

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ZnS:Mn POR COPRECIPITAÇÃO EM MEIO
AQUOSO: EFEITO DAS VARIÁVEIS DE SÍNTESE NA DOPAGEM E NAS
PROPRIEDADES ÓPTICAS**

JOSÉ ANTÔNIO DO NASCIMENTO NETO

Orientadora: Prof^a Dra. Emília Celma de Oliveira Lima

Goiânia, 2015

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: ☒ **Dissertação** ☐ **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação

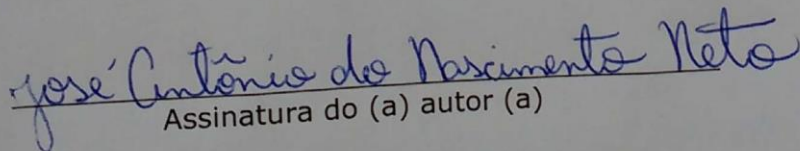
Nome completo do autor: José Antônio do Nascimento Neto

Título do trabalho: Síntese de Nanopartículas de ZnS:Mn por coprecipitação em meio aquoso: Efeito das variáveis de síntese na dopagem e nas propriedades ópticas

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento ☒ SIM ☐ NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.


Assinatura do (a) autor (a)

Data: 09/08/16

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

do Nascimento Neto, José Antônio

Síntese de nanopartículas de ZnS:Mn por coprecipitação em meio
aquoso: Efeito das variáveis de síntese na dopagem e nas
propriedades ópticas [manuscrito] / José Antônio do Nascimento Neto.
2015.

LIX, 59 f.: il.

Orientador: Profa. Dra. Emília Celma de Oliveira Lima.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto
de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2015.
Bibliografia.

Inclui siglas, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de
figuras, lista de tabelas.

1. Dopagem. 2. Fluorescência. 3. Pontos quânticos. I. Celma de
Oliveira Lima, Emília, orient. II. Título.

CDU 54

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ZnS:Mn POR COPRECIPITAÇÃO EM MEIO
AQUOSO: EFEITO DAS VARIÁVEIS DE SÍNTESE NA DOPAGEM E NAS
PROPRIEDADES ÓPTICAS**

JOSÉ ANTÔNIO DO NASCIMENTO NETO

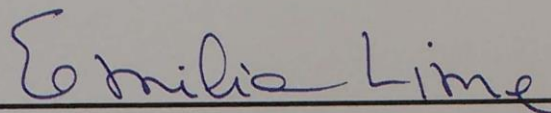
Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade Federal de
Goiás, como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a Dra. Emília Celma de Oliveira Lima

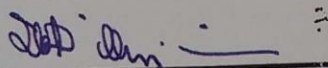
Goiânia, 2015

Folha de Aprovação

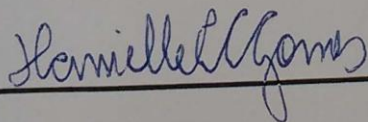
Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado em Química, apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás pelo discente José Antônio do Nascimento Neto, em 18/05/2015:



Prof. Dra. Emília Celma de Oliveira Lima (UFG)



Prof. Dr. Sebastião William da Silva (UNB)



Prof. Dra. Danielle Cangussu de Castro Gomes (UFG)

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Diagrama ilustrando a combinação linear de N orbitais atômicos originando bandas de energia nos sólidos (Adaptado, KITTEL,2001)..... 11
- Figura 2.** Diagrama de estrutura de bandas de energia para sólidos: (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes. (Adaptado, KITTEL,2001)..... 12
- Figura 3.** (acima) Representação esquemática dos diâmetros das nanopartículas com a cor da respectiva emissão de fluorescência. (abaixo) Fotografia colorida de dispersões coloidais de nanopartículas de seleneto de cádmio iluminadas com radiação UV de 366 nm (Adaptado de LAKOWICZ, 2006) 16
- Figura 4.** Gráfico mostrando a região de controle do gap de energia de vários semicondutores em função do tamanho do ponto quântico. ● banda proibida do bulk, ▲ banda proibida de pontos quânticos com raio de 10 nm; ▼ banda proibida de pontos quânticos com raio de 3 nm (Adaptado, SOUZA, 2008)..... 16
- Figura 5.** Representação das densidades de estados dos portadores de carga negativa nos semicondutores (Adaptado, ALIVISATOS et al., 2007)..... 17
- Figura 6.** Estruturas cristalinas do sulfeto de zinco (a) cúbica - blenda de zinco (b) hexagonal - wurtzita (Adaptado, FANG et al., 2011)..... 18
- Figura 7.** Difrátogramas de raios X dos sólidos **s-ac-lav-aq** e **s-cl-lav-aq**, cujas composições estão especificadas na figura..... 38
- Figura 8.** Difrátogramas de raio x dos sólidos **s-cl-sl-aq** e **s-cl-lav-aq**, cujas composições estão especificadas na figura..... 40

Figura 9. Difractogramas de raios X dos sólidos s-cl-lav-sa e s-cl-lav-aq , cujas composições estão especificadas na figura.....	41
Figura 10. Espectro de absorção das amostras do grupo s-ac-lav-aq e s-cl-lav-aq	43
Figura 11. $(\alpha\eta\nu)^2$ versus energia do fóton incidente para as amostras dos grupos s-ac-lav-aq e s-cl-lav-aq	45
Figura 12. Espectros de emissão de fluorescência em função da dopagem para as amostras s-ac-lav-aq e s-cl-lav-aq	47
Figura 13. Representação esquemática da emissão de fluorescência do ZnS:Mn ..	48
Figura 14. Diagrama de nível de energia para Mn^{2+} (D5) em uma geometria cúbica calculado a partir do diagrama de Tanabe-Sugano, mostrando vários campos ligantes e estados excitados proibidos por spin, e indicando a transição do campo ligante $4T_1-{}^6A^1$ emissivo observado em ZnS dopado com Mn^{2+} . Energias calculados para $C/B = 4,48$	49
Figura 15. Espectro de emissão de fluorescência para amostra s-ac-lav-aq1,1 excitado em diferentes comprimentos de onda.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quantidades em mol de reagentes adicionados para preparar nanopartículas de ZnS:Mn com diferentes teores de manganês. Síntese com acetato.....	26
Tabela 2. Quantidades em mol de reagentes adicionados para preparar nanopartículas de ZnS:Mn com diferentes teores de manganês. Síntese com cloreto.....	27
Tabela 3. Relação molar Mn^{2+}/Zn^{2+} para as amostras do grupo s-ac-lav-aq e s-cl-lav-aq obtidos nas análises por espectroscopia de absorção atômica.....	32
Tabela 4. Relação molar Mn^{2+}/Zn^{2+} para as amostras s-cl-lav-sa e s-cl-lav-aq analisadas por espectroscopia de absorção atômica.....	34
Tabela 5. Teores dos elementos nas amostras s-cl-sl-aq determinados por EDS. (% composição).....	36
Tabela 6. Relações molares dos elementos nas amostras s-ac-lav-aq e s-cl-lav-aq determinadas por EDS.....	36
Tabela 7. Valores de diâmetro (DDRX) das nanopartículas e valores de parâmetro de rede para as amostras dos grupos s-ac-lav-aq e s-cl-lav-aq	39
Tabela 8. Resumos dos valores de diâmetro e de parâmetro de rede das nanopartículas obtidos por diferentes autores para a síntese de ZnS por coprecipitação.....	39
Tabela 9. Valores de diâmetro médio das nanopartículas e valores de parâmetro de rede	41

Tabela 10. Valores de diâmetro médio das nanopartículas e valores de parâmetro de rede..... 42

Tabela 11. Valores dos comprimentos de onda de máxima absorção das amostras do grupo **s-ac-lav-aq** e **s-cl-lav-aq**..... 43

Tabela 12. Valores da banda proibida determinados por DRS para as amostras dos grupos **s-ac-lav** e **s-cl-lav-aq**..... 45

Tabela 13. Valores de eficiência quântica interna das amostras dos grupos **s-ac-lav-aq** e **s-cl-lav-aq**..... 51

Tabela 14. Valores de eficiência quântica interna das amostras do grupo **s-cl-lav**..... 52

RESUMO

As nanopartículas de sulfeto de zinco dopadas com manganês (ZnS:Mn) apresentam-se como pontos quânticos (quantum dots, QDs) bastante atraentes para aplicações em diversas áreas da ciência e tecnologia por apresentarem alta luminescência e baixa toxicidade. Nesse trabalho foi investigado o efeito dos sais precursores dos íons zinco e manganês, acetato e cloreto, na composição, nas propriedades estruturais e nas propriedades ópticas de nanopartículas de ZnS:Mn sintetizadas pelo método de coprecipitação em meio aquoso, utilizando o sulfeto de zinco como fonte de enxofre. A caracterização composicional das nanopartículas realizada por espectroscopia de dispersão de raios X (EDS) mostrou que a relação Zn:S obtida nos nanocristais foi em média 1:08 e a análise por espectroscopia da absorção atômica mostrou que a dopagem obtida (relação molar Mn/Zn 0,3 - 1,2%) é inferior à empregada na síntese (relação molar Mn/Zn 2,4 - 4,8%). Foi estabelecida uma metodologia de síntese a partir do sal de cloreto que permitiu a obtenção de nanopartículas livres de íons cloreto. As análises por difratometria de raios X mostraram a presença de uma única fase cristalina (blenda de zinco) em todas as nanopartículas. Não houve diferença significativa entre os tamanhos médios (estimados pela equação de Debye-Scherrer) das nanopartículas obtidas com os dois sais precursores, tendo sido obtidas nanopartículas com tamanhos médios de 3 a 5 nm. As análises por UV-Vis mostraram um deslocamento da banda de absorção para comprimentos menores do que o ZnS (bulk) indicando o efeito de confinamento quântico nas nanopartículas obtidas, devido a dopagem com manganês e do tamanho das nanopartículas. O espectro de emissão de todas as nanopartículas mostraram apenas um pico com o máximo de emissão em 590nm, o que confirma a dopagem do ZnS apenas com os íons Mn^{2+} . Os valores de rendimento quânticos determinados ficaram na faixa de 1,5% – 3%, que são condizentes com os apresentados na literatura para nanopartículas de ZnS:Mn sintetizadas em meio aquoso, sem posterior funcionalização. Os resultados obtidos estimulam a realização de novas sínteses a partir dos precursores cloretos visando a obtenção de nanopartículas com maior rendimento quântico e, passíveis de serem funcionalizadas com diferentes ligantes.

Palavras-chave: Nanopartículas, ZnS:Mn, pontos quânticos, fluorescência, dopagem.

ABSTRACT

Manganese-doped ZnS nanoparticles (ZnS:Mn) are attractive quantum dots (QDs) for applications in several areas of science and technology due to its high luminescence and low toxicity. In this work we describe the synthesis of ZnS:Mn nanoparticles by co-precipitation synthesis method in aqueous medium, using acetate and chloride salts as precursors of Zn and Mn ions and sodium sulfide as sulfur precursor. An investigation of the effect of the ions precursor salts was carried out on the nanoparticles composition, crystal structure and optical properties. Atomic absorption spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, UV-visible spectroscopy and spectrofluorometry have been used to characterize the doping status, the crystal structure, and the optical properties of the obtained ZnS:Mn nanoparticles. Using 2.4 – 4.8% Mn to Zn molar ratio in the synthesis were obtained nanoparticles presenting a doped range of 0.3 – 1.2%, for both precursor investigated. It was found a synthesis strategy based on chloride salts, which allowed the preparation of nanoparticles free of chloride ions. The x ray diffraction analysis showed that the zinc blend structure is the only crystalline phase present in the nanoparticles, and the mean size estimated by Debye-Scherrer was in the range of 3 - 5 nm. The photoluminescence spectra (PL) in the range of 350 - 700 nm of the nanoparticles prepared from both precursor salts present only a intense emission at 590 nm (excitation at 335 nm) assigned to the $4T^1-6A^1$ transition within the 3d shell of Mn^{2+} , which indicates that the ZnS nanocrystals were successfully doped. The photoluminescence quantum yields (PL QYs) measured for the nanoparticles were in the range of 1.5 - 3%, which are in the range of that presented in the literature for ZnS:Mn QDs prepared by aqueous synthesis without further surface treatment.

Keywords: Fluorescent nanoparticles, quantum dots, doping, quantum yield

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	10
1.1 Semicondutores.....	10
1.2 Nanotecnologia.....	12
1.2.1 Pontos Quânticos	15
1.2.2 Pontos quânticos de sulfeto de zinco	18
1.2.3 Dopagem de Pontos quânticos	19
1.3 Métodos de preparação de pontos quânticos de sulfeto de zinco	21
 2.OBJETIVOS	 23
2.1 Motivação do Trabalho	23
2.2 Objetivo geral.....	23
2.3 Objetivo específico.....	23
 3. PARTE EXPERIMENTAL	 25
3.1 Materiais e reagentes	25
3.2 Síntese e funcionalização das nanopartículas	25
3.2.1 Síntese de nanopartículas de sulfeto de zinco dopadas com manganês a partir de acetato	25
3.2.2 Síntese de nanopartículas de sulfeto de zinco dopadas com manganês a partir de cloreto	26
3.3 Caracterização da Amostras	27
3.3.1 Difração de raios-X (DRX)	27
3.3.2 Espectroscopia por dispersão de raios-X	28
3.3.3 Espectroscopia de absorção atômica	28
3.3.4 Espectroscopia UV-VIS	28
3.3.5 Espectroscopia de Fluorescência	29
3.3.6 Medida de rendimento quântico	29
 4. RESULTADO E DISCUSSÃO	 31
4.1 Análise estrutural e composicional	31

4.1.1 Relação molar Mn^{2+}/Zn^{2+} das amostras de acetato e cloreto lavadas e aquecidas	31
4.1.2 Relação molar Mn^{2+}/Zn^{2+} das amostras do grupo s-cl aquecidas e não aquecidas	33
4.1.3 Relação molar Mn^{2+}/Zn^{2+} das amostras do grupo s-cl lavadas e não lavadas	35
4.1.4 Relação composicional S/Zn	36
4.1.5 Caracterização das amostras dos grupos s-ac e s-cl por difratometria de raios X	37
4.1.6 Diferença estruturais entre as amostras do grupo s-cl lavadas e não lavadas	41
4.1.7 Diferenças estruturais entre as amostras do grupo s-cl aquecidas e não aquecidas	41
4.2 Propriedades ópticas	42
4.2.1 Espectroscopia eletrônica na região do UV-VIS	42
4.2.2 Cálculo da banda proibida	44
4.2.3 Espectroscopia de Fluorescência	46
4.2.3.1 Espectro de Emissão dos Sólidos	46
4.2.4 Eficiência quântica	50
5. CONCLUSÃO	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

1 INTRODUÇÃO

1.1 Semicondutores

Materiais semicondutores são a base da eletrônica moderna. Os semicondutores permitiram que dispositivos como transistores, células solares, diodos emissores de luz (LEDs), circuitos integrados digitais e analógicos se tornassem peças comuns dos equipamentos que usamos diariamente. A compreensão atual das propriedades de semicondutores é baseada na física quântica, que explica o movimento dos portadores de carga (elétrons e buracos) dentro da rede cristalina dos sólidos. O conhecimento destas propriedades permitiu o desenvolvimento e o aumento da complexidade dos dispositivos eletrônicos, que são à base do desenvolvimento da tecnologia moderna, bem como vem abrindo a oportunidades de novas aplicações em áreas distintas como a biomedicina (SHIM; GUYOT-SIONNEST, 2000).

Semicondutores são sólidos cristalinos cuja condutividade elétrica se situa entre a dos metais e a dos materiais isolantes. As propriedades destes materiais são explicadas pelo modelo de estrutura de banda energia (KITTEL, 2001). Em um átomo isolado os elétrons ocupam orbitais atômicos, que formam um conjunto discreto de níveis de energia. Os átomos em um sólido combinam-se para formar orbitais moleculares, onde cada um destes orbitais apresentam o nível de energia ligeiramente diferente dos outros. Dessa forma quando n orbitais atômicos combinam-se formam n orbitais moleculares (SHIRVER, 2008). A medida que a quantidade de átomos ligados aumenta, o número de orbitais moleculares torna-se maior, e consequentemente os níveis de energia ficam mais próximos. Em um sólido, os níveis de energia são tão próximos que podem ser considerados como um contínuo de energia, pois, já não são distinguíveis uns dos outros, formando assim uma banda de energia, conforme é mostrado na figura 1.

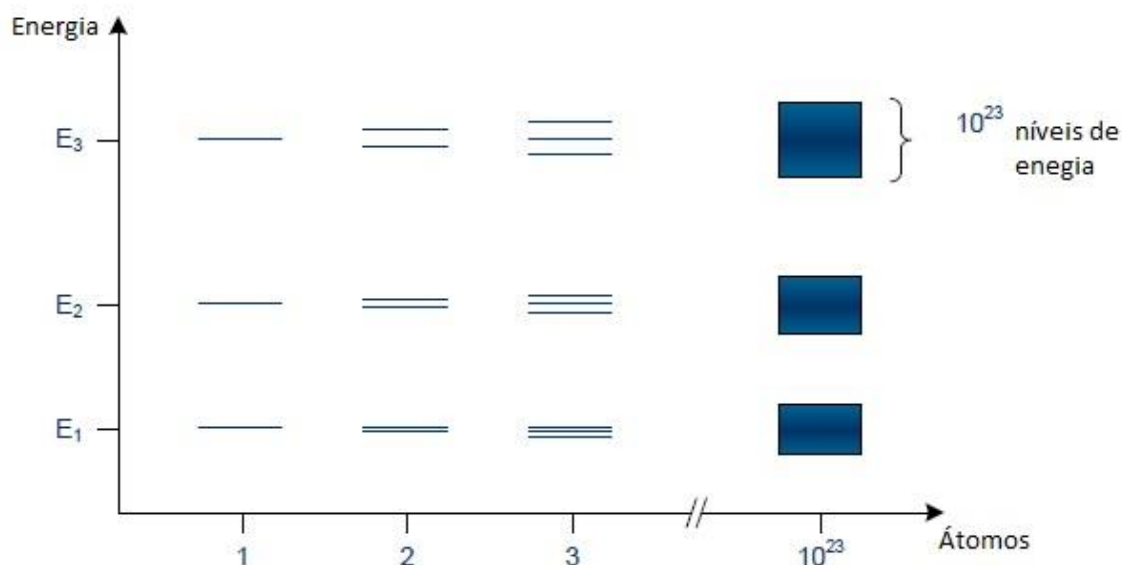


Figura 1. Diagrama ilustrando a combinação linear de orbitais atômicos originando bandas de energia nos sólidos (Adaptado, KITTEL, 2001).

A banda de energia mais externa ocupada pelos elétrons é chamada de banda de valência, correspondendo aos níveis de energia mais baixos na estrutura cristalina. A banda imediatamente superior à banda de valência é chamada banda de condução (KITTEL, 2001).

Nos materiais condutores, os níveis de energia da banda de valência são próximos aos da banda de condução, à medida que a banda de valência sobrepõe-se à banda de condução vazia. Os elétrons desta forma podem mover-se no interior da banda de valência, parcialmente cheia ou na banda originada pela sobreposição das duas bandas.

Nos materiais semicondutores ocorrem transições dos elétrons entre a banda de valência e a banda de condução. No entanto, para que o elétron possa fazer a transição da banda de valência para a banda de condução se exige uma quantidade mínima de energia específica para a transição. Esta diferença de energia entre o topo da banda de valência e a parte inferior da banda de condução é chamada de banda proibida, também conhecida como "*band gap*". Os elétrons podem obter energia suficiente para serem excitados para a banda de condução, absorvendo um fônon (calor) ou um fóton (luz). Cada material semicondutor tem a estrutura de banda de energia característica, apresentando assim valores de banda proibida singulares que determinam as propriedades ópticas e elétricas dos mesmos (SHIRVER, 2008).

Os materiais podem ser classificados pela sua energia da banda proibida, conforme é mostrado na figura 2.

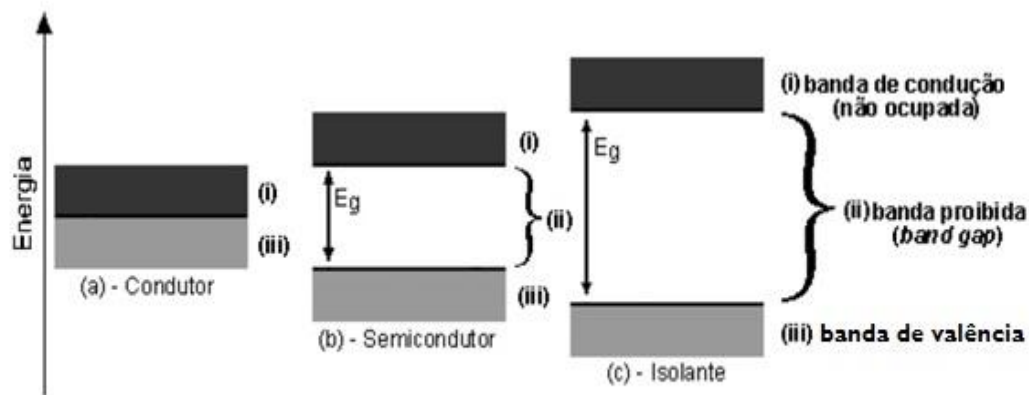


Figura 2. Diagrama de estrutura de bandas de energia para sólidos: (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes. (Adaptado, KITTEL, 2001).

Na temperatura ambiente a energia necessária para a transição do elétron da banda de valência para a banda de condução em materiais isolantes é grande o suficiente (acima de 4 eV), para que os elétrons não tenham energia suficiente para serem excitados para a banda de condução. Para os materiais semicondutores a energia da banda proibida se situa entre 1 e 4 eV. Em comparação com os materiais isolantes, este valor da banda proibida é relativamente pequeno, pois permite que a temperatura ambiente parte dos elétrons sejam excitados para a banda de condução. Cada elétron quando excitado para a banda de condução deixa um buraco na banda de valência (que pode ser considerado como portador de carga positiva), podendo ser preenchido por outros elétrons da banda de valência, aumentando assim a condutividade do material (KITTEL, 2001).

1.2 Nanotecnologia

A Nanociência e a Nanotecnologia representam um conjunto de ações de pesquisa, desenvolvimento e inovação que se baseiam nas propriedades especiais que a matéria exhibe quando organizada a partir de estruturas com

dimensões na escala nanométrica (1 nanômetro = 1 bilionésimo do metro). A nanotecnologia envolve a síntese, caracterização e aplicações de materiais e dispositivos cujas dimensões estão entre 1 a 100 nanômetros (SAHOO et al., 2007).

Entre as diversas nanoestruturas existentes as nanopartículas de diversos materiais despertam especial interesse científico devido as propriedades físicas e químicas diferenciadas que essas apresentam em comparação com as propriedades de estruturas macroscópicas (bulk) dos mesmos materiais. Para muitos materiais em escala nanométrica a dimensão do material afeta significativamente as propriedades dos mesmos, e tal característica é conhecida como efeito dependente de tamanho. Existem basicamente dois tipos de efeitos dependentes de tamanho: o primeiro relacionado com a fração de átomos na superfície, e o segundo conhecido com o efeito quântico, que é derivado do comportamento dos elétrons em relação ao tamanho da partícula (RODUNER, 2006).

A medida que o tamanho das partículas diminui, a relação entre a área e o volume das partículas aumenta. Em nanoescala, esta relação torna-se significativamente grande fazendo com que uma grande parte dos átomos esteja na superfície do material. Para o material macroscópico as propriedades físico-químicas são constantes, independentemente do tamanho da amostra. Para materiais que tenham dimensões maiores do que um micrômetro, a porcentagem de átomos na superfície (em torno de 0,15%) é insignificante em relação ao número de átomos no volume total do material, enquanto que para uma partícula de 6 nm de diâmetro quase 30% dos seus átomos estão na superfície (ISSA et al., 2013). A grande razão entre superfície / volume das nanopartículas afeta as propriedades físicas dos materiais. Por exemplo, com a diminuição do diâmetro das nanopartículas o ponto de fusão também é diminuído. O ponto de fusão do ouro com diâmetro de 2,5 nm é de cerca de 930 K, o que é muito mais baixo do que o ponto de fusão do cristal macroscópico (1336 K) (ISSA et al., 2013).

O efeito de confinamento quântico ocorre quando as dimensões dos materiais são comparáveis ao comprimento de onda dos portadores de cargas nos mesmos. Nestas dimensões, o movimento dos portadores de carga torna-se quantizado, implicando que os níveis de energia tornam-se discretos como ocorre em um átomo isolado. Isto acarreta mudanças no comportamento dos

materiais, entre tais alterações das propriedades pode-se citar: condutividade elétrica, permeabilidade magnética, efeitos de emissão de fluorescência dependente do tamanho do nanocristal em partículas semicondutoras, ressonância plasmônica em partículas metálicas e superparamagnetismo em sólidos ferri e ferromagnéticos (RODUNER, 2006).

A nanotecnologia traz a possibilidade de mudanças significativas na sociedade, através do desenvolvimento de novos materiais e tecnologias. De forma a influenciar em praticamente todos os campos da ciência. Entre os diversos benefícios esperados da nanotecnologia está o desenvolvimento de novos métodos de produção mais eficientes e que utilizem menos matéria prima. Um exemplo de formas mais limpas de produção de energia ocorre com uso de pontos quânticos para produção de energia solar (BIJU et al., 2008). A nanotecnologia também propicia novos materiais que são propostos para uso em diagnósticos médicos, como ocorre com pontos quânticos que são investigados para uso em marcação celular e/ou como carreadores de fármacos (CHENG et al., 2012). Há também propostas que para uso de nanopartículas magnéticas para o tratamentos de câncer por hipertermia (ISSA; MANELA-AZULAY, 2010).

Por outro lado também devem ser considerados os riscos potenciais que a nanotecnologia pode propiciar ao meio ambiente, estes incluem riscos ambientais, de saúde e de segurança (TSOI et al., 2012). A poluição gerada por produtos contendo nanopartículas gera preocupação sobre os impactos toxicológicos que nanopartículas poderiam causar e da bioacumulação potencial em plantas e microrganismos. Estes impactos dos nanomateriais são um novo desafio ambiental para pesquisadores e a sociedade como um todo (WANG et al., 2011). Devido as dimensões, as nanopartículas são absorvidas de forma mais rápida pelos seres vivos do que os fármacos tradicionais. Desta forma, ainda não se sabe ao certo se nanopartículas dentro do organismo poderiam causar danos às células levando a morte das mesmas, ou ainda enfraquecer a defesa do organismo contra agentes patogênicos. Também deve ser considerado que nanopartículas como, por exemplo, “quantum dots” não são biodegradáveis e podem se acumular em órgãos, tecidos e células. Outra preocupação é o potencial de interação com os processos biológicos dentro do

corpo, pois a grande superfície das nanopartículas pode afetar os mecanismos de regulação de enzimas e proteínas (TSOI et al., 2012).

Ainda não se sabe ao certo a dimensão dos impactos sejam econômicos, sociais ou ambientais que a nanotecnologia irá causar. Desta forma o uso, e a segurança na produção ou na aplicação de materiais nanoparticulados ainda são objetos de intensos debates. Não há um rígido controle do uso e aplicação de nanopartículas devido a legislação ainda incipiente que não contempla todas as implicações sociais e ambientais (TSOI et al., 2012).

1.2.1 Pontos Quânticos

Pontos quânticos também conhecidos como “Quantum Dots” são nanocristais de materiais semicondutores com dimensões entre 1 e 12 nanômetros de diâmetro. Os pontos quânticos despertam grande interesse da área científica devido a apresentarem fotoluminescência em consequência do efeito de confinamento quântico (BURDA et al., 2005). Nos cristais macroscópicos a estrutura eletrônica é formada por bandas contínuas de energias. Mas em nanocristais, devido as dimensões, os níveis de energia são discretos e como resultado, as transições eletrônicas também se tornam discretas. (BURDA et al., 2005). Devido à semelhança entre os níveis de energia discretos dos pontos quânticos e os níveis de energia discretos de átomos isolados, os pontos quânticos são muitas vezes chamados de átomos artificiais. (PARAK et al., 2003).

Com a redução do diâmetro, requer-se mais energia para excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução. Desta forma, aumenta-se a energia da banda proibida do material (COSTA-FERNÁNDEZ et al., 2006). A diferença de energia entre os níveis quânticos confinados varia com o inverso do diâmetro da partícula. Assim, com a diminuição do tamanho das partículas, ocorre o deslocamento dos picos máximos de absorção e de emissão de fótons (que correspondem a transição eletrônica entre os níveis de energia). Resultando assim, que a emissão de fluorescência ocorra em um comprimento de onda menor se comparado ao cristal macroscópico (YAMASAKI et al., 2003), conforme mostrado na figura 3.

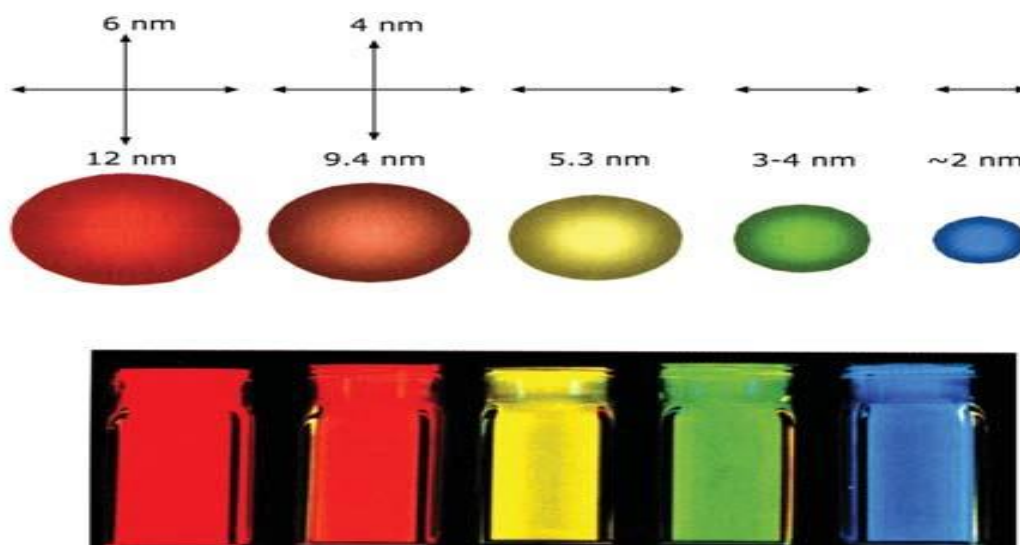


Figura 3. (acima) Representação esquemática dos tamanhos das nanopartículas coloridas de acordo com a respectiva emissão de fluorescência. (abaixo) Fotografia colorida de dispersões coloidais de nanopartículas de seleneto de cádmio iluminadas com radiação UV de 366 nm (Adaptado de LAKOWICZ, 2006).

Desta forma, é possível modificar a energia da banda proibida dos pontos quânticos através do controle do tamanho do nanocristal sintetizados (GALLI, 2005), conforme mostrado na figura 4.

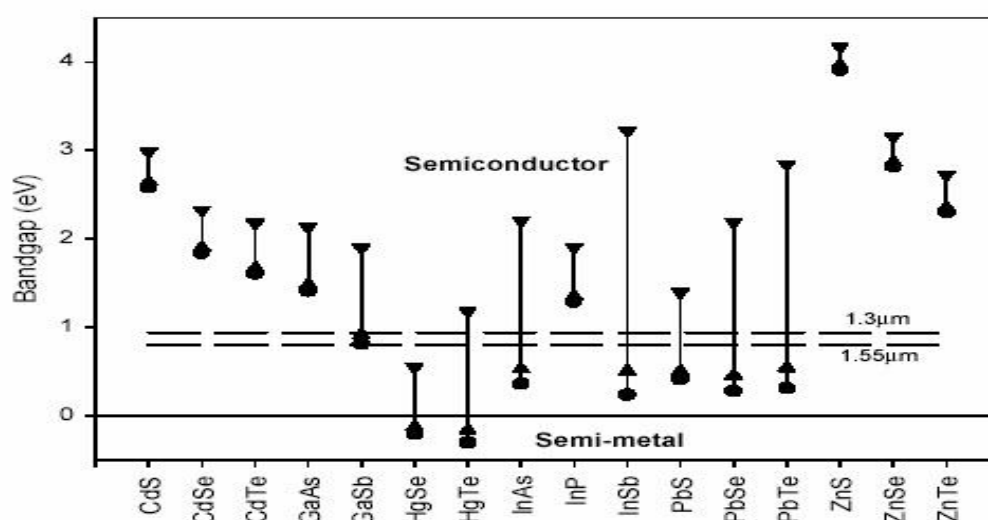


Figura 4. Gráfico mostrando a faixa de valores do *gap de energia* de vários semicondutores: ● banda proibida do bulk, ▲ banda proibida de pontos quânticos com diâmetro de 10 nm; ▼ banda proibida de pontos quânticos com diâmetro de 3 nm (Adaptado, SOUZA, 2008).

Quando a limitação do movimento dos portadores de carga ocorre em uma dimensão o material é chamado de "fios quânticos", em duas dimensões "poço quântico" e nas três dimensões "pontos quânticos", conforme mostrado na figura 5 (ALIVISATOS et al., 2007).

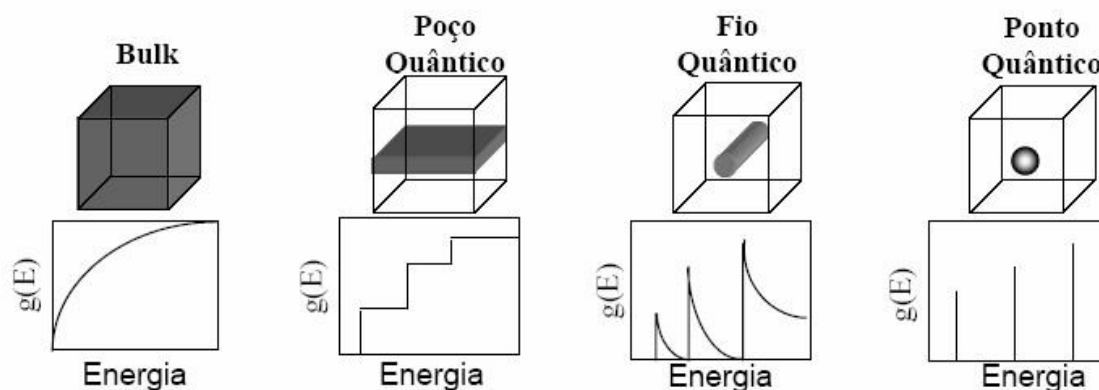


Figura 5. Representação das densidades de estados dos portadores de carga negativa nos semicondutores (Adaptado de ALIVISATOS et al., 2007).

Devido a quantização da energia dos elétrons, os pontos quânticos apresentam picos de emissão fluorescência estreitos, são de 10 a 50 vezes mais eficientes na absorção de luz, de 10 a 20 vezes mais eficazes na emissão, e até 100 vezes mais estáveis contra fotodegradação, quando comparados com fluoróforos orgânicos (WANG; CHEN, 2011).

A maioria dos pontos quânticos são formados por compostos binários. São materiais com fórmula molecular AB, onde A trata-se de um metal de transição e B um não metal. Existem também estruturas mais complexas com compostos ternários ABC, com 2 metais de transição e um não metal. Muitos destes materiais podem conter elementos em pequenas quantidades na rede cristalina como dopantes (WANG et al., 2005). Pontos quânticos são sintetizados a partir de elementos dos grupos das famílias IB e VII A (AgI, AgBr, CuCl); famílias IIB e VIA (ZnS, ZnSe, CdSe, CdTe, CdS e HgS); famílias IVB e VIA (PbS, PbSe) e famílias IIIB e VA (GaAs, GaN, InP, InAs, InGaAs) (CHAN et al., 2002). Entre os sistemas mais preparados e caracterizados estão: TiO₂, CdS, CdSe, Cd(Se;S), CdTe, PbS e ZnS, e em menor escala ZnO, AgI, AgBr, HgI₂, PbSe, CuCl (WANG et al., 2005).

1.2.2 Pontos quânticos de sulfeto de zinco

Sulfeto de zinco (ZnS) é um material semicondutor II-VI (Zn família IIB e S família VIA da tabela periódica) formado por ligações covalentes entre o elemento enxofre e o elemento zinco. O ZnS apresenta dois alótropos comuns aos compostos semicondutores do grupo II-VI, a fase cristalina cúbica chamada de blenda de zinco também conhecida como esfalerita, e a outra fase cristalina hexagonal chamada de wurtzita. Conforme mostrado na figura 6. A blenda de zinco consiste de átomos de zinco e enxofre tetraedricamente coordenados empilhados em padrão ABCABC, sendo a fase estável a temperatura ambiente. Já na wurtzita os mesmos átomos estão empilhados no padrão ABABAB e essa é a fase predominante em temperaturas acima de 1296 K. (CAO et al., 2010).

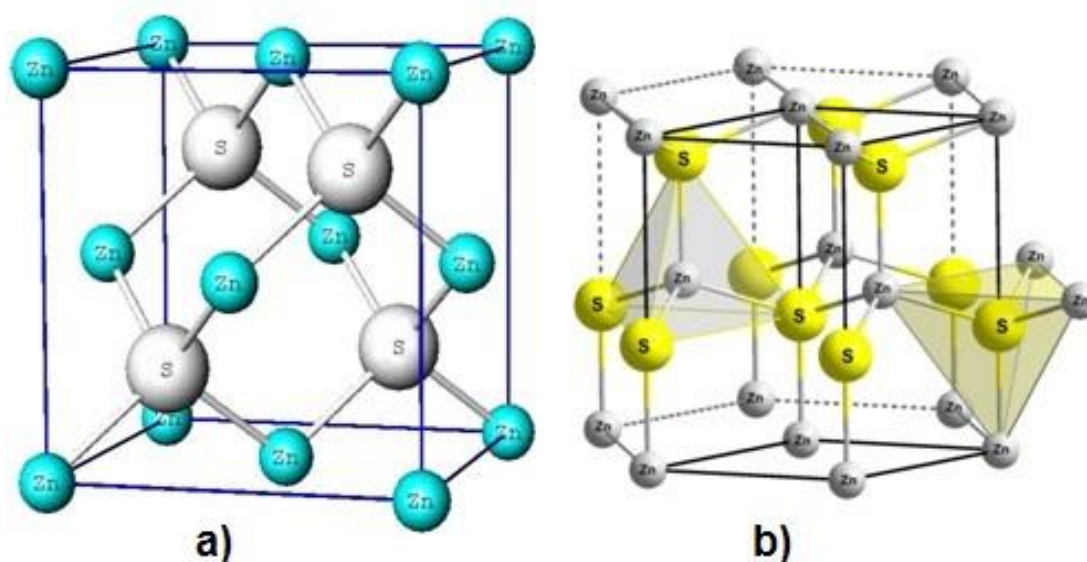


Figura 6. Estruturas cristalinas do sulfeto de zinco (a) cúbica - blenda de zinco (b) hexagonal - wurtzita (Adaptado, FANG et al., 2011).

Nanopartículas de sulfeto de zinco tem sido usado em diversas aplicações tecnológicas tais como: fabricação diodos emissores de luz (LEDs), em monitores de tela plana e em janelas de infravermelho. Além disso, são usados em aplicações biológicas como marcadores celulares (MURUGADOSS et al., 2010).

O ZnS pode ser dopado com diferentes metais de forma a apresentar emissão em diferentes comprimentos de onda, como por exemplo: a 590 nm

quando dopado com o manganês, 520 nm com o níquel, 450 nm com a prata, 390 nm com o cobalto (SHEN; WANG, 2013).

O ZnS possui baixa citotoxicidade quando comparado com outros materiais semicondutores. Em estudos de citotoxicidade de QDs TSOI e colaboradores (2012) mostraram que quando usado para recobrir nanopartículas de CdSe, o ZnS inibiu a toxicidade das mesmas e não gerou espécies reativas de oxigênio (ROS). Navarro e colaboradores (2011) demonstram que as nanopartículas de CdSe e CdTe em suspensão coloidal liberam íons Cd^{+2} , Se^{2-} e Te^{2-} , e que a concentração destes íons correlaciona-se diretamente com os efeitos citotóxicos em culturas celulares. Desta forma a aplicação destas nanopartículas como marcadores celulares torna-se inviável, havendo a necessidade de recobrimento com ZnS (1nm de espessura) para evitar a liberação destes íons tóxicos na estrutura celular. Assim, o uso de sulfeto de zinco para recobrimento de nanopartículas é uma alternativa quando se tem interesse de uso de nanopartículas em aplicações biológicas. (KAILASA et al., 2008).

1.2.3 Dopagem de Pontos quânticos

O controle das propriedades ópticas dos pontos quânticos pode ser obtido por meio da variação das dimensões dos nanocristais obtendo assim a cor desejada. Ainda pode ser obtido pela inserção de impurezas de um elemento químico na estrutura cristalina, procedimento conhecido como dopagem.

A dopagem é a introdução intencional de pequenas quantidades de um elemento químico em um elemento puro (semicondutor intrínseco) ou substância, com o objetivo de dotá-los de propriedades físico-químicas específicas (GALLI, 2005). O dopante é integrado na estrutura do cristal do semicondutor, alterando os níveis de energia da transição eletrônica do material. Há dois tipos de dopantes que são classificados pelo número de elétrons da banda de valência, dopante tipo n e dopante tipo p (SHIM; GUYOT-SIONNEST, 2000).

O dopante tipo n (negativo) são elementos químicos que possuem elétrons de valência a mais que o elemento hospedeiro. Estes elétrons extras ficam livres

para moverem-se ao longo do cristal. A adição de elétrons na estrutura cristalina altera os níveis de energia da banda de valência de forma que os elétrons em excesso apresentam energia próxima a energia da banda de condução. Assim, o material dopado requerer menos energia para ser excitado quando comparado ao semiconductor intrínseco (livre de impurezas). Nos dopantes tipos p (positivo), o elemento químico dopante possui menos elétrons de valência que o elemento hospedeiro, deixando “buracos” na banda de valência tornando móveis os elétrons da banda de valência. Semicondutores dopados são eletricamente neutros. Com aumento da quantidade de átomos dopantes, o número de portadores de carga aumenta no cristal semiconductor e apenas uma pequena quantidade de dopante já altera significativamente a estrutura elétrica e óptica do cristal (ERWIN et al., 2005).

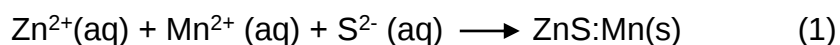
Apesar de haver diversos trabalhos sobre dopagem de QDs na literatura, muitas sínteses ainda não conseguem a qualidade de dopagem esperada. Estas dificuldades são frequentemente atribuídas a "autopurificação" dos cristais: os dopantes tendem a ser expulso dos pequenos núcleos cristalinos durante a síntese não havendo assim a inserção dos átomos dopantes que fornecem os elétrons para a banda de condução na rede cristalina (SHIM; GUYOT-SIONNEST, 2000). Em seu trabalho, Erwin e colaboradores (2005) relatam que a porcentagem de dopagem obtida em nanoescala é muito menor do que as obtidas para as sínteses por coprecipitação em cristais macroscópicos. Erwin discute que o mecanismo que controla a dopagem é a adsorção inicial dos átomos dopantes na superfície durante o processo de crescimento do nanocristal. A dopagem é controlada por três fatores principais: a morfologia da superfície, forma geométrica do cristal, e os reagentes usados na síntese. Como exemplo, Erwin relata que nanocristais de ZnS, ZnSe e CdS são dopados com íon manganês, mas que cristais de CdSe que apresentam também a estrutura wurtzita não foram dopados. Ele também argumenta que os surfactantes usados na síntese podem se ligar ao íon dopante de forma a competir com a adsorção do íon na superfície dos cristais evitando assim a dopagem.

Os fatores citados anteriormente mostram que as sínteses de pontos quânticos que envolvem processo de dopagem são um desafio real dos cientistas. (GALLI, 2005).

1.3 Métodos de preparação de pontos quânticos de sulfeto de zinco

Diversos métodos de sínteses de sulfeto de zinco são encontrados na literatura entre os quais podemos citar: coprecipitação (MA et al., 2011), tratamento hidrotermal (CAO et al., 2010), e decomposição térmica (FANG et al., 2010).

O método de coprecipitação escolhido neste trabalho é um método bastante utilizado para a síntese de ZnS devido a baixa solubilidade deste em meio aquoso ($K_{ps} = 1.10^{-21} \text{ mol.L}^{-1}$). A síntese envolve a reação entre os íons precursores conforme mostrado na equação 1.



A reação é feita dissolvendo-se em água um sal de zinco geralmente acetato ou cloreto de zinco, juntamente com o dopante, no caso deste trabalho acetato ou cloreto de manganês na porcentagem em massa desejada de dopagem (Relação Mn/Zn). Adiciona-se lentamente sulfeto de sódio na solução com os íons zinco reagindo imediatamente formando assim o sulfeto de zinco (KUMAR, SANJEEV et al., 2013). Esta síntese é realizada a partir de reagentes baratos e permite posterior funcionalização das nanopartículas com diferentes moléculas. Por outro lado, as nanopartículas tendem se agregar ao longo do tempo de estocagem (SOTELO-GONZALEZ et al., 2012). Existem variações desta síntese como a feita por Xiao e colaboradores (2008) que sintetizam ZnS a partir de Na_2S e $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ reagindo na presença de ácido tioglicólico pelo método de coprecipitação. A reação é feita a temperatura ambiente, com posterior aquecimento a 80°C de forma a obter uma suspensão coloidal estável.

A síntese hidrotermal é um processo que utiliza reações de fase única ou heterogênea em meio aquoso a temperaturas e pressões elevadas para cristalizar nanopartículas diretamente em solução. A síntese hidrotermal oferece vantagens em relação aos métodos tradicionais de síntese de nanopartículas: praticamente todos os tipos de nanocristais podem ser sintetizados via hidrotermal, as sínteses são rápidas e mais simples, com controle da morfologia, e os nanocristais obtidos são uniformes e com boa cristalinidade. A preparação de nanopartículas de ZnS pelo método hidrotermal é feita em duas fases:

precipitação do sulfeto descrito anteriormente seguido do tratamento hidrotermal. A reação ocorre em autoclave em temperaturas na faixa de 150°C em pressão autógena (HOA et al., 2009).

A síntese por decomposição térmica envolve a decomposição em alta temperatura de uma substância, fonte do íon metálico, que pode ser um composto de coordenação ou um composto organometálico. A reação de decomposição de dá na presença de agentes funcionalizantes, cujo os mais utilizadas são ácido mercaptopropiônico (DONG et al., 2010), ácido oléico (REISS, 2007), etileno glicol (RUI et al., 2012), entre outros. Zang e colaboradores (2011) relatam a síntese de ZnS:Mn funcionalizado como oleilamina a partir de estearato zinco. A vantagem desse método de síntese é o controle do tamanho das nanopartículas por meio do controle da temperatura e do tempo de reação, o que propicia boa cristalinidade e a funcionalização concomitante com a formação da nanopartícula.

2 OBJETIVOS

2.1 Motivação para o Trabalho

Nos últimos 15 anos no Laboratório de Materiais Coloidais e Nanoestruturados do IQ-UFG, coordenado pela prof. Emília C. D. Lima tem sido realizados trabalhos relativos a síntese de nanopartículas de óxido de ferro puros e mistos e de nanopartículas de cobre, de prata e de ouro visando aplicações em biologia, em catalise e em despoluição de águas. Dado a experiência adquirida na síntese e funcionalização dessas nanopartículas inorgânicas, constatou-se no laboratório a necessidade de expandir a área de atuação para a síntese de nanopartículas com propriedades fluorescentes. Embora as nanopartículas metálicas apresentem propriedades fluorescentes, as nanopartículas de semicondutores (os quantum dots – QD) apresentam essas propriedades bem mais pronunciadas. Sendo assim, uma das motivações desse trabalho foi dar início à implantação de uma linha de pesquisa na área de síntese e estudo das propriedades ópticas de nanopartículas luminescentes.

2.2 Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo sintetizar nanopartículas de sulfeto de zinco dopadas com manganês empregando o método de coprecipitação, usando os sais acetato e cloreto como fontes dos íons zinco e manganês, bem como fazer as caracterizações química, estrutural e óptica das nanopartículas.

2.3 Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas de ZnS dopadas com manganês pelo método de coprecipitação dos íons zinco e manganês variando o sal precursor, fonte dos íons zinco e manganês, bem como o teor de dopagem.

- Fazer as caracterizações composicional e estrutural das nanopartículas de sulfeto de zinco dopadas com manganês sintetizadas a partir dos dois sais com diferentes teores de dopagens.
- Fazer a caracterização das propriedades ópticas das nanopartículas de sulfeto de zinco dopadas com manganês sintetizadas a partir dos dois sais com diferentes teores de dopagens.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Nas sínteses realizadas foram utilizados reagentes de grau analítico P.A. (não havendo purificação prévia), e em todas as sínteses foi utilizada água deionizada. Os reagentes utilizados foram: acetato de zinco (Dinâmica), acetato de manganês (Sigma-Aldrich), sulfeto de sódio (Synth), cloreto de zinco (Ecibra), cloreto de manganês (Synth), citrato de sódio (Synth), cisteína (Sigma-Aldrich), hidróxido de sódio (Synth), e ácido clorídrico (Nuclear).

3.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS

3.2.1 Síntese de nanopartículas de sulfeto de zinco dopadas com manganês a partir de acetato

As sínteses feitas neste trabalho foram adaptadas a partir dos trabalhos de DONG e colaboradores (2010) e MA e colaboradores (2011).

No béquer 1, foi solubilizado o sal de sulfeto de sódio conforme a tabela 1 em 40 mL de água deionizada. No béquer 2 os sais acetato de zinco e acetato de manganês em diferentes quantidades conforme a tabela 1, foram solubilizados em 40 mL de água deionizada. A solução do béquer 2 foi adicionada lentamente à solução do béquer 1, sob agitação. Imediatamente verificou-se a formação de um precipitado branco. Em seguida todo o sistema (precipitado e sobrenadante) foi aquecido em estufa a temperatura de 140°C, durante 50 minutos. Após o resfriamento, o precipitado foi lavado com água deionizada e centrifugado a 3000 rpm durante 3 minutos. Este processo foi repetido por 4 vezes. Após as lavagens o sólido foi disperso em água deionizada e estocado em tubo Falcon, sendo identificado como **s-ac-lav-aq** (precipitado de ZnS:Mn sintetizado a partir de acetato, lavado e aquecido).

Tabela 1. Quantidades em mol de reagentes adicionados para preparar nanopartículas de ZnS:Mn com diferentes teores de manganês.

Quantidades usadas de reagentes em mmol (%)			Relação molar
$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn}$	$\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$
45,5	45,5	1,1	2,4
45,5	45,5	1,6	3,6
45,5	45,5	2,2	4,8

3.2.2 Síntese de nanopartículas de sulfeto de zinco dopadas com manganês a partir de cloreto

No béquer 1, foi solubilizado o sal de sulfeto de sódio em 40 ml de água deionizada. No béquer 2 os sais cloreto de zinco e cloreto de manganês em diferentes quantidades conforme a tabela 2, foram solubilizados em 40 mL de água deionizada. A solução do béquer 2 foi adicionada lentamente à solução do béquer 1, sob agitação. Imediatamente verificou-se a formação de um precipitado branco.

O precipitado obtido foi dividido em duas partes: precipitado (1) e precipitado (2). O precipitado (1) foi aquecido a 140°C, durante 50 minutos. E o sólido foi disperso em água deionizada e estocado em tubo Falcon, sendo identificado como **s-cl-sl-aq** (precipitado de ZnS:Mn sintetizado a partir de cloreto, sem lavar e aquecido). O precipitado (2) foi lavado com água deionizada e centrifugado a 3000 rpm durante 3 minutos, este processo foi repetido por 4 vezes. Novamente a amostra foi dividida em duas partes: sendo uma parte estocada e identificada **s-cl-lav-sa** (precipitado de ZnS:Mn sintetizado a partir de cloreto, lavado e sem aquecer). A outra parte identificada como precipitado (3) foi aquecido, em estufa a temperatura de 140°C, durante 50 minutos. Após o resfriamento a amostra foi lavada com água deionizada e centrifugada a 3000 rpm durante 3 minutos. Este processo foi repetido duas vezes. O sólido após as lavagens foi disperso em água deionizada e estocado em tubo Falcon, sendo identificado **s-cl-lav-aq** (precipitado de ZnS:Mn sintetizado a partir de cloreto, lavado e aquecido).

Tabela 2. Quantidades em mol de reagentes adicionados para preparar nanopartículas de ZnS:Mn com diferentes teores de manganês.

Quantidades usadas de reagentes em mmol (%)			Relação molar
ZnCl ₂	Na ₂ S.9H ₂ O	MnCl ₂	Mn ²⁺ /Zn ²⁺
45,5	45,5	1,1	2,4
45,5	45,5	1,6	3,6
45,5	45,5	2,2	4,8

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.3.1 Difração de raios X (DRX)

As amostras do grupo **s-ac** (amostras de ZnS:Mn sintetizadas a partir de precursores de acetato) e do grupo **s-cl** (amostras de ZnS:Mn sintetizadas a partir de precursores de cloreto) foram caracterizadas por difração de raios X, para a identificação da fase cristalina, a estimativa do tamanho médio e o cálculo do parâmetro de rede dos cristais obtidos.

Para a análise, foi utilizado o equipamento XRD 6000 da Shimadzu, equipado com tubo de radiação de Cobre K α ($\lambda=1,54056$ Å), voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Os dados foram obtidos em 2θ (de 10° a 80°) com velocidade contínua de 2 graus por minuto. Os dados foram refinados com o software do equipamento (Basic Process) e as fases foram indexadas com base nas fichas cristalográficas JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Center for Diffraction Data). O diâmetro médio das nanopartículas foi estimado a partir da fórmula de Debye-Scherrer, usando-se a meia altura do pico de difração de maior intensidade (110), $D=K\lambda/\beta\cos\theta$ (onde D é o diâmetro da partícula em nanômetro, K é a constante de Scherrer (0,9 Å, λ é o comprimento de onda do raioX, θ é o ângulo de Bragg e β a largura a meia altura do pico principal (RUI et al; 2012). O parâmetro de rede foi calculado usando o software Unit Cell.

3.3.2 Espectroscopia por Dispersão de RaiosX

As composições das amostras relativas aos teores dos elementos enxofre, zinco e manganês foram determinadas por espectroscopia de dispersão de raios X (EDS) em microscópio eletrônico de varredura (MEV), instalado no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da UFG (LabMic). As medidas foram feitas no microscópio da marca JEOL, modelo JSM-6610. Para a análise as amostras **s-ac** e **s-cl** foram aquecidas em estufa durante 24 horas a 80°C para secagem. Posteriormente o sólido foi conformado na forma de pastilhas e as superfícies das mesmas foram analisadas.

3.3.3 Espectroscopia de Absorção Atômica

Foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção atômica para determinar a concentração das nanopartículas nas suspensões coloidais obtidas. As medidas foram realizadas no Laboratório de Análise de Minerais do Estado de Goiás (Metago/FunMineral), usando o espectrofotômetro AAnalyst 200, da PerkinElmer.

Para a análise das amostras dos grupos **s-ac** e **s-cl** foram dissolvidos 300 µL da suspensão em 3 mL de ácido clorídrico frio e posteriormente foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL, e o volume foi completado com água deionizada. O mesmo procedimento foi repetido para a amostra **s-ac-cis**, **s-cl-cis**, **s-ac-cit** e **s-cl-cit**.

3.3.4 Espectroscopia UV-VIS

As amostras sólidas não funcionalizadas e as dispersões coloidais foram caracterizadas por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível.

Os sólidos foram analisados por espectroscopia de reflectância difusa na faixa de 250 a 800 nm, foi utilizado espectrofotômetro (Lambda 1050 da PerkinElmer) instalado no grupo de Física de Materiais do IF/UFG. Primeiramente foram medidas de reflectância em diferentes comprimentos de onda para as amostras sólidas e, em seguida, estes valores foram convertidos

para transmitâncias (T). Os coeficientes de absorção para os comprimentos de onda correspondentes foram calculados usando a relação de Beer-Lambert.

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2)$$

onde d é a espessura da amostra ou o caminho óptico. A relação entre o fóton incidente energia (hv) e o respectivo coeficiente de absorção (α) é dado pela relação.

$$(\alpha hv)^2 = c(hv - E_g) \quad (3)$$

onde c é uma constante de proporcionalidade e E_g é a energia necessária pra a transição eletrônica do material. Para o cálculo do band gap foi feito o gráfico de $(\alpha hv)^2$ em relação a energia em elétron-volts do fóton incidente (hv) e foi traçada uma reta extrapolando em (hv) até $(\alpha hv)^2 = 0$ (CAO et al., 2010).

3.3.5 Espectroscopia de Fluorescência

O espectro de emissão de fluorescência para as amostras sólidas dos grupos **s-ac** e **s-cl** e para as amostras funcionalizadas com citrato e cisteína foram medidos usando-se o fluorímetro Fluorolog FL3-221 Horiba Jobin-Yvon. Instalado no grupo de Física de Materiais do IF/UFG. Foram feitas medidas do espectro de emissão das amostras na faixa de 380 a 700 nm.

As amostras sólidas foram medidas em suporte para pó e posicionadas a 45° em relação a célula fotomultiplicadora (front face). As suspensões coloidais foram medidas em cubetas de quartzo e medida a fluorescência a um ângulo de 90° em relação a fotomultiplicadora.

3.3.6 Medida de rendimento quântico

Para as medidas de rendimento quântico as amostras dos grupos **s-ac** e **s-cl** e a substância padrão de referência (sulfato de bário) foram analisadas por espectroscopia de fluorescência. As medidas foram feitas usando-se o fluorímetro Fluorolog FL3-221 Horiba Jobin-Yvon, instalado no grupo de Física

de Materiais do IF/UFG. Para os cálculos foram feitas a média de três leituras do espectro de excitação das amostras na faixa de 344 a 358 nm e de emissão de 372 a 684 nm. Posteriormente as medidas, foram calculadas as áreas das curvas dos espectros obtidos usando o software do próprio fluorímetro. As medidas de rendimento quântico foram feitas a partir das medidas de absorção de luz das amostras e medidas de emissão de luminescência dos padrões e das amostras. O rendimento quântico interno da amostra (ϕ_{int}) foi determinado pela comparação com o rendimento quântico do sulfato de bário usado como padrão, segundo a equação 4:

$$\phi_{\text{int}} = (E_2 - E_1) / (R_1 - R_2) \quad (4)$$

Onde:

R_1 = Área da curva do espectro de absorção da amostra de BaSO_4

R_2 = Área da curva do espectro de absorção da amostra de ZnS:Mn

E_1 = Área da curva do espectro de emissão da amostra de BaSO_4

E_2 = Área da curva do espectro de emissão da amostra de ZnS:Mn

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISES ESTRUTURAL E COMPOSICIONAL

Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas de sulfeto de zinco dopadas com manganês empregando dois diferentes sais como fonte de íons metálicos. As amostras sintetizadas utilizados os sais de acetato de zinco e acetato de manganês como fontes de íons zinco e manganês, respectivamente, foram denominadas amostras do grupo **s-ac** (ZnS:Mn sintetizado a partir de acetato). As amostras sintetizadas utilizados os sais de cloretos de zinco e de cloreto de manganês como fonte dos íons metálicos foram denominadas amostras do grupo **s-cl** (ZnS:Mn sintetizado a partir de cloreto). Como fonte de íons S^{2-} foi utilizado o sal de sulfeto de sódio. As sínteses foram feitas com diferentes concentrações de íons manganês em solução, com o objetivo de se obter amostras com diferentes relações molares de íons Mn^{2+}/Zn^{2+} . Nas amostras dos grupos **s-cl** o precipitado obtido foi dividido três partes iguais e submetido a diferentes condições experimentais: o precipitado não lavado e aquecido **s-cl-sl-aq**, o precipitado lavado e não aquecido **s-cl-lav-sa** e o precipitado lavado e aquecido **s-cl-lav-aq**. Estas variações foram feitas com a intenção de estudar como ocorre a incorporação dos íons dopantes Mn^{2+} na estrutura cristalina e como as alterações das condições de síntese afetam o processo de dopagem das nanopartículas. As condições analisadas foram: mudança dos sais precursores de íons metálicos, processo de lavagem das amostras após a precipitação das nanopartículas, e o aquecimento das amostras após a precipitação. O estudo de difração de raio X forneceu informações sobre a fase cristalina formada, estimativa do diâmetro médio e o parâmetro de rede dos nanocristais sintetizados.

4.1.1 Relação molar Mn^{2+}/Zn^{2+} das amostras sintetizadas a partir dos sais acetato e cloreto de zinco e de manganês lavadas e aquecidas

As amostras **s-ac-lav-aq** e **s-cl-lav-aq** foram analisadas por espectroscopia de absorção atômica para se estabelecer a relação molar entre os íons metálicos Mn^{2+} e Zn^{2+} . Os dados são apresentados na tabela 3. Os resultados indicam que apenas parte dos íons manganês em solução foram incorporados na estrutura cristalina das nanopartículas durante a coprecipitação. E mesmo nas sínteses onde foi aumentada a concentração nominal dos íons manganês em solução, houve a diminuição da quantidade de íons Mn^{2+} incorporados no cristal.

Tabela 3. Relação molar Mn^{2+}/Zn^{2+} para as amostras do grupo **s-ac-lav-aq** e **s-cl-lav-aq** obtidos nas análises por espectroscopia de absorção atômica.

	Valor Nominal (%)		Valores obtidos (%)		
			Síntese	Síntese	Síntese
			1	2	3
	Mn^{2+}/Zn^{2+}	Mn^{2+}/Zn^{2+}	Mn^{2+}/Zn^{2+}	Mn^{2+}/Zn^{2+}	Mn^{2+}/Zn^{2+}
s-ac-lav-aq	2,4	1,1	1,0	0,4	
s-ac-lav-aq	3,6	0,9	0,5	0,9	
s-ac-lav-aq	4,8	0,7	0,3	0,4	
s-cl-lav-aq	2,4	1,2	0,6	0,7	
s-cl-lav-aq	3,6	0,7	0,4	0,6	
s-cl-lav-aq	4,8	0,5	0,5	0,4	

Os resultados apresentados na tabela 3 mostram que a reprodutibilidade na dopagem das amostras partindo de três concentrações nominais diferentes são relativamente baixas. Em uma mesma condição de síntese pode-se observar reprodutibilidade de 100% na dopagem de duas amostras e diferenças de até mais de 100% em outras duas. A literatura não apresenta discussão específica sobre a reprodutibilidade da dopagem nas sínteses de ZnS:Mn em meio aquoso, porém há bastante discussão sobre as dificuldades na dopagem, como será discutido abaixo, o que justificar a baixa reprodutibilidade na dopagem

em sínteses realizadas nas mesmas condições. A eficiência da dopagem nas diversas sínteses é próxima do descritos na literatura para dopagem de ZnS com Mn^{2+} pelo método de coprecipitação. Os baixos valores obtidos em relação aos valores nominais de (dos reagentes de partida) são relatados por diversos pesquisadores. Fang e colaboradores (2010) relatam que para síntese de nanopartículas de ZnS em solução aquosa mesmo em concentrações molares maiores que 30% de íons dopantes, a porcentagem de dopagem obtida, em média, foi inferior a 10%. Cao e colaboradores (2002) relatam sínteses em solução aquosa usando sais de acetato dos metais como precursores em razões molares em massa $\text{Mn}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ de 5%, na qual a porcentagem de dopagem obtida foi de 0,25%. Gallagher e colaboradores (1995) relatam sínteses em meio orgânico usando dietilzinco e gás sulfídrico como precursores empregando relações molares $\text{Mn}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ de 10% na qual obtiveram dopagens de 0,86%. As dificuldades no processo de dopagem são frequentemente atribuídas à "autopurificação" dos nanocristais (SHIM; GUYOT-SIONNEST, 2000). A explicação dada por Shim e colaboradores (2000) para o processo de autopurificação argumenta que primeiramente a incorporação do íon dopante ocorre somente se o mesmo se ligar em determinadas faces dos núcleos dos cristais durante a coprecipitação das nanopartículas. Posteriormente, após a precipitação das nanopartículas as mesmas são aquecidas para que ocorra o crescimento dos nanocristais, onde os íons do dopante tendem a ser "expulsos" dos núcleos cristalinos formados devido ao efeito de confinamento quântico ocasionado pelas dimensões dos nanocristais. Desta forma o íon dopante não fica adsorvido na superfície por tempo suficiente para que possa substituir outros íons na estrutura cristalina da partícula, como também foi descrito por Galli (2005).

4.1.2 Relação molar $\text{Mn}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ das amostras do grupo s-cl aquecidas e não aquecidas

As relações molares entre os íons Mn^{2+} e Zn^{2+} foram medidas por espectroscopia de absorção atômica para as amostras aquecidas e não aquecidas sintetizadas a partir do precursor de cloreto de zinco com o objetivo de verificar a influência do aquecimento sobre o processo de dopagem. Os

resultados são apresentados na tabela 4. A relação estequiométrica entre os cátions metálicos Mn^{2+} e Zn^{2+} apresentadas pelos sólidos **s-cl-lav-sa** e **s-cl-lav-aq** também mostraram variação. Das três condições de síntese avaliada em apenas uma o aquecimento mudou a estequiometria Mn^{2+} / Zn^{2+} .

Tabela 4. Relação molar Mn^{2+}/Zn^{2+} para as amostras **s-cl-lav-sa** e **s-cl-lav-aq** analisadas por espectroscopia de absorção atômica

	Valor Nominal (%)	Valores obtidos (%)
	Mn^{2+}/Zn^{2+}	
	Mn^{2+}/Zn^{2+}	
s-cl-lav-sa	2,4	0,6
s-cl-lav-sa	3,6	1,1
s-cl-lav-sa	4,8	0,5
s-cl-lav-aq	2,4	0,6
s-cl-lav-aq	3,6	0,6
s-cl-lav-aq	4,8	0,4

O fato de duas amostras manterem a relação Mn^{2+}/Zn^{2+} após o aquecimento enquanto outra perdeu aproximadamente 50% da dopagem pode ser explicado devido ao processo de incorporação dos íons Mn^{2+} na estrutura cristalina acontecer prioritariamente durante a precipitação do nanocristais de ZnS. Durante este processo pode ocorrer duas situações: a adsorção dos íons Mn^{2+} na superfície do cristal ou a substituição do íon Zn^{2+} por íon Mn^{2+} na estrutura cristalina (CAO et al., 2002). Os dois processos ocorrem de forma simultânea. Devido ao pequeno volume interno e a grande área superficial, o processo de adsorção é favorecido durante a precipitação e o equilíbrio de adsorção é atingido rapidamente. Assim, mesmo com as lavagens os íons permanecem adsorvidos na superfície das nanopartículas. A adsorção dos íons na superfície é causada por forças de Van der Waals (interação dipolo-dipolo e forças de polarização envolvendo dipolo induzido). Com o aquecimento das amostras os íons Mn^{2+} adsorvidos tendem a ser expulsos devido a fraca

interação destes com a superfície do nanocristal diminuindo assim a relação molar $\text{Mn}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$. (FANG et al., 2010).

4.1.3 Relação molar $\text{Mn}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ das amostras do grupo s-cl lavadas e não lavadas

Para analisar a influência do processo de lavagem das amostras sobre a dopagem a amostra do grupo **s-cl-sl-aq** foi analisada por EDS. Quando não ocorre o processo de lavagem e o precipitado é aquecido na presença dos íons Cl^- presentes no sobrenadante, parte destes são incorporados na estrutura cristalina do ZnS substituindo os íons S^{2-} e consequentemente, afeta a porcentagem de íons Mn^{2+} incorporados.

A tabela 5 apresenta as composições dos sólidos do grupo **s-cl-sl-aq**. Observa-se que os íons Cl^- estão presentes em maiores quantidades que os íons Mn^{2+} . Isto ocorre conforme mostrado por Erwin e colaboradores (2005) devido a um dos fatores que afeta a dopagem dos nanocristais, que é a relação entre o tamanho dos átomos dopantes e do hospedeiro. Os íons Mn^{2+} (raio 0,80 Å) e Cl^- (raio 0,79 Å) apresentam diferença de raio iônico de apenas 1,25%. Desta forma, tanto os íons Mn^{2+} e Cl^- possuem a mesma possibilidade de entrarem na estrutura cúbica do ZnS, onde íons Mn^{2+} substituem íons Zn^{2+} enquanto os íons Cl^- substituem íons S^{2-} . Assim, durante a precipitação e aquecimento das nanopartículas ocorre a incorporação tanto de íons Mn^{2+} e Cl^- nos cristais de ZnS:Mn (ZHOU et al., 2013). Os íons Cl^- que estão em maior quantidade em solução substituem íons S^{2-} na proporção de dois íons Cl^- para um íon S^{2-} (para manter o equilíbrio de carga do cristal). Desta forma a entrada dos íons Cl^- leva a formação de defeitos na estrutura cristalina dos nanocristais de ZnS:Mn o que dificulta a incorporação dos íons Mn^{2+} . Dessa maneira pode-se concluir que a síntese a partir do sal de cloreto com precursor só é viável se o excesso de cloreto for eliminado por lavagem antes do aquecimento.

Tabela 5. Teores dos elementos nas amostras **s-cl-sl-aq** determinados por EDS. (% composição)

Amostras	Valor				
	Nominal (%)	Elementos (%)			
	Mn ²⁺ /Zn ²⁺	Zn	S	Mn	Cl
s-cl-sl-aq	2,4	55,70	43,65	0,70	1,84
s-cl-sl-aq	2,4	50,12	47,58	0,40	1,90
s-cl-sl-aq	2,4	49,72	48,11	0,34	1,84

4.1.4 Relação molar S/Zn em diversas amostras

As amostras dos grupos **s-ac-lav-aq** e **s-cl-lav-aq** foram analisadas por espectroscopia de dispersão de Raios X para medir a relação molar entre os elementos (Zn²⁺ e S²⁻), verificando assim a proporção obtida destes elementos constituintes do material. Os resultados estão apresentados na tabela 6.

Tabela 6. Relações molares dos elementos nas amostras **s-ac-lav-aq** e **s-cl-lav-aq** determinadas por EDS

	Valor Nominal (%)	Valores obtidos (%)	Valores obtidos (%)
	Mn ²⁺ /Zn ²⁺	Mn ²⁺ /Zn ²⁺	S ²⁻ /Zn ²⁺
s-ac-lav-aq	2,4	1,1	0,8
s-ac-lav-aq	3,6	0,9	0,8
s-ac-lav-aq	4,8	0,7	0,9
s-cl-lav-aq	2,4	1,2	0,7
s-cl-lav-aq	3,6	0,7	0,8
s-cl-lav-aq	4,8	0,5	0,7

Estes resultados mostram que houve desvio da relação estequiométrica 1:1 entre os íons S²⁻ e Zn²⁺ nas amostras. Esse resultado sugere que não havia quantidade suficiente de íons S²⁻ em solução. Isto ocorre devido ao fato do

sulfeto de sódio ser altamente higroscópico, desta forma a quantidade calculada de íons S^{2-} usados durante a síntese era maior do que a quantidade realmente proposta. Conforme mostrado por Thottoli e colaboradores (2013) a relação de enxofre e zinco torna-se mais próxima de 1:1 quando a síntese é feita com o reagente sulfeto em concentrações em torno de 2 molar, ou quando se usa Na_2S em excesso. O excesso de Zn^{2+} leva a um aumento da refletividade, pois as amostras apresentam uma tonalidade mais clara do que quando há excesso de enxofre. Amostras com excesso de enxofre em solução apresentam o sólido precipitado com aspecto mais amarelado, o que é atribuído a enxofre elementar precipitado sobre a superfície dos nanocristais. O excesso de íons S^{2-} pode levar a precipitação de uma pequena fração de MnS (marrom escuro e não luminescente), afetando assim a emissão de fluorescência das amostras, pois como mostrado na literatura o aumento da concentração S^{2-} além da razão estequiométrica 1:1 pode levar até uma diminuição de cerca de 50% da luminescência, comprometendo assim a eficiência quântica global da amostra. (SUYVER et al., 2001).

4.1.5 Caracterização das amostras dos grupos s-ac e s-cl por difratometria de raios X

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) e os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões descritos na literatura para o sulfeto de zinco, na carta cristalográfica JCPDS 05-0566. Os difratogramas são mostrados na figura 7. Todas as amostras apresentaram o padrão de difração referente à formação de uma única fase cristalina correspondente à estrutura cúbica do tipo blenda de zinco, também chamada de esfalerita. Esta é a fase cristalina do ZnS mais estável a temperatura ambiente. Os picos referentes à reflexão entre os planos (110), (220) e (311) ocorrem nos ângulos $28,2^\circ$; $47,2^\circ$ e $56,0^\circ$ respectivamente. Os difratogramas apresentam picos largos e de baixa intensidade, que são condizentes com estruturas de dimensões nanométricas.

Quando os íons Mn^{2+} são adicionados durante a co-precipitação das nanopartículas de ZnS , três tipos de interações podem a princípio, ocorrer: 1) íons Mn^{2+} substituem os íons Zn^{2+} em algumas posições do cristal, 2) formação

de agregados de íons Mn^{2+} em determinadas regiões do cristal e 3) pode ser formado uma fase cristalina de MnS (TRIPATHI et al., 2007). Como mostrado pelo difratograma a dopagem com íons Mn^{2+} nas amostras não gerou formação de fases cristalinas diversas ou alterações estruturais, mantendo-se a fase cristalina de blenda de zinco, uma vez que não há picos de difração correspondente ao manganês precipitado ou fases relacionadas com MnS . Desta forma, conclui-se que os íons Mn^{2+} substituíram os íons Zn^{2+} em algumas posições no cristal, ou os mesmos foram adsorvidos na superfície do nanocristal sem interferir na estrutura cristalina.

As amostras **s-cl-lav-aq** apresentaram maior cristalinidade, o que pode ser observado pelos picos de difração, mais intensos, e estreitos nos difratogramas.

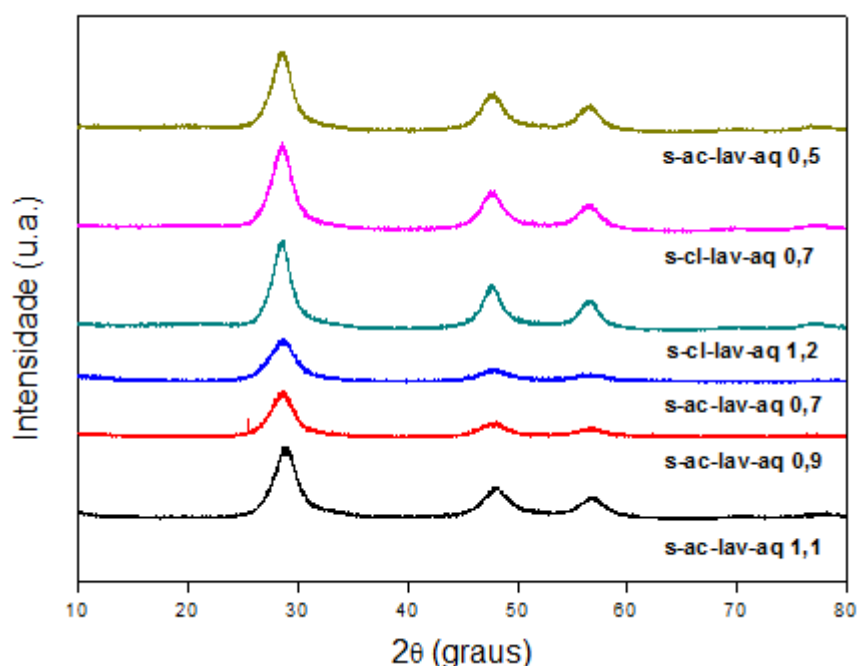


Figura 7. Difratogramas de raios X dos sólidos **s-ac-lav-aq** e **s-cl-lav-aq**, cujas composições estão especificadas na figura.

A partir dos ângulos e da largura de meia altura do pico de maior intensidade obtidos no difratograma foi calculado o diâmetro médio dos nanocristais pela fórmula de Scherrer. A estimativa do tamanho dos diâmetros médios dos cristais e do parâmetro de rede são mostrados na tabela 7. O erro estimado para as medidas do parâmetro de rede é de 5%.

Tabela 7. Valores de diâmetro (D_{DRX}) das nanopartículas e valores de parâmetro de rede para as amostras dos grupos **s-ac-lav-aq** e **s-cl-lav-aq**.

Amostra	Diâmetro Médio (nm)	Parâmetro de Rede (Å)
s-ac-lav-aq 1,1	3,7	5,81
s-ac-lav-aq 0,9	3,4	5,82
s-ac-lav-aq 0,7	2,7	5,84
s-cl-lav-aq 1,2	4,4	5,88
s-cl-lav-aq 0,7	4,0	5,88
s-cl-lav-aq 0,5	4,1	5,87

Para todas as amostras sintetizadas houve aumento da célula unitária em relação ao parâmetro de rede do ZnS puro, cujo valor é 5,41 Å, de acordo com a carta JCPDS 05-0566. Isto pode ser explicado devido à substituição dos íons Zn^{2+} (raio 0,74 Å) por íons Mn^{2+} (raio 0,80 Å), pois a diferença entre os raios dos íons mesmo menor que 10% leva a distorções na estrutura cristalina do ZnS (CAO et al., 2010). Os tamanhos estimados dos cristais sintetizados neste trabalho estão próximos dos valores obtidos por outros trabalhos de síntese por coprecipitação de ZnS:Mn descritos na literatura, conforme mostrado na tabela 8.

Tabela 8. Resumos dos valores de diâmetro e de parâmetro de rede das nanopartículas obtidos por diferentes autores para a síntese de ZnS por coprecipitação.

Autor	Diâmetro Médio (nm)	Parâmetro de Rede (Å)
Nakar et al. (2003)	2,0	5,36
Mohaghehpour et al (2010)	3,2	5,42
Rui et al. (2007)	4,5	5,45
Ma et al. (211)	4,3	5,41

4.1.6 Diferenças estruturais entre as amostras do grupo s-cl lavadas e não lavadas

A figura 8 apresenta o difratograma das amostras **s-cl-sl-aq0,7** e **s-cl-lav-aq1,2**. A amostra não lavada **s-cl-sl-aq0,7** apresenta menor cristalinidade, o que é confirmado pelos picos mais largos e menos intensos. Isso se deve ao aquecimento do precipitado obtido na presença dos íons Cl^- em solução o que levou a incorporação dos mesmos na estrutura do cristal, ocorrendo a substituição de íons S^{2-} por íons Cl^- na estrutura cristalina. Para manter a neutralidade de cargas no cristal ocorre a substituição de um íon S^{2-} por dois íons Cl^- e esta substituição gera uma vacância de um íon Zn^{2+} no cristal. Esta substituição dos íons cria defeitos de superfície evitando assim a nucleação e o crescimento dos nanocristais e diminuindo cristalinidade do material sintetizado (ZHOU et al., 2013). Para a amostra **s-cl-lav-aq1,2** a lavagem das amostras evitou os defeitos na estrutura cristalina causados pela incorporação dos íons Cl^- , desta forma foram obtidos cristais maiores o que é confirmado no difratograma pela presença de picos mais estreitos e de maior intensidade.

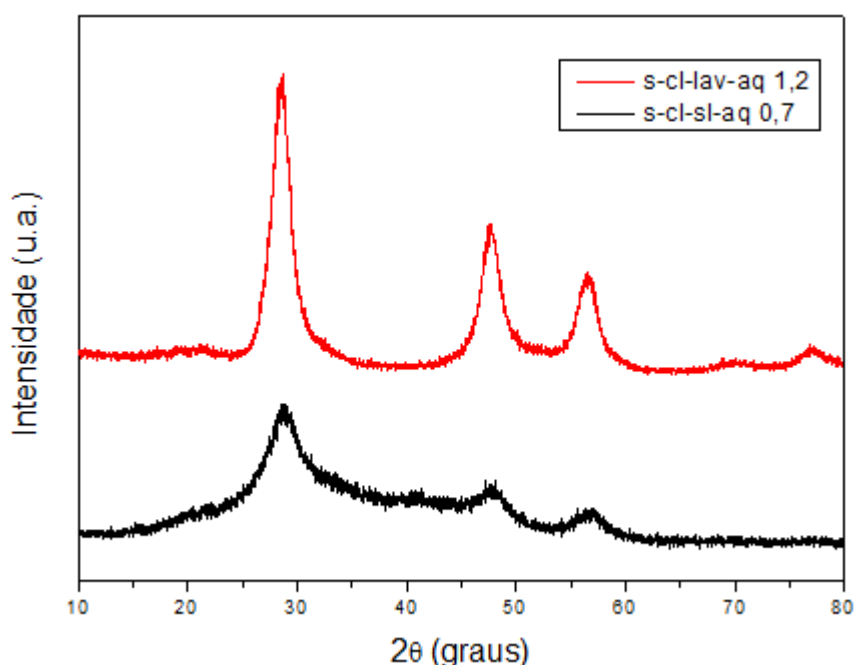


Figura 8. Difratogramas de raios x dos sólidos **s-cl-sl-aq** e **s-cl-lav-aq**, cujas composições estão especificadas na figura.

Para a amostra **s-cl-sl-aq** houve redução do parâmetro de rede quando comparado com a amostra lavada. Isto ocorreu como resultado da dopagem com íons Cl^- levou a distorções da estrutura cristalina, pois os íons Cl^- (0,79 Å) são menores que os íons S^{2-} (0,88 Å) (ZHOU et al., 2013). Conforme mostrado na tabela 9.

Tabela 9. Valores de diâmetro médio das nanopartículas e valores de parâmetro de rede.

Amostra	Valor Nominal (%) $\text{Mn}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$	Diâmetro Médio (nm)	Parâmetro de Rede (Å)
s-cl-lav-aq 1,2	2,4	4,4	5,88
s-cl-sl-aq 0,7	2,4	2,6	5,37

4.1.7 Diferenças estruturais entre as amostras do grupo s-cl aquecidas e não aquecidas

A figura 9 apresenta o difratograma das amostras **s-cl-lav-sa** e **s-cl-lav-aq**.

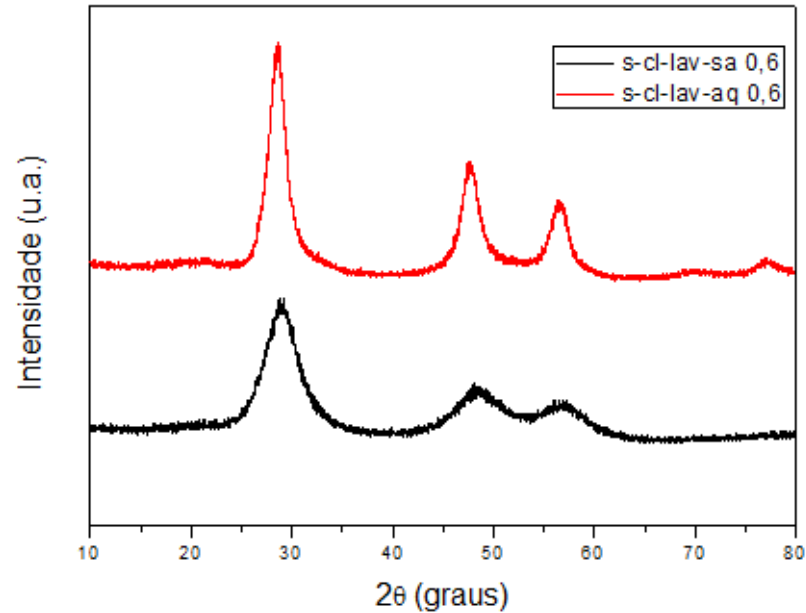


Figura 9. Difratogramas de raios X dos sólidos **s-cl-lav-sa** e **s-cl-lav-aq**, cujas composições estão especificadas na figura.

Conforme mostrado nos difratogramas, como esperado, as amostras aquecidas apresentam picos mais intensos e estreitos o que indica nanopartículas maiores e com maior cristalinidade. O aquecimento das amostras não ocasionou alteração da fase cristalina cúbica para a fase hexagonal do ZnS, mas afetou de forma significativa o tamanho das partículas. Como mostrado na tabela 10. Pode-se concluir que o aquecimento é uma das formas mais eficiente de aumentar tamanho das nanopartículas. O aquecimento em 150° C levou a um aumento de 0,7 nm no diâmetro em relação a amostra não aquecida, o que representa um aumento de 16%. O que é bastante significativo considerando as dimensões dos materiais sintetizados. Por outro lado, a eficiência quântica da amostra aquecida não foi maior conforme será discutido posteriormente.

Tabela 10. Valores de diâmetro médio das nanopartículas e valores de parâmetro de rede

Amostra	Valor Nominal (%) Mn ²⁺ /Zn ²⁺	Diâmetro Médio (nm)	Parâmetro de Rede (Å)
s-cl-lav-aq 0,6	2,4	4,4	5,88
s-cl-lav-sa 0,6	2,4	3,7	5,75

4.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS

4.2.1 Espectroscopia eletrônica na região do UV-VIS

Neste trabalho foram estudadas as propriedades ópticas dos nanocristais de ZnS:Mn sintetizados por coprecipitação. Para o estudo destas propriedades faz-se necessário à utilização da espectroscopia na região do visível e ultravioleta, pois nesta região do espectro os fótons incidentes podem ter energia suficiente para provocar excitações nos elétrons dos constituintes do cristal que permitem o estudo das transições eletrônicas. Esta característica do espectro é conhecida como limiar de absorção óptica. As transições eletrônicas são analisadas através do estudo do espectro de absorção, e o espectro de absorção na região do ultravioleta – visível é usado para o cálculo da energia da banda

proibida dos nanocristais. A banda proibida é a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução (SOUZA, 2008).

Na figura 10 são apresentados os espectros de absorção nas regiões UV-Visível das amostras dos sólidos e **s-ac-lav-aq** e **s-cl-lav-aq**. O espectro das nanopartículas de ZnS:Mn tem absorção característica na faixa de 220 nm – 390 nm. Para o ZnS “bulk” o deslocamento de absorção ocorre em 377 nm. O ZnS “bulk” é usado como referência para a medida do deslocamento da banda de absorção das nanopartículas (TRIPATHI et al., 2007).

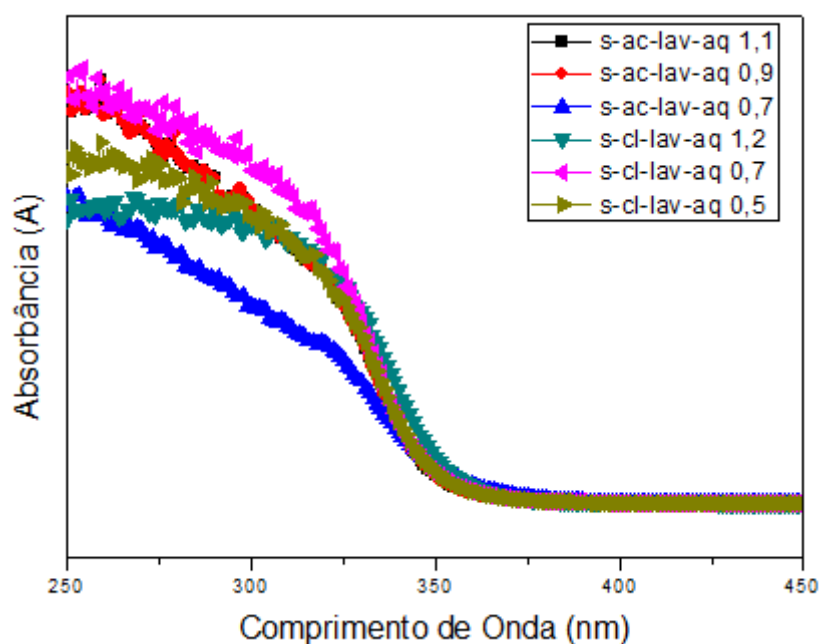


Figura 10. Espectro de absorção das amostras do grupo **s-ac-lav-aq** e **s-cl-lav-aq**

Como mostrado na tabela 11, os comprimentos onde ocorre a máxima absorção dos fótons nas nanopartículas de ZnS:Mn estão entorno de 335 nm, levando a um deslocamento médio de 42 nm quando comparado ao ZnS (bulk). Este deslocamento no espectro de absorção para comprimentos de onda menores (blueshift) é ocasionado pelo efeito de confinamento quântico gerado pelas dimensões dos nanocristais serem próximos ao raio de Bohr (2,6 nm), e pela inserção dos íons Mn^{2+} que, alteram o níveis de energia na estrutura cristalina do ZnS. O deslocamento da banda torna-se mais pronunciado com a diminuição da porcentagem de dopagem como verificado para as amostras sintetizadas com precursor de cloreto, onde a amostra com 1,2% de dopagem tem máximo de absorção em 341 enquanto que a amostra com a menor

dopagem (0,5%) apresenta maior absorção em 335 nm. Uma possível explicação para esse comportamento é que nas amostras com menores dopagens há mais íons Mn^{2+} incorporados na estrutura cristalina do que íons somente adsorvidos na superfície. Estes íons incorporados alteram a estrutura eletrônica do nanocristal de forma mais efetiva do que os íons que estão somente ligados a superfície, o que gera o maior deslocamento apesar da menor proporção de dopagem.

Tabela 11. Valores dos comprimentos de onda de máxima absorção das amostras do grupo **s-ac-lav-aq** e **s-cl-lav-aq**

Amostra	Comprimento de onda (nm)
s-ac-lav-aq 1,1	335
s-ac-lav-aq 0,9	334
s-ac-lav-aq 0,7	333
s-cl-lav-aq 1,2	341
s-cl-lav-aq 0,7	336
s-cl-lav-aq 0,5	335

4.2.2 Determinação da banda proibida

As nanopartículas sintetizadas são sólidos cristalinos, que devido as suas dimensões possuem elevada área superficial. Situação esta, que gera grandes perturbações nos espectros de absorção, advindas do espalhamento de luz. Tal fenômeno é mais pronunciado nas regiões do visível e ultravioleta. Devido ao fenômeno de espalhamento de luz, uma forma possível de analisar as transições eletrônicas que ocorrem nos nanocristais é a Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) (HERNÁNDEZ-GORDILLO et al., 2012). A DRS permite calcular os valores da banda proibida através da conversão dos valores de transmitância obtidos nas medidas em absorbância. As curvas do $(\alpha h\nu)^2$ versus energia do fóton incidente são mostradas na figura 11.

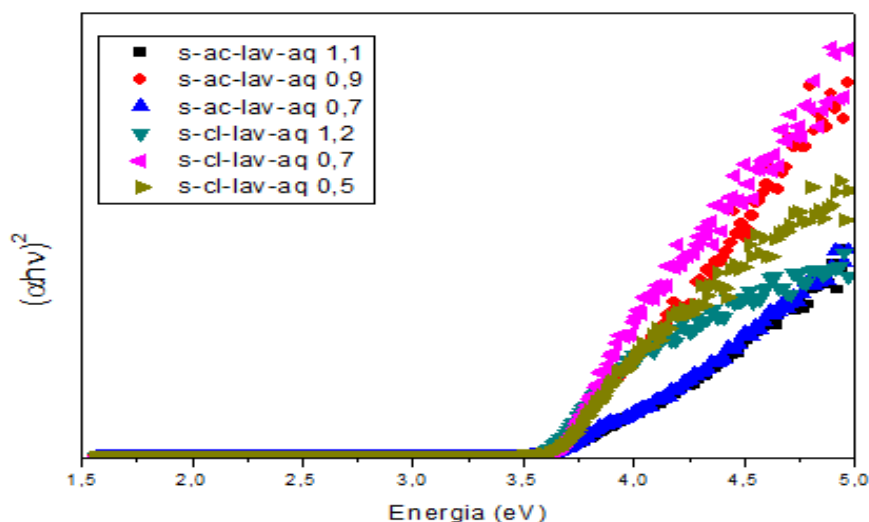


Figura 11. $(\alpha h\nu)^2$ versus energia do fóton incidente para as amostras dos grupos **s-ac-lav-aq** e **s-cl-lav-aq**

Conforme pode ser visto na tabela 12, os valores obtidos para a banda proibida das amostras são maiores do que o valores encontrados na literatura para o ZnS “bulk” (3,4 eV). O aumento do valor da banda proibida do ZnS:Mn confirma que a dopagem alterou os níveis eletrônicos na estrutura cristalina do ZnS, a diferença de 0,2 a 0,5 eV é coerente com a criação de um nível de energia intermediário como ocorre nos dopantes **tipo p**.

Tabela 12. Valores da banda proibida determinados por DRS para as amostras dos grupos **s-ac-lav** e **s-cl-lav-aq**

Amostra	Banda proibida (eV)
s-ac-lav-aq 1,1	3,90
s-ac-lav-aq 0,9	3,70
s-ac-lav-aq 0,7	3,69
s-cl-lav-aq 1,2	3,62
s-cl-lav-aq 0,7	3,66
s-cl-lav-aq 0,5	3,59

4.2.3 Espectroscopia de Fluorescência

4.2.3.1 Espectro de Emissão dos Sólidos

A luminescência é a emissão de luz de qualquer substância, que ocorre a partir de estados eletronicamente excitados. A luminescência é formalmente dividida em duas categorias dependendo da natureza do estado eletrônico: fluorescência e fosforescência. A fluorescência ocorre a partir de estados singletos, onde o elétron no estado excitado está emparelhado (spins opostos) com outros elétrons no cristal. (LAKOWICZ, 2006).

O ZnS “bulk” apresentam fraca emissão entorno de 450 nm. Com base em observações experimentais, diversos autores sugerem que esta emissão na região do violeta (450 nm) pode ser atribuída às transições envolvendo vacâncias na superfície do cristal ocasionadas por defeitos na estrutura cristalina (SUYVER et al., 2001). Já as nanopartículas de ZnS:Mn apresentam emissão de luz de muito maior intensidade quando comparada ao ZnS “bulk” e, isso se deve as alterações na estrutura eletrônica gerado pelo tamanho dos nanocristais, por defeitos na superfície e ou pela inserção de dopantes, que são incorporadas na estrutura cristalina ou adsorvidas na superfície. Sendo que a inserção de pequenas quantidades de dopantes é a maneira mais simples e rápida de alterar a estrutura eletrônica do cristal. De forma que, quando o ZnS é dopado com diferentes elementos químicos, o cristal emite luz em comprimentos de onda característicos, como ocorre com a dopagem com manganês na qual os nanocristais dopados emitem luz na região de 590 nm.

Os espectros de emissão para as amostras **s-ac-lav-aq** e **s-cl-lav-aq** são mostrados na figura 12. Para a obtenção dos espectros de emissão de fluorescência as amostras foram excitadas em 335 nm.

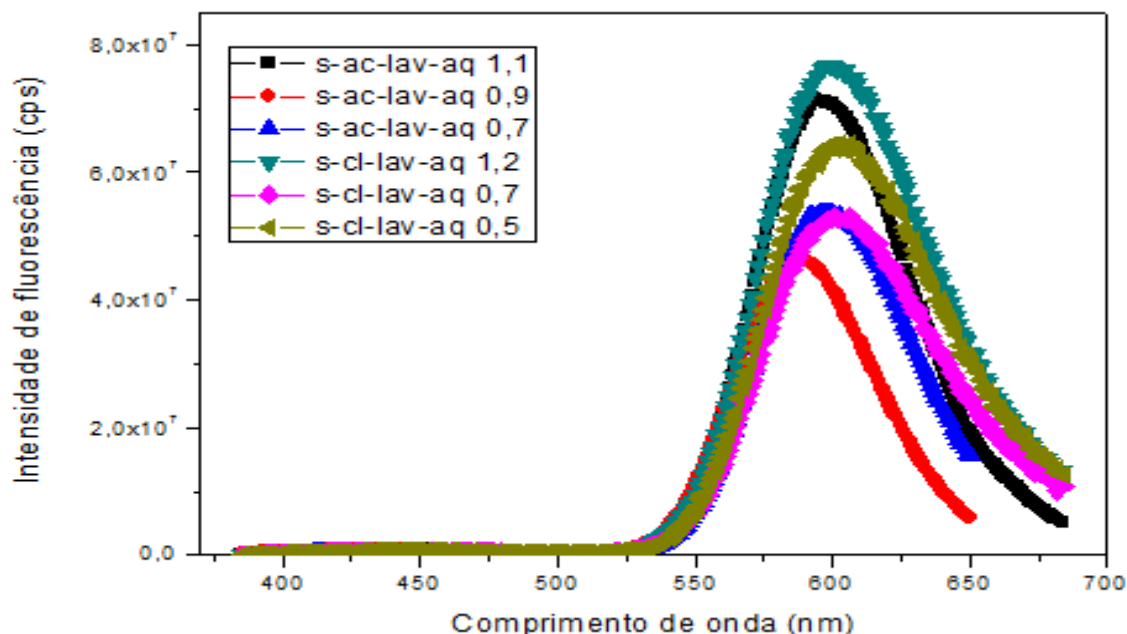


Figura 12. Espectros de emissão de fluorescência em função da dopagem para as amostras **s-ac-lav-aq** e **s-cl-lav-aq**

As amostras que apresentaram a maior intensidade de fluorescência foram **s-ac-lav-aq 1,1** e **s-cl-lav-aq 1,2** com a máxima intensidade de emissão em 596 nm e 598 nm, respectivamente. Conforme mostrado na figura 12 a intensidade de fluorescência foi maior para as amostras com teores elevados de Mn^{2+} , uma vez que com maior quantidade de íons Mn^{2+} incorporados a estrutura dos nanocristais, há mais sítios de emissão de fluorescência (MOHAGHEGHPOUR et al., 2010). A amostra com maior intensidade de emissão neste trabalho tem teor de íons dopantes entorno de 1%. Com o aumento da concentração de Mn^{2+} , ocorreu um pequeno deslocamento da emissão para comprimento de ondas maiores (redshift). Este desvio da emissão para o vermelho pode ser explicado pelo acoplamento magnético (ferromagnéticos ou antiferromagnéticos) entre íons Mn^{2+} vizinhos incorporados a estrutura cristalina. A emissão em 590 nm é característica de materiais dopados com manganês. Os íons Mn^{2+} incorporados na estrutura do ZnS emitem na região do laranja, enquanto que íons Mn^{2+} adsorvidos na superfície dos cristais apresentam uma banda característica na região de 450 nm (FANG et al., 2010). Desta forma, pode-se concluir que os íons Mn^{2+} nas amostras sintetizadas estão na sua maioria de fato incorporados a estrutura cristalina do ZnS. Esta incorporação de íons Mn^{2+} nos nanocristais implica na alteração das propriedades ópticas e estruturais do ZnS, devido as

interações eletrônicas entre os elétrons na camada 3d no Mn^{2+} e a banda s-p do ZnS (NIRMAL; BRUS, 1999). Os íons Mn^{2+} com configuração eletrônica $3d^5$ podem substituir os íons Zn^{2+} no ZnS, e desta forma introduz “buracos” no cristal de ZnS devido a menor quantidade de elétrons de valência dos íons Mn^{2+} em relação aos íons Zn^{2+} . Estes “buracos” agem como portadores de carga “positiva”, e assim parte dos elétrons da banda de valência ficam livres e os “buracos” movem-se na direção oposta ao movimento dos elétrons. Assim a energia necessária para excitar o elétron para a banda de condução é menor, pois é criado um nível de energia receptor intermediário entre a banda de valência e a banda de condução, conforme mostrado na figura 13.

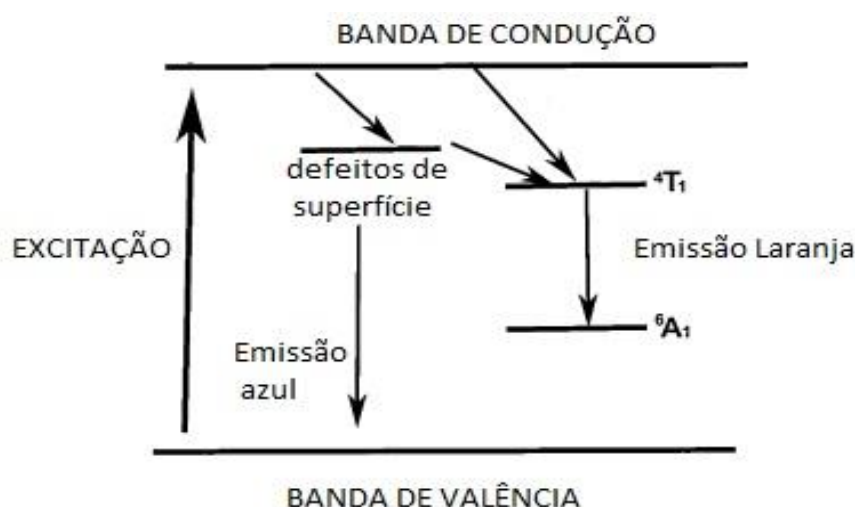


Figura 13. Representação esquemática da emissão fluorescente do ZnS:Mn

Os íons Mn^{2+} incorporados na estrutura cristalina do ZnS, apresentam simetria tetraédrica com campo cristalino fraco. O estado fundamental para o íon Mn^{2+} é $6A^1$ e o primeiro estado excitado é $4T^1$. A transição eletrônica do estado fundamental $6A^1$ para o excitado $4T^1$ (figura 14) são proibidas por spin, mas permitidas por acoplamento spin-órbita (CHAN et al., 2002). A transição proibida leva a menores taxas de emissão fluorescente, mas devido ao valor da banda proibida da transição $4T^1$ para $6A^1$ combinado com a baixa energia dos fônons presentes na estrutura cristalina permitem que haja eficiência quântica satisfatória (BEAULAC et al., 2008).

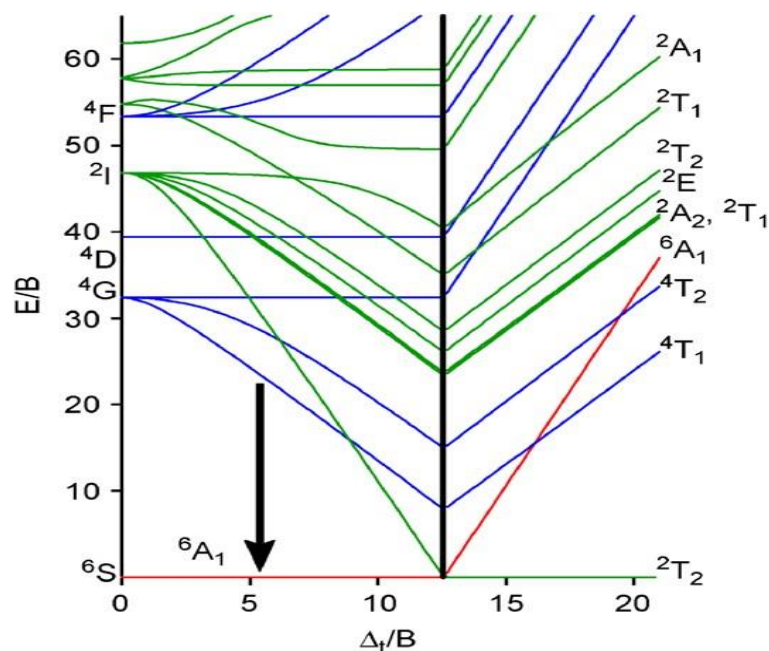


Figura 14. Diagrama de nível de energia para Mn^{2+} (D^5) em uma geometria cúbica calculado a partir do diagrama de Tanabe-Sugano, mostrando vários campos ligantes e estados excitados proibidos por spin, e indicando a transição do campo ligante ${}^4T^1 - {}^6A^1$ emissiva observado em ZnS dopado com Mn^{2+} . Energias calculados para $C/B = 4,48$.

Conforme mostrado na figura 15 a amostra **s-ac-lav-aq 1,1** apresenta maior intensidade de fluorescência quando excitada em 335 nm. Como esperado, a intensidade de fluorescência diminui conforme o aumento do comprimento de onda de excitação. A emissão de fótons acompanha a relaxação entre o estado excitado S_1 para o estado fundamental S_0 e não depende do comprimento de onda da excitação. A emissão de fluorescência ocorre mesmo em comprimento de onda superior ao pico máximo de excitação. Este efeito é chamado de desvio de Stokes e corresponde à diferença do comprimento de onda entre as posições no espectro dos pontos máximos das bandas de excitação e de emissão de fluorescência para a mesma transição eletrônica. Mesmo quando a amostra é excitada em comprimento de ondas maiores há emissão fotoluminescente, o que abre a possibilidade do uso das nanopartículas ZnS:Mn para marcação celular usando comprimentos de onda de menores energia (LAKOWICZ, 2006).

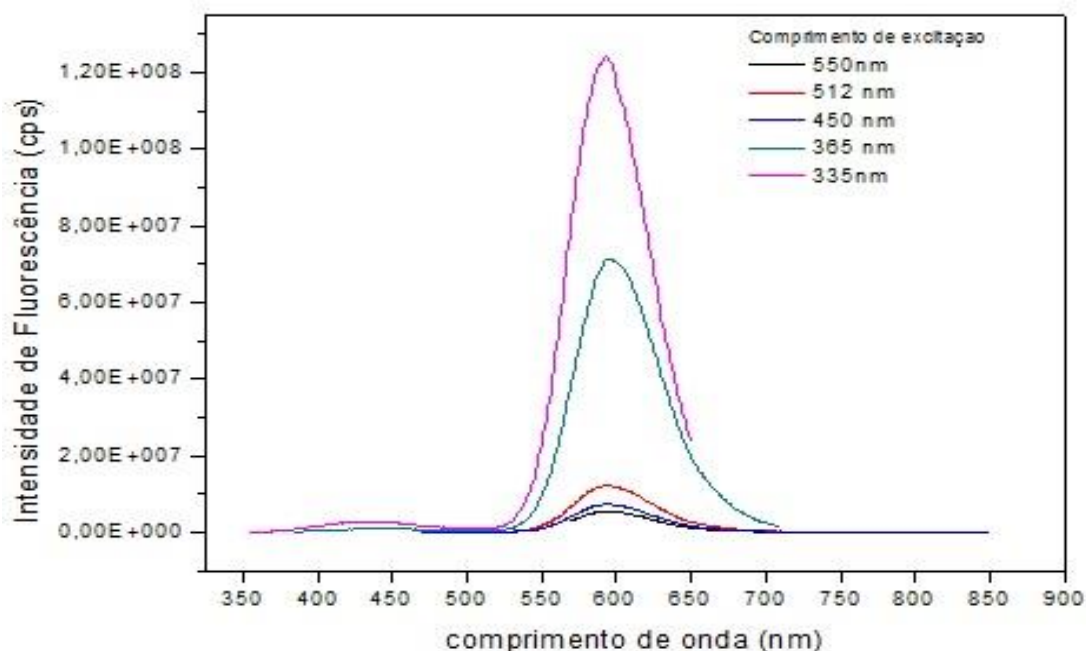


Figura 15. Espectro de emissão de fluorescência para amostra **s-ac-lav-aq 1,1** excitado em diferentes comprimentos de onda.

4.2.4. Eficiência quântica

A eficiência quântica de luminescência (EQL) é um parâmetro espectroscópico que dá a razão entre o número de fótons emitidos n_e e o número de fótons absorvidos n_i para um determinado material sob excitação de alguma fonte de luz :

$$\eta = \frac{n_e}{n_i} \quad (5)$$

Substâncias com altos rendimentos quânticos apresentam a relação entre fótons emitidos e absorvidos próxima da unidade, como ocorre, por exemplo, com as rodaminas (LAKOWICZ, 2006).

Há dois tipos de medidas de eficiência quântica: a eficiência quântica interna e eficiência quântica externa. A interna considera no cálculo apenas a parte não refletida da luz incidente, enquanto, na externa, todos os fótons incidentes na amostra, refletidos ou não, são considerados. Os valores calculados de eficiência quântica interna, para as amostras sintetizadas a partir de acetato e de cloreto são mostrados na tabela 13.

Tabela 13. Valores de eficiência quântica interna das amostras dos grupos **s-ac-lav-aq** e **s-cl-lav-aq**

Amostra	Eficiência quântica interna
s-ac-lav-aq 1,1	3,1%
s-ac-lav-aq 0,9	0,5%
s-ac-lav-aq 0,7	2,1%
s-cl-lav-aq 1,2	1,5%
s-cl-lav-aq 0,7	0,8%
s-cl-lav-aq 0,5	0,3%

A tabela mostra que a amostra com maior eficiência foi a amostra **s-ac-lav-aq1,1** com o rendimento 100% maior que a amostra **s-cl-lav-aq1,2** que apresentou a maior intensidade de emissão de fluorescência. Isto pode ser explicado devido aos íons acetatos durante a precipitação se ligarem a superfície das nanopartículas, esta camada de íons acetato leva a diminuição dos defeitos de superfície, o que leva a um aumento da eficiência quântica. Os valores de rendimento quântico são um indicativo de como os íons dopantes estão organizados na estrutura cristalina (FANG et al., 2010). No processo de absorção de fótons como ocorre com as nanopartículas de ZnS:Mn, nem todo fóton incidente é responsável pela criação de portadores de carga. Existem processos de absorção de fótons que não resultam na excitação dos elétrons com a consequente criação do par elétron-buraco e que competem com o processo de emissão fluorescente. Desta forma, uma explicação para os valores de rendimento quânticos determinados para as amostras é que parte dos íons dopantes estão fracamente adsorvidos na superfície do cristal. Estes íons adsorvidos na superfície agem como “armadilhas”, pois não permitem a recombinação do par elétron – buraco impedindo assim a emissão de fluorescente no nanocristal, desta forma, estes íons na superfície tornam-se defeitos que impedem à recombinação (elétron-buraco) que dá origem a emissão fotoluminescente. Para que a emissão ocorra de forma eficiente o íon dopante tem que ser incorporado na rede hospedeira e estar razoavelmente isolado de outros íons dopantes antes que possa agir como um centro de recombinação elétron-buraco. Outro ponto que dificulta a obtenção de melhores resultados de rendimento quântico é que a precipitação das nanopartículas de

ZnS:Mn em meio aquoso leva a formação de grandes quantidades de vacâncias devido a defeitos na estrutura cristalina, decorrentes da grande relação de superfície/volume. Estes defeitos normalmente suprimem a luminescência. Devido a estes dois fatores: defeitos de superfície e adsorção de íons dopantes na superfície, as sínteses em meio aquoso em geral apresentam rendimento quânticos mais baixos quando comparados com outros métodos de síntese.

Fang e colaboradores (2010) mostram que a síntese direta em meio aquoso sem funcionalização apresenta eficiência quântica média de 2 a 5%. Isso ocorre devido aos defeitos da superfície das nanopartículas não funcionalizadas. Para aumentar a eficiência quântica os autores acrescentaram uma “casca” de ZnS para diminuir os defeitos de superfície do ZnS:Mn, com essa estratégia a eficiência quântica obtida foi de 35%. Para nanopartículas sintetizadas em meio orgânico os rendimentos quânticos obtidos estão entre 40% - 70% em média (PRADHAN et al., 2007). Dong e colaboradores (2010) funcionalizaram as nanopartículas com ácido oléico obtendo uma eficiência quântica de 15%, indicando que o ácido oléico diminuiu os defeitos de superfície.

As amostras não aquecidas apresentaram emissão de fluorescência maior do que as amostras aquecidas, conforme mostra a tabela 15.

Tabela 14. Valores de eficiência quântica interna das amostras do grupo **s-cl-lav**.

	Relação nominal	Aquecida	Sem aquecer
s-cl-lav	2,4	1,5%	1,9%
s-cl-lav	3,6	0,8%	1,1%
s-cl-lav	4,8	0,3%	0,4%

Isto pode ser explicado considerando que mesmo que a síntese em temperatura ambiente não tenha levado a formação de nanocristais maiores e com um maior grau de cristalinidade, houve uma maior porcentagem de dopagem, independente se os íons ficaram na superfície das nanopartículas ou se houve a substituição dos íons Zn^{2+} por íons Mn^{2+} . A maior quantidade de íons

dopantes nas amostras não aquecidas levam a uma maior emissão de fluorescência quando esses são excitados levando assim, um maior rendimento quântico quando comparado com as amostras aquecidas.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível sintetizar nanopartículas de sulfeto de zinco dopadas com manganês por coprecipitação em diferentes condições de síntese e de composições. Foi feita a caracterização estrutural por difratometria de raios X, espectroscopia de absorção atômica e espectroscopia dispersiva de raio X.

A análise estrutural mostrou a formação da fase cristalina blenda de zinco em todas as nanopartículas com os diâmetros médios estimados entre 3 e 5 nm. A relação de dopagem obtida Mn/Zn ficou entre 0,3% e 1,2%.

As propriedades ópticas foram estudadas por espectroscopia UV-Vis e espectroscopia de fluorescência. As análises mostraram um deslocamento da banda de absorção para comprimentos menores do que o ZnS (bulk) indicando o efeito de confinamento quântico nas nanopartículas obtidas. O espectro de emissão de todas as nanopartículas apresentou o máximo emissão em 590nm, o que confirma a dopagem do ZnS apenas com os íons Mn^{2+} .

O rendimento quântico apresentado pelas amostras variou de 0,3% a 3,1%, estes resultados são condizentes com sínteses feitas diretamente em meio aquoso, sem funcionalização concomitante com a precipitação. As amostras sintetizadas com acetato apresentaram maior rendimento quântico devido aos íons acetato ligarem-se a superfície das nanopartículas durante a síntese minimizando os defeitos de superfície.

ALIVISATOS, A. P. Semiconductor Clusters , Nanocrystals , and Quantum Dots. **Nature**, v. 271, n. 5251, p. 933–937, 2007.

BEAULAC, R.; ARCHER, P. I.; GAMELIN, D. R. Luminescence in colloidal Mn^{2+} doped semiconductor nanocrystals. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 7, p. 1582–1589, 2008.

BIJU, V.; ITOH, T.; ANAS, A.; SUJITH, A.; ISHIKAWA, M. Semiconductor quantum dots and metal nanoparticles: syntheses, optical properties, and biological applications. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 391, n. 7, p. 2469–95, 2008.

BURDA, C.; CHEN, X.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical Reviews**, v. 105, No. 4, p.1025-1102, 2005.

CAO, J.; YANG, J.; ZHANG, Y.; YANG, L.; WANG, D.; WEI, M.; WANG, Y.; LIU, Y.; GAO, M.; LIU, X. Growth mechanism and blue shift of Mn^{2+} luminescence for wurtzite ZnS:Mn^{2+} nanowires. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 7, p. 75-77, 2010.

CHAN, W. C. W.; MAXWELL, D. J.; GAO, X.; BAILEY, R. E.; HAN, M.; NIE, S. Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging. **Current opinion in biotechnology**, v. 13, n. 1, p. 40–46, 2002.

CHENG, Z.; ZAKI, A. AL; HUI, J. Z.; MUZYKANTOV, V. R.; TSOURKAS, A. Multifunctional nanoparticles: cost versus benefit of adding targeting and imaging capabilities. **Science**, v. 338, n. 6109, p. 903–10, 2012.

COSTA-FERNÁNDEZ, J. M.; PEREIRO, R.; SANZ-MEDEL, A. The use of luminescent quantum dots for optical sensing. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 3, p. 207–218, 2006.

DATTA, R.; JAITAWAT, S. Nanotechnology — The new frontier of medicine. **Medical Journal Armed Forces India**, v. 62, n. 3, p. 263–268, 2006.

DONG, B.; CAO, L.; SU, G.; LIU, W.; QU, H.; ZHAI, H. Water-soluble ZnS:Mn/ZnS core/shell nanoparticles prepared by a novel two-step method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 492, n. 1-2, p. 363–367, 2010.

DUNCAN J SHAW. **Introdução a química de colóides e de superfície**. São Paulo: Edgar Blucher, 1975.

ERWIN, S. C.; ZU, L.; HAFTEL, M. I.; EFROS, A. L.; KENNEDY, T. A. Doping semiconductor nanocrystals. **Nature**, v. 436, n. 7047, p. 91–94, 2005.

FANG, X.; ZHAI, T.; GAUTAM, U. K.; LI, L.; WU, L.; BANDO, Y.; GOLBERG, D. ZnS nanostructures: From synthesis to applications. **Progress in Materials Science**, v. 56, n. 2, p. 175–287, 2011.

FANG, Z.; WU, P.; ZHONG, X.; YANG, Y. J. Synthesis of highly luminescent Mn:ZnSe/ZnS nanocrystals in aqueous media. **Nanotechnology**, v. 21, n. 30, p. 305-311, 2010.

GALLAGHER, D.; HÉADY, W. E.; RACZ, J. M.; BHARGAVA, R. N. Homogeneous precipitation of doped zinc sulfide nanocrystals for photonic applications. **Journal of Materials Research**, v. 10, n. May 2015, p. 870–876, 1995.

GALLI, G. Doping the undopable. **Nature**, v. 436, n. 07, p. 32–33, 2005.

HERNÁNDEZ-GORDILLO, A.; TZOMPANTZI, F.; GÓMEZ, R. An efficient ZnS-UV photocatalysts generated in situ from ZnS(en)0.5 hybrid during the H₂ production in methanol–water solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 22, p. 17002–17008, 2012.

HOA, T. T. Q.; VU, L. VAN; CANH, T. D.; LONG, N. N. Preparation of ZnS nanoparticles by hydrothermal method. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 187, p. 12081-12089, 2009.

ISSA, B.; OBAIDAT, I. M.; ALBISS, B. A.; HAIK, Y. Magnetic Nanoparticles : Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications. **International Journal of Molecular Sciences**, p. 266–305, 2013.

ISSA, M. C.; MANELA-AZULAY, M. Photodynamic therapy : a review of the literature and image documentation. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 85, n. 4, p. 501–511, 2010.

JAIN, K. K. Nanotechnology in clinical laboratory diagnostics. **Clinica chimica acta**, v. 358, n. 1, p. 37–54, 2005.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. John Wiley & Sons, 2005.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. Springer, 2006.

LIM, J.; YEAP, S. P.; CHE, H. X.; LOW, S. C. Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering. **Nanoscale research letters**, v. 8, n. 1, p. 381-387, 2013.

MA, X.; SONG, J.; YU, Z. The light emission properties of ZnS:Mn nanoparticles. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 15, p. 5043–5045, 2011.

MALVERN. **Zeta Potential An Introduction in 30 Minutes**. Malvern Instruments, 2004.

MALVERN. **Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes**. Malvern Instruments, 2004.

MOHAGHEGHPOUR, E.; RABIEE, M.; MOZTARZADEH, F.; TAHRIRI, M. Processing Research Effect of manganese (Mn) doping on the optical properties

of zinc sulfide (ZnS) semiconductor nanocrystals. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 11, n. 2, p. 144–149, 2010.

MURUGADOSS, G.; RAJAMANNAN, B.; RAMASAMY, V. Synthesis, characterization and optical properties of water-soluble ZnS:Mn²⁺ nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 130, n. 11, p. 2032–2039, 2010.

NAVARRO, D. A.; BANERJEE, S.; WATSON, D. F.; AGA, D. S. Differences in soil mobility and degradability between water-dispersible CdSe and CdSe/ZnS quantum dots. **Environmental science & technology**, v. 45, n. 15, p. 6343–6349, 2011.

NIRMAL, M.; BRUS, L. Luminescence Photophysics in Semiconductor Nanocrystals. **Accounts of Chemical Research**, v. 32, n. 5, p. 407–414, 1999.

PARAK, W. J.; GERION, D.; PELLEGRINO, T.; et al. Biological applications of colloidal nanocrystals. **Nanotechnology**, v. 15, p. 15–27, 2003.

PRADHAN, N.; BATTAGLIA, D. M.; LIU, Y.; PENG, X. Efficient, stable, small, and water-soluble doped ZnSe nanocrystal emitters as non-cadmium biomedical labels. **Nano letters**, v. 7, n. 2, p. 312–317, 2007.

PRADEEP, T. **NANO :The Essentials**. Tata McGraw-Hill, 2007.

REISS, P. ZnSe based colloidal nanocrystals: synthesis, shape control, core/shell, alloy and doped systems. **New Journal of Chemistry**, v. 31, n. 11, p. 1843, 2007.

RODUNER, E. Size matters: why nanomaterials are different. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 7, p. 583–592, 2006.

RUI, Z.; YINGBO, L.; SHUQING, S. Synthesis and characterization of high-quality colloidal Mn²⁺ doped ZnS nanoparticles. **Optical Materials**, v. 34, n. 11, p. 1788–1794, 2012.

SAHOO, S. K.; PARVEEN, S.; PANDA, J. J. The present and future of nanotechnology in human health care. **Nanomedicine : nanotechnology, biology, and medicine**, v. 3, n. 1, p. 20–31, 2007.

SHEN, S.; WANG, Q. Rational Tuning the Optical Properties of Metal Sulfide Nanocrystals and Their Applications. **Chemistry of Materials**, 2013.

SHIM, M.; GUYOT-SIONNEST, P. n-type colloidal semiconductor nanocrystals. **Nature**, v. 407, p. 981–983, 2000

SHRIVER & ATKINS. Química Inorgânica. 4 ed. Guanabara Koogan, 2008.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principios de Análisis Instrumental**. Sixth ed. Cengage Learning, 2008.

SOUZA, R. **Síntese e Estudo das Propriedades Ópticas e Magnéticas de Pontos Quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$ Crescidos em Matrizes Vítreas**. 2008. (Tese de Doutorado) - Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2008

SOTELO-GONZALEZ, E.; FERNANDEZ-ARGÜELLES, M. T.; COSTA-FERNANDEZ, J. M.; SANZ-MEDEL, A. Mn-doped ZnS quantum dots for the determination of acetone by phosphorescence attenuation. **Analytica chimica acta**, v. 712, p. 120–6, 2012.

SUYVER, J. F.; WUISTER, S. F.; KELLY, J. J.; MEIJERINK, A. Synthesis and Photoluminescence of Nanocrystalline ZnS:Mn²⁺. **Nano Letters**, p. 20–24, 2001.

TRIPATHI, B.; VIJAY, Y. K.; WATE, S.; SINGH, F.; AVASTHI, D. K. Synthesis and luminescence properties of manganese-doped ZnS nanocrystals. **Solid-State Electronics**, v. 51, n. 1, p. 59–62, 2007.

TSOI, K. I. M. M.; DAI, Q. I. N.; ALMAN, B. A.; CHAN, W. C. W. Are Quantum Dots Toxic? Exploring the Discrepancy Between Cell Culture and Animal. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 3, p. 662–671, 2012.

WANG, Q.; FANG, T.; LIU, P.; MIN, X.; LI, X. Study of the bioeffects of CdTe quantum dots on Escherichia coli cells. **Journal of colloid and interface science**, v. 363, n. 2, p. 476–80, 2011.

WANG, X.; ZHUANG, J.; PENG, Q.; LI, Y. A general strategy for nanocrystal synthesis. **Nature**, v. 437, n. 7055, p. 121–124, 2005.

WANG, Y.; CHEN, L. Quantum dots, lighting up the research and development of nanomedicine. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, v. 7, n. 4, p. 385–402, 2011.

XIONG, S.; QI, W.; CHENG, Y.; HUANG, B. Universal relation for size dependent thermodynamic properties of metallic nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics** v,13, p. 10652–10660, 2011.

YAMASAKI, Y.; ASAMI, H.; ISOSHIMA, T.; KAMIYA, I.; HARA, M. Multi-wavelength intermittent photoluminescence of single CdSe quantum dots. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 4, n. 6, p. 519–522, 2003.

ZHAO, Y.; THORKESSON, K.; MASTROIANNI, A. J.; SCHILLING, T.; LUTHER, J. M.; RANCATORE, B. J.; MATSUNAGA, K.; JINNAI, H.; WU, Y.; POULSEN, D.; FRÉCHET, J. M. J.; ALIVISATOS, A. P.; XU, T. Small-molecule-directed nanoparticle assembly towards stimuli-responsive nanocomposites. **Nature materials**, v. 8, n. 12, p. 979–85, 2009.

ZHOU, S.; LI, Y.; CHEN, Z.; XIA, L. X.; CHEN, N.; DU, G. Luminescence enhancement of zinc blende ZnS:Cl⁻ nanoparticles synthesized by a low temperature solid state reaction method. **Ceramics International**, v. 39, n. 6, p. 6763–6768, 2013.

