturais da amostra, como apresentado na Figura 12. Os d_{hkl} foram obtidos pelos valores dos raios dos pontos de difração (*spots*) com relação ao centro da imagem referente aos elétrons transmitidos (000), Equação [18], sendo o valor da barra de escalas medido de 95 pixels (5 1/nm ou 0,5 1/Å) e $D(\text{pixels})$ o valor da distância entre dois spots da mesma família de planos (colineares).

$$d_{hkl} (\text{\AA}) = \frac{\text{Barra Escala (pixels)}}{0.5 (1/\text{\AA})} \times \frac{2}{D (\text{pixels})} \quad [18]$$

Os d_{hkl} dos três spots próximos do ponto (000) foram determinados e, em seguida, as razões entre estas distâncias foram comparadas com padrões de difração indexados em diferentes eixos de zona encontrados na literatura.⁶⁸ A Figura 12 apresentou semelhanças tanto nos ângulos entre spots, como na relação M/L (M – maior distância e L – menor distância), valores encontrados de 1,131 e 1,143 comparado a 1,139 para o teórico. Desta

maneira os spots de difração foram indexados como sendo a fase hcp do cobalto e os valores de d_{hkl} determinados, bom como os ângulos entre os planos, encontram-se listados na Tabela 5 juntamente com os valores teóricos para comparação. Os valores de d_{hkl} teóricos foram obtidos pela Equação [16] para a fase hcp do cobalto.

Tabela 5 – Comparação entre as distâncias interplanares (d_{hkl}) e ângulos entre planos obtidos por difração de elétrons (SAED) para a amostra Co1 e os respectivos padrões para a fase hcp do cobalto.

	d_{hkl} (Å)			Ângulos entre planos		
	$10\bar{1}0$	$1\bar{1}01$	$1\bar{2}12$	$(1\bar{2}12)/(1\bar{1}01)$	$(1\bar{1}11)/(1\bar{1}01)$	$(0\bar{1}11)/(1\bar{1}01)$
SAED	2,17	1,91	1,05	26°	64°	52°
Co_{hcp}	2,1697	1,9167	1,0682	26,03°	63,97°	52,06°

Fonte: Autoria própria. As distâncias padrões para a fase hcp do cobalto foram retiradas da ficha cristalográfica JCPDS 89-4308. Os ângulos teóricos foram obtidos pelo software *CrystBox* utilizando os arquivos ICSD 44990 (Co_{hcp}) e ICSD 44989 (Co_{fcc}).

Quatro destes spots apresentaram valores muitos próximos de d_{hkl} (1,90-1,93 Å), pois pertencem à mesma família de planos e estão indicados na tabela anterior como $(1\bar{1}01)$, são eles: $(1\bar{1}01)$, $(0\bar{1}11)$, $(1\bar{1}0\bar{1})$, $(0\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. Desta maneira, o valor determinado na tabela trata-se uma média dos valores destes quatro planos. É possível observar pelos dados de difração uma boa concordância entres os d_{hkl} experimentais e os teóricos para todos os planos hcp apresentados, além da precisão com os valores dos ângulos entre planos. Os demais *spots* podem ser indexados pela soma vetorial dos índices de Miller indexados previamente, como o relativo ao plano $(1\bar{2}12)$, sendo a soma vetorial dos planos $(1\bar{1}01)$ e $(0\bar{1}11)$. O plano $(10\bar{1}0)$ apresentou um valor de d_{hkl} de 2,17 Å, muito próximo do valor teórico. O mesmo foi o observado para o plano $(1\bar{2}12)$. Embora a área selecionado utilizada para o obtenção da difração de elétrons possa conter múltiplas partículas, cada qual com sua orientação cristalográfica com relação ao feixe, a presença de partícula(s) hcp foi evidenciado no SAED. A presença de *spots* de difração próximos dos *spots* indexados pode também estar relacionada à presença de erros de empacotamento cristalográfico na partícula.⁶⁸ Contudo, os resultados de DRX, HRTEM e SAED indicam tanto a presença de nanopartículas fcc, hcp e partículas com erros de empacotamento.

Figura 13 – Ajuste não linear da equação de Langevin para ambos os lados da curva de magnetização da amostra Co1, (A) esquerda e (B) direita; (C) Função densidade de probabilidade Lognormal com os dados obtidos da contagem de partículas do TEM e do ajuste da função de Langevin contendo suas respectivas médias e desvios padrões (SD) utilizado para determinar a espessura da camada morta de magnetização; (D) Ilustração de um partícula contendo um núcleo com momentos atômicos alinhados de 4,7 nm (D_{MAG}), um diâmetro externo de 5,3 nm (D_{TEM}) e uma espessura de camada desornada de magnetização de 0,3 nm.

Fonte: Autoria própria.

A curva de magnetização $M(H)$ da amostra Co1 indicou uma leve coercividade (H_C) de ~ 10 Oe e Remanência (R) de $\sim 1,0$ emu g $^{-1}$. A magnetização máxima da amostra em 10 KOe foi de 115,5 emu g $^{-1}$, sendo que este campo aplicado ainda não é suficiente para atingir o valor de saturação magnética (M_{SAT}) da amostra. A equação de Langevin modificada, Equação [37], foi utilizada para estimar o volume magnético efetivo através do ajuste não linear das curvas de magnetização da amostra Co1, Apêndice B. A equação de Langevin clássica, $\mathcal{L} = \coth x - x^{-1}$, foi multiplicada pela função de densidade de probabilidade lognormal para conferir um peso estatístico na contribuição da magnetização de partículas de diferentes dimensões.³ Além disso, um modelo que leva em conta as interações dipolares entre nanopartículas proposto por Allia e colaboradores foi utilizado para também modificar a equação de Langevin levando em conta o pequeno desvio da condição ideal de superparamagnetismo, zero R e H_C .⁶⁹⁻⁷² As interações dipolares são consideradas na Equação de Langevin por meio de um

campo efetivo (H_{eff}) que foi somado ao campo externo aplicado H .⁷⁰ Dessa forma, H_{eff} pode ser considerado como uma perturbação nas direções do vetor momento magnético da partícula, o qual deveria ser unicamente dependente da temperatura e do valor do campo aplicado, sendo nulo para o caso de nanopartículas em regime superparamagnético.⁷⁰ Entretanto, na presença de interações dipolares o estado de equilíbrio da direção de magnetização é deslocado da direção comumente estabelecida pela equação clássica de Langevin. Foi observado valores de H_{eff} de -34,3 Oe para lado esquerdo da curva e 40,2 Oe para o lado direito, ou seja, uma média de 37,2 Oe, valor consistente com o esperado no caso de interações dipolares estarem presentes.⁷⁰ Este comportamento magnético ocorre principalmente pelo modo de análise das curvas de magnetização, amostra em pó seco contendo apenas surfactantes na superfície, ou seja, há uma maior proximidade entre as partículas.⁷³ De fato, ao analisar a equação da energia de interação dipolar $E_D^{(i,j)}$ entre duas partículas i e j , cada qual com seu momento magnético μ_i e μ_j , respectivamente, e separadas por uma distância $\vec{r}_{ij}$, pode-se observar que o aumento da distância $\vec{r}_{ij}$ leva exponencialmente a uma menor intensidade dessa interação, Equação [19].^{74, 75} Contudo, esta equação também evidencia que a interação dipolar é maior quanto maior for o momento magnético das partículas. Sendo que nanopartículas de materiais ferromagnéticos podem apresentar maiores magnetizações, também pode-se esperar efeitos mais intensos de interação dipolar para esses materiais.

$$E_D^{(i,j)} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{j \neq i}^{nn} \left[\frac{3(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} - \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} \right] \quad [19]$$

Como detalhado anteriormente, em uma análise das curvas de magnetização utilizando a equação modificada de Langevin pode levantar dados importantes do perfil magnético das nanopartículas de cobalto. Nanopartículas magnéticas de cobalto abaixo do diâmetro crítico do superparamagnetismo (D_{crit}) apresentam um momento magnético “gigante” ($\sim 1,0 \times 10^4 \mu_B$ para uma partícula de 5 nm) composto pelo acoplamento vetorial paralelo dos momentos atômicos individuais. Devido a esse momento magnético, a partícula se comporta como um átomo paramagnético gigante onde as flutuações térmicas (a energia térmica, $k_B T$) superam a energia anisotrópica ($k_a V \sin^2 \theta$) e a magnetização da partícula espontaneamente se reverte entre os eixos de fácil magnetização. Na ausência de um campo magnético aplicado não há interação interpartículas devido à constante reversão da direção

de magnetização. O tempo de reversão do momento magnético pode ser determinado por $\tau = \tau_0 \exp^{K_a V / k_B T}$.³ Este comportamento é evidenciado pela ausência de abertura na histerese magnética, sendo R e H_c zeros para materiais superparamagnéticos, Figura 13.

A distribuição dos diâmetros magnéticos das nanopartículas foi estimando com base na magnetização do cobalto bulk através da equação de Langevin modificada, Equação [37]. Uma distribuição Lognormal de partículas esféricas foi obtida com diâmetro médio magnético (D_{MAG}) e desvio padrão de 4,7 nm e 1,0, respectivamente, através do ajuste da equação aos dados experimentais. Em comparação com o diâmetro médio e o desvio padrão obtidos por TEM, 5,3 nm e 0,4, respectivamente, a camada magneticamente desordenada (t_m), ou camada magnética morta de superfície (do inglês, *surface dead layer*),⁷⁴ foi estimada como 0,3 nm, que é comparável a aproximadamente uma célula unitária de estruturas fcc ou hcp, Figura 13D. Comparando o valor do diâmetro D_{HRTEM} , 4,3 nm, com o D_{MAG} pode-se observar uma diferença de apenas ~8%. Apenas a comparação entre a camada magnética desordenada com a camada “amorfa” de superfície não permite confirmar a origem da queda da M_{SAT} . Entretanto, relatos na literatura para partículas sintetizadas em baixas temperaturas, e que não apresentam ordenamento cristalino em longas distâncias, demonstram a baixa magnetização observada para nanopartículas amorfas. Portanto, estudos estatisticamente mais detalhados entre o D_{TEM} e o D_{HRTEM} podem ser realizados a fim de se correlacionar a presença da camada magnética morta com a falta de cristalinidade da superfície das nanopartículas. A discussão mais detalhada dos efeitos relacionados a perda de coerência magnética dos átomos de superfície e/ou do bulk está apresentado a seguir com a discussão das curvas simuladas de magnetização para nanopartículas de cobalto, Figura 14.

Figura 14 – Simulação de curvas de magnetização teóricas para nanopartículas de cobalto obtidas pela equação de Langevin modificada variando os parâmetros (A) M_{SAT} ; (B) diâmetro magnético médio das partículas (média logarítmica, μ_D) (C) variância (variação logarítmica, σ) (D) H_{eff} . A figura em A mostra o aumento na magnetização de saturação com a diminuição da camada morta de magnetização e a figura em B mostra a tendência no aumento da susceptibilidade magnética com o aumento do tamanho das partículas.

Fonte: Autoria própria.

A equação de Langevin modificada pode ser utilizada para simular curvas de magnetização para diferentes nanopartículas magnéticas variando parâmetros como M_{SAT} , D_{MAG} (μ_d), variância (σ) e H_{eff} , conforme Apêndice B. Estas simulações permitem uma melhor compreensão das características magnéticas de uma amostra e foram utilizadas para as discussões do resultado de magnetização da amostra Co1, Figura 14. A primeira análise realizada sobre a M_{SAT} do material demonstra um aumento da saturação à medida que a espessura da camada morta superficial diminui. A camada magnética morta tem sido encontrada em diferentes nanomateriais e está relacionada a perda de coerência magnética dos átomos de superfície, ou seja, a direção dos momentos magnéticos dos átomos próximos a superfície difere do restante dos átomos situados no núcleo. Efeitos como a configuração de spins inclinados (do inglês, *spin canting*) são apontados como um dos motivos para a

diminuição da M_{SAT} , principalmente para materiais compostos por ferro.^{74, 76, 77} Enquanto estudos ainda estão sendo realizados sobre este tópico, não há um consenso na literatura sobre este comportamento de materiais magnéticos. A possível formação de materiais antiferromagnéticos na superfície das nanopartículas também é apontado como possível causa para a observação da “desordem” de interação dos spins de superfície por espectroscopia Mössbauer.^{78, 79} Portanto, fatores relacionados a orientação dos momentos magnéticos de superfície possui um grande peso na obtenção de materiais ferromagnéticos com elevada M_{SAT} , principalmente em nanomateriais onde a relação área de superfície por volume é extremamente relevante. Ainda, efeitos provocados pelo fenômeno de *spin canting* são geralmente e erroneamente confundidos com outro fenômeno relacionado à superfície de nanomateriais magnéticos, denominado de anisotropia de superfície, a qual é um efeito de tamanho e não de emparelhamento de spins.³ Berger e colaboradores também relataram o efeito da anisotropia de superfície para diminuição da M_{SAT} , mostrando que a anisotropia de superfície pode levar a alterações na configuração dos spins para materiais ferromagnéticos.⁸⁰ Entretanto, os autores afirmam que elementos metálicos $3d$ não são consideravelmente influenciados pela anisotropia de superfície.

Efeitos de tamanho (do inglês, *size-effects*), conhecidos pela dependência das propriedades dos materiais com a sua dimensão, também podem influenciar no comportamento magnético de nanopartículas, por exemplo, o fenômeno de anisotropia de superfície, o qual está relacionado ao aumento da anisotropia de um mesmo material quando em escala nanométrica.⁸⁰ Berger e colaboradores utilizaram simulações por método de Monte-Carlo para estudar os efeitos da anisotropia de superfície com direções perpendiculares e paralelas à superfície.^{27, 80} Os nomes dados aos possíveis alinhamentos dos momentos atômicos em nanomateriais observados por Coey foram estado de estrangulamento ou floral, tipo ouriço e configuração alcachofra, sendo apenas a última originada por anisotropia paralela ao plano da superfície.²⁷ Todavia, magnetizações superiores ao valor teórico também foram relatadas para nanopartículas de cobalto, mas geralmente o que se observa são valores inferiores a M_{sat} .⁸¹ Embora neste trabalho não foram estudados especificamente quais os fatores que levam a diminuição da saturação magnética do cobalto, efeitos de tamanho ou efeitos de superfície, o entendimento do comportamento das curvas

de magnetização é importante para o desenvolvimento de nanomateriais com elevada M_{SAT} , um dos objetivos do trabalho.

A curva em verde na Figura 14A demonstra uma magnetização para uma amostra de nanopartículas de 5 nm “perfeita”, ou seja, não há oxidação de superfície, defeitos, presença de surfactantes na superfície ou camada morta apresentaria uma magnetização de 163,0 emu g⁻¹. Como cada átomo de cobalto possui 1,72 magneton de Bohr (μ_B , sendo 1 μ_B igual a $9,274 \times 10^{-21}$ erg·G⁻¹ e 1 erg G⁻¹ corresponde a 1 emu), essa é a magnetização máxima para o cobalto.⁸² O decréscimo na M_{SAT} também é descrito na literatura por fórmulas empíricas para a determinação da espessura da camada morta de magnetização (t_m) através da relação com a magnetização do material bulk, M_{sat} , Equações [20] e [21].^{83, 84} Entretanto, considerando que a camada morta não apresenta contribuições significativas na magnetização da amostra para materiais ferromagnéticos com elevada magnetização, a Equação [22] aqui proposta apenas considera a diminuição no volume magnético de partículas esféricas monodispersas comparando o volume da partícula por TEM, a qual apresenta um raio de $r_{MAG} + t_m$, com o volume magnético obtido pelo ajuste de Langevin (r_{MAG}). Dessa forma, sendo o r_{MAG} igual a 2,35 nm para a amostra Co1, a M_{sat} igual a 163,0 emu g⁻¹, e o M_{SAT} igual a 125,4 emu g⁻¹, o valor de t_m calculado foi de 0,43 nm, não muito distante do valor de 0,3 nm de camada morta obtido pelo ajuste de Langevin e do valor de 0,5 nm da camada “amorfa” ($D_{HRTEM}/2$) observada por TEM. Entretanto, o valor do diâmetro obtido pela soma de $r_{MAG} + t_m$ seria 5,0 nm, ainda inferior ao 5,3 obtido por TEM, mas dentro dos valores da distribuição de tamanhos que apresentou uma variância de 0,4 nm. Considerado o diâmetro de 5,3 nm, o valor de t_m seria de 0,6 nm e a M_{SAT} teórica de 113,7 emu g⁻¹. Cabe ressaltar que os valores de magnetização aqui obtidos foram ajustados apenas pela massa das nanopartículas sem descontar a massa do material orgânico na superfície. Para esta análise também foram utilizados apenas os valores de diâmetros médios e sabe-se que tanto os diâmetros de TEM quanto os valores de ajuste de Langevin apresentam uma distribuição de valores, os quais naturalmente levariam a uma distribuição dos valores de t_m . Entretanto, para uma discussão do comportamento magnético de amostras ferromagnéticas a Equação [6] mostrou-se bastante eficiente.

$$M_{SAT} = M_{sat} * \left(1 - \frac{6 t_m}{D_{TEM}}\right) \quad [20]$$

$$M_{SAT} = M_{sat} * \left(\frac{D_{TEM}/2 - t_m}{D_{TEM}/2}\right)^3 \quad [21]$$

$$M_{SAT} = M_{sat} * \left(1 - \frac{(r_{MAG} + t_m)^3 - r_{MAG}^3}{(r_{MAG} + t_m)^3}\right) \quad [22]$$

A Figura 15A apresenta uma comparação entre as três equações descritas anteriormente para a determinação da camada morta de magnetização. Enquanto a Equação [20] apresenta uma diminuição mais drástica na M_{SAT} , a Equação [22] proposta neste trabalho apresenta uma menor diminuição com aumento significativo quanto maior for a espessura da camada morta. Já a equação [21] apresenta uma tendência intermediária entre as outras duas equações. Cabe ressaltar que ambas fórmulas empíricas encontradas na literatura levam à uma diminuição mais acentuada de M_{SAT} com a espessura da camada morta, diferentemente da equação aqui proposta. Dessa forma, embora autores atribuam a diminuição em M_{SAT} à presença da camada morta, a Figura 15A mostra que essa diminuição não pode ser puramente devido à camada morta, uma vez que a magnetização do núcleo magnético estimado nestas equações apresenta menor magnetização que o esperado. Como estas equações foram obtidas por ajustes de dados experimentais, tal diminuição pode estar associada a outros defeitos presentes no material, incluindo a interação dos momentos magnéticos do núcleo com os átomos de spins desordenados da superfície. Um desses efeitos, por exemplo, seria a presença de *exchange bias* que é oriunda da interação entre diferentes fases magnéticas em contato, neste caso, relativa ao núcleo ferromagnético com uma camada antiferromagnética na superfície.³ Esse comportamento pode ser exemplificado pela figura em destaque na Figura 15A, onde a camada morta de magnetização influencia nos momentos do núcleo gerando uma interface gradual entre o núcleo, que possui momentos alinhados e está representado em cinza na figura, e a camada morta desordenada representado em preto. A Figura 15B apresenta a diminuição de M_{SAT} com a espessura da camada morta de magnetização para diferentes diâmetros de partículas. Como esperado, quanto menor o diâmetro das partículas, mas acentuado o efeito da diminuição de magnetização do material. Portanto, a Equação [22] pode ser utilizada para a determinação do *dead layer* considerando um núcleo magnético perfeito.

Figura 15 – (A) Comparação entre as equações para determinação da camada morta de magnetização para nanopartículas de 5 nm; (B) Efeito da espessura da camada morta de magnetização (*dead layer*) com os diâmetros das nanopartículas utilizando a Equação [22]. As figuras em detalhe em A mostram um nanopartícula com camada morta definida, interface definida, e uma nanopartícula com interface gradual entre a camada morta de magnetização e o núcleo.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 14B apresenta as curvas de magnetização teórica para nanopartículas de cobalto com dimensões entre 2,0 nm a 8,0 nm. À medida que o tamanho das nanopartículas decresce, o momento magnético por partícula também diminui, conforme destacado no *inset* da Figura 14B, e as curvas de magnetização apresentam um maior aspecto paramagnético. Esse comportamento é evidenciado pela menor susceptibilidade magnética e pela necessidade de um campo aplicado H de maior magnitude é necessário para saturar os momentos magnéticos. Como mencionado anteriormente, o D_{crit} para o cobalto hcp é de aproximadamente 8,0 nm a 300 °C e, assim, partículas maiores que 8,0 nm apresentam curvas de histerese típicas de materiais ferromagnéticos. Embora as curvas foram calculadas para partículas até 8 nm utilizando a equação clássica de Langevin (não apresenta a função de densidade de probabilidade Lognormal), sabe-se que independentemente do método de síntese, as amostras obtidas possuem uma distribuição de tamanhos. Considerando como monodispersas partículas com coeficiente de variação (SD/D_{TEM}) inferior a 0,1, a média da distribuição de tamanhos não poderia ser superior a 5,6 nm para obter um valor de densidade de probabilidade inferior a 0,1%, segundo a Equação [38], distribuição Lognormal. Em outras palavras, amostras de nanopartículas de cobalto com diâmetro médio acima de 5.6 nm e desvio padrão de 0,56, estatisticamente, possuem nanopartículas com momentos magnéticos bloqueados e comportamento ferromagnético devido à presença de nanopartículas com diâmetros maiores que o D_{crit} .

O aumento da distribuição de tamanhos para nanopartículas de cobalto, aumento da variância, pode ser evidenciado pela diminuição na M_{SAT} e pelo aumento na susceptibilidade magnética inicial, Figura 14C. O primeiro ocorre devido à contribuição de nanopartículas pequenas para a magnetização total que possuem um comportamento mais próximo do paramagnético clássico, como discutido acima, e o último ocorre devido à presença de nanopartículas grandes com susceptibilidade magnética elevada. De fato, quanto mais elevado for o valor da variância, mais divergente da equação clássica de Langevin ficará a equação modificada pela distribuição de tamanhos. Desse modo, pode-se afirmar que o perfil magnético obtido em amostras reais de nanopartículas, que apresentam consideráveis distribuições de tamanhos, só pode ser descrito pela equação modificada de Langevin. O gráfico ampliado na região entre 0,4 a 1,6 KOe, canto inferior direito da Figura 14C, demonstra a região de inflexão da curva, onde é relatado na literatura como uma região indicativa de interações de dipolo magnético quando divergentes da clássica equação de Langevin para diferentes temperaturas.³ Em temperaturas muito superiores a temperatura de bloqueio ($T \gg T_B$) as curvas exibem um comportamento do tipo Langevin, enquanto nanopartículas apresentam comportamento superparamagnético anisotrópico para temperaturas entre T_B e ~ 200 K.⁸⁵

Variando os valores de H_{eff} é possível visualizar que as curvas são deslocadas do comportamento superparamagnético ideal, R e H_c iguais a zero, indicando um aumento na interação magnética entre nanopartículas ou do valor do campo coercitivo, Figura 14D. O modelo de interação dipolar em superparamagnetos proposto por Allia e colaboradores acrescenta um termo de memória magnética na equação de Langevin utilizando a teoria de campo média para descrever o efeito de histerese magnética, ou o efeito as interações dipolares.⁷⁰ Embora nos trabalhos de Allia e colaboradores essa teoria foi aplicada para sistemas granulares de ligas de CuCo e foram utilizadas curvas de magnetização reduzida para comprovar o efeito de campo médio (H_{eff}), tais considerações podem ser utilizadas para modificar a equação de Langevin de modo a ajustar diretamente os valores teóricos com os dados experimentais de curvas de magnetização.⁶⁹⁻⁷¹ Pequenos desvios entre os dados experimentais e o ajuste da equação de Langevin modificada também podem ser oriundos de outros mecanismos de interação magnética ou ainda devido à presença de partículas com a direção de magnetização bloqueada a temperatura do experimento. Allia e colaboradores

também apresentaram outros trabalhos onde o efeito do campo médio oriundo das interações dipolares é tratado no denominador da equação de Langevin modificando a temperatura, sendo a temperatura aparente (T_a) igual a $T + T^*$, onde T^* descreve o desvio do comportamento ideal da clássica equação de Langevin.^{71, 72}

Outros modelos matemáticos, diferentes da clássica equação de Langevin, também podem ser utilizados para estudar o comportamento magnético de nanopartículas e de sistemas com interação dipolar. Simulações de Monte Carlo para a magnetização de nanopartículas de magnetita na presença de um campo estático descrevem com precisão as curvas de magnetização experimentais nos trabalhos de Schaller e colaboradores.⁷⁵ Tais sistemas também incluem o fato das nanopartículas apresentarem uma distribuição de tamanhos e interações dipolares. Além destes fatores, tais estudos podem incluir o efeito da anisotropia magnética para os resultados de magnetização, diferentemente da equação de Langevin. Outro efeito observado nos trabalhos de Schaller foi a diminuição da magnetização quando as equações de anisotropia magnética e efeitos dipolares foram utilizadas nos cálculos. Embora os autores afirmem que a equação de Langevin não descreve o comportamento magnético de amostras com interações dipolares, os resultados da Figura 14 obtidos pela equação modificada de Langevin indicam que tais equações podem ser utilizadas para compreender tais sistemas magnéticos, comparativamente aos dados dos trabalhos de Schaller.⁷⁵

Modificações no procedimento de síntese da amostra Co1 foram realizados para estudar as características estruturais das nanopartículas obtidas. A amostra Co2 foi preparada de maneira similar a amostra Co1, porém na presença de 1-octadeceno como solvente para avaliar a sua influência na formação das nanopartículas de cobalto metálico. Esta amostra foi analisada por DRX e TEM para avaliar suas características estruturas e morfológicas, Figura 16. A necessidade de avaliar possíveis substitutos para o dibenziléter como solvente advém da qualidade desse reagente, pois diferentes lotes dos produtos adquiridos da Sigma Aldrich levaram à diferenças de reatividade do $\text{Co}(\text{acac})_2$. Essas diferenças foram observadas pela coloração do reagente $\text{Co}(\text{acac})_2$ em dibenziléter, sendo que inicialmente a dissolução do composto levava a soluções de coloração avermelhada (primeiros lotes do solvente) e soluções esverdeadas típicas de estados oxidados do acetilacetonato de cobalto(II), $\text{Co}(\text{acac})_3$, foram observadas para alguns lotes de dibenziléter.⁸⁶

Figura 16 – (a) TEM e (b) DRX da amostra Co2 sintetizada em 1-octadeceno. OS padrões de difração das fases fcc e hcp do cobalto metálico estão apresentados para comparação.

Fonte: Autoria própria.

Os resultados de TEM para as NP sintetizadas em 1-octadeceno mostraram um alto grau de agregação, Figura 16A. Observou-se a presença de nanopartículas com diâmetro abaixo de 10 nm, o que seria esperado por comparação com a amostra Co1 e o procedimento de síntese baseado na injeção a quente. Entretanto, a utilização do solvente 1-octadeceno para a obtenção de NP metálicas não se mostrou adequada devido à dificuldade de purificação das partículas. Foram necessárias cerca de 8 etapas de purificação com etanol para obtenção desta amostra e os resultados demonstram que, mesmo após o exaustivo processo de purificação, ainda há produtos secundários de sínteses adsorvidos na superfície das partículas, diferentemente do que ocorre com as sínteses com dibenziléter. Os resultados de DRX mostram uma similaridade com a amostra Co1, com a presença de ambas as fases hcp e fcc observadas, e possivelmente, a presença de erros de empacotamento. Assim, a troca do solvente aparentemente não altera a estrutura cristalina das NP de cobalto, mas afetou significativamente a qualidade da amostra em relação ao coeficiente de variação e agregação, além de encarecer o processo de limpeza sem que o resultado fosse atingido.

Figura 17 – Curva de magnetização da amostra Co2 indicando os valores de magnetização de saturação, campo coercivo e remanência.

Fonte: Autoria própria.

A M_{SAT} da amostra Co2 foi inferior a amostra Co1 devido, entre outros fatores, à impossibilidade de purificação desta amostra e à presença de uma grande quantidade de material orgânico (diamagnético) adsorvido na superfície das NP, Figura 17. Além disso, o longo período necessário para purificar a amostra pode ter favorecido a oxidação da superfície destas partículas o que também levaria à uma menor magnetização. Esta amostra também apresentou um comportamento de histerese magnética típica de materiais ferromagnéticos com uma H_c de 722 Oe e uma R de 16,6 emu g⁻¹, diferentemente da amostra Co1 que apresentou um comportamento próximo ao superparamagnético. Este comportamento magnético está relacionado a presença de partículas com diâmetros maiores que o diâmetro D_{crit} (≈ 8 nm para a fase hcp) na amostra Co2. O comportamento magnético de amostras ferromagnéticas também pode ser descrito por uma função do tipo Langevin através da teoria de campo médio, ou teoria de ferromagnetismo de Weiss.⁸⁷ Similar ao modelo adotado no ajuste da equação de Langevin modificada da amostra Co1, modelo de superparamagnéticos interagentes, a equação de Langevin é modificada somando-se ao campo aplicado H um campo “fictício” chamado de campo de Weiss (H_{Weiss}), o qual também desloca a curva de magnetização do ponto central. Embora este modelo também permita um ajuste da magnetização de materiais ferromagnéticos, curvas sem histerese precisam ser obtidas ou uma aproximação de uma curva sem histerese através da média entre os ambos os lados da curva. A discussão destes modelos de magnetização para materiais ferromagnéticos pode ser encontrada na literatura.⁸⁷

As amostras Co3 e Co4 não levaram a formação de nanopartículas com morfologia e forma controlados. Embora nanopartículas magnéticas tenham sido obtidas, a alteração da razão precursor metálico/surfactantes não levou ao crescimento controlado das nanopartículas de cobalto. Cabe ressaltar que o D_{crit} para o cobalto, ~ 8 nm, pode também influenciar na formação das nanopartículas, uma vez que fortes interações magnéticas podem levar ao crescimento das partículas por heterocoagulação. Também cabe ressaltar o tipo de barra magnética utilizada na síntese de nanopartículas de Co também pode influenciar na formação de sistemas monodispersos. O campo magnético permanente das barras magnéticas pode atrair as nanopartículas formadas dificultando o controle das características morfológicas das partículas. De fato, após as sínteses das nanopartículas da amostra Co1 e Co2, parte das nanopartículas ficaram “presas” a barra magnética, sendo necessário a utilização de banho de ultrassom para redispersar as partículas e recuperar a amostra.

Oleato de cobalto(II) também foi utilizado como precursor para a síntese de nanopartículas de cobalto baseando-se nos procedimentos da amostra Co1 e alterando o $\text{Co}(\text{acac})_2$ pelo precursor oleato na ausência de ácido oleico, amostra Co6. O objetivo foi avaliar a formação de cobalto metálico sem a interferência dos subprodutos da decomposição térmica do precursor acetilacetato e, conseqüentemente, estudar o efeito da nucleação, uma vez que oleatos metálicos podem estar correlacionados com a natureza dos monômeros de síntese.⁸⁸ O oleato de cobalto(II) foi sintetizado utilizando ácido oleico em meio etanólico e cloreto de cobalto(II) hexahidratado por precipitação alcalina na presença de NaOH solubilizado também em etanol.⁸⁸ Os resultados reportados na literatura para a síntese de nanopartículas, sejam elas metálicas, ligas metálicas, óxidos metálicos ou semicondutoras, mostram que a escolha do precursor metálico pode influenciar na formação das partículas gerando desde NP esféricas até NP com anisotropia de forma (nanobastões, nanocubos, nanofios etc.).^{10, 89} O mesmo foi observado para a amostra Co6, Figura 18, onde uma mistura de nanobastões e partículas esféricas foi obtido, quando oleilamina foi utilizada como tensoativo no meio de reação.

Figura 18 – (a) TEM e (b) DRX da amostra Co6 sintetizada utilizando oleato de cobalto(II) como precursor metálico. Os padrões de difração das fases fcc e hcp do cobalto metálico estão apresentados para comparação.

Fonte: Autoria própria.

O processo de síntese utilizando oleato de cobalto(II) como precursor metálico na presença de ácido oleico e oleilamina como tensoativos, processo similar ao utilizado para a amostra Co1, não levou a formação de partículas, amostra Co5. Porém, observou-se visualmente após a síntese uma coloração azulada da mistura reacional característica dos compostos de coordenação do Co^{2+} na presença de um ligante fraco (menor desdobramento dos orbitais $T_{2g} - E_g$). Este resultado sugere que o cobalto não sofreu redução durante as etapas de síntese permanecendo no meio de reação como íons Co^{2+} . Segundo resultados da literatura, a estequiometria mais provável para o oleato de cobalto seria duas moléculas de oleato ($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$) para cada íon de Co^{2+} mais duas moléculas coordenantes (água, álcool etílico ou outras moléculas presentes no meio de reação). A presença de ácido oleico na síntese somado a presença dos ânions oleato parece ter gerado um excesso de tensoativos que desfavorece a formação de clusters na etapa de nucleação e não permite o seu crescimento.¹¹ O excesso de surfactante pode dificultar a difusão dos átomos até a superfície dos clusters recém formados ou mesmo não permitindo a redução dos íons Co^{2+} a Co metálico devido a formação de complexos de cobalto que permanecem estáveis até o final da síntese. De fato, utilizando o dobro de tensoativos (2 mmol de ácido oleico e 2 mmol de oleilamina) e mantendo o precursor $\text{Co}(\text{acac})_2$ também não foi observado a formação de partículas, mantendo o procedimento similar ao adotado para a síntese da amostra Co1. Como discutido na Seção 2, Revisão Bibliográfica, o excesso de tensoativos pode influenciar na etapa de nucleação favorecendo a redissolução dos *clusters* formados, pois, durante a etapa de

nucleação, partículas recém-formadas menores que o D_{crit} tendem a redissolver em monômeros novamente.^{11, 15}

A amostra Co6 foi sintetizada apenas com oleilamina como agente de superfície e nanopartículas com características anisotrópicas foram obtidas, Figura 18. Pode-se observar na micrografia uma tendência de alongamento na morfologia das partículas e não um crescimento isotrópico como o observado na amostra Co1. Outros resultados da literatura também reportam a formação de NP anisotrópicas quando oleatos metálicos são utilizados como precursores, como no caso da formação do óxido de cobalto CoO.⁸⁸ Aparentemente, os íons oleato do precursor atuam como tensoativo, gerando um excesso no meio de reação. A formação de nanopartículas anisotrópicas pode ocorrer por diferentes mecanismos relacionados a adsorção dos surfactantes na superfície das nanopartículas e/ou a ligação com os átomos da superfície, bem como a interação das cadeias laterais. Assim, efeitos termodinâmicos, diferentes energias de superfície entre as faces cristalográficas, ou cinéticos, onde a adsorção seletiva por diferentes facetas causa diferentes cinéticas de crescimento, podem levar a formação de nanopartículas anisotrópicas. Portanto, embora a utilização do oleato de cobalto(II) leva a fase magnética do cobalto, morfologias anisotrópicas foram obtidas, as quais não são do interesse desta tese.

As amostras Co7 e Co8, sintetizadas na presença de TOPO, não levaram a formação de nanopartículas magnéticas. Deste modo, os precipitados formados nas sínteses foram centrifugados a 8.500 rpm para limpeza das partículas e estocados em hexano. Após as etapas de purificação observou-se que as partículas apresentavam uma coloração esverdeada características do óxido de cobalto. A redução dos íons Co^{2+} a Co não foi efetiva, provavelmente devido à complexidade do mecanismo de redução de metais(II) pelo agente redutor $NaBH_4$, conforme discutido nos trabalhos de Pileni e colaboradores.³² Durante a purificação da amostra também foi observado que a adição de etanol no produto da síntese rapidamente leva-se a formação de gases, provável liberação de H_2 , proveniente da reação de borohidretos que não reagiram durante a etapa de síntese. Assim, tanto estas amostras quanto as demais sínteses realizadas não levaram a nanopartículas com elevado controle de tamanho e forma, como o observado na amostra Co1, sendo que apenas a amostra Co1 foi utilizada nos processos de recobrimento com ouro.

5.2 NANOESTRUTURAS CORE/SHELL DE Co/AU MAGNETOPLASMÔNICAS

O desenvolvimento de técnicas de recobrimento para nanopartículas, como já mencionado, torna-se importante para a aplicação destes materiais sólidos em biomedicina, pois além de conferir a proteção ao núcleo magnético possibilita funcionalidades adicionais, como maior tempo de retenção das NE no organismo (Polietilenoglicol - PEG) e biosseletividade por determinados carcinomas (biotina e ácido fólico). Neste contexto, a literatura apresenta inúmeras estratégias de recobrimento, como por exemplo: moléculas orgânicas com grupos polares e polímeros,⁹⁰ sílica,⁹¹ metais nobres⁹² e óxidos metálicos³⁰. Dentre os vários tipos de recobrimento, a cobertura das NP com uma fina camada de ouro apresenta grandes benefícios, pois pode conferir menor toxicidade e maior proteção do núcleo magnético contra oxidação, mantendo, assim, suas propriedades magnéticas. Além disso, o recobrimento com ouro confere uma ótima plataforma para uma funcionalização química através de ligações de moléculas de tióis, o qual forma monocamadas auto-organizadas. Assim, nanoestruturas *core/shell* Co/Au surgem com boa alternativa para aplicações terapêuticas antineoplásicas, pois o recobrimento com ouro confere biocompatibilidade e proteção do núcleo magnético contra oxidação, além de ampla possibilidade de funcionalização de superfície através da conhecida ligação entre grupos tióis e a superfície do ouro.^{93, 94}

Nanopartículas homogêneas isoladas de cobalto metálico são difíceis de serem obtidas, em parte, devido às fortes interações interpartículas oriundas da alta energia de superfície referente aos orbitais *3d* parcialmente preenchidos, das forças van der Waals e das interações de dipolos magnéticos.²⁸ Após avaliar os resultados das sínteses para a obtenção do Co metálico, pode-se inferir o sucesso da nova rota de síntese proposta para a amostra Co1, onde foi possível obter partículas com significativos controle de tamanho, forma e distribuição de tamanho. A amostra Co1 foi armazenada em geladeira como suspensão em hexano e ambiente de nitrogênio para preservá-la de processos de oxidação antes dos estudos de recobrimento com ouro. Assim, utilizando H₂AuCl₄ como precursor e oleilamina como surfactante, solvente e agente redutor, a amostra Co1 foi semente para o recobrimento com ouro para obtenção das nanoestruturas *core/shell* magnetoplasmônico de Co/Au.

Figura 19 – (A) e (B) TEM das nanoestruturados do tipo *core/shell* de Co/Au juntamente com o (C) histograma de contagem de partículas e o ajuste da distribuição de tamanhos para uma distribuição lognormal.

Fonte: Autoria própria.

Nanoheteroestruturas *core/shell* de Co/Au apresentaram bom controle de forma da camada de recobrimento de ouro mantendo a característica esférica e homogeneidade observada para os núcleos de cobalto. A contagem de partículas revelou uma distribuição de tamanhos Lognormal com $D_{TEM,Au}$ de 8,9 nm e um SD de 1,5 nm, indicando um aumento no valor do desvio padrão em relação aos núcleos de cobalto, D_{TEM} de 5,3 nm e um SD de 0,4 nm. Esse alargamento da distribuição pode ser um indicativo de um crescimento não epitaxial da casca de ouro, pois como discutido na Seção 2, Revisão Bibliográfica, a significativa incompatibilidade dos parâmetros de rede ($\sim 13\%$) leva à uma elevada tensão na interface, com energia dada por $E_S = 2\mu_S V \epsilon^2 (1 + \sigma_P)/9(1 - \sigma_P)$, onde μ_S , V , ϵ^2 e σ_P são o módulo de cisalhamento, o volume do núcleo, a tensão e a razão de Poisson (razão entre a tensão gerada na direção perpendicular, ϵ_x ou ϵ_y , e a tensão ϵ_z gerada na direção de aplicação da uma tração mecânica em um metal, ou seja, $\sigma_P = \epsilon_x/\epsilon_z$),⁵⁵ respectivamente.²⁰ Como relatado nos trabalhos do Grupo de Pesquisa do Professor Kannan Krishnan, da Universidade de Washington, o mecanismo de crescimento mediado por semente, ou nucleação heterogênea, da camada de ouro sobre NP de Co causa uma eleva desordem na interface, em parte, devido aos múltiplos sítios de nucleação.⁹⁵ Dessa forma, a camada de recobrimento cresce preferencialmente através de ilhas de nucleação sobre a superfície do cobalto e não de maneira epitaxial homogênea.

Após as etapas de recobrimento e purificação, as nanoestruturas de Co/Au foram separadas por campo magnético (ímã) e apenas partículas com comportamento magnético foram analisadas. Cabe ressaltar que, durante as etapas de purificação, observou-se a presença de nanopartículas de ouro, coloração avermelhada características, no sobrenadante

das etapas de purificação, enquanto que as nanopartículas magnéticas apresentaram uma coloração azulada após redispersão em hexano. Estas observações indicam que nanoestruturas do tipo *core/shell* foram obtidas preferencialmente, porém, visando comprovar a presença do núcleo de cobalto, análises de mapeamento por EDS foram realizadas. Para isso, imagens de STEM utilizando o detector HAADF foram adquiridas juntamente com o mapeamento de EDS em área e em linha, Figura 20.

Figura 20 – HAADF da amostra Co1 e os respectivos mapeamentos químicos para cobalto e ouro; Mapeamento de EDS em linha de uma única nanoestrutura de Co/Au juntamente com o (C) gráfico de contagem de raios X para ouro e cobalto na distância indicada pela seta vermelha na imagem em B.

Fonte: Autoria própria.

A análise das nanoestruturas Co/Au por STEM utilizando o detector HAADF e o detector de EDS foram realizadas para mapear a presença de cobalto metálico no interior das partículas de ouro de modo a determinar a formação da estrutura *core/shell*. A presença da camada de recobrimento de oleilamina na superfície das partículas leva à um constante descolamento das partículas na presença do feixe de elétrons, o que causou a perda de nitidez nas imagens. Imagens de HAADF são sensíveis ao número atômico dos elementos devido ao espalhamento incoerente dos elétrons, sendo este tipo de análise também chamado de imagem de contraste em Z. Porém, não foi possível observar diferenças de contraste na imagem de HAADF, haja

vista que o ouro está recobrimento o núcleo de cobalto e o fator de espalhamento do ouro é maior que o cobalto.⁶⁸ As partículas possuem um contraste claro nas imagens de HAADF. Pode-se observar também a correlação entre os mapeamentos de EDS e a posição das partículas na imagem de HAADF, onde a posição dos pontos azuis, referentes aos raios X das linhas K do cobalto (K_{α} de $\sim 6,9$ KeV e K_{β} $\sim 7,6$ KeV), e entre os pontos vermelhos, referentes as linhas L do ouro (L_{γ} de 13,4 KeV, L_{β} de 11,5 KeV e L_{α} de 9,7 KeV), são coincidentes. A maior densidade de sinais referente ao ouro se deve tanto ao maior fator de espalhamento de elétrons do ouro em relação ao cobalto quanto ao fato do ouro estar recobrindo os núcleos de cobalto. Assim, ambos os elétrons transmitidos/espalhados e os raios X gerados no núcleo de cobalto podem sofrer interações com a casca de ouro diminuindo os sinais adquiridos. A detecção de ambas as linhas de raios X, tanto do cobalto quanto do ouro, na mesma posição indicam a formação de nanoestruturas de Co/Au, mas ainda não possibilitam afirmar qual tipo de nanoheteroestrutura, *core/shell*, dímeros, ligas metálicas, entre outras. Dessa forma, a amostra Co/Au também foi analisada por EDS em linha.

O mapeamento de EDS em linha na Figura 20B e C foi realizado sobre uma única nanoestrutura de Co/Au individual. A seta em vermelho indica a posição da varredura correspondendo a 21 nm. Pode-se observar um aumento na contagem de raios X próximo de 4 nm para o ouro e um decréscimo após 18 nm. Embora a resolução da imagem é dependente da dimensão da sonda (dimensão do feixe de elétrons), a qual por sua vez está sujeita aos alinhamentos do feixe no microscópio, e também do deslocamento da imagem, a nanopartícula observada possui um diâmetro aproximado de 14 nm. A presença do núcleo de cobalto na nanocasca de ouro é comprovada pelo aumento da intensidade de raios X entre aproximadamente 7 e 15 nm, referente à linha do elemento Co.

As nanoestruturas *core/shell* de Co/Au pós-síntese podem ser dispersas em soluções apolares, como o hexano ou tolueno, devido à presença de oleilamina na superfície das partículas. Porém, visando futuras aplicações biomédicas, nanopartículas precisam apresentar estabilidade coloidal em sistemas aquosos ou, mais precisamente, em meio fisiológico. Para transferir as NP de Co/Au da fase hexano para a fase aquosa o ligante MUA foi utilizado, pois esta molécula possui um grupo tiol, o qual pode se ligar a superfície do ouro deixando o grupo carboxílico livre. Uma reação em sistema bifásico foi utilizada para a troca de ligantes, água e hexano, na presença de ácido acético. O ácido foi utilizado para desestabilizar a ligação dos

grupos amina com a superfície das nanoestruturas permitindo a substituição da oleilamina por MUA e, posteriormente, a transferências das nanopartículas para a fase aquosa. Embora as nanoestruturas puderam ser transferidas para a fase aquosa, as mesmas possuíam baixa estabilidade coloidal, precipitando após algumas horas, inferindo que uma funcionalização adicional deve ser realizada para estabilizar o sistema em condições fisiológicas. Entretanto, o resultado evidenciado aqui, mostrou a facilidade em conseguir a substituição do ligante hidrofóbico por outro com características hidrofílicas e grupo funcional terminal livre para reações adicionais.

Figura 21 – (A) Espectro de UV-Vis das nanoestruturas *core/shell* de Co/Au dispersas em hexano e em água; (B) Espectro de UV-Vis de nanopartículas de ouro dispersas em hexano e em água para comparação com o espectro das nanoestruturas Co/Au; (C) Espectro de extinção simulado para nanoestruturas *core/shell* de Co/Au utilizando a Teoria Mie de espalhamento; (D) Espectro de espalhamento simulado para nanopartículas de ouro de 10 nm obtido pela ferramenta do MATLAB® MNPBEM utilizando as equações de Maxwell (luz plano-polarizada em x e y, sendo a direção z a direção de propagação) e a Teoria Mie.

Fonte: Autoria própria.

Os espectros UV-Vis das nanoestruturas Co/Au dispersas em hexano e em água estão apresentados na Figura 21A, e pode ser comparado ao espectro das nanopartículas de ouro,

Figura 21B. Nanopartículas de ouro foram sintetizadas utilizando o mesmo procedimento de síntese do sistema *core/shell* em oleilamina, porém na ausência dos núcleos de cobalto. A amostra Co/Au mostrou uma banda alargada entre 500 nm e 1100 nm para ambas as dispersões em hexano e água. Sabe-se que nanoestruturas contendo um núcleo dielétrico, como a sílica, recobertas com ouro apresentam uma segunda banda no espectro UV-Vis decorrente do modelo de hibridização da banda plasmon.³⁵ Esse modelo desenvolvido pelos pesquisadores Nordlander e Halas descreve o efeito da interação entre os modos de ressonância plasmon da esfera e da cavidade, ou seja, das cargas presentes nas superfícies externa e interna da camada de ouro com efeito plasmônico. Os dois modos plasmon resultantes, “ligante” (menor energia) e “anti-ligante” (maior energia), levam à duas bandas de absorção no espectro.³⁴ Entretanto, esse modelo tem sido amplamente utilizado para sistemas *core/shell* de SiO₂/Au, sendo o núcleo formado por um material dielétrico com constante dielétrica real.⁹⁶ No caso de sistemas Co/Au, onde o núcleo é um sólido metálico de constante dielétrica complexa, ou seja, a parte imaginária é diferente de zero, o número de resultados teóricos encontrados na literatura para esse tipo de sistema complexo é pequeno.⁹⁶

Curvas teóricas de absorção UV-Vis tanto para nanoestruturas *core/shell* de Co/Au quanto para nanopartículas de ouro foram obtidas para comparação com os dados experimentais, Figura 21C e Figura 21D, respectivamente. A Figura 21C foi obtida utilizando a Teoria de Espalhamento Mie através da ferramenta online da nanoComposix para partículas de cobalto de 5,3 nm recobertas por uma casca de ouro de 1,8 nm.⁹⁷ Já a Figura 21D foi obtida pela ferramenta do MATLAB® MNPBEM, a qual utiliza o método dos elementos de contorno (do inglês, *boundary element method*, BEM) para resolver as equações de Maxwell e calcular as propriedades eletromagnéticas de nanopartículas plasmônicas.⁹⁸ A ferramenta MNPBEM também permite obter os espectros teóricos baseados na Teoria Mie, também apresentado na Figura 21D. Embora o espectro da Figura 21D possua similaridades com os dados experimentais para nanopartículas de ouro, a mesma similaridade não foi observada para o sistema de nanoestruturas Co/Au. Chaffin e colaboradores mostraram teoricamente que o modo dominante para nanoestruturas Co/Au é o modo antiligante de maior energia segundo o modelo de hibridização da banda plasmon.⁹⁶ Os espectros teóricos apresentam uma banda centrada em aproximadamente 500 nm na Figura 21C, porém Chaffin relatou que a

diminuição da casca de ouro para valores abaixo de 7,5 nm e um diâmetro total do sistema Co/Au de 50 nm leva a uma pequena banda no infravermelho atribuída ao acoplamento ligante. De todas as formas, tanto os resultados aqui descritos quanto os dados experimentais observados na literatura para sistemas Co/Au, uma banda alarga na região de menor energia é observada.^{95, 99} A presença dessa banda deslocada para o azul em relação ao ouro pode ser atribuída ao alto valor da parte imaginária do índice de refração. Uma vez que a parte imaginária é responsável pela absorção de luz na região do espectro visível, materiais de sílica são transparentes (como utilizado pelos autores para propor o modelo de hibridização da banda plasmon), pois a sílica possui a parte imaginária praticamente zero, enquanto nanopartículas de cobalto possuem coloração preta.⁹⁶ Além desses fatores, o estado de agregação das partículas devido à interações magnéticas também poderia levar a interações da ressonância plasmônica e explicar a presença desta banda alargada entre 500 nm e 1100 nm.³⁴ Contudo, não é possível correlacionar se os dados experimentais observados para os sistemas Co/Au possuem algum efeito devido à alta magnetização do cobalto ou devido a estabilidade coloidal destes sistemas, mas a presença de absorção na região próxima ao infravermelho é interessante para aplicações biomédicas, compreendendo o intervalo de comprimento de onda que é descrito como “janela terapêutica”, entre 650 nm e 900 nm, onde ocorrem baixas absorções de compostos majoritários em tecidos vivos como água, hemoglobina e óxi-hemoglobina.^{36, 37}

Figura 22 – Ajuste não linear da equação de Langevin para ambos os lados da curva de magnetização da amostra Co1, (A) esquerda e (B) direita; (C) Função densidade de probabilidade Lognormal com os dados obtidos da contagem de partículas do TEM e do ajuste da função de Langevin contendo suas respectivas médias e desvios padrões utilizado para determinar a espessura da camada morta de magnetização; (D) Ilustração de um partícula contendo um núcleo com momentos atômicos alinhados de 4.7 nm (D_{MAG}), um diâmetro externo de 5.3 nm (D_{TEM}) e uma espessura de camada desornada de magnetização de 0.3 nm.

Fonte: Autoria própria.

A curva de magnetização do sistema core/shell de Co/Au também foi analisada utilizando a equação de Langevin modificada, Figura 22. Os dados experimentais obtidos a 300 K apresentaram valores de H_c de 32 O e R de 2,7 emu g^{-1} . Já os valores e H_{eff} obtidos pelo ajuste indicam valores de -54,3 Oe e 66,2 Oe para os lados esquerdo e direito da curva de histerese magnética, respectivamente, ou seja, uma média de 60,2 Oe. Comparado ao valor de H_{eff} para as nanopartículas de cobalto (amostra Co1), 37,2 Oe, houve um aumento do H_{eff} para a amostra Co/Au. Embora os valores de D_{MAG} tenham sido muito parecidos entre a amostra Co1 e Co/Au, observa-se um aumento no valor do desvio padrão da distribuição Lognormal. Esses desvios entre os dados observados para as nanopartículas de cobalto e para as nanoestruturas de Co/Au indicam que a presença da camada de ouro causa uma interferência na magnetização do núcleo do cobalto. De fato, a presença da casca de ouro pode levar a um acoplamento menos efetivo dos momentos magnéticos dos átomos de cobalto na interface, o que causa um aumento no campo coercitivo [52]. Além disso, a diminuição da M_{SAT} para o valor de 71,6 emu g^{-1} ocorre devido a presença do ouro diamagnético. Embora esperava-se uma queda ainda mais pronunciada da M_{SAT} para uma casca de ouro de 1,8 nm de espessura em média ($D_{MAG,Co/Au} - D_{MAG,Co}$), a presença de nanopartículas de cobalto sem recobrimento, ou cascas de ouro contendo mais de uma partícula de cobalto, não pode ser descartado. Além disso, sendo que o ouro possui um

elevado potencial de redução (agente oxidante forte), a possível retirada da camada morta de superfície por processos de oxirredução poderia levar concomitantemente ao aumento da magnetização do núcleo de cobalto, haja vista que a magnetização foi ajustada pela massa de material. Portanto, os resultados obtidos para nanoestruturas *core/shell* de Co/Au demonstram a eficácia na síntese destas nanoestruturas com elevado valor de M_{SAT} , entre os mais elevados encontrados na literatura, e propriedades de LSPR na região da janela terapêutica, sendo ambas estas propriedades adequadas para utilização em biomedicina como nanoestruturas magnetoplasmônica teranósticas.¹⁰⁰⁻¹⁰²

5.3 QUANTUM DOTS DE CdSe

As propriedades eletrônicas de semicondutores possibilitam sua aplicação em diversos dispositivos eletrônicos.^{39, 103} Embora nanomateriais tenham sido utilizados por décadas para aplicações tecnológicas, a obtenção de nanopartículas com morfologia, superfície e estrutura controlados tem possibilitado a novas e revolucionárias utilizações devido as suas propriedades diferenciadas, tais como o confinamento quântico em semicondutores, a banda de LSPR do ouro e o superparamagnetismo de materiais magnéticos.^{4, 30, 92, 104} De fato, além de aplicações tecnológicas, materiais em nanoescala apresentam propriedades ajustadas pelo seu tamanho e forma que possibilitam sua utilização em biomedicina, tanto no tratamento quanto no diagnóstico de doenças.¹⁰⁰ Diversos grupos de pesquisa têm trabalhado na síntese, modificação de superfície, estudo de propriedades, auto-organização, e aplicações de diversos nanomateriais. Especificamente no caso dos QD, embora diferentes rotas sintéticas já tenham sido estabelecidas, a utilização de compostos organofosforados (TOPO, TOP, ODPa) eleva os custos de síntese e alguns são de difícil manuseio.⁴⁵ Além disso, clássicos precursores de cádmio e selênio envolvem a utilização de compostos quimicamente instáveis e/ou tóxicos ($\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, TOP-Se, TMS-Se entre outros).⁴⁵ Dessa forma, baseados nos trabalhos do grupo de pesquisa do Professor Cao, Universidade da Flórida, novos precursores de síntese e surfactantes foram testados e a discussão destes resultados para a síntese de QD de CdSe e nanoestruturas do tipo *core/shell* de CdSe/ZnS estão apresentados nesta tese.⁵⁰

QD de CdSe foram sintetizados utilizando $\text{Cd}(\text{acac})_2$ como precursor de cádmio e ácido oleico e oleilamina como surfactantes. Inicialmente, o precursor de dióxido de selênio foi solubilizado em álcool metílico ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$) para posterior injeção a quente no meio de reação contendo $\text{Cd}(\text{acac})_2$ e os surfactantes. O SeO_2 foi escolhido como precursor de selênio por apresentar maior estabilidade química comparado aos típicos precursores organofosforados, podendo ser estocado em ambientes com oxigênio.⁵⁰ Entretanto, para ser utilizado como precursor, há a necessidade de obtenção de soluções homogêneas, pois a presença de cristais de SeO_2 , fase heterogênea, favorece a nucleação das nanopartículas por processos de heterocoagulação, os quais levariam à largas distribuições de tamanho de partículas de CdSe.^{8,}
¹⁰⁵ Assim, após a completa solubilização do SeO_2 , a injeção de 250 μL da solução (0,5 mmol de selênio) foi escolhida por ser equimolar com precursor $\text{Cd}(\text{acac})_2$, com exceção das amostras QD1 e QD2 as quais foram utilizados 0,35 mmol em uma mistura de benzeno e álcool metílico. Algumas variações de reagentes, quantidade de reagentes e temperatura de síntese foram realizadas buscando ajustar as características dos QD, como dimensões (posição do primeiro excíton, $1\text{S}(e) - 1\text{S}_{3/2}(h)$), sendo a posição do máximo da banda de absorção denominado λ_{1e} na Equação [23]),¹⁰⁶ distribuição de tamanhos (largura a meia altura, do inglês, *full width at half maximum* – FWHM, da banda $1\text{S}(e) - 1\text{S}_{3/2}(h)$) e forma, Tabela 6 (Amostras QD1 a QD6) e Tabela 7 (Amostras QD7 a QD12).

Tabela 6 – Resumo das condições de síntese para os QD de CdSe na ausência de 1,2-hexadecanodiol, amostras de QD1 a QD6.

Amostras	QD1	QD2	QD3	QD4	QD5	QD6
Solvente	DOE	DOE	DBE	DBE	DBE	DBE
Vol. Solvente (mL)	20,0	20,0	20,0	10,0	10,0	10,0
Ácido Oleico (mmol)	1,00	1,00	1,00	0,50	0,50	0,50
Oleilamina (mmol)	2,00	2,00	-	-	-	-
$\text{Cd}(\text{acac})_2$ (mmol)	0,5	0,5	0,5	0,25	0,25	0,25
SeO_2 Metanol (mmol)	$\approx 0,35$	$\approx 0,35$	0,5	0,25	0,25	0,25
Temp. Injeção	280°	160°	220°	180°	200°	220°
Tempo Reação	1 min	4 min/ BG	1 min/ BG	BG	BG	BG

Fonte: Autoria própria. Para sintetizar *quantum dots* menores, utilizou-se banho de gelo (BG) para diminuir a temperatura de reação e interromper a etapa de crescimento das partículas.

Figura 23 – (A) Espectro de absorção UV-Vis (curvas em azul) e emissão de fluorescência (curvas em vermelho) dos QD de CdSe (QD1, QD2, QD3, QD7 e QD8); (B) Fotografia digital das amostras na presença e na ausência de luz ultravioleta (comprimento de onda de 360 nm), da esquerda para a direita, QD1, QD2, QD3, QD7 e QD8.

Fonte: Autoria própria

Os resultados de UV-Vis e espectroscopia de fotoluminescência para as primeiras amostras estão apresentados na Figura 23 juntamente com a imagem das partículas na presença e ausência de luz ultravioleta ($\lambda \approx 360 \text{ nm}$). Devido a dependência de λ_{1e} com as dimensões dos *quantum dots*, a distribuição do tamanhos das amostras também pode ser diretamente correlacionada com o valor de FWHM da banda $1S(e) - 1S_{3/2}(h)$.¹⁰⁷ Analisando as duas primeiras amostras, QD1 e QD2, pode-se observar uma distribuição de partículas relativamente alargada, principalmente para a amostra QD1. A diferença de temperatura de injeção do SeO_2 , 280 °C para QD1 e 160 °C para QD2, também revelou influenciar na posição da banda $1S(e) - 1S_{3/2}(h)$, sendo que o diâmetro médio dos QD pode ser determinado pela fórmula empírica apresentada na Equação [23].¹⁰⁶ Enquanto a primeira síntese levou à partículas maiores com distribuição de tamanhos mais alargada, a amostra QD2 levou à partículas menores e menor variação na dimensão das partículas. Embora a diferença na posição da banda de emissão de fluorescência entre essas duas amostras é pequena, uma diferença de $\sim 30 \text{ nm}$, pode-se observar a influência tanto da posição quanto da largura a meia altura na coloração da amostra na presença de luz UV. A primeira amostra apresenta coloração amarelada (coloração amarela possui λ entre 570 nm a 590 nm) enquanto que a

segunda amostra apresenta coloração verde azulado devido a presença de um ombro no espectro de emissão ao redor de 450 nm (coloração azul possui λ entre 450 nm a 495 nm).

$$D_{QD}(nm) = 59,60816 - 0,54736 \lambda_{1e} + 1,8873 \times 10^{-3} \lambda_{1e}^2 - 2,85743 \times 10^{-6} \lambda_{1e}^3 + 1,62974 \times 10^{-9} \lambda_{1e}^4 \quad [23]$$

A síntese da amostra QD3 foi realizada em dibenziléter na ausência de oleilamina, diferentemente das primeiras amostras onde o solvente dioctiléter foi utilizado juntamente com 2,0 mmol de oleilamina. O dioctiléter foi substituído devido ao alto custo deste solvente comparado aos demais solventes utilizados em síntese de nanopartículas (dibenziléter, difeniléter, 1-octadeceno, docosano, entre outros). A oleilamina foi utilizada na primeira síntese tanto como surfactante quanto agente redutor, pois diferente das sínteses clássicas que utilizam selênio elementar, a utilização de SeO_2 leva à necessidade de um agente redutor para a formação do CdSe. Entretanto, a amostra QD3 apresentou bom controle na distribuição de tamanhos e as três primeiras transições eletrônicas podem ser observadas no espectro de UV-Vis, $1S(e) - 1S_{3/2}(h)$, $1P(e) - 1P_{3/2}(h)$ e $1S(e) - 2S_{3/2}(h)$, conforme discutido na Seção 2, Revisão Bibliográfica. O máximo da banda de emissão desta amostra está situado em 532 nm, sendo o diâmetro médio das partículas de 2,9 nm. A formação dos QD de CdSe para essa amostra pode estar relacionada à formação de monóxido de carbono decorrente da decomposição do acetilacetonato, o qual poderia promover a redução do selênio, processo denominado *spillover* de CO.¹⁰⁸ Embora QD de CdSe foram obtidos, observou-se a presença de um precipitado de coloração branca após as etapas de purificação. A presença deste precipitado foi atribuída aos precursores que não reagiram durante a síntese, pois SeO_2 tipicamente possui uma coloração branca.

As sínteses QD4, QD5 e QD6 foram realizadas em tubos de ensaio, sendo o sistema aquecido por banho de óleo para manter a temperatura mais estável. Um dos problemas relacionados ao método de injeção a quente do precursor é a abrupta queda da temperatura que ocorre tanto pela injeção do precursor quanto por reações endotérmicas de decomposição dos precursores.⁶⁶ A queda de temperatura durante a etapa de nucleação pode levar a uma maior distribuição de tamanhos, pois conforme discutido anteriormente, faz-se necessário uma única etapa de nucleação em um curto período de tempo para a obtenção de nanopartículas homogêneas.¹¹ Deste modo, as sínteses QD4 e QD6 foram realizadas em tubos de ensaio devido ao menor volume e maior superfície de contato do frasco de reação com a

superfície de aquecimento. Cada reação foi realizada em uma temperatura distinta, 180 °C, 200 °C e 220 °C, para avaliar o efeito de temperatura nas dimensões dos QD. Porém, em nenhuma destas sínteses houve a formação de partículas fluorescentes, apenas um precipitado de coloração amarronzada, típica do composto inorgânico de CdO ou selênio elementar. Como a síntese foi rapidamente resfriada com banho de gelo, o tempo de reação pode não ter sido suficiente para a formação dos QD ou, devido ao sistema ser aberto, não o processo de *spillover* de CO não foi efetivo. Dessa forma, as demais sínteses foram realizadas na presença de 1,2-hexadecanodiol como agente redutor, Tabela 7.

Tabela 7 – Resumo das condições de síntese para os QD de CdSe na presença de 1,2-hexadecanodiol, amostras de QD7 a QD12.

Amostras	QD7	QD8	QD9	QD10	QD11	QD12
Solvente	DBE	DBE	ODE	ODE	DOE	DOE
Vol. Solvente (mL)	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Ácido Oleico (mmol)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Oleilamina (mmol)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Cd(acac) ₂ (mmol)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,3	0,4
SeO ₂ Metanol (mmol)	0,5	0,5	-	-	-	-
SeO ₂ Etanol (mmol)	-	-	0,5	0,5	0,3	0,4
HHD (mmol)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Temp. Injeção	220°	240°	220°	220°	220°	220°
Tempo Reação	5 min/ BG	5 min/ BG	BG/ BG	1 min/ BG	1 min/ BG	1 min/ BG

Fonte: Autoria própria.

O método poliol tem sido largamente utilizado para a síntese de diversas nanopartículas tais como metálicas, não-metálicas, óxidos metálicos e calcogenetos.¹⁰⁹⁻¹¹² Primeiramente proposto por Fievet e colaboradores, em 1989, o método poliol (síntese poliol ou processo poliol) baseia-se na utilização de um diol como agente redutor e suas propriedades de coordenação na superfície das partículas auxilia na obtenção de nanopartículas homogêneas em escala nanométrica.¹⁰⁹ Diferentemente dos dióis de cadeia pequena utilizados por Fievet, um método em particular, denominado poliol modificado, utiliza o 1,2-hexadecanodiol como agente redutor na síntese de FePt, uma molécula com cadeia carbônica alifática saturada contendo dezesseis átomos de carbono.^{110, 113} Portanto, a utilização do método poliol poderia prover as características de síntese necessária para o método de síntese proposto, controle de tamanho e capacidade redutora.

Amostras QD7 e QD8 foram sintetizadas na presença de 1,2-hexadecanodiol com tempos de reação de 5 minutos. Utilizando a proporção 1/1 de ácido oleico/oleilamina

juntamente com a presença do diol, onde pretendia-se obter melhor distribuição de tamanhos. Ácidos carboxílicos possuem maior força de ligação com cádmio que aminas, sendo a utilização de um ligante forte com um ligante fraco possibilita tanto o crescimento das partículas quanto o controle de tamanho necessário para a obtenção de nanopartículas. Dessa forma, os QD de CdSe obtidos apresentaram coloração avermelhada característica dos QD de CdSe como diâmetros ao redor de 5 nm, como esperado pelo maior tempo de síntese utilizado, 5 minutos. Porém, as características observadas de emissão de fluorescência destes QD foram baixas, como pode ser visto na fotografia da Figura 23. Entretanto, com relação à fotografia, o comprimento de onda de excitação (360 nm) não é apropriado para excitação destes QD com diâmetros maiores, menores energias de *band-gap*. Outro fato observado foi o pequeno deslocamento de Stokes para as amostras, diferentemente dos encontrados para QD de CdSe. Apesar de ter sido comprovado por DRX a formação de CdSe na amostra QD7, estrutura cristalina tipo blenda de zinco como será discutido mais adiante, a presença de defeitos na estrutura aliada à provável presença de óxidos na superfície pode contribuir para a baixa emissão destas partículas. Outro fato importante está relacionado à utilização de benziléter na síntese, como discutido anteriormente para a síntese de cobalto, a possível presença de impurezas neste solvente pode ter influenciado nas baixas propriedades fluorescentes dos QD7 e QD8.

As amostras QD9 e QD10 foram sintetizadas em 1-octadeceno para avaliar a sua contribuição na formação de QD de CdSe, haja vista que Cao e colaboradores, primeiros a utilizar SeO_2 na síntese de CdSe, relataram a possível atuação deste solvente no processo de redução do selênio.⁵⁰ Além disso, o precursor SeO_2 foi solubilizado em etanol (< 0,1% de água) para avaliar a influência deste solvente na síntese. O precursor SeO_2 solubilizado em metanol, maior pressão de vapor que o etanol, apresentou a formação de uma substância avermelhada no batoque utilizado para fechar o frasco, fato possivelmente associado a compostos de selênio. A perda de massa de selênio na solução estoque de SeO_2 /metanol também poderia afetar o controle de composição química do sistema. Assim, após a injeção do precursor de selênio, a amostra QD9 foi rapidamente resfriada e a amostra QD10 foi mantida por 1 minuto. Porém, a purificação da amostra QD9 foi ineficiente para precipitar as partículas formadas, mesmo a 11.000 rpm, máxima velocidade da centrifuga utilizada. Os QD

da amostra QD9 apresentaram uma emissão de fluorescência bastante intensa de coloração azulada e suas propriedades ópticas estão apresentadas na Figura 24.

Figura 24 – (A) Espectro de absorção UVvis (curvas em azul) e emissão de fluorescência (curvas em vermelho) dos QD de CdSe (QD9, QD10, QD11 e QD12); (B) Fotografia digital das amostras na presença e na ausência de luz ultravioleta (comprimento de onda de 360 nm), da esquerda para a direita, QD9, QD10, QD11 e QD12.

Fonte: Autoria própria.

A amostra QD9 apresentou uma banda de emissão de fluorescência alargada com máximo em 440 nm. O espectro de absorção UV-Vis mostra uma pequena banda entre 350 a 400 nm que está muito próxima da região de absorção de clusters de CdSe, conforme será discutido posteriormente. Porém, não é possível observar claramente a presença das bandas referentes aos três primeiros excítons, como observado para as demais amostras. Apesar destes fatores, pode-se observar na fotografia da a Figura 24 que a amostra QD9 apresenta elevada fluorescência no azul (coloração azul apresenta λ entre 450 a 490 nm). Como esta amostra foi rapidamente resfriada após a injeção do SeO_2 , não houve uma etapa eficiente de crescimento gerando partículas muito pequenas. Já a amostra QD10, 1 minuto de reação, apresentou λ_{1e} em 493 nm e um diâmetro médio de 2,4 nm avaliado pela Equação [23]. Esta amostra não apresentou problemas de purificação como a amostra QD9, pois o maior tempo de reação levou à partículas maiores, transição $1S(e) - 1S_{3/2}(h)$ em maiores comprimentos de onda, e mais fáceis de serem precipitadas por centrifugação. As duas primeiras transições são claramente visualizadas no espectro de UV-Vis demonstrando o bom controle morfológico

da amostra e esta amostra foi caracterizada por MET, sendo esta discussão apresentada adiante. Pode-se observar também uma boa emissão de fluorescência, fotografia da Figura 24, e pelo espectro de fotoluminescência observa-se um máximo de emissão próximo de 510 nm. Dessa forma, diferentemente das amostras QD7 e QD8, o deslocamento de Stokes é de 17 nm, ou ~ 84 meV.

As amostras QD11 e QD12 foram sintetizadas em dioctiléter com os precursores $\text{Cd}(\text{acac})_2$ e SeO_2 em razões equimolares de 0,3 mmol e 0,4 mmol, respectivamente, mantendo as demais concentrações iguais as sínteses anteriores. Esse procedimento poderia levar a partículas menores uma vez que a razão precursor/surfactante era menor. Assim, tais partículas apresentaram um *redshift* quando comparado as amostras QD9 e QD10, mas ainda possuem comprimentos de onda menores quando comparado as demais amostras, Figura 24. A amostra QD12 apresenta suas bandas de emissão e absorção em maiores comprimentos de onda que a amostra QD11, pois a maior razão precursor/surfactante levou a formação de partículas maiores. Entretanto, as características de emissão de fluorescência desta amostra são inferiores a apresentada pela amostra QD10, provavelmente pela influência do dioctiléter na formação da fase CdSe devido à necessidade de redução do SeO_2 , conforme discutido anteriormente.

Materiais semicondutores com E_{BG} próximo do espectro visível apresentam diversas aplicações tecnológicas e biomédicas. O fascinante comportamento óptico de semicondutores em nanoescala, o qual ocorre devido ao intenso confinamento quântico das excitações eletrônicas, é extremamente depende das dimensões e forma da partícula.¹ O rígido controle destas características se faz necessário para alcançar QD com elevada pureza de coloração, ou seja, o ajuste das dimensões e forma possibilitam a obtenção de estreitas bandas de emissão de fluorescência ajustáveis no espectro visível. Esse comportamento pode ser descrito por equações empíricas para a determinação de E_{BG} obtidas através de ajustes de dados experimentais (a , b e c são parâmetros ajustáveis e determinados para cada tipo de QD) em equações envolvendo a energia de *band gap* do material bulk ($E_{BG}(\infty)$) e as dimensões dos QD, diâmetro em nm ($d = D_{TEM}$ ou D_{QD}), Equação [24].¹¹⁴ A emissão de fluorescência de QD, como o CdSe, ocorre principalmente entre as bordas da banda de valência e de condução, sendo desta maneira proporcionais a E_{BG} .³⁸ Fórmulas empíricas para a determinação de E_{BG}

para ambas as estruturas cristalinas, blenda de zinco (z-CdSe) e wurtzita (w-CdSe), estão apresentadas na Equação [25]¹¹⁵ e Equação [26]¹¹⁴, respectivamente.

$$E_{BG}(d) = E_G(\infty) + \frac{1}{a d^2 + b d + c} \quad [24]$$

$$E_{BG}(d) = 1,74 + \frac{1}{0,22 d^2 - 0,36 d + 0,89} \quad [25]$$

$$E_{BG}(d) = 1,858 + \frac{1}{0,220 d^2 + 0,008 d + 0,373} \quad [26]$$

A cinética de crescimento dos QD de CdSe foi analisada retirando alíquotas do meio de reação e rapidamente resfriando a solução em hexano frio ($\sim 0^\circ\text{C}$). Enquanto a cinética de nucleação é extremamente difícil de ser monitorada pela alta velocidade de reação, a etapa de crescimento de QD pode ser avaliada pela posição do máximo de absorbância do primeiro excíton (λ_{1e}). Dessa forma, os diâmetros médios podem ser obtidos pela Equação [23] e E_{BG} pela Equação [25] para QD de z-CdSe. O valor diferenciado da $E_{BG}(\infty)$ de 1,858 eV obtido por Donegá e colaboradores através do ajuste de curvas de tamanho por E_{BG} , embora diferente do valor de 1,74 eV para a equação da blenda de zinco, encontra-se muito próximo do valor de *band gap* para w-CdSe a 4 K, 1,841 eV, sendo de 1,75 eV a 300 K.^{114, 115} As duas equações para determinação de E_{BG} pelos diâmetros dos QD de CdSe apresentam valores muito próximos para diâmetros até 4 nm, e uma pequena diferença é observada para QD maiores, sendo que a Equação [25] leva à menores valores de E_{BG} para z-CdSe.¹¹⁵ Assim, não somente o alcance espectral de absorbância e fotoluminescência podem ser ajustados pela dimensão dos QD, mas também os valores de E_{BG} e, conseqüentemente, a posição (energia, eV) dos estados dos elétrons e buracos quando comparados com outros QD (CdS, CdTe, ZnS, entre outros), moléculas ou ao elétron no vácuo. Esses fatores são importantes para o desenvolvimento de novas tecnologias, como células fotovoltaicas, sensores, transistores, etc.;³⁹ ou ainda para aplicações biomédicas onde o mecanismo de transferência ressonante de energia por fluorescência (do inglês, *fluorescence resonance energy transfer* – FRET) pode ser utilizado para transferir energia para uma outra molécula capaz de gerar espécies reativas de oxigênio (oxigênio singleto, 1O_2), os quais possuem alta citotoxicidade.¹¹⁶ Os resultados da cinética de crescimento para a amostra QD13 sintetizada em dioctiléter está apresentado na Figura 25.

Figura 25 – (A) Espectros de UV-Vis da amostra QD13 em diferentes tempos de reação; (B) Fotoluminescência das amostras exibidas em A; (C) Gráfico da cinética de crescimento da amostra QD13.

Fonte: Autoria própria.

Os espectros de UV-Vis e fotoluminescência para as alíquotas da amostra QD13 estão apresentados na Figura 25 juntamente com o gráfico de crescimento dos QD, diâmetro versus tempo de reação. Observa-se que a primeira alíquota apresenta uma banda alargada próximo de 444 nm indicando uma elevada distribuição de tamanhos com diâmetro médio de 1,9 nm. As demais amostras apresentaram uma banda estreita para a transição $1S(e) - 1S_{3/2}(h)$ com FWHM inicial (alíquota 40 s) de 37,2 nm e final (alíquota 240 s) de 32,1 nm. Os valores de λ_{1e} referentes a transição $1S(e) - 1S_{3/2}(h)$, da FWHM, do diâmetro D_{QD} , da posição do máximo da banda de emissão (λ_{em}) e E_{BG} estão apresentados na Tabela 8. Embora esses valores possam ser influenciados pelo tempo necessário para retirar as alíquotas do meio de reação e posteriormente diluí-las em hexano a frio para parar o crescimento, observa-se um efeito de diminuição da largura a meia altura com o tempo de reação. Esse efeito conhecido na literatura como convergência da distribuição de tamanhos (do inglês, *size-distribution*

focusing) é benéfico para a síntese de nanopartículas.¹¹ Sistemas monodispersos podem ser obtidos sem etapas posteriores de seleção de tamanhos quando o mecanismo de crescimento possui convergência da distribuição de tamanhos. Dois regimes podem ocorrer durante a etapa de crescimento para sistemas controlados por difusão, a “convergência” ou “divergência” dos tamanhos, os quais dependem, entre outros fatores termodinâmicos, da quantidade remanescente de monômeros em solução.^{11, 15} Entretanto, este modelo foi idealizado para sistemas onde o crescimento é limitado/controlado pela difusão de monômeros até a superfície dos nanocristais. Sistemas onde o crescimento é limitado pela reação dos monômeros na superfície geralmente possuem o regime de convergência menos pronunciado, sendo que um aumento da supersaturação pode ser utilizado para aumentar o efeito de convergência.¹¹

A Figura 25B apresenta os espectros de fotoluminescência das alíquotas e claramente indica uma diminuição da intensidade de emissão das amostras com o tempo. Observa-se um aumento da banda referente a emissão de *trap states*, banda alargada em maiores comprimentos de onda. Essas observações também foram evidenciadas para as demais amostras sintetizadas em dioctiléter, indicando que esse solvente pode ser o responsável pela presença de *trap states* provavelmente provenientes de estados relacionados a superfície dos QD. Esse fato pode estar correlacionado a presença de cádmio/selênio oxidado, ou selênio não completamente reduzido durante a síntese, ou ainda a formação de superfícies ricas em selênio.¹ Surfactantes com maior interação com selênio, como as fosfinas, poderiam aumentar a emissão de fluorescência destas alíquotas preenchendo os estados eletrônicos livres na superfície.

Tabela 8 – Resumo dos dados experimentais de cinética de crescimento para a amostra QD13 indicando o tempo de reação, a posição da primeira transição eletrônica (λ_{1e}), a largura a meia altura (FWHM), o diâmetro dos QD (D) e a energia de band gap (E_{BG}).

Tempo /s	λ_{1e} /nm	FWHM /nm	D /nm	λ_{em} /nm	E_{BG} /eV
10	444,2	74,0	1,867	487,2	2,76
40	500,1	37,2	2,434	521,0	2,50
70	517,3	33,4	2,652	534,9	2,41
100	528,5	32,6	2,815	544,7	2,36
130	536	31,7	2,937	551,3	2,32
160	540,9	32,2	3,022	557,9	2,29
240	546,4	32,1	3,124	556,8	2,26

Fonte: Autoria própria.

A Figura 25C apresenta os dados de crescimento dos QD de CdSe com o tempo e foram ajustados para uma equação exponencial de crescimento do software Origin® 2017 do tipo $D_{QD} = D_{max} + A_1 \exp(t/t_1)$, sendo D_{max} o diâmetro máximo da exponencial, t o tempo em segundos, A_1 o valor da amplitude e t_1 a constante de tempo. A constante de crescimento pode ser obtida pela relação $k_c = 1/t_1$, sendo igual a $0,016 \text{ s}^{-1}$ para a amostra QD13. O valor de D_{max} obtido pelo ajuste foi de 3,13 nm, indicando que, mesmo após somente 240 s, a reação de crescimento já havia atingido o equilíbrio, ou seja, o valor máximo de diâmetro esperado pela equação de crescimento exponencial. Estes dados experimentais de crescimento indicam que o procedimento de síntese proposto possui uma cinética de crescimento rápida, visto que o tempo necessário para atingir o patamar de crescimento é pequeno comparado as sínteses clássicas, TOP-TOPO, de CdSe.^{45, 47} Outra informação importante destes resultados é o fato de que, cessada a etapa de crescimento, a probabilidade de ocorrência de processos de envelhecimento de Ostwald aumenta, o que pode levar a um aumento da distribuição de tamanhos de nanopartículas.¹⁰⁵ Este processo ocorre devido a dissolução de partículas menores e posterior precipitação ou redeposição destes monômeros nas partículas maiores, conforme discussão da Figura 27. Estes processos podem ser evitados simplesmente cessando a reação de crescimento pela diminuição de temperatura, banho de gelo ou retirando a manta de aquecimento do frasco de reação, obtendo assim QD com estreita distribuição de tamanhos, como observado pelos valores de FWHM na Tabela 8.

Figura 26 – (A) Espectros de UV-Vis da amostra QD14 em diferentes tempos de reação; (B) Fotoluminescência das amostras exibidas em A; (C) Gráfico da cinética de crescimento da amostra QD14.

Fonte: Autoria própria.

Os espectros de UV-Vis e fotoluminescência das alíquotas da amostra QD14 referente ao estudo da cinética de crescimento estão apresentados na Figura 26A. Os dados da posição do máximo de absorção da transição $1S_e - 1S_{3/2}$ (λ_{1e}), da largura a meia altura (FWHM) da banda de absorção do primeiro excíton, do diâmetro dos QD (D_{QD}), da posição do máximo da banda de emissão (λ_{em}) e do valor da energia de *band gap* (E_{BG}) estão apresentados na Tabela 9. Similarmente a amostra QD13, as bandas referentes à transição $1S_e - 1S_{3/2}$ apresentam uma diminuição da largura a meia altura com o tempo de reação indicando um modelo de crescimento dominado pelo efeito de convergência da distribuição de tamanhos. Enquanto a amostra retirada em 10 s apresentou λ_{1e} em 477,2 nm (diâmetro de 2,04 nm) e 45,6 nm de largura a meia altura, a última alíquota em 360 s apresentou λ_{1e} em 548,4 nm (diâmetro de 3,00 nm) e 29,4 nm de largura a meia altura. Comparada com a amostra QD13, a primeira alíquota da amostra QD14 (10 s) apresentou menor distribuição de tamanhos, porém ainda

com largura a meia altura maior que as demais alíquotas. Conforme observado, houve um aumento de apenas ~ 1 nm no diâmetro das partículas, ou seja, o equivalente a aproximadamente duas células unitárias da estrutura z-CdSe ($a = 6.077$ Å). Esse fato ocorreu para ambas as amostras QD13 e QD14. Já os espectros de fotoluminescência, Figura 26B, apresentam bandas com perfis de emissão estreitos e baixa emissão de estados de aprisionamento de elétrons. Esse fato demonstra que o solvente 1-octadeceno auxilia no processo de redução do SeO_2 , como observado por Chen e colaboradores.⁵⁰ Como os reagentes utilizados na síntese da amostra QD14 e da amostra QD13 foram os mesmo, alterando apenas o solvente, pode-se afirmar que a presença do 1-octadeceno faz-se necessária para a formação dos QD de CdSe.

Tabela 9 – Resumo dos dados experimentais de cinética de crescimento para a amostra QD14 indicando o tempo de reação, a posição da primeira transição eletrônica (λ_{1e}), a largura a meia altura (FWHM), o diâmetro dos QD (D) e a energia de band gap (E_{BG}).

Tempo /s	λ_{1e} /nm	FWHM /nm	D /nm	λ_{em} /nm	E_{BG} /eV
10	477.2	45.6	2.185	509,2	2.61
40	513.7	32.1	2.604	535,3	2.43
70	527	30.3	2.792	543,9	2.36
100	534.3	30.8	2.908	550,1	2.33
130	538.9	30.4	2.986	555,0	2.30
160	540	30.7	3.006	553,0	2.30
240	546.2	29.9	3.120	560,5	2.26
360	548.4	29.4	3.163	560,6	2.25

Fonte: Autoria própria.

Os dados de crescimento da amostra QD14 da Figura 26C são muito similares aos resultados observados para a amostra QD13. Ambos os valores obtidos pelo ajuste para a constante de crescimento k_C ($0,016 \text{ s}^{-1}$) e D_{max} (3,13 nm) são similares aos valores observados para a amostra anterior. Estes dados indicam que a troca do solvente não altera a cinética crescimento e ambos os sistemas rapidamente atingem o patamar de crescimento. Os trabalhos teóricos de Talapin e colaboradores para o crescimento de monocristais podem ser utilizados para analisar o comportamento do crescimento os QD de CdSe.^{16,17} Expressões para a evolução do aumento do raio de partículas em solução com tempo foram determinadas e analisadas por simulações de Monte Carlo. A Equação [8] determinada por Talapin e colaboradores relacionada diretamente a taxa de crescimento das partículas ($dr^*/d\tau_T$) com a supersaturação S e a constante K que descreve o tipo de regime de crescimento. Dessa forma, o crescimento das partículas é observado para $dr^*/d\tau_T > 0$ e sua dissolução para

$dr^*/d\tau_T < 0$. Esse comportamento pode ser melhor visualizado em um gráfico tridimensional da relação de $dr^*/d\tau_T$ com r^* e S para um valor da constante K de 0,01 (regime de controle por difusão), Figura 27.¹⁶

Figura 27 – Taxa de crescimento de nanopartículas com relação ao raio adimensional r^* e a supersaturação S sob o regime de crescimento controlado por difusão (K igual a 0,01). O plano cinza corresponde a taxa de crescimento igual a zero, $dr^*/d\tau_T$ igual a zero.

Fonte: TALAPIN, D. V. et al.. *J. Am. Chem. Soc.* 2002.¹⁷

A Figura 27 mostra a dependência da taxa de crescimento das nanopartículas com o raio adimensional r^* e com a supersaturação S . Partículas muito pequenas tendem a redissolver, enquanto partículas maiores tendem a crescer.^{16, 17} Esse comportamento é condizente com o regime de envelhecimento de Ostwald. $dr^*/d\tau_T$ torna-se maior quanto maior a supersaturação, assim, o processo de crescimento dos cristais só ocorre na presença de monômeros em solução acima da concentração de equilíbrio, Equação [8]. As cinéticas de crescimento das amostras QD13 e QD14 indicam que o nível de supersaturação se torna rapidamente baixo, minutos após a injeção do precursor de selênio, pois após 240 s a taxa de crescimento torna-se relativamente baixa. Uma alternativa para obter amostras monodispersas de nanopartículas seria manter a taxa de supersaturação durante a etapa de crescimento injetando continuamente pequenas quantidades de precursores. Esse procedimento, para sistemas controlados por difusão, pode levar a um contínuo regime de convergência. Entretanto, novas etapas de nucleação precisam ser evitadas para não aumentar novamente a distribuição de tamanhos ou levar a distribuições de tamanhos bimodais.¹¹⁷

As imagens de TEM das amostras QD2, QD3 e QD10 estão apresentadas na Figura 28, respectivamente para as imagens A, B e C. Pode-se observar na microscopia que estas amostras possuem um elevado controle de tamanho e formato esférico. A avaliação da distribuição de tamanhos é difícil para estas amostras visto que os QD de CdSe apresentam dimensões inferiores a 4 nm e a resolução destas imagens de TEM é baixa. Porém, analisando as dimensões de algumas partículas individuais, estima-se que o tamanho médio das nanopartículas para a amostra QD2 foi de $\sim 3,0$ nm, para a amostra QD3 $\sim 2,6$ nm e para a amostra QD10 $\sim 2,6$ nm. Comparado aos diâmetros obtidos pelos espectros de UV-Vis, 2,2 nm (QD2), 2,6 nm (QD3) e 2,4 nm (QD10), pode-se observar que os valores obtidos por TEM estão muito próximos do esperado pela posição da banda $1S(e) - 1S_{3/2}(h)$. A Figura 28B (QD3) mostra a presença de impurezas que podem ser oriundas tanto de precursores que não reagiram, visto que esta amostra não foi sintetizada na presença de agente redutor como discutido anteriormente, quanto a presença de subprodutos de síntese que possivelmente não foram retirados durante as etapas de purificação. A imagem da amostra QD10 apresentou partículas uniformes de tamanho e sem agregação na grade de microscopia, o que corrobora os resultados de UV-Vis e emissão de fluorescência, bandas estreitas que indicam estreita distribuição de tamanhos.

Figura 28 – Imagens de TEM das amostras QD2 (A), QD3 (B) e QD10 (C) demonstrando o alto controle de tamanhos e formato esférico destas amostras.

Fonte: Autoria própria.

As imagens de TEM dos estudos de cinética de crescimento estão apresentados na Figura 29 para as amostras QD13 (A) e QD14 (D). A amostra QD13 apresentou um elevado grau de agregação ou, possivelmente, coalescência. Como discutido anteriormente, esta amostra foi sintetizada em dioctiléter, e possivelmente a utilização deste solvente pode favorecer a formação de superfícies ricas em selênio. QD com superfícies ricas em ânions, como o selênio, necessitariam de ligantes com maior interação com estes elementos, pois

sendo o ácido oleico e a oleilamina doadores de densidade eletrônica, a interação destes elementos com selênio é baixa.¹ Consequentemente, superfícies ricas em metais, como o cádmio, são capazes de receber densidades eletrônicas pela presença de orbitais vazios (ou ligações “pendentes”, do inglês, *dangling bonds*). Dessa forma, superfícies catiônicas possuem maior densidade de surfactantes na superfície, considerando ligantes doadores de densidades eletrônica, que levam a uma maior repulsão estérica entre partículas e melhores emissões de fluorescência devido a diminuição destes estados vazios conhecidos por serem “aprisionadores” de elétrons. Já a imagem da amostra QD14, Figura 29D, claramente mostra partículas espaçadas que indica que as superfícies das partículas estão recobertas com surfactantes. Este resultado também corrobora os resultados de emissão de fluorescência, visto que a amostra QD14 apresentou menor, ou nenhuma, emissão de estados de aprisionamento de elétrons.

Figura 29 –Imagens de TEM do estudo de cinética de crescimento (240 s) para as amostras QD13 (A) e QD14 (D) juntamente com imagens de HRTEM, QD13 (B) e QD14 (E). As transformadas de Fourier das imagens de HRTEM da amostra QD13 (C) e QD14 (F) foram utilizadas para determinar os d_{hkl} visualizadas nas imagens B e E, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

As imagens de HRTEM da Figura 29 obtidas para as amostras QD13 (B) e QD14 (E) mostram a presença dos planos cristalinos destas partículas indicando a formação de nanocristais com baixa concentração de defeitos. Como estes QD apresentam dimensões de apenas alguns nanômetros (~ 3 nm), ou seja, cerca de 5 células unitárias da fase z-CdSe, a análise individual para cada partícula da imagem por contraste de fase é difícil. Dessa forma, o FFT de toda a imagem foi utilizado para identificar a presença dos planos cristalinos presentes nas imagens. Os d_{hkl} obtidos no FFT das imagens, $\sim 3,6$ Å para a amostra QD13 (Figura 29C) e $\sim 3,5$ Å para a amostra QD14 (Figura 29F), estão muito próximos do valor de d_{111} para a fase z-CdSe que corresponde a 3,5086 Å. A pequena diferença observada se deve a fatores como calibração da câmera de obtenção de imagens do MET, astigmatismo na imagem e do limite de resolução do TEM (2,7 Å de resolução pontual e 0,14 Å de resolução em linha). As partículas encontram-se aleatoriamente orientadas na grade de microscopia em diferentes eixos de zona, porém, devido à baixa quantidade de correlação espacial que ocorre pelo tamanho reduzido das partículas, os demais planos cristalinos não foram observados nos FFT das imagens. Lembrando que a visualização dos d_{hkl} nas imagens de HRTEM também dependem do parâmetro Defocus utilizado no TEM para obtenção das imagens, sendo que uma variação do Defocus se faz necessário para obter imagens de diferentes frequências espaciais (d_{hkl}). Além disso, as frequências espaciais dos demais planos da fase z-CdSe são menores que o d_{111} , sendo assim mais difíceis de serem visualizados devido a resolução do TEM. Portanto, as imagens de TEM e HRTEM para as amostras QD13 e QD14 mostram o bom controle de tamanho, forma e estrutura cristalina dos QD de CdSe, sendo que a amostra QD14 apresentou melhor controle tanto das propriedades óticas quanto estrutural.

Figura 30 – DRX das amostras de CdSe e os padrões de difração da estrutura cúbica em azul, grupo espacial de simetria $F\bar{4}3m$ (JCPDS 65-2891), e hexagonal em vermelho, $P6_3mc$ (JCPDS 65-3436).

Fonte: Autoria própria.

A Figura 30A apresenta os resultados de DRX dos QD de CdSe para as amostras QD2, QD7 e QD12. Os padrões de difração JCPDS 65-2891, estrutura cúbica de grupo espacial de simetria $F\bar{4}3m$ conhecida como estrutura tipo “esfalerita” ou “blenda de zinco” (z-CdSe), e JCPDS 65-3436, estrutura hexagonal de grupo espacial de simetria $P6_3mc$ conhecida como estrutura tipo “wurtzita” (w-CdSe), estão apresentados para comparação com os difratogramas das amostras. Figura 30B e Figura 30C apresentam os difratogramas simulados para QD de CdSe de 4 nm de diâmetro para ambas as estruturas, z-CdSe e w-CdSe, e em destaque encontram-se as imagens das células unitárias dessas estruturas hexagonal e cúbica. A ausência dos picos (102), situado em $35,1^\circ$ (2θ), e (103) situado em $45,8^\circ$ (2θ), ambos referentes a fase w-CdSe, indica que as amostras possuem a estrutura z-CdSe. Assim, os três picos de difração alargados situados em $25,3^\circ$, $42,4^\circ$ e $49,6^\circ$ (2θ), são referentes aos planos (111), (220) e (311) da fase z-CdSe, respectivamente. Utilizando a equação de Scherrer para estimar o tamanho médio de cristalito (τ_s), Equação [27], e os parâmetros referentes ao pico (111), os três difratogramas apresentam τ_s próximos de 3,0 nm. Foi utilizado um fator de forma de Scherrer (k_s) de 0,94, sendo B_{hkl} a largura a meia altura em radianos ($\Delta(2\theta)$), θ_B é o ângulo de Bragg em graus ($17,55$ graus) e λ_{Cu} o comprimento de onda da fonte de raios X ($1,54060$ Å para a K_α do Cu). Embora a fase hexagonal seja a estrutura mais conhecida dos QD de CdSe, a estrutura z-CdSe tem sido encontrada para sínteses diferentes dos clássicos procedimentos que utilizam TOP/TOPO.^{50, 118}

$$\tau_s(\text{nm}) = \frac{k_s \lambda_{Cu}}{B_{hkl} \cos(\theta_B)} \quad [27]$$

A amostra QD2 foi sintetizada na ausência de 1,2-hexadecanodiol e este fator parece não influenciar na formação da fase cristalina. Já a amostra QD12 foi sintetizada utilizando SeO_2 solubilizado em etanol e, portanto, a troca do metanol por este solvente também não influencia na estrutura das partículas. As sínteses padrões de CdSe encontradas na literatura utilizam TOP e TOPO como surfactantes. A troca dos surfactantes TOP/TOPO por ácido oleico e oleilamina, procedimento de síntese proposto nesta tese, provavelmente levou a diferença na fase cristalina.¹¹⁹ Jasieniak e colaboradores afirmam que a ausência de ligantes para o selênio, os ligantes de superfície dos átomos de cádmio podem ser responsáveis pela fase cristalina z-CdSe.¹²⁰ Soni e colaboradores também relacionam a formação da fase z-CdSe com a superfície do CdSe.¹²¹ Nag e colaboradores, através de dados experimentais e teóricos para CdSe e CdS, também afirmam que a energia de ligação dos surfactantes com os átomos de superfície são os responsáveis pela estabilização da fase z-CdSe.¹²² De fato, ambos cádmio e selênio possuem forte interação com compostos organofosforados, haja visto que ambos podem ser solubilizados nestes compostos. Entretanto, embora o oleato de cádmio possa ser facilmente preparado aquecendo CdO e ácido oleico, o mesmo não ocorre para o selênio. Já a oleilamina possui baixa interação com selênio e cádmio e, somente recentemente, Walker e colaboradores utilizaram um alquiltiol como agente redutor auxiliar para solubilizar selênio em oleilamina.¹²³

Espectros de UV-Vis de QD de CdSe com estrutura z-CdSe e w-CdSe estão apresentados na Figura 31, sendo os dados das posições das transições eletrônicas expostos na Tabela 10. Como relatado na literatura, estruturas z-CdSe apresentam a segunda ($1S(e) - 2S_{3/2}(h)$) e a terceira ($1P(e) - 1P_{3/2}(h)$) transições eletrônicas deslocadas para maiores comprimentos de onda quando comparados para QD de tamanhos similares. Comparando com a posição da transição $1S(e) - 2S_{3/2}(h)$, a amostra QD11 (z-CdSe) apresentou um deslocamento de 51,0 nm ($\Delta 1$) e 109,0 nm ($\Delta 2$), enquanto a amostra QD16 (w-CdSe) apresentou 47,5 nm ($\Delta 1$) e 93,2 nm ($\Delta 1$). Esse *blue-shift* aparentemente ocorre devido as diferenças de estrutura, embora efeitos de superfície ou efeitos de forma também possam influenciar na estrutura de bandas dos QD.¹²⁴ As estruturas cristalinas z-CdSe e w-CdSe apresentam estrutura de bandas similares para um sólido estendido, porém pode-se observar uma pequena diferença de energia entre o buraco pesado (do inglês, *heavy-hole* – HH) e o buraco leve (do inglês, *light-hole* – LH) no ponto $k = 0$ (vetor k relacionado ao momentum do elétron no cristal), ou ponto Γ da zona de

Brillouin (centro).¹²⁴ Dessa forma, a estrutura hexagonal apresenta uma pequena diferença entre HH e LH no ponto $k = 0$ devido ao desdobramento do campo cristalino decorrente da simetria hexagonal, o que por sua vez pode estar correlacionado com a pequena diferença nos dados experimentais de UV-Vis.^{124, 125} Além do comportamento óptico dos QD de CdSe ser ligeiramente diferentes, a formação de nanoestruturas contendo CdSe podem ser extremamente afetadas pela estrutura cristalina do núcleo, por exemplo, z-CdSe leva à formação de nanoestruturas tetrápodes de CdS (quatro “braços” de CdS ligados ao núcleo de z-CdSe), enquanto w-CdSe leva à formação de nanobastões de CdS contendo um núcleo esférico de w-CdSe no interior do bastão.¹²⁶ Assim, QD com estrutura z-CdSe apresentam grande importância acadêmica para estudos de propriedades óticas e podem levar a diferentes aplicações tecnológicas.

Figura 31 – (a) Espectros de UV-Vis de amostras de QD de CdSe com estruturas z-CdSe (blenda de zinco, QD11) e w-CdSe (wurtzita, QD16) demonstrando a diferença entre os perfis das curvas de absorção. Diagrama de bandas do CdSe bulk com estrutura (b) z-CdSe e (c) w-CdSe indicando as bandas de valência e condução e os estados de buraco pesado (*hard hole*-HH), leve (*light hole*-LH) e *split-off* (SO).

Fonte: Adaptado de LI, J. *et al. Phys. Rev. B.* 2000.¹²⁴

Tabela 10 – Posições das transições eletrônicas para as amostras QD11 (z-CdSe) e QD16 (w-CdSe) juntamente com as diferenças entre as transições $1S_e - 1S_{3/2}$ e $1S_e - 2S_{3/2}$ ($\Delta 1$) e entre $1S_e - 1S_{3/2}$ e $1S_e - 1P_{3/2}$ ($\Delta 2$).

	Estrutura	$1S_e - 1P_{3/2}$ (nm)	$1S_e - 2S_{3/2}$ (nm)	$1S_e - 1S_{3/2}$ (nm)	$\Delta 1$ (nm)	$\Delta 2$ (nm)
QD11	z-CdSe	399,5	457,5	508,5	51,0	109,0
QD16	w-CdSe	413,3	459,0	506,5	47,5	93,2

Fonte: Autoria própria.

A Figura 32 apresenta os resultados de EDS da amostra QD10 e a respectiva média dos resultados de mapeamento químico de cádmio e selênio. A amostra QD10 apresentou um valor de 49,8% e 50,2% de cádmio e selênio, respectivamente, ou seja, uma razão Cd/Se de 1/1. Este resultado demonstra que o procedimento de síntese proposto leva a um bom controle químico, mesmo utilizando um precursor de menor reatividade que os organofosforados rotineiramente utilizados. QD de CdSe com quantidades desproporcionais de selênio e cádmio podem levar a uma maior quantidade de estado de aprisionamento de elétrons, que por sua vez leva a uma queda do rendimento quântico de fluorescência.¹ Desta forma, os resultados expostos nesta tese demonstram que o método proposto para a síntese de QD de CdSe é eficaz e leva a um elevado controle químico, morfológico e de tamanho.

Figura 32 – EDX da amostra QD10 indicando a relação em porcentagem atômica entre cádmio e selênio

Fonte: Autoria própria.

Microscopia de fluorescência é uma técnica de imageamento que permite o estudo de materiais com propriedades ópticas conciliando as propriedades de fotoluminescência com o mapeamento espacial. De fato, esta técnica permite o estudo das propriedades fluorescentes de moléculas, nanocristais ou estruturas individuais. Entretanto, o limite de resolução espacial (distância de separação entre dois objetos na imagem, L_R) para microscópios óticos é limitado pelo efeito de difração da luz segundo a Equação [28], sendo: D_{Airy} o disco de Airy, λ_{em} o comprimento de onda de emissão de fluorescência e NA o valor da abertura numérica. Dessa forma, considerando o limite inferior do espectro visível, λ_{em} em 450 nm, o limite de resolução ótico é de aproximadamente 211 nm nas imagens de fluorescência. Técnicas de diluição da amostra podem ser utilizadas para observar partículas individuais de QD de CdSe nas imagens.

Entretanto, mesmo análises de *widefield* em amostras mais concentradas onde há a possibilidade de haver uma grande quantidade de partículas na área do disco de Airy, propriedades ópticas como o efeito de intermitência de fluorescência podem ser observadas. A Figura 33 apresenta uma sequência de imagens de fluorescência para a amostra QD10 excitada por diferentes lasers com comprimento de onda 405 nm, 473 nm e 532 nm.

$$L_R = \frac{D_{Airy}}{2} \cong \frac{1,22}{2} \lambda \frac{\lambda_{em}}{NA} = \frac{1,22}{2} \lambda \frac{450 \text{ nm}}{1,3} = 211 \text{ nm} \quad [28]$$

Figura 33 – Sequência de imagens de fluorescência obtidas por microscopia de fluorescência widefield. As imagens pertencem a uma mesma região da amostra QD10 excitada por lasers em (A) 405 nm, (B) 473 nm e (C) 532nm, compondo, respectivamente, os canais azul, verde e vermelho da (D) imagem sobreposta de diferentes excitações. As barras representam 3 μm no espaço objeto.

Fonte: Autoria própria.

Imagens de fluorescência da amostra QD10 mostram a dependência do comprimento de onda de excitação em uma determinada área da amostra. Lembrando que a amostra QD10 possui a transição $1S_e - 1S_{3/2}$ situada em 493,5 nm, o máximo de emissão em 510 nm e um deslocamento de Stokes de aproximadamente 16,5 nm, Figura 24A. Embora a banda de

emissão apresente um valor de FWHM de 30,8 nm, uma pequena banda alargada situada em maiores comprimentos de onda indica a presença de emissão de *trap states* entre 540 nm a 610 nm, também observado no espectro obtido por microscopia confocal a seguir, Figura 36. Enquanto os dois primeiros lasers possam excitar a amostra acima da borda da banda de condução, o laser em 532 nm consegue excitar apenas as partículas maiores do sistema e, possivelmente, próximo a borda da banda de condução. A presença de emissões de estados de aprisionamento dos elétrons com elevado tempo de fluorescência na Figura 33C também não pode ser descartado, pois não é possível, neste ponto, afirmar o tipo de emissão observado. Outro fato importante é a exposição dos QD diretamente ao ar, pois estando as amostras secas sobre a lamina de microscopia, processos de oxidação de superfície e fotobranqueamento, processos não-radiativos na presença de oxigênio molecular, podem ocorrer.

Fenômenos de intermitência de fluorescência devem ser considerados para utilizações de *quantum dots* que requerem elevado rendimento quântico, porém, em aplicações biomédicas, embora parte dos *quantum dots* possuam longos tempos sem a presença de emissão de fluorescência, estados *off*, a larga população garante a presença do sinal de fotoluminescência necessário para imagens *in vivo*.^{44, 127} Entretanto, a intermitência em *quantum dots* utilizados no rastreamento *in vivo* com ocorrência de longos tempos *off* pode diminuir a eficácia destes sistemas.¹²⁸ Os estados chamados *on* estão relacionados às partículas que apresentam emissão de fluorescência praticamente ininterruptas. O tempo médio de decaimento de fluorescência para *quantum dots* de CdSe é da ordem de nanosegundos, e nas imagens obtidas neste trabalho a taxa da aquisição das imagens foi de 11 FPS (*frames per second*), ou seja, ~91 ms, muito superior ao tempo de decaimento de fluorescência dos *quantum dots* de CdSe. A intermitência de fluorescência foi estudada pela técnica *widefield* utilizando um aplicativo em MATLAB[®] desenvolvido no Grupo de Fluorescência Molecular do IQSC. Essa ferramenta possibilita analisar as intensidades de emissão de fluorescência de uma sequência de imagens obtidas no microscópio, Figura 35. Dois tipos de imagens foram gerados para cada amostras, a primeira obtida pela média de intensidade de emissão durante o tempo de análise, Figura 35A (QD10) e Figura 35C (QD12), e segunda pelo desvio padrão do perfil de intensidade, Figura 35B (QD10) e Figura 35D (QD12). O segundo perfil permite visualizar na área analisada os locais de maior intermitência de

fluorescência, uma vez que um aumento do desvio padrão (coloração vermelha acentuada) na Figura 35B e Figura 35D está relacionado aos locais de maior quantidade de estados alternados *on-off*. Utilizando as imagens de fluorescência *widefield*, gráficos de intermitência de fluorescência foram obtidos e estão expostos na Figura 35 para a amostra QD10 com excitação em 532 nm.

Figura 34 – Microscopia de Fluorescência *WideField* dos QD de CdSe (QD10) mostrando (A) a média do perfil e emissão e (B) o desvio padrão de cada um dos pixels ao longo do tempo. As barras possuem 3 μm . As imagens foram obtidas com uma excitação em 532 nm.

Fonte: Autoria própria.

Os perfis de intermitência de fluorescência apresentados na Figura 35 demonstram o comportamento *on-off* típico de QD de CdSe (QD10). Embora a linha de base apresente um perfil ininterrupto de emissão, mesmo subtraindo o ruído de fundo (*background*) referente a uma área de menor desvio padrão, fica nítido a presença de intermitência de fluorescência com intervalos 2000 a 14000 contagens para as duas áreas apresentadas. A primeira área analisada, Figura 35A, apresenta um intervalo de aproximadamente 20 segundos com baixo perfil de baixa emissão, estado *off*, seguido de pelo menos mais dois estados *off* intercalados por estados *on* de 8 segundos e 3 segundos, respectivamente. Já a segunda área, Figura 35B, apresenta intervalos curtos entre estados *on* e *off* seguido de um longo estado *off*. Como o

perfil de intermitência apresentado refere-se a uma área contendo múltiplos QD, é difícil definir um patamar entre os estados *on* e *off*, porém para efeitos de interpretação destes resultados uma linha imaginária entre o background e o máximo de contagem foi estabelecida, ou seja, 6.000 contagens. Assim, os estados *on* ou *off* são analisados como estados coletivos de intermitência de fluorescência, pois torna-se impossível neste caso determinar o número exato de partículas na área de interesse.

Figura 35 – Intermitência de Fluorescência obtida pela técnica de microscopia de fluorescência *widefield* dos QD de CdSe (QD10) para a (A) região 1 e para a (B) região 2. Ambos os gráficos de intermitência foram obtidos com excitação em 532 nm.

Fonte: Autoria própria.

O comportamento de intermitência de fluorescência para QD continua sendo uma área de bastante interesse entre pesquisadores. Este fenômeno pode depender de múltiplos fatores, como modelos de difusão do elétron, estados de aprisionamento do elétron na superfície, fotoionização (perda de elétrons ou buracos por transferência de carga para espécies vizinhas) ou a presença de uma carga adicional, a qual leva ao processo de recombinação não-radiativa (recombinação Auger).¹²⁹ Este último ocorre quando uma partícula com carga adicional é fotoexcitada novamente gerando um trion, onde a emissão é drasticamente reduzida devido ao rápido processo de recombinação Auger. Uma observação importante que corrobora estas afirmações é o aumento do rendimento quântico de fluorescência para sistemas *core/shell* de CdSe/Zns, pois a camada de ZnS, um semiconductor de *band gap* maior, impede a perda de cargas e a formação dos trions. Estudos eletroquímicos onde potenciais elétricos induzem cargas negativas (potencial negativo) ou positivas (potencial positivo) em QD também têm sido utilizados na literatura para analisar o efeito de cargas adicionais nos QD para a intermitência.¹³⁰ Espectros de fluorescência obtidos em

diferentes potenciais foram correlacionados com a indução ou supressão de intermitência e com os tempos de decaimento de fluorescência. Dessa forma, tais comportamentos ópticos na presença de potencial elétrico indicaram que QD contendo cargas levam aos estados *off*, ou estados denominados “cinza” com tempos de fluorescência intermediários associados à oxidação de superfície. Este modelo de carga adicional nos QD tem sido o mais comumente aceito para explicar o efeito de intermitência de fluorescência.

Independente dos processos que levam à intermitência de fluorescência, há um consenso que a probabilidade de ocorrência de ambos os estados *on* e *off* pode ser descrita por um comportamento estatístico de lei de potenciais, $P_B(\%) = t^A$, onde o coeficiente A é aproximadamente -1,5 para QD de CdSe em uma única partícula.³⁹ Os valores do coeficiente A encontrados na literatura estão entre -1 e -2 e geralmente independem da composição, ou seja, o valor de -1,5 também é encontrado para outros QD. A probabilidade de estados *off* é comumente descrita pela lei de potências e possuem durações bastantes heterogêneas, entre ~200 μ s a ~200 s. Entretanto, os estados *on* são limitados para curtos intervalos de tempo, uma vez que para longos períodos um patamar na exponencial é observado.³⁹ Dessa forma, a lei de potências pode ser truncada gerando a expressão $P_{B,ON}(\%) = t^{A,ON} \exp(t/t_c)$, onde t_c é o tempo de corte que depende de fatores como temperatura, comprimento de onda de excitação, superfície dos QD, etc. Dessa forma, a obtenção de QD com baixa concentração de defeitos, tanto de estrutura quanto de superfície, faz-se necessário para melhorar as características fotoluminescentes de QD. Sistemas nanoestruturados do tipo *core/shell* também possibilitam uma diminuição dos efeitos de intermitência, o que justifica os estudos deste trabalho para a obtenção de sistemas *core/shell* de CdSe/ZnS.

Figura 36 – Microscopia de fluorescência confocal da amostra QD10 mostrando (A) gráfico de tempo de vida de fluorescência juntamente com os ajustes bi e triexponencial; (B) Espectro de fotoluminescência da amostra QD. Ambos os gráficos apresentados são referentes a imagem de microscopia confocal em destaque em A.

Fonte: Autoria própria.

Microscopia de Fluorescência Confocal foi utilizada para obtenção de espectros de decaimento de fluorescência e emissão de fluorescência da amostra QD10, Figura 36. Os dados de decaimento de fluorescência foram ajustados pela Equação [29] e os resultados obtidos estão listados na Tabela 11 para ambos os ajustes, bi e triexponencial. QD frequentemente exibem comportamento de decaimento multiexponenciais devido a fatores como: (i) cada partícula possui seu próprio tempo de fluorescência (monoexponencial); (ii) o processo de decaimento de fotoluminescência é complexo e cada partícula pode possuir decaimentos multiexponenciais; e (iii) mesmo os processos de decaimento de cada partícula sendo monoexponencial, se este processo oscila no tempo (*blinking*), o resultado do conjunto é multiexponencial. Embora o gráfico tenha se limitado a 45 ns, observa-se que os tempos de fluorescência são condizentes com QD de CdSe, na ordem de nanosegundos, entre 1,0 a 21,4 ns. O valor máximo obtido para τ_i (21,4 ns) também é condizente com valores encontrados para medidas de um único QD de CdSe por Fisher e colaboradores, 25 ns. Os tempos médios de fluorescência ($\langle\tau_i\rangle$) foram obtidos pela Equação [30] normalizando a somatória dos fatores pré-exponenciais (A_i) para 1, sendo A_i^* a porcentagem de A_i . Dessa forma, o valor observado para $\langle\tau_i\rangle_{bi}$ foi de 9,2 ns e $\langle\tau_i\rangle_{tri}$ de 10,6 ns. Já a contribuição de cada tempo de decaimento f_i (%) para o tempo médio foi obtido dividindo $A_i^*\tau_i$ de cada decaimento por $\langle\tau_i\rangle$. Dessa forma, pode-se observar que os decaimentos de maior tempo possuem maior contribuição para a média, pois A_i e, conseqüentemente, f_i foram maiores. Entretanto, análises de $\langle\tau_i\rangle$ podem ser difíceis de serem realizadas uma vez que não é possível determinar pelos métodos

utilizados a origem de cada tempo de decaimento. Os valores de χ^2 para ambos os ajustes estão próximos de 1, o que indica um bom ajuste matemático para as curvas de decaimento de fluorescência. Entretanto, como as propriedades fotoluminescentes de QD dependem de muitos fatores, como método de síntese, recobrimento de superfície (orgânico ou inorgânico), “lote” de síntese (mesmo repetições da mesma síntese podem levar a resultados distintos), entre outros, a determinação real do número de processos radiativos ou não-radiativos não é facilmente obtido somente por decaimento de fluorescência.

$$I(t) = \sum_i A_i \exp(-t/\tau_i) \quad [29]$$

$$\langle \tau_i \rangle = \sum_i A_i^* \tau_i \quad [30]$$

Tabela 11 – Resultados do gráfico de tempo de vida de fluorescência para os ajustes bi- e tri-exponencial.

Decaimento biexponencial ($\chi^2 = 1,213$)						
	A_i	ΔA_i	f_i (%)	Δf_i (%)	τ_i (ns)	$\Delta \tau_i$ (ns)
1	1977,4	34,76	11,138	0,264	2,238	0,014
2	2662,0	28,16	88,862	1,026	14,342	0,002
Decaimento triexponencial ($\chi^2 = 1,097$)						
1	992,1	126,1	1,9	0,5	1,0	0,1
2	1857,1	109,6	16,4	1,1	4,5	0,03
3	1934	131,3	81,7	5,7	21,4	0,007

Fonte: Autoria própria.

Observa-se no espectro de emissão a presença de uma banda centrada em 505 nm acompanhada de um ombro de emissão na região de menores energia, Figura 36. Este comportamento também é observado para as regiões de menor emissão de fluorescência definidas como background. Deste modo, como observado pela microscopia de fluorescência *widefield*, a quantidade de partículas influencia na formação de imagens por fluorescência, pois o contraste ocorre pela diferença de intensidade de fótons por pixel. Embora na imagem a região definida como background não se observa fluorescência, o espectro dessa região demonstra a presença de QD de CdSe com propriedades de emissão iguais a região de maior fluorescência. Comparado ao espectro em solução da Figura 24A (λ_{em} em 509 nm), houve apenas um pequeno deslocamento da posição do máximo de emissão, provavelmente devido à alteração do meio externo.

Figura 37 – Microscopia de fluorescência confocal da amostra QD12 mostrando (A) gráfico de tempo de vida de fluorescência juntamente com os ajustes bi e triexponencial; (B) Espetro de fotoluminescência da amostra QD. Ambos os gráficos apresentados são referentes a imagem de microscopia confocal em destaque em B.

Fonte: Autoria própria.

Os tempos de fluorescência para a amostra QD12, Figura 37, estão apresentados na Tabela 12. Os valores de τ_i obtidos encontra-se entre 1,0 a 15,4 ns, sendo o valor máximo menor quando comparado a amostra QD10. Diferentemente da amostra QD10, os decaimentos de maior tempo apresentaram valores de fator pré-exponencial ligeiramente menores, fato que influencia nos tempos médios de fluorescência. $\langle \tau_i \rangle_{bi}$ foi de 5,3 ns e $\langle \tau_i \rangle_{tri}$ de 5,8 ns para a amostra QD12, indicando que o tempos médio de decaimento nesta amostra é menor que a amostra QD10. Como a amostra QD10 foi sintetizada em octadeceno e amostra QD12 em dioctiléter, e conforme discutido anteriormente o octadeceno favoreceu QD com melhores propriedades estruturais, essa pequena diferença em $\langle \tau_i \rangle$ pode estar correlacionada com essas observações. Embora os estados de aprisionamento dos elétrons geralmente possuem decaimentos não-radiativos, estes também podem influenciar na dinâmica dos portadores de carga. Da mesma forma que a amostra anterior, os valores de χ^2 também se encontram próximos de 1, indicando um bom ajuste matemático destas funções.

Tabela 12 – Resultados do gráfico de tempo de vida de fluorescência para os ajustes bi e triexponencial.

Decaimento biexponencial ($\chi^2 = 1,243$)						
	A_i	ΔA_i	f_i (%)	Δf_i (%)	τ_i (ns)	$\Delta \tau_i$ (ns)
1	2760,7	27,84	17,479	0,306	1,586	0,012
2	2000,5	21,02	82,521	0,877	10,332	0,001
Decaimento triexponencial ($\chi^2 = 1,041$)						
1	1993,0	128,85	7,033	0,898	1,022	0,064
2	1725,4	84,98	24,185	1,366	4,060	0,029
3	1292,2	140,07	68,783	7,487	15,419	0,007

Fonte: Autoria própria.

Um dos fatores importantes na síntese de QD de CdSe é a obtenção de partículas com baixa concentração de defeitos estruturais e de superfície. Síntese de QD em meio orgânico são realizadas em altas temperaturas, 140 °C a 380 °C, e frequentemente levam a partículas com baixa densidade de defeitos e alta cristalinidade. O recozimento de nanopartículas pós-síntese também pode ser utilizado como alternativa para melhorar fatores estruturais e, conseqüentemente, as propriedades ópticas ou ainda promover a estabilização da fase cristalina. A estabilização da superfície de nanopartículas ocorre pela coordenação de moléculas com grupos funcionais como ácidos carboxílicos ($R - COOH$), aminas ($R - NH_2$), fosfinas ($R_3 - P$), ácidos fosfônicos ($R - PO(OH)(OH)$), tióis ($R - SH$), entre outros. A ligação da camada de surfactantes na superfície é dinâmica, ou seja, processos de adsorção e dessorção ocorrem continuamente quando nanopartículas estão em um meio líquido. A cinética destes processos de superfície foi estudada por alguns grupos de pesquisa, sendo a taxa de troca dos ligantes de superfície com o tempo determinada para algumas moléculas, entre elas a octilamina ($CH_3(CH_2)_7NH_2$) na superfície de QD de CdSe. Essa molécula frequentemente é relacionada na literatura com o aumento do rendimento quântico de fluorescência dos QD, pois sendo uma molécula pequena comparada à oleilamina ($CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7CH_2NH_2$) ou ácido oleico ($CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7CH_2COOH$), sua difusão para a superfície das partículas pode ser mais eficiente. Dessa forma, enquanto Bullen e colaboradores¹³¹ estimaram que 50% das moléculas (TOPO) são trocadas da superfície em um período de 4800 s, Ji e colaboradores¹³² e Hassinen e colaboradores¹³³ chegaram a valores mais rápidos, sendo para o primeiro um tempo de 70 s e para o segundo autor, neste mesmo período, toda a camada de octilamina seria trocada

3.500 vezes nesta escala de tempo. Assim, um fator importante destas informações é a necessidade de um controle da camada de recobrimento dos QD de CdSe para obtenção de sistemas com propriedades óticas ajustadas. Dessa forma, a Figura 38 apresenta os espectros de UV-Vis de uma amostra de w-CdSe (QD17) na presença e ausência de octilamina por um período de 10 dias.

Figura 38 – Espectros de UV-Vis (A) e fotoluminescência (B) para uma amostra de w-CdSe (QD17) na presença e ausência de octilamina pós-síntese e após 10 dias.

Fonte: Autoria própria.

Os espectros de UV-Vis da amostra QD17 mostram um *blue-shift* das bandas de absorção na presença de octilamina. Utilizando o valor de λ_{1e} da curva em preto, 457 nm, referente à amostra pós-síntese, observa-se apenas um pequeno deslocamento para essa amostra após 10 dias (curva azul, λ_{1e} igual a 456 nm). Após adicionar 20 μ L de octilamina ($\sim 0,12$ mmol) em uma dispersão dos QD de CdSe em 3 mL de tolueno, o espectro em vermelho foi obtido referente a amostra pós-síntese na presença de octilamina. Observou-se um *blue-shift* nesta amostra de 3 nm (λ_{1e} igual a 453 nm). A amostra estocada na presença de octilamina apresentou uma mudança mais acentuada, curva em verde, com λ_{1e} de 435 nm, ou seja, um *blue-shift* de 22 nm. Comparativamente, o D_{QD} da amostra pós-síntese foi de 1,99 nm e a amostra com octilamina após 10 dias apresentou um D_{QD} de 1,78 nm, uma diferença de $\sim 2,1$ Å ou meia célula unitária da estrutura w-CdSe ($a = 4.299$ Å e $c = 7.01$ Å) na face (110). Estes dados mostram que o excesso de octilamina na solução pode levar a uma reestruturação da superfície dos QD de CdSe possivelmente a diminuição do tamanho dos QD devido à perda de uma camada de superfície. Comparando os espectros de fotoluminescência, o mesmo comportamento é observado, um *blue-shift* das bandas de emissão na presença de octilamina.

Mais importante destes resultados é a clara diminuição da banda alargada em menores energias referente à emissão de estados de aprisionamento de elétrons frequentemente relacionados à superfície dos QD. A adição de octilamina instantaneamente levou a uma diminuição desta banda, visto que o espectro foi obtido logo após a adição. Após 10 dias, houve uma pequena diminuição da banda em menores energias e um blue-shift como discutido para os espectros de UV-Vis. Esse efeito pode ser explicado pela ilustração da Figura 39 onde os estados eletrônicos vazios da camada de cádmio na superfície, relacionados aos estados de aprisionamento de elétrons, podem receber densidade eletrônica das moléculas ligantes formando uma ligação química. Como a troca de ligantes na superfície é dinâmica, a presença de surfactantes na solução estoque pós-síntese é necessária para assegurar a estabilidade física e química dos QD em solução. Portanto, nas sínteses dos QD de CdSe e nanoestruturas de CdSe/ZnS a utilização de octilamina como co-surfactante pós-síntese foi adotado para auxiliar no processo de otimização da superfície dos QD.

Figura 39 – Ilustração da camada de superfície dos QD de CdSe sendo os átomos de cádmio em azul e de selênio em vermelho, os estados eletrônicos vazios na superfície referentes aos átomos de cádmio podem receber densidade eletrônica dos surfactantes (ácido oleico, AO; oleilamina, OAm; ou octilamina, OctAm).

Fonte: Autoria própria.

Selênio elementar é o precursor de selênio frequentemente utilizado nas sínteses de QD de CdSe. Entretanto, como discutido anteriormente, a utilização de SeO_2 mostrou-se eficaz na produção de CdSe, principalmente na presença de octadeceno como solvente e 1,2-hexadecanodiol como agente redutor. Juntamente com a oleilamina, um agente redutor conhecido na síntese de nanocristais, estas moléculas auxiliam na formação do CdSe durante

a síntese. O SeO_2 foi solubilizado em metanol ou etanol para a utilização nos procedimentos de síntese. Para avaliar o efeito do precursor de selênio da síntese de QD de CdSe, o SeO_2 foi solubilizado em álcool oleico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), um álcool de cadeia longa e, por conseguinte, menor quantidade de água presente na solução do precursor. Além disso, o precursor $\text{Cd}(\text{acac})_2$ foi substituído por CdO , sendo que em altas temperaturas o CdO forma oleato de cádmio(II), sendo esta reação visualmente observada pela perda da coloração do marrom do CdO e a formação de uma solução translúcida em aproximadamente 180°C . Foi observado também que as amostras anteriores apresentavam baixa de emissão de fluorescência, sendo o rendimento quântico apresentado por essas amostras foi inferior a $\sim 1\%$. Sistemas de vácuo, linha de Schlenk, também foram utilizados para a retirada de oxigênio e água do meio de reação, os quais podem promover a oxidação dos QD de CdSe e, consequentemente, influenciar no baixo rendimento quântico de fluorescência. Dessa forma, a amostra QD18 foi sintetizada visando aprimorar as propriedades de emissão de fluorescência dos núcleos de CdSe.

Figura 40 – (A) Espectro de UV-Vis e fotoluminescência da amostra QD18 sintetizada utilizando os precursores CdO e SeO_2 solubilizado em álcool oleico juntamente com as (B) imagens de TEM demonstrando o bom controle de forma e tamanho para a amostra.

Fonte: Autoria própria.

O espectro de UV-Vis e fotoluminescência da amostra QD18 estão apresentados na Figura 40 juntamente com as micrografias obtidas por TEM. Observa-se que a posição do primeiro excíton está situada em 570,3 nm (FWHM de 36,8 nm), sendo o D_{QD} de

aproximadamente 3,6 nm e um E_{BG} de 2,14 eV. Embora esta amostra tenha apresentado uma distribuição de tamanhos um pouco maior que as demais sínteses, FWHM de ~ 25 nm para as amostras QD10 e QD11, as alterações no procedimento de síntese (sistema de vácuo, utilização de álcool oleico e CdO como precursor) aparentemente podem levar a uma melhora da fotoluminescência dos QD de CdSe. Comparando o diâmetro obtido por TEM na Figura 40B, D_{TEM} de 3,0 nm, o valor encontrado para D_{QD} encontra-se próximo do esperado. Observa-se pelo *inset* na Figura 40A a emissão de fluorescência da amostra QD18 na presença de luz ultravioleta. Observou-se visualmente uma melhora das características fotoluminescentes da amostra QD18. Entretanto, medidas de rendimento quântico das amostras obtidas ainda se encontram abaixo do esperado para *quantum dots* de CdSe, menores que 10%, provavelmente relacionado a qualidade dos solventes orgânicos, tolueno e hexano, utilizados. Sabe-se que a processos de decaimento não-radiativos podem estar relacionados a presença de determinadas moléculas. Assim, estudos como a utilização de aminas de cadeia menor que a oleilamina e processo de recozimento das partículas faz-se necessário para avaliar o comportamento de emissão de fluorescência dos QD de CdSe. Contudo, os dados apresentados mostram que o método proposto de síntese leva a *quantum dots* de CdSe com elevado controle de tamanho e forma. As melhores amostras de quantum dots de CdSe foram utilizadas para os estudos de crescimento da camada de ZnS e a formação de nanoestruturas *core/shell* de CdSe/ZnS.

5.4 NANOESTRUTURAS CORE/SHELL DE CdSe/ZnS

O recobrimento de QD de CdSe com um semiconductor de maior *band gap* proporciona melhor estabilidade das suas propriedades fotoluminescentes. Mas não é somente esta característica que é necessária para a obtenção de sistemas de alto desempenho. Fatores como o alinhamento das bandas de valência e condução, compatibilidade das redes cristalinas e citotoxicidade dos materiais do shell também são importantes para o design de sistemas para biomedicina. Dessa forma, sistemas *core/shell* de CdSe/ZnS apresentam algumas dessas características e foi escolhido para os estudos de síntese. O ZnS possui E_{BG} de 3,9 eV, muito superior ao CdSe, 1,74 eV.³⁸ Além disso, sistemas *core/shell* de CdSe/ZnS apresentam um alinhamento de bandas tipo-I, ou seja, ambos os portadores de carga, elétrons e buracos,

ficam confinados no núcleo de CdSe após o processo de fotoexcitação.^{38, 39} Este tipo de alinhamento de bandas intensifica as características de fotoluminescência devido à melhor sobreposição das funções onda dos elétrons e buracos.³⁸ Além destes fatores, S^{2-} possui menor potencial de oxidação que Se^{2-} , melhorando a estabilidade química destes sistemas.

Para realizar o recobrimento dos QD de CdSe com ZnS primeiramente realizou-se a determinação da concentração de partículas de CdSe na solução estoque. As equações definidas por Jasieniak e colaboradores foram utilizadas para os cálculos de concentração.¹⁰⁶ Outras equações empíricas para a determinação da concentração de QD de CdSe também podem ser encontradas na literatura, porém os dados reportados por Jasieniak foram revistos e apresentam maior confiabilidade.^{106, 134} A amostra QD14 (240 s) foi utilizada como núcleo para os processos de recobrimento com ZnS e os o espectro UV-Vis dessa amostra encontra-se detalhado na Figura 41. Os dados experimentais foram obtidos do espectro UV-Vis referentes à banda da transição $1S(e) - 1S_{3/2}(h)$, sendo E_{1S} o valor de energia em eV do máximo da banda (2,27 eV para λ_{1e} de 545,9 nm). O coeficiente de extinção molar (ϵ_{1S}), Equação [31], foi obtido para a amostra QD14 sendo igual a $1,85 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Figura 41 – Espectro de UV-VIS dos QD de CdSe utilizado para determinação da concentração de partículas em uma diluição de 100 μL desta solução até um volume final de 2 mL em hexano. Os valores de absorção (Abs), *full-width at half-maximum* (FWHM), e da posição do máximo da banda do primeiro excíton (E_{1S}) estão indicados no gráfico.

Fonte: Autoria própria.

$$\epsilon_{1S}(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}) = 155.507 + 6,67054 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{E_{1S}}{0,10551}\right) \quad [31]$$

$$[\text{CdSe}](\text{mol L}^{-1}) = \frac{\text{Abs}}{l(\text{cm})\varepsilon_{1S}(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})} \times \frac{\Delta E_{1S,\text{HWHM}}(\text{eV})}{0,06} \quad [32]$$

onde $\Delta E_{1S,\text{HWHM}}$ corresponde à metade da FWHM do primeiro excíton; Abs é o valor de extinção no máximo da banda $1S(e) - 1S_{3/2}(h)$ e $l(\text{cm})$ é o caminho óptico. Para determinar a concentração de partículas, [CdSe], utilizou-se uma diluição de 100 μL da solução estoque para um volume total de 2 mL em hexano. Desse modo, sendo $\Delta E_{1S,\text{HWHM}}$ igual a 10,7 eV e Abs igual a 0,16, [CdSe] foi igual a $1,56 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, Equação [32]. Assim, após a correção do fator de diluição, a [CdSe] para a solução estoque foi de $3,12 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de partículas. Diferentes quantidades partículas de CdSe foram utilizados como precursores, 310 nmol (QD22), 470 nmol (QD23) nmol e 620 nmol (QD24), o que corresponde a 100 μL , 150 μL e 200 μL da solução estoque. Estes valores foram estabelecidos de acordo com cálculos teóricos de quantidade de partículas necessárias para realizar um recobrimento de aproximadamente 1 nm em nanopartículas de 3,1 nm de diâmetro, valor esperado para a amostra QD14. Dessa forma, três amostras foram sintetizadas em diferentes quantidades de partículas para avaliar a formação do *shell* de ZnS sobre os QD de CdSe, e os espectros de UV-Vis e fotoluminescência estão expostos na Figura 42.

Figura 42 – (A) Espectro de UV/VIS da amostra QD14 (240 s) de CdSe utilizada nos processos de recobrimento e das nanoestruturas *core/shell* de CdSe/ZnS sintetizadas com concentrações iniciais de CdSe de 630 nmol (vermelho, QD22), 470 nmol (azul, QD23), 310 nmol (verde, QD24); (B) Espectro de fluorescência da amostra QD14 e das nanoestruturas de CdSe/ZnS. A posição do máximo da banda de fluorescência está indicada e o gráfico de fluorescência da amostra de CdSe está em destaque para visualização da escala de fluorescência; (C) Fotografia das amostras na presença de luz ultravioleta, da esquerda para direita, QD14, QD23, QD23 e QD24.

Fonte: Autoria própria.

Os espectros UV-Vis das amostras de CdSe/ZnS demonstram uma pequena variação na largura a meia altura da transição $1S(e) - 1S_{3/2}(h)$ e um pequeno deslocamento para menores comprimentos de onda. Esperava-se um *red-shift* desta banda, entretanto a diminuição da dimensão do core por uma pequena degradação do núcleo de CdSe ou ainda a formação de ligas na interface ($CdSe/CdSe_xS_{x-1}/ZnS$) podem estar relacionados ao blue-shift observado principalmente para a amostra QD22. Aumentando a quantidade de partículas de CdSe, menor relação de partículas para precursores de zinco e selênio, o *blue-shift* observado é menor. O pequeno aumento do valor de FWHM da banda de absorção também pode estar relacionado ao tamanho dos núcleos de CdSe no sistema *core/shell* de CdSe/ZnS ou a delocalização dos portadores de carga na nanoestrutura.

O recobrimento dos QD de CdSe com ZnS apresentou uma intensificação nas suas propriedades fotoluminescentes, como esperado para sistemas *core/shell* de CdSe/ZnS.

Ambos são semicondutores do tipo II-VI com estrutura cristalina do tipo blenda de zinco (esfarelita, sendo o nome desta estrutura dada pelo próprio ZnS), sendo o parâmetro de rede $\sim 5,41 \text{ \AA}$ ($d_{111} = 3,1177 \text{ \AA}$) para o ZnS e $\sim 6,07 \text{ \AA}$ ($d_{111} = 3,4930 \text{ \AA}$) para o CdSe. Embora a diferença entre os parâmetros de rede seja de $\sim 11\%$ ($d_{111,CdSe} - d_{111,ZnS}/d_{111,CdSe}$), o fato do CdSe também apresentar a estrutura blenda de zinco são fatores que auxiliam na formação do material *core/shell*. Entretanto, essa diferença nos parâmetros de rede pode levar a formação de defeitos na camada de recobrimento, como deslocamentos e um aumento da tensão de rede, que podem levar a *trap states* e, conseqüentemente, uma redução do rendimento de fluorescência, Figura 43. Os efeitos de tensão de rede, deslocamentos e outros defeitos de superfície também são creditados como responsáveis pelo limite de rendimento de fluorescência das nanoestruturas de CdSe/Zns, sendo relatado na literatura valores até 50%. Contudo, *quantum dots* possuem elevado valores de coeficiente de extinção molar comparado a moléculas orgânicas, sendo que um rendimento de fluorescência de 50 % representaria uma boa eficiência para aplicações biomédicas, haja vista que este aumento de absorção é acompanhado de um aumento da quantidade de fótons emitidos.

Figura 43 – (A) Ilustração da diferença entre os parâmetros de rede entre o substrato (azul) e do material da camada de recobrimento (verde); (B) formação da camada de recobrimento com crescimento epitaxial (interface coerente); (C) formação de defeitos na rede cristalina devido à alta incompatibilidade de rede.

Fonte: Autoria própria.¹³⁵

Os resultados de fluorescência para as amostras de CdSe/ZnS indicam a formação da camada de recobrimento, haja vista a intensificação das propriedades luminescentes das amostras resultantes, Figura 42. A camada de recobrimento de ZnS, utilizada para passivar a

superfície do core de CdSe, levou a uma intensificação das propriedades fotoluminescentes comparado ao núcleo, porém, com valores de rendimento quântico de fluorescência ainda próximo de 1%. Esta camada separa fisicamente a superfície do core opticamente ativo do meio externo. Consequentemente, a sensibilidade de propriedades ópticas, induzida pela presença de oxigênio ou moléculas de solvente, é reduzida. As nanoestruturas CdSe/ZnS também apresentam uma maior estabilidade contra processos de fotodegradação. O ZnS também reduz o número de defeitos no CdSe que podem levar a *trap states* que reduzem o rendimento de fluorescência. Dabbousi e colaboradores relataram que uma exposição de 80 horas ao ar foi suficiente para detectar SeO₂ na superfície dos *quantum dots* de CdSe recobertos com TOPO.⁵³ Um recobrimento de 0,65 monocamadas de ZnS (um monocamada possui ~3,1 Å referente a distância do espaçamento interplanar na direção [002] da ZnS com estrutura Wurtzita), também não levou uma proteção efetiva da superfície dos núcleos de CdSe. Uma estima de ~1,3 monocamadas de ZnS levou a proteção dos núcleos de CdSe após 80 horas de exposição ao ar, sendo que não foi detectado a presença de alteração do ambiente química do selênio para estas nanoestruturas CdSe/ZnS. Dessa forma, uma camada de recobrimento acima de 0,4 Å é necessária para a obtenção de nanoestruturas com elevada estabilidade química. Com relação as nanoestruturas obtidas nas amostras QD22, QD23 e QD24, pode-se influir também a possível presença de SeO₂ na superfície dos CdSe pode levar ao baixo rendimento de fluorescência observado.

Figura 44 – TEM da amostra de CdSe/ZnS sintetizada utilizando 3,1 μmol de CdSe em duas diferentes magnificações, sendo seus respectivos fast-fourier transform (FFT) indicadas abaixo de cada micrografia para visualizar a formação de estruturas auto organizadas.

Fonte: Autoria própria.

QD de CdSe/ZnS (QD22) apresentaram elevado controle morfológico com diâmetro de aproximadamente 4,2 nm, Figura 44. Comparado ao diâmetro do núcleo de CdSe, 3,1 nm, houve o crescimento de $\sim 1,1$ nm, o equivalente a aproximadamente 2 células unitárias do ZnS. Cabe ressaltar que se esperava neste processo uma camada de recobrimento de 1 nm, sendo o valor encontrado por TEM muito próximo deste valor. Desse modo, tais resultados corroboram a precisão dos cálculos teóricos de concentração molar de partículas de CdSe utilizado neste trabalho e da quantidade de precursores de zinco e enxofre para a formação do shell de ZnS. Um fato bastante interessante observado nas imagens das nanoestruturas CdSe/ZnS foram a formação de sistemas auto organizados. As partículas apresentaram um elevado controle de forma e tamanho. Sabe-se que um dos fatores importantes para a formação de sistemas organizados é a necessidade de partículas com baixa distribuição de tamanho. Diferentes regiões da grade de microscopia apresentaram sistemas auto-organizados do tipo hexagonal, também visualizado pelo padrão hexagonal da transformada de Fourier com espaçamento entre partículas de aproximadamente 6,2 nm. Como as

partículas possuem um raio médio de 2,1 nm, a distância média entre as partículas é de cerca de 2,0 nm, sendo esta distância atribuída as camadas de recobrimento orgânico com ácido oleico e/ou oleilamina (~1,0 nm para cada partícula). Na segunda imagem observa-se uma região com a formação de sistemas organizados em 3 dimensões. Tais sistemas também apresentaram um arranjo hexagonal, porém há uma segunda camada de partículas com arranjo hexagonal sobre a primeira.

Quantum dots de CdSe sintetizados pelos métodos clássicos de síntese levam a baixos rendimentos quânticos de fluorescência. Os decaimentos não-radiativos decorrentes da presença de *trap states* na superfície tanto dos QD de CdSe quanto das nanoestruturas de CdSe/ZnS pode ter levado a essa pequena eficiência. Nanoestruturas *core/shell* de CdSe/ZnS, por outro lado, comumente possuem rendimentos quânticos de fluorescência até 50 %. Embora outras estruturas do tipo *core/shell* de nanocristais de semicondutores podem apresentar elevados rendimentos, próximo de 100 %, a incompatibilidade de rede cristalina entre CdSe e ZnS leva a uma tensão na rede cristalina de ambos materiais e há presença de defeitos, Figura 43, discutida anteriormente. A utilização de linhas de vácuo, linhas de Schlenk, para a retirada de água, oxigênio e outras moléculas de baixo peso molecular dos reagentes (impurezas) também foi realizado visando aprimorar as características fotoluminescentes das nanoestruturas CdSe/ZnS. A amostra QD18, discutida anteriormente, foi recoberta com ZnS visando aprimorar suas propriedades fotoluminescentes, sendo os resultados de DRX e TEM desta amostra expostos na Figura 45 e Figura 46, respectivamente.

Figura 45 – DRX da amostra de CdSe/ZnS (QD25) sintetizada utilizando núcleos de QD de CdSe (QD18).

Fonte: Autoria própria.

O DRX da amostra QD25 mostra que os picos de difração estão deslocados das posições padrões tanto de uma estrutura z-CdSe quanto da estrutura z-ZnS (estrutura cúbica $F\bar{4}3m$ conhecida como esfarelita, ficha JCPDS 5-566), Figura 45. Este deslocamento também é observado em amostras do tipo *core/shell* na literatura, onde os valores dos parâmetros de tornam-se mais próximos dos valores ideais do material constituinte da casca quanto maior for a espessura da camada de recobrimento.⁵³ As posições do pico (111) das estruturas z-CdSe (25,5°) e z-ZnS (29,0°) podem ser utilizados para comparação com a amostra de CdSe/ZnS (26,2°). Estes valores em 2θ levam a distâncias interplanares na direção [111] de 3,4930 Å e 3,1230 Å para as estruturas padrão z-CdSe e z-ZnS, respectivamente. Dessa forma, o crescimento da camada de recobrimento de ZnS sobre núcleos de CdSe podem levar a uma pequena contração da rede cristalina do CdSe e uma leve expansão da rede cristalina do ZnS, Figura 43.¹³⁵ Estes fatores contribuem para deslocamento da posição do pico (111) da amostra de CdSe/ZnS para o valor de 26,2°, ou seja, distância interplanar de 3,4 Å. Considerando que o fator de espalhamento do ZnS é menor que o CdSe e a camada de recobrimento é pequena, como confirmado pelas imagens de TEM a seguir, a contribuição no DRX da estrutura z-CdSe do núcleo é maior. Embora o ZnS esteja na superfície da nanoestrutura, necessitaria de uma cama espessa deste material sobre os QD de CdSe para o DRX apresentar a posição dos picos de difração próximos do padrão de z-ZnS. Cabe ressaltar que o perfil observado no difratograma da Figura 45 mantém o perfil de estruturas cúbicas de ambas os materiais, CdSe e ZnS, sendo que não foi observado a presença de estrutura hexagonal wurtzita. Como observado por Dabbousi e colaboradores, foi necessário um crescimento acima de 5 monocamadas de ZnS sobre QD de CdSe de aproximadamente 4 nm para o perfil de DRX se assemelhar a estrutura w-ZnS.⁵³ Erros de empacotamento também são comumente encontrados nestes materiais em escala nanométrica, fato que, juntamente o pequeno tamanho destes cristalitos, também justifica o alargamento dos picos de difração (220) e (311) próximos de 43,5° e 50,6°, respectivamente. Assim, a análise de DRX da amostra QD25 corrobora as demais caracterizações desta amostra demonstrando que houve a formação nanoestrutura *core/shell* de CdSe/ZnS.

Figura 46 – TEM da amostra de CdSe/ZnS (QD25) em duas diferentes magnificações (A) e (B); (C) Espectro de EDS para a área mostrada em B indicando a presença de cádmio, selênio, zinco e enxofre.

Fonte: Autoria própria.

A amostra QD25 apresentou elevado controle de tamanho da camada de recobrimento, Figura 46. Observa-se que a forma esférica das nanopartículas é mantida após o recobrimento com ZnS apresentando um diâmetro de $\sim 4,0$ nm, apenas 0,4 nm maiores que os diâmetros da amostra QD18 utilizado como núcleo de CdSe. Para identificar a presença dos núcleos de CdSe na amostra, o espectro de EDS para a área mostrada na Figura 45B foi adquirido. Observa-se a presença dos elementos cádmio em 3,1 eV (L_{α}) e 3,3 eV (L_{β}), selênio em 1,4 eV (L_{α} e L_{β}), zinco em 1,0 eV (L_{α} e L_{β}), 8,6 eV (K_{α}) e 9,6 eV (K_{β}), e enxofre entre 2,3 e 2,4 eV (K_{α} e K_{β}). Embora não se possa identificar com precisão a posição de cada elemento pela imagem de TEM adquirida, este resultado juntamente com os dados de DRX e do aumento da fotoluminescência desta amostra são um indicativo da formação da camada de

recobrimento. Portanto, os resultados apresentados, tanto para os núcleos de CdSe quanto para as nanoestruturas *core/shell* de CdSe/ZnS demonstram que as metodologias de síntese propostas neste trabalho resultam em sistemas de elevado controle de tamanho e forma. Comparado aos sistemas clássicos de síntese, os QD de CdSe e suas nanoestruturas recobertas com ZnS apresentaram distribuições de tamanho tão estreitas quanto as encontradas na literatura para essas partículas. Com relação as propriedades ópticas, melhorias no rendimento quântico de fluorescência ainda podem ser alcançadas para valores próximos do reportado na literatura. A utilização de sistemas de vácuo de maior eficiência (~ 10 mtorr ou 10 microns, equivalente a $\sim 0,01$ mm Hg) e evitar a exposição dos QD de CdSe ao oxigênio antes da etapa de crescimento da camada de ZnS podem ser alternativas para evitar a oxidação da superfície dos CdSe e a formação de *trap states*. Processos de recozimento dos CdSe também pode levar a melhores ordenamento dos átomos de superfície evitando a formação de defeitos na rede cristalina. Ademais, a superfície das nanoestruturas CdSe/ZnS também precisam ser modificadas para serem dispersas em meio aquoso, fato necessário para futuras aplicações em biomedicina

5.5 NANOESTRUTURAS DOT-IN-RODS E ROD-IN-RODS DE CdSe/CdS

Quantum dots são sistemas versáteis para utilização em dispositivos ópticos devido ao seu fenômeno de confinamento quântico dos portadores de carga. Como discutido anteriormente, determinadas nanopartículas de semicondutores podem apresentar emissão de fluorescência por toda a faixa do espectro visível com extraordinária pureza de cor, sendo possível ajustar a posição da emissão pelo tamanho e forma das partículas. Dentre desses fatores, nanopartículas anisotrópicas possuem propriedades fotoluminescentes distintas, pois a quebra de simetria leva a diferenças na ordem dos estados dos portadores de carga.¹³⁶ Como os estados da borda de BV e da BC possuem simetria 1S, espera-se que estas transições eletrônicas não possuam polarização ($p = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$), sendo $I_{\parallel}$ a intergral da banda de emissão (total de fótons) obtida utilizando uma excitação com luz plano-polarizada e medindo a emissão com um polarímetro paralelo a polarização da luz de excitação, e $I_{\perp}$ é obtido medindo a emissão com um polarímetro perpendiculares a polarização da luz de excitação.¹⁰³ Entretanto, os estados eletrônicos, até agora denominados pelos números

quânticos principal e azimutal, possuem uma estrutura fina (do inglês, *fine structure*) decorrente da interação de troca entre elétrons e buracos. Quando levados em conta, estes efeitos podem explicar as propriedades de polarização de *quantum dots* de CdSe, pois estados 1P podem ser também representados pelos orbitais atômicos associados com este estado, sendo p_{xy} e p_z .^{136, 137} Assim, *quantum dots* de CdSe possuem a simetria p_{xy} na borda da BV, sendo sua polarização p baixa. Nanoestruturas denominadas *dot-in rod* (ponto em bastão) de CdSe/CdS possuem dois efeitos que aumentam a emissão plano-polarizada destas estruturas.^{136, 138} O primeiro está relacionado aos efeitos diéletricos da presença de *shell* na forma de bastão, pois esta quebra de simetria influencia na transição dos dipolos levando a um aumento da absorção e emissão polarizadas. A segunda contribuição dos dot-in-rods para o aumento da emissão polarização se dá pela diferença da ordem dos estados p_{xy} e p_z nestas nanoestruturas, sendo que o aumento da polarização ocorre pelo fato do estado p_z ser o estado mais próximo da borda da BV. Essa característica de emissão plano-polarizada das nanoestruturas dot-in-rod de CdSe/CdS pode ser utilizada para fabricação telas de LCD (*liquid-crystal display*), onde as nanoestruturas são utilizadas como luz de fundo absorvendo luz ultravioleta ou próximo do espectro visível no azul e re-emitindo luz plano polarizada com elevada pureza de cor no verde e no vermelho, propiciando assim as colorações básicas dos sistemas ópticos RGB.¹⁰³

Os resultados a seguir foram obtidos no grupo do Talapin, Universidade de Chicago, como parte do estágio de pesquisa no exterior da FAPESP (BEPE 2014/10736-7). O projeto de pesquisa, relacionado ao doutoramento do aluno Patrick D. Cunningham, teve como objetivo o desenvolvimento de sistemas para *displays* de LCD utilizando nanoestruturas dot-in-rods e rod-in-rods de CdSe/CdS. Estes resultados encontram-se publicados com o título “*assessment of anisotropic semiconductor nanorod and nanoplatelet heterostructures with polarized emission for liquid crystal display technology*”.¹⁰³ A participação do aluno de doutorado se deu nos processos de síntese de nanoestruturas dot-in-rods e, especialmente, das nanoestruturas *rod-in-rods* de CdSe/CdS. Alguns desses resultados serão apresentados a seguir, pois possibilitam uma breve discussão sobre estes sistemas de elevado interesse tecnológico.

Figura 47 – (A) Espectro UV-Vis de *quantum dots* de w-CdSe de diferentes diâmetros, 2,0 nm, 3,2 nm e 4,6 nm; (B) Espectro UV-Vis de *quantum rods* com diferentes razões comprimento/largura; (C) TEM dos *quantum dots* esféricos de 4,6 nm juntamente com as imagens de TEM dos *quantum rods*.

Fonte: Autoria própria.

Quantum dots e *quantum rods* de CdSe foram sintetizados com elevado controle da posição de emissão de fluorescência, desde o verde, banda de emissão entre 450 nm e 500 nm, até o vermelho, emissão entre 570 nm a 650 nm. Estas nanopartículas apresentaram elevado controle de forma e tamanho, sendo a obtenção das partículas anisotrópicas de CdSe obtidas na presença de ácido hexilfosfônico como cosurfactante. O controle cinético no crescimento dos bastões de CdSe é o responsável pela obtenção de nanopartículas anisotrópicas nestes sistemas. A direção de crescimento [002] da estrutura wurtzita possui uma cinética de crescimento maior que os demais eixos, sendo a utilização do ácido hexilfosfônico necessária para garantir a maior difusão dos monômeros para a superfície das partículas, levando a um crescimento nesta direção. Na ausência deste surfactante, nanopartículas esféricas são obtidas. Utilizando ambas as partículas, *quantum dots* e *quantum rods*, como sementes, nanoestruturas *dot-in-rods* e *rod-in-rods* foram obtidas. Os detalhes do procedimento de síntese destas nanoestruturas podem ser obtidos nos trabalhos do grupo de pesquisa do pesquisador Talapin, incluindo o trabalho de Cunningham e colaboradores.^{103, 139}

Figura 48 – TEM da amostra de CdSe/ZnS (QD25) sintetizada utilizando a amostra QD21 em duas diferentes magnificações (A) e (B); (C) Espectro de EDS para a área mostrada em B indicando a presença de cádmio, selênio, zinco e enxofre.

Fonte: Autoria própria.

Nanoestruturas *dot-in-rods* altamente monodispersas de CdSe/CdS foram obtidas com rendimento quântico de fluorescência de até 90%, Figura 48A-C. Os *rod-in-rods* apresentaram boa distribuição de tamanhos e rendimentos de até 50%, sendo que a amostra apresentada na Figura 48D-E apresentou um rendimento de fluorescência de 35%. *Rod-in-rod*, no entanto, possuem elevada polarização, ~83%, devido ao estado de menor energia ser o p_z , polarização na direção do eixo c , sentido de crescimento dos bastões. Já os *dot-in-rods* possuem o estado de menor energia o p_{xy} , ou seja, polarização perpendicular ao comprimento do bastão. Assim, o elevado rendimento de fluorescência obtido para sistemas *dot-in-rods* e a elevada polarização dos *rod-in-rods* podem ser utilizadas como emissores de luz em displays de LCD. Para isso, estas nanoestruturas precisam estar alinhadas, ou auto-organizadas, em uma matriz com baixa densidade óptica, ou seja, não possua absorção de luz no visível. Estas nanoestruturas foram dispersas em uma matriz polimérica que posteriormente foi “esticada” manualmente para obter o alinhamento dos bastões. Este sistema mostrou-se bastante eficaz e foi utilizado nos estudos de polarização, tanto de absorção quanto de emissão. Assim, a utilização de nanoestruturas de semicondutores em sistemas tecnológicos demonstrou-se eficiente vislumbrando futuras aplicações em displays de LCD.

6 CONCLUSÕES

A síntese de nanopartículas magnéticas de cobalto metálico via injeção a quente do precursor $\text{Co}(\text{acac})_2$ foi efetiva na produção de partículas monodispersas com elevado controle de tamanho e forma. A fase cristalográfica obtida apresentou erros de empacotamento das camadas atômicas compactas gerando ambas as estruturas, fcc e hcp, do cobalto. Imagens de HRTEM mostraram nanopartículas de alta cristalinidade e baixa concentração de defeitos cristalinos. A equação de Langevin modificada pela distribuição de tamanhos e pelo modelo de superparamagnetos interagentes foi utilizada com êxito nos ajustes das curvas de magnetização das nanopartículas de cobalto e nanoestruturas Co/Au. Este ajuste levou a valores coerentes de diâmetro magnético médio e desvio padrão, sendo então determinado a camada morta de magnetização de aproximadamente 0,3 nm para nanopartículas de cobalto. O valor do campo efetivo relacionado a interações dipolares também pôde ser obtido e correlacionado com o pequeno desvio do comportamento ideal de superparamagnetismo. A equação modificada de Langevin também permite a obtenção de curvas de magnetização teóricas para diversas nanopartículas magnéticas, sendo que o comportamento das curvas de magnetização para nanopartículas de cobalto foram discutidos neste trabalho. Portanto, nanoestruturas *core/shell* de Co/Au magnetoplasmônicas foram obtidas com elevado controle morfológico possuindo ambas as propriedades desejadas para aplicações biomédicas, elevada magnetização de saturação e ressonância plasmônica de superfície na região da janela terapêutica.

Quantum dots monodispersos de CdSe foram obtidos com êxito utilizando os precursores $\text{Cd}(\text{acac})_2$ e SeO_2 . Utilizando SeO_2 há a necessidade de um agente redutor no meio reacional, sendo que a utilização do solvente 1-octadeceno pode levar a melhores características de emissão de fluorescência. Embora o solvente dioctiléter também leve a sistemas monodispersos, possíveis defeitos de superfície levam a baixa emissão de fluorescência dos QD obtidos nesse solvente. A retirada de alíquotas do meio reacional permitiu o estudo da cinética de crescimento dos *quantum dots* de CdSe e sua correlação com as teorias de nucleação e crescimento. Caracterizações utilizando microscopia de fluorescência possibilitou a obtenção dos dados de intermitência de fluorescência e dos tempos de decaimento de fluorescência, ambos com resultados similares aos encontrados

para CdSe na literatura. Embora *quantum dots* de CdSe foram sintetizados possuindo estreitas distribuições de tamanho com tamanho e forma controlados, sua eficiência de emissão de fluorescência foi baixa. A troca do precursor $\text{Cd}(\text{acac})_2$ por CdO e do metanol por álcool oleico na solubilização do SeO_2 , juntamente com a utilização de sistemas de vácuo pré-síntese, levaram a uma melhora das características fotoluminescentes dos *quantum dots*. Entretanto, algumas modificações ainda precisam ser feitas para elevar ainda mais as propriedades ópticas destes sistemas, como a utilização de sistemas de vácuo mais eficazes capazes de chega a mtorr. A etapa de recobrimento dos *quantum dots* com ZnS e a formação de nanoestruturas *core/shell* de CdSe/ZnS foi bem sucedida levando a uma intensificação da emissão de fluorescência. Porém, como estes sistemas *core/shell* possuem alinhamento de bandas do tipo-I, os portadores de carga são confinados no núcleo de CdSe, melhoras das características estruturais do CdSe podem elevar ainda mais o rendimento quântico de fluorescência destes sistemas. Portanto, pode-se afirmar que o procedimento de síntese proposto leva a um elevado controle de forma e tamanho dos *quantum dots* de CdSe e das nanoestruturas *core/shell* de CdSe/ZnS, necessitando apenas de ajustes para obtenção de melhores eficiências de emissão de fluorescência.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SMITH, A. M.; NIE, S. M. Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n. 2, p. 190-200, 2010.
2. MAYER, K. M.; HAFNER, J. H. Localized surface plasmon resonance sensors. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 6, p. 3828-3857, 2011.
3. BEDANTA, S.; KLEEMANN, W. Supermagnetism. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 42, n. 1, p. 2009.
4. WU, A.; OU, P.; ZENG, L. Biomedical applications of magnetic nanoparticles. **Nano**, v. 05, n. 05, p. 245-270, 2010.
5. BARRETO, J. A.; O'MALLEY, W.; KUBEIL, M.; GRAHAM, B.; STEPHAN, H.; SPICCIA, L. Nanomaterials: applications in cancer imaging and therapy. **Advanced Materials**, v. 23, n. 12, p. H18-H40, 2011.
6. MISRA, R.; ACHARYA, S.; SAHOO, S. K. Cancer nanotechnology: application of nanotechnology in cancer therapy. **Drug Discovery Today**, v. 15, n. 19–20, p. 842-850, 2010.
7. HAO, R.; XING, R. J.; XU, Z. C.; HOU, Y. L.; GAO, S.; SUN, S. H. Synthesis, functionalization, and biomedical applications of multifunctional magnetic nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 22, n. 25, p. 2729-2742, 2010.
8. CARBONE, L.; COZZOLI, P. D. Colloidal heterostructured nanocrystals: synthesis and growth mechanisms. **Nano Today**, v. 5, n. 5, p. 449-493, 2010.
9. COZZOLI, P. D.; PELLEGRINO, T.; MANNA, L. Synthesis, properties and perspectives of hybrid nanocrystal structures. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 11, p. 1195-1208, 2006.
10. DONEGA, C. D. Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 3, p. 1512-1546, 2011.
11. PARK, J.; JOO, J.; KWON, S. G.; JANG, Y.; HYEON, T. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 25, p. 4630-4660, 2007.

12. KWON, S. G.; HYEON, T. Formation mechanisms of uniform nanocrystals via hot-injection and heat-up methods. **Small**, v. 7, n. 19, p. 2685-2702, 2011.
13. MULLIN, J. W. **Crystallization**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001. 594 p.
14. BURDA, C.; CHEN, X.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 4, p. 1025-1102, 2005.
15. THANH, N. T. K.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 15, p. 7610-7630, 2014.
16. TALAPIN, D. V.; ROGACH, A. L.; HAASE, M.; WELLER, H. Evolution of an ensemble of nanoparticles in a colloidal solution: theoretical study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 49, p. 12278-12285, 2001.
17. TALAPIN, D. V.; ROGACH, A. L.; SHEVCHENKO, E. V.; KORNOWSKI, A.; HAASE, M.; WELLER, H. Dynamic distribution of growth rates within the ensembles of colloidal II-VI and III-V semiconductor nanocrystals as a factor governing their photoluminescence efficiency. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 20, p. 5782-5790, 2002.
18. GHOSH CHAUDHURI, R.; PARIA, S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 4, p. 2373-2433, 2012.
19. CASAVOLA, M.; BUONSANTI, R.; CAPUTO, G.; COZZOLI, P. D. Colloidal strategies for preparing oxide-based hybrid nanocrystals. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2008, n. 6, p. 837-854, 2008.
20. TIANLONG, W.; KANNAN, M. K. Cobalt-based magnetic nanocomposites: fabrication, fundamentals and applications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, n. 39, p. 393001, 2011.
21. WEI, W.; ZHAOHUI, W.; TAEKYUNG, Y.; CHANGZHONG, J.; WOO-SIK, K. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 2, p. 023501, 2015.

22. REDDY, L. H.; ARIAS, J. L.; NICOLAS, J.; COUVREUR, P. Magnetic nanoparticles: design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 11, p. 5818-5878, 2012.
23. LU, A.-H.; SALABAS, E. L.; SCHUETH, F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222-1244, 2007.
24. LEE, H.; SHIN, T.-H.; CHEON, J.; WEISSLEDER, R. Recent developments in magnetic diagnostic systems. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 19, p. 10690-10724, 2015.
25. SUN, T.; ZHANG, Y. S.; PANG, B.; HYUN, D. C.; YANG, M.; XIA, Y. Engineered nanoparticles for drug delivery in cancer therapy. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 46, p. 12320-12364, 2014.
26. LEE, N.; YOO, D.; LING, D.; CHO, M. H.; HYEON, T.; CHEON, J. Iron oxide based nanoparticles for multimodal imaging and magnetoresponsive therapy. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 19, p. 10637-10689, 2015.
27. COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. Cambridge: Cambridge University, 2010. 613 p.
28. PUNTES, V. F.; KRISHNAN, K. M.; ALIVISATOS, A. P. Colloidal nanocrystal shape and size control: the case of cobalt. **Science**, v. 291, n. 5511, p. 2115-2117, 2001.
29. CHERUKURI, P.; GLAZER, E. S.; CURLEYA, S. A. Targeted hyperthermia using metal nanoparticles. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 62, n. 3, p. 339-345, 2010.
30. VARANDA, L. C.; IMAIZUMI, M.; SANTOS, F. J.; JAFELICCI, M. Iron oxide versus $\text{Fe}_{55}\text{Pt}_{45}/\text{Fe}_3\text{O}_4$: improved magnetic properties of core/shell nanoparticles for biomedical applications. **Ieee Transactions on Magnetics**, v. 44, n. 11, p. 4448-4451, 2008.
31. SOUZA JUNIOR, J. B. **Nanopartículas magnéticas de cobalto metálico e ferrita de cobalto recobertas com ouro como materiais biocompatíveis visando aplicações em biomedicina**. 2012. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

32. PILENI, M. P. Magnetic fluids: fabrication, magnetic properties, and organization of nanocrystals. **Advanced Functional Materials**, v. 11, n. 5, p. 323-336, 2001.
33. YANG, Z.; CAVALIER, M.; WALLS, M.; BONVILLE, P.; LISIECKI, I.; PILENI, M.-P. A phase-solution annealing strategy to control the cobalt nanocrystal anisotropy: structural and magnetic investigations. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 29, p. 15723-15730, 2012.
34. HALAS, N. J.; LAL, S.; CHANG, W.-S.; LINK, S.; NORDLANDER, P. Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 6, p. 3913-3961, 2011.
35. HALAS, N. J.; LAL, S.; LINK, S.; CHANG, W.-S.; NATELSON, D.; HAFNER, J. H.; NORDLANDER, P. A plethora of plasmonics from the laboratory for nanophotonics at rice university. **Advanced Materials**, v. 24, n. 36, p. 4842-4877, 2012.
36. GAO, X.; CUI, Y.; LEVENSON, R. M.; CHUNG, L. W. K.; NIE, S. In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots. **Nature Biotechnology**, v. 22, n. 8, p. 969-976, 2004.
37. HONG, G.; ROBINSON, J. T.; ZHANG, Y.; DIAO, S.; ANTARIS, A. L.; WANG, Q.; DAI, H. In vivo fluorescence imaging with Ag₂S quantum dots in the second near-infrared region. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 39, p. 9818-9821, 2012.
38. DE MELLO DONEGA, C. **Nanoparticles: workhorses of nanoscience**. Heidelberg: Springer, 2014. 299 p.
39. PIETRYGA, J. M.; PARK, Y.-S.; LIM, J.; FIDLER, A. F.; BAE, W. K.; BROVELLI, S.; KLIMOV, V. I. Spectroscopic and device aspects of nanocrystal quantum dots. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 18, p. 10513-10622, 2016.
40. ALIVISATOS, A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. **Science**, v. 271, n. 5251, p. 933, 1996.
41. PERFEZOU, M.; TURNER, A.; MERKOCI, A. Cancer detection using nanoparticle-based sensors. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 7, p. 2606-2622, 2012.

42. BIJU, V.; MUNDAYOOR, S.; OMKUMAR, R. V.; ANAS, A.; ISHIKAWA, M. Bioconjugated quantum dots for cancer research: present status, prospects and remaining issues. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 2, p. 199-213, 2010.
43. LUCKY, S. S.; SOO, K. C.; ZHANG, Y. Nanoparticles in photodynamic therapy. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 4, p. 1990-2042, 2015.
44. MEDINTZ, I. L.; UYEDA, H. T.; GOLDMAN, E. R.; MATTOUSSI, H. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. **Nature Materials**, v. 4, n. 6, p. 435-446, 2005.
45. MURRAY, C. B.; 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**, v. 115, n. 19, p. 8706-8715, 1993.
46. JING, L.; KERSHAW, S. V.; LI, Y.; HUANG, X.; LI, Y.; ROGACH, A. L.; GAO, M. Aqueous based semiconductor nanocrystals. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 18, p. 10623-10730, 2016.
47. PENG, Z. A.; PENG, X. Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 1, p. 183-184, 2001.
48. PENG, Z. A.; PENG, X. Nearly monodisperse and shape-controlled CdSe nanocrystals via alternative routes: nucleation and growth. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 13, p. 3343-3353, 2002.
49. QU, L.; PENG, Z. A.; PENG, X. Alternative routes toward high quality CdSe nanocrystals. **Nano Letters**, v. 1, n. 6, p. 333-337, 2001.
50. CHEN, O.; CHEN, X.; YANG, Y.; LYNCH, J.; WU, H.; ZHUANG, J.; CAO, Y. C. Synthesis of metal-selenide nanocrystals using selenium dioxide as the selenium precursor. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 45, p. 8638-8641, 2008.
51. REISS, P.; PROTIERE, M.; LI, L. Core/shell semiconductor nanocrystals. **Small**, v. 5, n. 2, p. 154-168, 2009.

52. CHAUDHURI, R. G.; PARIA, S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 4, p. 2373-2433, 2012.
53. DABBOUSI, B. O.; RODRIGUEZVIEJO, J.; MIKULEC, F. V.; HEINE, J. R.; MATTOUSSI, H.; OBER, R.; JENSEN, K. F.; BAWENDI, M. G. (CdSe)ZnS core-shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 46, p. 9463-9475, 1997.
54. MORAES, D. A. D. **Nanopartículas com propriedades plasmônicas: otimização de parâmetros de síntese visando sistemas monodispersos, controle morfológico, estrutural e de composição química, funcionalização de superfície e avaliação de estabilidade coloidal**. 2017. 119 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
55. CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. New York: John Wiley, 2007. 832 p.
56. DE LA PENA O'SHEA, V. A.; RAMIREZ DE LA PISCINA, P.; HOMES, N.; AROMI, G.; FIERRO, J. L. G. Development of hexagonal closed-packed cobalt nanoparticles stable at high temperature. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 23, p. 5637-5643, 2009.
57. DINEGA, D. P.; BAWENDI, M. G. A solution-phase chemical approach to a new crystal structure of cobalt. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 38, n. 12, p. 1788-1791, 1999.
58. SUN, S. H.; MURRAY, C. B. Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices (invited). **Journal of Applied Physics**, v. 85, n. 8, p. 4325-4330, 1999.
59. LONGO, A.; SCIORTINO, L.; GIANNICI, F.; MARTORANA, A. Crossing the boundary between face-centred cubic and hexagonal close packed: the structure of nanosized cobalt is unraveled by a model accounting for shape, size distribution and stacking faults, allowing simulation of XRD, XANES and EXAFS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 47, n. p. 1562-1568, 2014.
60. MURRAY, C. B.; SUN, S.; DOYLE, H.; BETLEY, T. Monodisperse 3d transition-metal (Co,Ni,Fe) nanoparticles and their assembly into nanoparticle superlattices. **MRS Bulletin**, v. 26, n. 12, p. 985-991, 2001.

61. SUN, S.; MURRAY, C. B. Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices (invited). **Journal of Applied Physics**, v. 85, n. 8, p. 4325-4330, 1999.
62. TREACY, M. M. J.; NEWSAM, J. M.; DEEM, M. W. A general recursion method for calculating diffracted intensities from crystals containing planar faults. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences**, v. 433, n. 1889, p. 499, 1991.
63. LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after 60 years - survey and some new results in determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, n. p. 102-113, 1978.
64. KLINGER, M.; JAGER, A. Crystallographic Tool Box (CrysTBox): automated tools for transmission electron microscopists and crystallographers. **Journal of Applied Crystallography**, v. 48, n. 6, p. 2012-2018, 2015.
65. JOSE-YACAMAN, M.; PEREZ-TIJERINA, E.; MEJIA-ROSALES, S. Defect structure in nanoalloys. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 11, p. 1035-1038, 2007.
66. TIMONEN, J. V. I.; SEPPALA, E. T.; IKKALA, O.; RAS, R. H. A. From hot-injection synthesis to heating-up synthesis of cobalt nanoparticles: observation of kinetically controllable nucleation. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 50, n. 9, p. 2080-2084, 2011.
67. VITOS, L.; RUBAN, A. V.; SKRIVER, H. L.; KOLLAR, J. The surface energy of metals. **Surface Science**, v. 411, n. 1-2, p. 186-202, 1998.
68. WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission electron microscopy: a textbook for materials science**. New York: Springer, 2009. 775 p.
69. ALLIA, P.; COISSON, M.; MOYA, J.; TIBERTO, P.; VINAI, F. Granular metallic systems as interacting superparamagnets: anhysteretic magnetization and hysteresis loops. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 254, n. p. 143-148, 2003.
70. ALLIA, P.; COISSON, M.; KNOBEL, M.; TIBERTO, P.; VINAI, F. Magnetic hysteresis based on dipolar interactions in granular magnetic systems. **Physical Review B**, v. 60, n. 17, p. 12207-12218, 1999.

71. ALLIA, P.; COISSON, M.; TIBERTO, P.; VINAI, F.; KNOBEL, M.; NOVAK, M. A.; NUNES, W. C. Granular Cu-Co alloys as interacting superparamagnets. **Physical Review B**, v. 64, n. 14, p. 2001.
72. OROZCO-HENAO, J. M.; CORAL, D. F.; MURACA, D.; MOSCOSO-LONDOÑO, O.; MENDOZA ZÉLIS, P.; FERNANDEZ VAN RAAP, M. B.; SHARMA, S. K.; PIROTA, K. R.; KNOBEL, M. Effects of nanostructure and dipolar interactions on magnetohyperthermia in iron oxide nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 23, p. 12796-12809, 2016.
73. MOSCOSO-LONDOÑO, O.; TANCREDI, P.; MURACA, D.; MENDOZA ZÉLIS, P.; CORAL, D.; FERNÁNDEZ VAN RAAP, M. B.; WOLFF, U.; NEU, V.; DAMM, C.; DE OLIVEIRA, C. L. P.; PIROTA, K. R.; KNOBEL, M.; SOCOLOVSKY, L. M. Different approaches to analyze the dipolar interaction effects on diluted and concentrated granular superparamagnetic systems. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 428, n. p. 105-118, 2017.
74. PEREIRA, A. M.; PEREIRA, C.; SILVA, A. S.; SCHMOOL, D. S.; FREIRE, C.; GRENÈCHE, J.-M.; ARAÚJO, J. P. Unravelling the effect of interparticle interactions and surface spin canting in γ -Fe₂O₃@SiO₂ superparamagnetic nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 11, p. 114319, 2011.
75. SCHALLER, V.; WAHNSTRÖM, G.; SANZ-VELASCO, A.; ENOKSSON, P.; JOHANSSON, C. Monte Carlo simulation of magnetic multi-core nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 10, p. 1400-1403, 2009.
76. MORALES, M. P.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S.; MONTERO, M. I.; SERNA, C. J.; ROIG, A.; CASAS, L.; MARTÍNEZ, B.; SANDIUMENGE, F. Surface and internal spin canting in γ -Fe₂O₃ nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 11, p. 3058-3064, 1999.
77. KUBICKOVA, S.; NIZNANSKY, D.; HERRERO, M. P. M.; SALAS, G.; VEJPRAVOVA, J. Structural disorder versus spin canting in monodisperse maghemite nanocrystals. **Applied Physics Letters**, v. 104, n. 22, p. 223105, 2014.
78. CURIALE, J.; GRANADA, M.; TROIANI, H. E.; SÁNCHEZ, R. D.; LEYVA, A. G.; LEVY, P.; SAMWER, K. Magnetic dead layer in ferromagnetic manganite nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 4, p. 043106, 2009.
79. KWAN, L.; JUNG-TAK, J.; HIROSHI, N.; SHIGEKI, N.; SUN HA, P.; SEONGTAE, B. External magnetic field dependent shift of superparamagnetic blocking temperature due to core/surface disordered spin interactions. **Nanotechnology**, v. 28, n. 7, p. 075710, 2017.

80. BERGER, L.; LABAYE, Y.; TAMINE, M.; COEY, J. M. D. Ferromagnetic nanoparticles with strong surface anisotropy: Spin structures and magnetization processes. **Physical Review B**, v. 77, n. 10, p. 104431, 2008.
81. RESPAUD, M.; BROTO, J. M.; RAKOTO, H.; FERT, A. R.; THOMAS, L.; BARBARA, B.; VERELST, M.; SNOECK, E.; LECANTE, P.; MOSSET, A.; OSUNA, J.; OULD-ELY, T.; AMIENS, C.; CHAUDRET, B. Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles. **Physical Review B**, v. 57, n. 5, p. 2925-2935, 1998.
82. CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. New York: Wiley, 2011. 544 p.
83. TANG, Z. X.; SORENSEN, C. M.; KLABUNDE, K. J.; HADJIPANAYIS, G. C. Size-dependent Curie temperature in nanoscale MnFe_2O_4 particles. **Physical Review Letters**, v. 67, n. 25, p. 3602-3605, 1991.
84. LU, H. M.; ZHENG, W. T.; JIANG, Q. Saturation magnetization of ferromagnetic and ferrimagnetic nanocrystals at room temperature. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 2, p. 320, 2007.
85. WIEKHORST, F.; SHEVCHENKO, E.; WELLER, H.; KOTZLER, J. Anisotropic superparamagnetism of monodisperse cobalt-platinum nanocrystals. **Physical Review B**, v. 67, n. 22, p. 2003.
86. KOUOTOU, P. M.; TIAN, Z.-Y.; MUNDLOCH, U.; BAHLAWANE, N.; KOHSE-HOINGHAUS, K. Controlled synthesis of Co_3O_4 spinel with $\text{Co}(\text{acac})_3$ as precursor. **RSC Advances**, v. 2, n. 29, p. 10809-10812, 2012.
87. JILES, D. C.; ATHERTON, D. L. Theory of ferromagnetic hysteresis (invited). **Journal of Applied Physics**, v. 55, n. 6, p. 2115-2120, 1984.
88. PARK, J.; AN, K. J.; HWANG, Y. S.; PARK, J. G.; NOH, H. J.; KIM, J. Y.; PARK, J. H.; HWANG, N. M.; HYEON, T. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. **Nature Materials**, v. 3, p. 891 - 895, 2004.
89. WU, Z.; YANG, S.; WU, W. Shape control of inorganic nanoparticles from solution. **Nanoscale**, v. 8, n. 3, p. 1237-1259, 2016.

90. WANG, W. T.; JI, X.; NA, H. B.; SAFI, M.; SMITH, A.; PALUI, G.; PEREZ, J. M.; MATTOUSSI, H. Design of a Multi-Dopamine-Modified Polymer Ligand Optimally Suited for Interfacing Magnetic Nanoparticles with Biological Systems. **Langmuir**, v. 30, n. 21, p. 6197-6208, 2014.
91. SOUZA, C. G. S.; BECK, W.; VARANDA, L. C. Multifunctional luminomagnetic FePt@Fe₃O₄/SiO₂/Rhodamine B/SiO₂ nanoparticles with high magnetic emanation for biomedical applications. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 4, p. 1545, 2013.
92. BAO, Y. P.; KRISHNAN, K. M. Preparation of functionalized and gold-coated cobalt nanocrystals for biomedical applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 293, n. 1, p. 15-19, 2005.
93. XU, Z.; HOU, Y.; SUN, S. Magnetic core/shell Fe₃O₄/Au and Fe₃O₄/Au/Ag nanoparticles with tunable plasmonic properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 28, p. 8698–8699, 2007.
94. MAZUMDER, V.; CHI, M.; MORE, K. L.; SUN, S. Synthesis and characterization of multimetallic Pd/Au and Pd/Au/FePt core/shell nanoparticles. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 49, n. 49, p. 9368-9372, 2010.
95. BAO, Y.; CALDERON, H.; KRISHNAN, K. M. Synthesis and characterization of magnetic-optical Co-Au core-shell nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 5, p. 1941-1944, 2007.
96. CHAFFIN, E. A.; BHANA, S.; O'CONNOR, R. T.; HUANG, X.; WANG, Y. Impact of core dielectric properties on the localized surface plasmonic spectra of gold-coated magnetic core shell nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 118, n. 49, p. 14076-14084, 2014.
97. NANOCOMPOSIX. **Mie theory calculator (extinction per particle vs wavelength)**. 2017. Disponível em: <<https://nanocomposix.com/pages/tools>>. Acesso em: 14 dez. 2016.
98. HOHENESTER, U.; TRÜGLER, A. MNPBEM – A Matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles. **Computer Physics Communications**, v. 183, n. 2, p. 370-381, 2012.
99. SONG, Y.; DING, J.; WANG, Y. Shell-dependent evolution of optical and magnetic properties of Co@Au core-shell nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 20, p. 11343-11350, 2012.

100. LIM, E. K.; KIM, T.; PAIK, S.; HAAM, S.; HUH, Y. M.; LEE, K. Nanomaterials for theranostics: recent advances and future challenges. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 1, p. 327-394, 2015.
101. BARDHAN, R.; LAL, S.; JOSHI, A.; HALAS, N. J. Theranostic nanoshells: from probe design to imaging and treatment of cancer. **Accounts of Chemical Research**, v. 44, n. 10, p. 936-946, 2011.
102. COLE, A. J.; YANG, V. C.; DAVID, A. E. Cancer theranostics: the rise of targeted magnetic nanoparticles. **Trends in Biotechnology**, v. 29, n. 7, p. 323-332, 2011.
103. CUNNINGHAM, P. D.; SOUZA JR., J. B.; FEDIN, I.; SHE, C.; LEE, B.; TALAPIN, D. V. Assessment of anisotropic semiconductor nanorod and nanoplatelet heterostructures with polarized emission for liquid crystal display technology. **ACS Nano**, v. 10, n. 6, p. 5769-5781, 2016.
104. ZHOU, J.; YANG, Y.; ZHANG, C.-Y. Toward biocompatible semiconductor quantum dots: from biosynthesis and bioconjugation to biomedical application. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 21, p. 11669-11717, 2015.
105. PARK, J.; JOO, J.; KWON, S. G.; JANG, Y.; HYEON, T. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, n. 25, p. 4630-4660, 2007.
106. JASIENIAK, J.; SMITH, L.; VAN EMBDEN, J.; MULVANEY, P.; CALIFANO, M. Re-examination of the size-dependent absorption properties of CdSe quantum dots. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 45, p. 19468-19474, 2009.
107. SEGETS, D.; LUCAS, J. M.; KLUPP TAYLOR, R. N.; SCHEELE, M.; ZHENG, H.; ALIVISATOS, A. P.; PEUKERT, W. Determination of the quantum dot band gap dependence on particle size from optical absorbance and transmission electron microscopy measurements. **ACS Nano**, v. 6, n. 10, p. 9021-9032, 2012.
108. BECK, W.; SOUZA, C. G. S.; SILVA, T. L.; JAFELICCI, M.; VARANDA, L. C. Formation mechanism via a heterocoagulation approach of FePt nanoparticles using the modified polyol process. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 21, p. 10475-10482, 2011.

109. FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; FIGLARZ, M. Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process. **MRS Bulletin**, v. 14, n. 12, p. 29-34, 1989.
110. VARANDA, L. C.; JAFELICCI, M. Self-assembled FePt nanocrystals with large coercivity: Reduction of the fcc-to-L1(0) ordering temperature. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 34, p. 11062-11066, 2006.
111. SUN, S. H. Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 18, n. 4, p. 393-403, 2006.
112. DONG, H.; CHEN, Y. C.; FELDMANN, C. Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements. **Green Chemistry**, v. 17, n. 8, p. 4107-4132, 2015.
113. SUN, S. H.; MURRAY, C. B.; WELLER, D.; FOLKS, L.; MOSER, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, n. 5460, p. 1989-1992, 2000.
114. DE MELLO DONEGÁ, C.; KOOLE, R. Size dependence of the spontaneous emission rate and absorption cross section of CdSe and CdTe quantum dots. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 16, p. 6511-6520, 2009.
115. KAREL ČAPEK, R.; MOREELS, I.; LAMBERT, K.; DE MUYNCK, D.; ZHAO, Q.; VAN TOMME, A.; VANHAECKE, F.; HENS, Z. Optical properties of zincblende cadmium selenide quantum dots. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 14, p. 6371-6376, 2010.
116. SAMIA, A. C. S.; CHEN, X.; BURDA, C. Semiconductor quantum dots for photodynamic therapy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 51, p. 15736-15737, 2003.
117. VREELAND, E. C.; WATT, J.; SCHOBBER, G. B.; HANCE, B. G.; AUSTIN, M. J.; PRICE, A. D.; FELLOWS, B. D.; MONSON, T. C.; HUDAK, N. S.; MALDONADO-CAMARGO, L.; BOHORQUEZ, A. C.; RINALDI, C.; HUBER, D. L. Enhanced Nanoparticle Size Control by Extending LaMer's Mechanism. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 17, p. 6059-6066, 2015.
118. MOHAMED, M. B.; TONTI, D.; AL-SALMAN, A.; CHEMSEDDINE, A.; CHERGUI, M. Synthesis of high quality zinc blende CdSe nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 21, p. 10533-10537, 2005.

119. GAO, Y.; PENG, X. Crystal structure control of CdSe nanocrystals in growth and nucleation: dominating effects of surface versus interior structure. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 18, p. 6724-6732, 2014.
120. JASIENIAK, J.; BULLEN, C.; VAN EMBDEN, J.; MULVANEY, P. Phosphine-free synthesis of CdSe nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 44, p. 20665-20668, 2005.
121. SONI, U.; ARORA, V.; SAPRA, S. Wurtzite or zinc blende? Surface decides the crystal structure of nanocrystals. **CrystEngComm**, v. 15, n. 27, p. 5458-5463, 2013.
122. NAG, A.; HAZARIKA, A.; SHANAVAS, K. V.; SHARMA, S. M.; DASGUPTA, I.; SARMA, D. D. Crystal structure engineering by fine-tuning the surface energy: the case of CdE (E = S/Se) nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 7, p. 706-712, 2011.
123. WALKER, B. C.; AGRAWAL, R. Contamination-free solutions of selenium in amines for nanoparticle synthesis. **Chemical Communications**, v. 50, n. 61, p. 8331-8334, 2014.
124. LI, J.; XIA, J.-B. Exciton states and optical spectra in CdSe nanocrystallite quantum dots. **Physical Review B**, v. 61, n. 23, p. 15880-15886, 2000.
125. NINOMIYA, S.; ADACHI, S. Optical properties of cubic and hexagonal CdSe. **Journal of Applied Physics**, v. 78, n. 7, p. 4681-4689, 1995.
126. TALAPIN, D. V.; NELSON, J. H.; SHEVCHENKO, E. V.; ALONI, S.; SADTLER, B.; ALIVISATOS, A. P. Seeded growth of highly luminescent CdSe/CdS nanoheterostructures with rod and tetrapod morphologies. **Nano Letters**, v. 7, n. 10, p. 2951-2959, 2007.
127. HILDEBRANDT, N.; SPILLMANN, C. M.; ALGAR, W. R.; PONS, T.; STEWART, M. H.; OH, E.; SUSUMU, K.; DÍAZ, S. A.; DELEHANTY, J. B.; MEDINTZ, I. L. Energy transfer with semiconductor quantum dot bioconjugates: a versatile platform for biosensing, energy harvesting, and other developing applications. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 2, p. 536-711, 2017.
128. RESCH-GENGER, U.; GRABOLLE, M.; CAVALIERE-JARICOT, S.; NITSCHKE, R.; NANN, T. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. **Nature Methods**, v. 5, n. 9, p. 763-775, 2008.

129. KRAUS, R. M.; LAGOUDAKIS, P. G.; MULLER, J.; ROGACH, A. L.; LUPTON, J. M.; FELDMANN, J.; TALAPIN, D. V.; WELLER, H. Interplay between auger and ionization processes in nanocrystal quantum dots. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 39, p. 18214-18217, 2005.
130. GALLAND, C.; GHOSH, Y.; STEINBRUCK, A.; SYKORA, M.; HOLLINGSWORTH, J. A.; KLIMOV, V. I.; HTOON, H. Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots. **Nature**, v. 479, n. 7372, p. 203-207, 2011.
131. BULLEN, C.; MULVANEY, P. The effects of chemisorption on the luminescence of CdSe quantum dots. **Langmuir**, v. 22, n. 7, p. 3007-3013, 2006.
132. JI, X.; COPENHAVER, D.; SICHMELLER, C.; PENG, X. Ligand bonding and dynamics on colloidal nanocrystals at room temperature: the case of alkylamines on CdSe nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 17, p. 5726-5735, 2008.
133. HASSINEN, A.; MOREELS, I.; DE MELLO DONEGÁ, C.; MARTINS, J. C.; HENS, Z. Nuclear magnetic resonance spectroscopy demonstrating dynamic stabilization of CdSe quantum dots by alkylamines. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 17, p. 2577-2581, 2010.
134. YU, W. W.; QU, L.; GUO, W.; PENG, X. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 14, p. 2854-2860, 2003.
135. SNEED, B. T.; YOUNG, A. P.; TSUNG, C.-K. Building up strain in colloidal metal nanoparticle catalysts. **Nanoscale**, v. 7, n. 29, p. 12248-12265, 2015.
136. HADAR, I.; HITIN, G. B.; SITT, A.; FAUST, A.; BANIN, U. Polarization properties of semiconductor nanorod heterostructures: from single particles to the ensemble. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 3, p. 502-507, 2013.
137. DIROLL, B. T.; KOSCHITZKY, A.; MURRAY, C. B. Tunable optical anisotropy of seeded CdSe/CdS nanorods. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 1, p. 85-91, 2014.

138. DIROLL, B. T.; DADOSH, T.; KOSCHITZKY, A.; GOLDMAN, Y. E.; MURRAY, C. B. Interpreting the energy-dependent anisotropy of colloidal nanorods using ensemble and single-particle spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 45, p. 23928-23937, 2013.
139. TALAPIN, D. V.; SHEVCHENKO, E. V.; MURRAY, C. B.; KORNOWSKI, A.; FORSTER, S.; WELLER, H. CdSe and CdSe/CdS nanorod solids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 40, p. 12984-12988, 2004.

APÊNDICE A – SIMULAÇÃO DE DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X

O arquivo Co.dat criado para a simulação de difratogramas de DRX para o cobalto com erros aleatórios de empacotamento das camadas compactas na direção $[001]_{hcp}$ ou $[111]_{fcc}$. Este arquivo pode ser utilizado no programa DiFFaX modificando apenas os valores de tamanho das partículas (largura das camadas no plano a - b e número de camadas na direção $[111]$) e as probabilidades de transições entre as camadas 1 (Layer 1) as camadas 2 (Layer 2), primeiro valor nas linhas abaixo do cabeçalho “TRANSITIONS”.

```

{Arquivo para DRX de Cobalto com empacotamentos hexagonais aleatórios
{Probabilidade de empilhamento cúbico variável através das transições Layer 1 para 1
{Sequência de empilhamento cúbico = 11111111.... ou 22222222...
{Sequência de empilhamento Hexagonal = 12121212.... ou 21212121...

INSTRUMENTAL          {Cabeçalho para Seção Instrumental
X-RAY                  {Simulação de Difração de raios X
1.5418                 {Comprimento de onda dos raios X, Cu
Lorentzian 0.1 trim    {Alargamento Instrumental (código mais rápido)
{PSEUDO-VOIGT 0.1 -0.036 0.009 0.6 TRIM} {Alargamento Instrumental (código mais lento), não utilizado

STRUCTURAL             {Cabeçalho para Seção Estrutural
2.5054 2.5054 2.0446 120.0 {Coordenadas da Célula Unitária, a, b, c, gamma
6/MMM                  {Hexagonal, c = cubic [111]
2                      {Número de Camadas 111, mais seu espelhamento na célula
50.11 50.11            {Largura das camadas no plano a-b - Angstrom

LAYER 1
CENTROSYMMETRIC
Co 1 0.0 0.0 0.0 0.03 1.0 {Átomo, Número id#, x_rel, y_rel, z_rel, B_iso - Debye-Waller, Occ

LAYER 2 = 1

STACKING               {Cabeçalho para a Descrição dos Empacotamentos
recursive              {Permutação Estatística do Conjunto Todas as Possibilidades
25                     {Número de Camadas na Direção [111], 25 camadas aproximadamente 5 nm

TRANSITIONS            {Cabeçalho para os Dados de Transição entre Camadas - Layer 1 e Layer 2
{Transições do layer 1}
0.5 1/3 2/3 1.0        {layer 1 para layer 1
0.5 2/3 1/3 1.0        {layer 1 para layer 2

{Transições do layer 2}
0.5 1/3 2/3 1.0        {layer 2 para layer 1
0.5 2/3 1/3 1.0        {layer 2 para layer 2

```

APÊNDICE B – EQUAÇÃO DE LANGEVIN MODIFICADA

A distribuição de tamanhos das nanopartículas magnéticas afeta o perfil das curvas de magnetização destes sistemas. A magnetização de uma amostra de nanopartículas de materiais ferromagnéticas, abaixo do diâmetro crítico de superparamagnetismo, possui um perfil semelhante ao dos átomos paramagnéticos, mas cada partícula possui um momento magnético gigante (10^3 - $10^5 \mu_B$).^{1,2} Na ausência de um campo magnético externo, as orientações destes momentos magnéticos estão distribuídas aleatoriamente devido às flutuações térmicas e o sistema não apresenta campo coercivo (H_c). As curvas de magnetização de nanopartículas superparamagnéticas podem ser definidas pela Equação de Langevin, Equação [33].^{1,2}

$$M(H) = M_{SAT} \mathcal{L}(x) \quad [33]$$

$$\mathcal{L}(x) = \coth(x) - 1/x \quad [34]$$

$$x = \frac{\mu(D)H}{k_B T} \quad [35]$$

$$\mu(D) = \frac{m_s D^3 \pi}{6} \quad [36]$$

M_{SAT} e m_s são a magnetização de saturação da partícula e da fase bulk (1422 emu cm^{-3} para Co), respectivamente; $\mu(D)$ é o momento magnético total de uma nanopartícula com diâmetro D , k_B é a constante de Boltzmann, $T(K)$ é a temperatura e $H(\text{Oe})$ é o campo aplicado. O momento $\mu(D)$ pode ser obtido considerando m_s , magnetização da fase *bulk* em emu cm^{-3} , e multiplicando pelo volume da partícula em cm^{-3} .^{1,2} As amostras de nanopartículas magnéticas apresentam uma distribuição de tamanhos, e mesmo partículas com dimensões abaixo do D_{crit} de superparamagnetismo também podem exibir interações dipolares que afetam o perfil da curva de magnetização.³⁻⁷ À temperatura ambiente, ou temperaturas acima da temperatura de bloqueio magnética, as curvas de magnetização de nanopartículas magnéticas devem ser descritas pela clássica Equação de Langevin. Entretanto, dependendo da distância entre partículas, um pequeno campo coercivo oriundo de interações dipolares pode ser evidenciado. Para avaliar esses sistemas de interação e determinar o volume magnético ativo das nanopartículas (diâmetro efetivo das nanopartículas considerando

nanopartículas esféricas de cobalto com distribuição de tamanhos Lognormal), utilizou-se a equação de Langevin modificada descrita por Allia e colaboradores, Equação [37].³⁻⁷

$$M(H) = M_{SAT} \int_0^{+\infty} f(D) \mathcal{L} \left\{ \frac{\mu(D)}{k_B T} [H \pm H_{eff}] \right\} dD \quad [37]$$

$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{log}D} \exp \left(-\frac{[\ln(D)-\mu_{log}]^2}{2\sigma_{log}^2} \right) \quad [38]$$

$$média(D) = \exp \left(\mu_{log} + \frac{\sigma_{log}^2}{2} \right) \quad [39]$$

$$variância(SD^2) = \exp(2\mu_{log} + \sigma_{log}^2)(\exp(\sigma_{log}^2) - 1) \quad [40]$$

H_{eff} é o campo efetivo, um parâmetro que representa a presença de histerese devido à interação dipolar, e $f(D)$ é a função de densidade de probabilidade para uma distribuição Lognormal que leva em conta a variação no tamanho de partículas, sendo os parâmetros μ_{log} e σ_{log} denominados média logarítmica e desvio padrão logarítmico, respectivamente.⁸⁻¹⁰ O diâmetro médio magnético (D_{MAG}) foi obtido através da Equação [39] e sua variância usando a Equação [40], sendo o desvio padrão (SD – *standard variation*) a raiz quadrada da variância. Assim, ambos os lados da curva de magnetização $M(H)$ foram ajustadas para determinar o M_{SAT} , o diâmetro médio das partículas, o desvio padrão e os valores de H_{eff} utilizando o software MATLAB® (R2015a). As unidades utilizadas no ajuste são emu g⁻¹ ($M(H)$ e M_{SAT}) e Oe (H e H_{eff}), sendo que Tabela 13 pode ser utilizada para conversões, caso necessário.

Tabela 13 – Fator de correção entre as unidades CGS e do SI utilizadas em magnetismo.

Grandeza	Símbolo	Unidade CGS	Unidade SI	Fator de Conversão
Campo Externo	H	Oersted (Oe)	A.m ⁻¹	1 Oe = (10 ³ /4π) A.m ⁻¹
Magnetização	M	emu.g ⁻¹	A.m ² .Kg ⁻¹	1 emu.g ⁻¹ = 1 A.m ² .Kg ⁻¹
Susceptibilidade	χ_m	-	-	χ_m (CGS) = 4π χ_m (SI)
Momento Magnético	μ	emu	A.m ²	1 emu = 10 ⁻³ A.m ²

Fonte: CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**, 7th ed. New York: John Wiley & Sons, 2007, 544 p.¹¹⁻¹² SOUZA JUNIOR, J. B. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Carlos, 2012.

O ajuste da Equação [37], Equação de Langevin Modificada, foi realizado no software MATLAB® utilizando uma função de ajuste de equações não-lineares, denominado

“lsqcurvefit” (*nonlinear least-squares solver*). Esta função de ajuste utiliza coeficientes a para resolver o problema através do método de mínimos aos quadrados, Equação [41]

$$\min_a \|M(a, H) - M_{hexp}\|_2^2 = \min_a \sum_i (M(a, H_i) - M_{hexp_i})^2 \quad [41]$$

sendo $M(a, H)$ os valores de magnetização obtidos pela Equação [37] ajustados pelos coeficientes $a(i)$ para cada valor de H (campo externo aplicado). Os coeficientes de ajuste foram definidos como: $a(1)$ corresponde a magnetização de saturação observado na amostra (M_{SAT}); $a(2)$ a média dos Logaritmos naturais dos diâmetros das partículas (μ_D); $a(3)$ ao desvio padrão dos Logaritmos naturais dos diâmetros (σ); $a(4)$ ao deslocamento no eixo x (campo aplicado, Oe), relacionado a presença de interações dipolares, sendo este valor denominado campo efetivo H_{eff} ; $a(5)$ ao deslocamento no eixo y (magnetização, emu g⁻¹), apesar de não possuir significado físico, está relacionado a pequena diferença entre $M(H \rightarrow \infty)$ e $M(H \rightarrow -\infty)$, ou seja, entre a M_{SAT} obtida nas duas direções de campo aplicado; H são os dados experimentais de campo externo aplicado H_i (Oe) inseridos como uma matriz coluna no MATLAB®. Pode ser diretamente inserido utilizando a expressão: $H=[H_1, H_2, H_3, ..., H_F]'$; M_{hexp} são os dados experimentais de magnetização $M_i(H)$ (emu g⁻¹) criado da mesma forma que H , sendo os dados de $M_i(H)$ ordenados para serem correspondentes aos dados de H_i , ou seja, a matriz coluna H_i' deve possuir os mesmos números de entradas que M_i' . Assim, os dados de magnetização podem ser inseridos utilizando a expressão $M_{hexp}=[M_1, M_2, M_3, ..., M_F]'$.

Um arquivo de inicialização “a” também precisa ser inserido no ambiente MATLAB® para iniciar o ajuste da Equação [37] com os dados experimentais. Esses valores são inseridos na mesma ordem dos parâmetros de ajuste, sendo $a = [a(1), a(2), a(3), a(4), a(5)]$. Estes dados foram aproximados pela observação do perfil qualitativo das curvas de magnetização.

O ajuste dos dados experimentais com a Equação de Langevin modificada pode ser realizado utilizando o comando “[A,resnorm,residual,exitflag,output] = lsqcurvefit(@Langevinlognormal,a,H,Mhexp)” para iniciar os cálculos, sendo os valores de a utilizados como input e retornando como resultados os valores ajustados (A), o residual ($M(a, H_i) - M_{hexp_i}$), exitflag é um número indicativo do motivo de interrupção dos cálculos, um indicativo se a função lsqcurvefit conseguiu chegar a um mínimo e output são os

resultados de A obtidos (estes dados também ficam arquivos na forma de uma tabela no *Workspace*).

O arquivo “Langevinlognormal.m” de MATLAB® foi criado contendo a descrição do modelo de ajuste da Equação de Langevin modificada. Este arquivo pode ser gerado utilizando o código a seguir

```
function Mh = Langevinlognormal(a,H)
%% Inicialização
T=300; %Inserir a temperatura do experimento (K)
%Se necessário, alterar ms (emu cm-3 or erg Oe-1 cm-3)
%deletando "%" antes do Ms do material correspondente.
Ms = 1422;      %alpha-Co          (Rb 4 nm)
%Ms = 1714;      %Fe                (Rb 8 nm)
%Ms = 484.1;     %Ni                (Rb 17 nm)
%Ms = 400;       %MnO.Fe2O3
%Ms = 480;       %FeO.Fe2O3 - Magnetite (Rb 13 nm)
%Ms = 425;       %CoO.Fe2O3          (Rb 5 nm)
%Ms = 270;       %NiO.Fe2O3
%Ms = 135;       %CuO.Fe2O3
%Ms = 120;       %MgO.Fe2O3
%Ms = 380;       %BaO.6Fe2O3         (Rb 8 nm)

%B.D.Cullity, C. D. GRAHAM. Introduction to Magnetic Materials,
2nd Ed. (Wiley-IEEE Press, 2009)
%J.M.D.Coey. Magnetism and Magnetic Materials, Cambridge
University Press, 2009.
%=====
[m,~]=size(H);
Mh=zeros(m,1);

%% Equação de Langevin Modificada com LognormalPDF e Heff

h=0.001; %passo de integração numérica
dupp=100; %limite superior da integração (nm)
A=3.7924110075E-06; %Constante

for i=1:m
    d=0.001; %limite inferior da integração
    while d<dupp
        Mhsup = a(5) + a(1) * h *
        ((coth(d^3*(H(i)+a(4))*Ms*A/T) - (T/(d^3*(H(i)+a(4))*Ms*A)))
        * (1/((sqrt(2*pi)*a(3)*d))*exp(-(log(d)-
        a(2))^2/(2*a(3)^2))));
        Mh(i) = Mh(i)+Mhsup;
        d=d+h;
    end
end
Mh=Mh;
```

Os resultados dos ajustes da Equação de Langevin Modificada para as curvas de magnetização das nanopartículas de cobalto e das nanoestruturas core/shell de Co/Au estão apresentadas nas Tabela 14 e Tabela 15, respectivamente.

Tabela 14 – Resultados do ajuste da Equação de Langevin Modificada para as curvas de magnetização da amostra Co1.

	M_{SAT} (emu g ⁻¹)	μ_D	D_{MAG} (nm)	σ	Variância	H_{eff}	Altura
Lado direito	125,1	1,53	4,7	0,19	0,8	40,2	-0,0001
Lado esquerdo	125,7	1,54	4,8	0,22	1,2	-34,3	0,0000
média	125,4	1,54	4,7	0,21	1,0	37,2	0,0

Fonte: Autoria própria.

Tabela 15 – Resultados do ajuste da Equação de Langevin Modificada para as curvas de magnetização da amostra Co/Au.

	M_{SAT} (emu g ⁻¹)	μ_D	D_{MAG} (nm)	σ	Variância	H_{eff}	Altura
Lado direito	80,5	1,50	4,7	0,31	2,2	66,2	0,00000
Lado esquerdo	80,1	1,53	4,8	0,32	2,5	-54,3	0,00000
média	80,3	1,52	4,8	0,31	2,3	60,2	0,0

Fonte: Autoria própria.

As curvas de magnetização teóricas de nanopartículas de cobalto foram simuladas pela Equação de Langevin Modificada utilizando os parâmetros expostos na Tabela 16. Estes resultados teóricos da Equação [37] foram obtidos por um código MATLAB[®] semelhante ao utilizado no ajuste, porém este foi modificado para realizar os cálculos de magnetização na ausência de uma distribuição de tamanhos, ou seja, quando o parâmetro $a(3)$, desvio padrão logarítmico, for igual a zero. Assim, o arquivo de função Plotlangevinlog.m foi gerado contendo o código exposto a seguir. Inicialmente, os valores do parâmetro $a = [a(1), a(2), a(3), a(4), a(5)]$ foram inseridos na janela de comando do MATLAB[®] juntamente com os dados de campo externo aplicado na faixa de campo desejado na simulação, por exemplo, $H = [-20000:0.5:20000]'$. Os valores teóricos de magnetização podem ser obtidos rodando inserindo o comando $Mhplot = \text{Plotlangevinlog}(a,H)$ na janela de comando. Os resultados serão uma matriz coluna de mesma dimensão que H contendo, para cada valor de H_i , o respectivo valor de magnetização $Mhplot_i$.

```

function Mhplot = Plotlangevinlog(a,H)
%% Inicialização
T=300; %Inserir a temperatura do experimento (K)
%Se necessário, alterar ms (emu cm-3 or erg Oe-1 cm-3)
%deletando "%" antes do Ms do material correspondente.
Ms = 1422;          %alpha-Co                      (Rb 4  nm)
%Ms = 1714;          %Fe                          (Rb 8  nm)
%Ms = 484.1;         %Ni                          (Rb 17 nm)
%Ms = 400;           %MnO.Fe2O3
%Ms = 480;           %FeO.Fe2O3 - Magnetite        (Rb 13 nm)
%Ms = 425;           %CoO.Fe2O3                   (Rb 5  nm)
%Ms = 270;           %NiO.Fe2O3
%Ms = 135;           %CuO.Fe2O3
%Ms = 120;           %MgO.Fe2O3
%Ms = 380;           %BaO.6Fe2O3                  (Rb 8  nm)
%=====
[m,~]=size(H);
Mhplot=zeros(m,1);
%% Equação de Langevin Modificada com LognormalPDF e Heff
if a(3)>0;
    A=3.7924110075E-06;
    for i=1:m

        d=0.01;
        h=0.01;
        dupp=100;

        while d<dupp
            ysup = a(5) + a(1) * h *
            ((coth(d^3*(H(i)+a(4))*Ms*A/T)) - (T/(d^3*(H(i)+a(4))*Ms*A)))
            * (1/((sqrt(2*pi)*a(3)*d))*exp(-((log(d)-
            a(2))^2)/(2*a(3)^2))));
            Mhplot(i) = Mhplot(i)+ysup;
            d=d+h;
        end
    end

elseif a(3) == 0;

    for i=1:m
        d = exp(a(2));
        Mhplot(i) = a(5) + a(1) *
        (coth(d^3*(H(i)+a(4))*((ms*3.7924110075E-06)/T)) -
        (((T*2.6368449E+05)/ms)/(d^3*(H(i)+a(4)))));
    end
end

Mhplot=Mhplot;

```

Tabela 16 – Parâmetros utilizados na simulação das curvas de magnetização de nanopartículas de cobalto utilizando a Equação de Langevin Modificada.

a(1) M_{SAT}	a(2) μ_D	D_{MAG} (nm)	a(3) σ	Variância	a(4) H_{eff}	a(5) Altura
Erro! Fonte de referência não encontrada.A - Magnetização de saturação						
75	1,60944	5	0	0	0	0
100	1,60944	5	0	0	0	0
125	1,60944	5	0	0	0	0
150	1,60944	5	0	0	0	0
162	1,60944	5	0	0	0	0
Erro! Fonte de referência não encontrada.B - Log da Média (Diâmetro)						
125	0,69315	2	0	0	0	0
125	1,25276	3,5	0	0	0	0
125	1,60944	5	0	0	0	0
125	1,8718	6,5	0	0	0	0
125	2,07944	8	0	0	0	0
Erro! Fonte de referência não encontrada.C - Log SD						
125	1,60944	5	0	0	0	0
125	1,60944	5	0,089	0,2	0	0
125	1,60944	5	0,126	0,4	0	0
125	1,60944	5	0,154	0,6	0	0
125	1,60944	5	0,177	0,8	0	0
125	1,60944	5	0,198	1,0	0	0
Erro! Fonte de referência não encontrada.D. Iterações Dipolares						
125	1,60944	5	0	0	20	0
125	1,60944	5	0	0	100	0
125	1,60944	5	0	0	100	0
125	1,60944	5	0	0	200	0
125	1,60944	5	0	0	300	0
125	1,60944	5	0	0	400	0
125	1,60944	5	0	0	500	0

Fonte: Autoria própria.

1. BEDANTA, S.; KLEEMANN, W. Supermagnetism. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 42, n. 1, p. 2009.

2. KNOBEL, M.; NUNES, W. C.; SOCOLOVSKY, L. M.; DE BIASI, E.; VARGAS, J. M.; DENARDIN, J. C. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 6, p. 2836–2857, 2008

3. ALLIA, P.; COISSON, M.; MOYA, J.; TIBERTO, P.; VINAI, F. Granular metallic systems as interacting superparamagnets: anhysteretic magnetization and hysteresis loops. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 254, n. p. 143-148, 2003.
4. ALLIA, P.; COISSON, M.; KNOBEL, M.; TIBERTO, P.; VINAI, F. Magnetic hysteresis based on dipolar interactions in granular magnetic systems. **Physical Review B**, v. 60, n. 17, p. 12207-12218, 1999.
5. ALLIA, P.; COISSON, M.; TIBERTO, P.; VINAI, F.; KNOBEL, M.; NOVAK, M. A.; NUNES, W. C. Granular Cu-Co alloys as interacting superparamagnets. **Physical Review B**, v. 64, n. 14, p. 2001.
6. OROZCO-HENAO, J. M.; CORAL, D. F.; MURACA, D.; MOSCOSO-LONDOÑO, O.; MENDOZA ZÉLIS, P.; FERNANDEZ VAN RAAP, M. B.; SHARMA, S. K.; PIROTA, K. R.; KNOBEL, M. Effects of nanostructure and dipolar interactions on magnetohyperthermia in iron oxide nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 23, p. 12796-12809, 2016.
7. MOSCOSO-LONDOÑO, O.; TANCREDI, P.; MURACA, D.; MENDOZA ZÉLIS, P.; CORAL, D.; FERNÁNDEZ VAN RAAP, M. B.; WOLFF, U.; NEU, V.; DAMM, C.; DE OLIVEIRA, C. L. P.; PIROTA, K. R.; KNOBEL, M.; SOCOLOVSKY, L. M. Different approaches to analyze the dipolar interaction effects on diluted and concentrated granular superparamagnetic systems. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 428, n. p. 105-118, 2017.
8. FORBES, C.; EVANS, M.; HASTINGS, N.; PEACOCK, B. **Statistical distributions**. New Jersey: Wiley, 2011. 212 p.
9. FORBES, C.; EVANS, M.; HASTINGS, N.; PEACOCK, B. **Handbook of statistical distributions with applications**. Boca Raton: CRC Press, 2006. 344 p.
10. ALFASSI, Z. B.; BOGER, Z.; RONEN, Y. **Statistical treatment of analytical data**. Boca Raton: CRC Press, 2005. 225 p.
11. CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. New York: Wiley, 2011. 544 p.
12. COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. Cambridge: Cambridge University, 2010. 613 p.

APÊNDICE C – DETERMINAÇÃO DA MÉDIA E VARIÂNCIA DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS

O tratamento dos dados de diâmetro das nanopartículas foram realizadas no software MATLAB® através de um código que permite realizar um ajuste (*fitting*) entre as funções de densidade de probabilidade normal e Lognormal com os dados de contagem de diâmetros. Entretanto, este ajuste não foi realizado pelo método convencional que utiliza o histograma de frequência de diâmetros (distribuição de frequências, geralmente obtido pelo software Origin® 2017 na ferramenta *Frequency Counts*), pois a obtenção do histograma está condicionada a parâmetros como o número de *bins* (chamado de barras, colunas ou classes da distribuição) e a largura dos *bins*. Outra maneira de obter o diâmetro médio e a variância da distribuição de tamanhos é utilizar as funções de distribuição acumuladas (do inglês, *cumulative distribution function* – CDF) Normal ou Lognormal, dependendo do tipo de distribuição observada na amostra. Dessa maneira, obtendo as probabilizadas acumuladas dos dados de contagem de diâmetros, o *fitting* destes dados com as funções CDF pode ser realizado utilizando todos os valores obtidos da contagem sem a interferência inerente da ferramenta *Frequency Counts*. O procedimento adotado foi, após a contagem dos valores dos diâmetros de cada partícula (d_i), a probabilidade P_i de encontrar partículas com diâmetros d_i é dada pela divisão do número de partículas com diâmetros d_i (n_i) pelo número total de diâmetros obtidos na contagem (N_T), Equação [42]. Assim, organizando os dados em ordem crescente dos diâmetros, a probabilidade acumulada (CDF_i) pode ser então obtida pela equação [43].

$$P_i = \frac{n_i}{N_T} \quad [42]$$

$$CDF_i = \sum_{i=1}^i P_i = \sum_{i=1}^i \frac{n_i}{N_T} \quad [43]$$

Os valores de CDF_i versus d_i (gráfico de probabilidade acumulada por diâmetros) foram utilizados nos ajustes das funções CDF para obtenção da média (μ , denominado D_{TEM}) e do desvio padrão (σ) da Normal CDF na Equação [44], ou média logarítmica (μ_{log}) e desvio padrão logarítmico (σ_{log}) da Lognormal CDF na Equação [45]. Já os valores de D_{TEM} e variância para uma distribuição Lognormal podem ser obtidos utilizando os valores de μ_{log} e σ_{log} pelas equações [46] e [47].

$$CDF, normal = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{i=1}^i e^{\frac{-(d_i - \mu)^2}{2\sigma^2}} dd \quad [44]$$

$$CDF, lognormal = \frac{1}{\sigma_{log}\sqrt{2\pi}} \int_{i=1}^i \frac{e^{\frac{-(\ln(d_i) - \mu_{log})^2}{2\sigma_{log}^2}}}{d_i} dd \quad [45]$$

$$média, lognormal (D_{TEM}) = \exp\left(\mu_{log} + \frac{\sigma_{log}^2}{2}\right) \quad [46]$$

$$variância, lognormal (\sigma^2) = \exp(2\mu_{log} + \sigma_{log}^2)(\exp(\sigma_{log}^2) - 1) \quad [47]$$

Os resultados de D_{TEM} e variância também podem ser comparados com os valores da média e variância calculadas diretamente pelos dados de contagem. Assim, para a distribuição Normal os valores de D_{TEM} e variância são dadas por:

$$média (D_{TEM}) = \left(\frac{1}{N_T}\right) \sum_{i=1}^{N_T} d_i \quad [48]$$

$$variância (\sigma^2) = \left(\frac{1}{N_T-1}\right) \sum_{i=1}^{N_T} (d_i - D_{TEM})^2 \quad [49]$$

E para uma distribuição Lognormal os valores de D_{TEM} e variância podem ser obtidos por:

$$média logarítmica (\mu_{log}) = \frac{1}{N_T} \sum_{i=1}^{N_T} \ln(d_i) \quad [50]$$

$$variância logarítmica (\sigma_{log}^2) = \frac{1}{N_T} \sum_{i=1}^{N_T} (\ln(d_i) - \mu_{log})^2 \quad [51]$$

$$média, lognormal (D_{TEM}) = e^{\mu_{log} + \sigma_{log}^2/2} \quad [52]$$

$$variância, lognormal (\sigma^2) = e^{\sigma_{log}^2 + 2\mu_{log}}(e^{\sigma_{log}^2} - 1) \quad [53]$$

Após a realização do ajuste entre os dados experimentais tratados pela Equação [43] com as funções Normal CDF e Lognormal CDF, Equações [44] e [45], os valores da média e desvio padrão para ambas as funções de distribuição foram comparados com os respectivos valores de média e desvio padrão obtidos pela solução analítica, Equações de [48] a [53]. Ambas as soluções analítica ou numérica devem convergir para valores próximo de média e desvio padrão, indicando que os dados seguem perfis de distribuição de tamanhos compatíveis com estas distribuições. Entretanto, a escolha distribuição representativa das

amostras foi feita pelos resultados que obtiveram menor somatória dos mínimos aos quadrados. De forma geral, amostras monodispersas de NPs ($CV < 0.1$) levam a uma similaridade dos perfis de distribuições de tamanhos Normal e Lognormal.

1. FORBES, C.; EVANS, M.; HASTINGS, N.; PEACOCK, B. **Statistical distributions**. New Jersey: Wiley, 2011. 212 p.
2. FORBES, C.; EVANS, M.; HASTINGS, N.; PEACOCK, B. **Handbook of Statistical Distributions with Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2006. 344 p.
3. ALFASSI, Z. B.; BOGER, Z.; RONEN, Y. **Statistical Treatment of Analytical Data**. Boca Raton: CRC Press, 2005. 225 p.