

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

**NANOTUBOS HÍBRIDOS DE TiO_2
PARA APLICAÇÕES NA MEDICINA**

Henrique Antonio Mendonça Faria

Itajubá

2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

NANOTUBOS HÍBRIDOS DE TiO₂
PARA APLICAÇÕES NA MEDICINA

Henrique Antonio Mendonça Faria

Trabalho final de graduação apresentado
como requisito parcial para a obtenção
do título de Bacharel em Física

Orientador: Prof. Dr.
Alvaro Antonio Alencar de Queiroz

Itajubá/MG,
24 de novembro de 2011

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

Faria, Henrique Antonio Mendonça.

Nanotubos Híbridos TiO_2 de para aplicações na medicina / Henrique Antonio Mendonça Faria. – Itajubá, MG, 2011. 136 f. : Il.

Orientador: Prof. Dr. Alvaro Antonio Alencar de Queiroz.

Trabalho final de graduação – Universidade Federal de Itajubá.
Instituto de Ciências Exatas. Departamento de Física e Química.

1. Nanotubos de TiO_2 – 2. Pontos quânticos. – 3. ZnS . –
4. Nanomedicina. I. Queiroz, A. A. A.

Ao meu pai José Maria (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Ao professor Alvaro pela prestimosa ajuda que me forneceu durante a realização deste trabalho e pela dedicação em me iniciar na ciência.

À minha mãe Victória Régia (*in memoriam*) pelas inspirações e exemplos de vida.

Às minhas irmãs: Izabel e Helena pelo imenso apoio oferecido durante o curso.

À querida Simoni pela paciência e incentivo que sempre tem me inspirado.

Aos professores que me auxiliaram durante a graduação de Física e colaboraram de maneira significativa para conclusão desta etapa de minha formação.

A nanotecnologia é uma tecnologia emergente com enorme potencial para biotecnologia, medicina e tecnologias médicas. Novos nanobiomateriais, e nanodispositivos são atualmente fabricados e controlados por equipamentos e técnicas da nanotecnologia, nas quais são investigadas e ajustadas propriedades, respostas e funções bioativas, até dimensões abaixo de 100 nm. Os atuais avanços da nanotecnologia na medicina moderna incluem a detecção, diagnóstico por imagem, monitoramento e terapia de doenças. A largura de *bandgap* e a grande cobertura de energia de excitação dos nanotubos TiO₂ podem gerar novas aplicações de interesse para nanomedicina após sua superfície ser modificada com pontos quânticos de ZnS. Neste trabalho, nanotubos híbridos de TiO₂/ZnS foram preparados e caracterizados microestruturalmente por: microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de fluorescência (PL) e difração de raios X (DRX) no sentido de investigar a estrutura, morfologia e propriedades. A difração de raios X para amostra em forma de pó fino do nanocompósito TiO₂/ZnS identificou a fase anatase do TiO₂, enquanto o ZnS exibiu a fase wurtzita. O nano-híbrido de TiO₂/ZnS revelou novas propriedades ópticas com respeito à absorção, a qual é diferente daquela observada no TiO₂ ou ZnS. Quando comparado o espectro de absorção do TiO₂ e o ZnS, observou-se um desvio da banda de absorção para o vermelho no híbrido TiO₂/ZnS. O método de Espectroscopia UV-Vis por refletância difusa foi aplicada para estimar a energia de *bandgap* do nanocompósito TiO₂/ZnS sintetizado. Nanotubos de TiO₂ puros mostram picos de emissão em 395 nm, correspondendo ao *bandgap* de 3,2 eV. O valor da energia de *bandgap* diminuiu para 3,0 eV com o acréscimo do ZnS. O enxofre do ZnS mostrou ser capaz de dopar a superfície dos nanotubos do TiO₂, diminuindo o valor da energia de *bandgap*. A fim de investigar a utilização do híbrido TiO₂/ZnS como marcador em células biológicas o nanocomposto foi incubado em células vegetais. O TiO₂ revestido com pontos quânticos (PQs) de ZnS mostrou boa capacidade de bioimagem em células vegetais e indicou seu potencial para aplicações na nanomedicina.

Palavras-chave: Nanotubos, TiO₂, Pontos quânticos, ZnS, nanomedicina.

ABSTRACT

Nanotechnology is an emerging technology with enormous potential in biotechnology, medicine and medical technology. Novel nanobiomaterials, and nanodevices are currently fabricated and controlled by nanotechnology tools and techniques, which investigate and tune the properties, responses and functions of living and non-living matter, at sizes below 100 nm. The current advances of nanotechnology in modern medicine include the detection, disease diagnosis and imaging, monitoring, and therapeutics. The wide band gap and large excitation binding energy of TiO₂ nanotubes may generate new interesting applications in nanomedicine after their surface modifications with ZnS quantum dots. In this work, the hybrid TiO₂/ZnS nanotubes were prepared. Scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), fluorescence spectroscopy and X-ray diffraction techniques have been used to investigate the structure, morphology and optical properties of the hybrid TiO₂/ZnS nanotubes. The powder XRD patterns of the TiO₂/ZnS nanocomposites identified the anatase-phase TiO₂, while the ZnS exhibited the wurtzite-phase. The prepared TiO₂/ZnS nanotubes showed new optical properties concerning about the absorption, which is different from those of the TiO₂ or ZnS. Compared with TiO₂ and ZnS, it was observed a red shift of the UV absorption band for the hybrid TiO₂/ZnS nanotubes. The method of UV/VIS diffuse reflectance spectroscopy was employed to estimate the band gap energies of the synthesized TiO₂/ZnS nanocomposite. The pure TiO₂ nanotubes shows high emission at 395 nm, corresponding to its band gap of 3,2 eV. The value of band gap energy decreases for 3,0 eV with increasing content of ZnS. The sulphur from ZnS appears to be able to doping the TiO₂ nanotubes surfaces, decreasing the value of band gap energy. In order to use the synthesized TiO₂/ZnS for *in vivo* bio-cell labeling the nanocomposite was incubated in vegetables cells. The TiO₂ coated with ZnS quantum dots (QDs) showed good bio-imaging capability on plant cells and indicate their potential application in nanomedicine.

Keywords: Nanotubes, TiO₂, Quantum dots, ZnS, nanomedicine.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. NANOTECNOLOGIA NA ÁREA DA SAÚDE	5
2.1. Introdução	5
2.2. Breve histórico da nanomedicina	5
2.3. Definição de nanomedicina	7
2.4. Aplicações da Nanotecnologia na medicina	7
2.4.1. Nanodiagnósticos <i>in vitro</i> e <i>in vivo</i>	10
2.4.2. Nanofármacos	15
2.4.3. Pontos quânticos na medicina	17
3. FENÔMENOS QUÂNTICOS DOS NANONOSISTEMAS	20
3.1. Introdução	20
3.2. Estrutura de baixa dimensionalidade e a densidade de estados eletrônicos	21
3.3. Estrutura cristalina do dióxido de Titânio	30
3.4. Propriedade fotocatalíticas do TiO ₂	31
3.5. Nanoestruturas de TiO ₂	32
3.5.1. Morfologia das nanoestruturas	33
3.5.2. Estados eletrônicos e topologia em materiais nanoestruturados	34
3.6. Pontos quânticos de ZnS	37
3.6.1. Estrutura eletrônica e bandas de energia de pontos quânticos	37
4. MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOTUBOS DE TiO ₂	40
4.1. Introdução	40
4.2. Método do molde (<i>template</i>)	42
4.3. Oxidação anódica para a síntese de nanotubos de TiO ₂	43
4.4. Tratamento hidrotérmico	44
4.5. Método sol-gel	46
5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOSISTEMAS	48
5.1. Difractometria de raios X	48
5.1.1. O método de Laue	49
5.1.2. O método de Debye Scherrer	50

5.2. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	53
5.2.1. A lei de Lambert-Beer	56
5.2.2. Espectroscopia de reflexão difusa	59
5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	61
5.3.1. Princípios de funcionamento do MEV	61
5.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	68
5.4.1. Elétrons como partículas ópticas	69
5.4.2. Deflexão por campos elétricos e magnéticos	73
5.4.3. Característica ondulatória do elétron	75
5.5. Microanálise de raios X	77
5.6. Espectroscopia de fluorescência (PL)	78
5.6.1. Instrumentos para fluorescência	81
6. MATERIAIS E MÉTODOS	84
6.1. Síntese de nanotubos de TiO ₂	84
6.2. Caracterização de nanotubos de TiO ₂	87
6.2.1. Composição química e fase cristalina	87
6.2.2. Propriedade óticas dos nanotubos de TiO ₂	88
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	92
7.1. Introdução	92
7.2. Difratomia de raio X (DRX)	95
7.3. Espectroscopia molecular no UV-Vis por refletância difusa	96
7.4. Microscopias eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET)	101
7.5. Espectroscopia de fluorescência (PL)	103
8. CONCLUSÃO	109
9. PERSPECTIVAS FUTURAS	112
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	113
ANEXO 1 – Trabalhos apresentados	118
ANEXO 2 – Currículo Lattes	119

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

2.1.	Comparação das dimensões de diferente organismos	8
2.2.	Áreas de atuação da nanomedicina	10
2.3.	Biochip formado por nanotubos para a detecção de células neoplásicas	12
2.4.	Ilustração da técnica de FISH	13
2.5.	Ilustração de um nanotubo e o processo de absorção de fóton	14
2.6.	Micrografia MEV de nanoesferas transportadoras de partículas supermagnéticas	16
2.7.	Ilustração do efeito do tamanho da partícula nas propriedades ópticas de QDs ..	17

CAPÍTULO 3

3.1.	Geração progressiva de nanoestruturas	21
3.2.	Energia da superfície para fios quânticos de Na	22
3.3.	Comparação entre as densidades de estados para os diferentes sistemas de confinamento quântico	23
3.4.	Estrutura dos polimorfos do dióxido de titânio	30
3.5.	Mecanismo simplificado de ativação do TiO ₂	31
3.6.	Imagens obtidas por MET de nano-objetos de TiO ₂	34
3.7.	Espectro de EPR de nanocompósitos de TiO ₂	35
3.8.	Imagem HRTEM da superfície 010 de hastes de TiO ₂	36
3.9.	Imagem por MET de um nanobastão	36
3.10.	Estrutura de um ponto quântico	38

CAPÍTULO 4

4.1.	Surgimento dos trabalhos pioneiros de síntese de NTs de TiO ₂	40
4.2.	Etapas do método do molde (<i>template</i>)	42
4.3.	Micrografias obtidas por MEV dos nanotubos de TiO ₂ pelo método <i>template</i>	43
4.4.	Imagens de MEV de nanotubos de TiO ₂ obtido por anodização anódica	44
4.5.	Rota hidrotérmica para síntese de nanotubos de TiO ₂	45
4.6.	Micrografias de nanotubos de TiO ₂ obtidos pelo método sol-gel	46

CAPÍTULO 5

5.1.	Difração de um raio incidente	48
5.2.	Esquema do método de Laue	50
5.3.	Padrão de difração de um cristal observado no método de Laue	50
5.4.	Câmara de Debye-Scherrer	51
5.5.	Figuras de difração: Filme fotográfico (a) e Intensidade de picos (b)	51
5.6.	Espectroscopia UV-Vis	54
5.7.	Espectro de Absorção de TiO_2 . (—) Nanotubos. (---) Nanopartículas	55
5.8.	Diferença entre um feixe emitido e absorvido em uma amostra	56
5.9.	Bloco de material absorvente	57
5.10.	Perdas da radiação incidente no recipiente e no solvente	59
5.11.	Esquema de uma unidade de refletância difusa	60
5.12.	Tipos de interação do elétron com uma amostra	62
5.13.	Esquema de um microscópio eletrônico de varredura (MEV)	64
5.14.	Canhão eletrônico de um MEV	66
5.15.	Sistema de detecção no MEV	66
5.16.	Detector de Robison (a) e a semiconductor (b)	66
5.17.	Esquema do microscópio eletrônico de transmissão (MET)	68
5.18.	Emissão do elétron no canhão (MET)	70
5.19.	Deflexão do elétron	74
5.20.	Função de onda do elétron	76
5.21.	Processo de excitação de elétrons	77
5.22.	Esquema de detecção pela técnica EDS	78
5.23.	Espectro de fluorescência para uma solução de antraceno em álcool	79
5.24.	Diagrama de um fluorímetro de filtro	81
5.25.	Diagrama de um espectrofluorímetro	82

CAPÍTULO 6

6.1.	Micrografia MEV da membrana porosa de alumina utilizada na obtenção de nanotubos de TiO_2 através do método sol-gel de síntese	85
6.2.	Mecanismo de formação dos nanotubos de TiO_2 de acordo com a metodologia utilizada neste trabalho	86

6.3.	Ilustração dos equipamentos MEV-FEG com EDS JEOL JSM-670 1F (a) e MET FEOL JEM 40000FX (b) utilizados em colaboração com o IPEN	87
6.4.	Equipamentos FT-IR da Perkin Elmer modelo Spectrum One (a) e espectrofluorímetro da Varian modelo Cary Eclipse com detector de emissão e absorção na região do UV-Vis	88
6.5.	Equipamento UV-Vis Varian modelo Cary 50(a) e acessório para medidas em líquidos (b)	89
6.6.	Cubeta de quartzo contendo um amostra de TiO ₂ diluída (a) e Detalhes de acessórios para medidas de amostras em meios líquidos (b)	90
6.7.	Acessórios para medidas de amostras sólidas (a) e Envelope de polietileno transparente impregnado com amostra de TiO ₂ (b)	90
6.8.	TiO ₂ em pó fino (a) e TiO ₂ impregnado entre duas camadas de filme (b)	91

CAPÍTULO 7

7.1.	Ilustração simplificada do mecanismo de fotoativação do TiO ₂	93
7.2.	DRX dos nanotubos híbridos de TiO ₂ /ZnS. As barras correspondem à classificação da ICDD	96
7.3.	Janela óptica dos solventes a serem utilizados para a dispersão do TiO ₂	97
7.4.	Espectro molecular UV-Vis do TiO ₂ disperso em álcool Isopropílico	98
7.5.	Espectro molecular UV-Vis do TiO ₂ nanoparticulado depositado em filmes finos de polietileno	98
7.6.	Espectro molecular UV-Vis de nanopartículas de TiO ₂ depositado em filme fino de polietileno	99
7.7.	Detalhe do espectro molecular UV-Vis do TiO ₂ nanoparticulado	100
7.8.	Espectro molecular UV-Vis do TiO ₂ NK32 depositado em filme fino de polietileno	100
7.9.	Superposição dos espectros moleculares UV-Vis das amostras de TiO ₂ NK32 e TiO ₂ σ sintetizadas neste trabalho	101
7.10.	Micrografias dos nanotubos de TiO ₂ MEV (a) e MET (b)	102
7.11.	Micrografias do TiO ₂ (a) e TiO ₂ /ZnS (b) no MET e espectro de dispersão de energia EDS (c)	103
7.12.	Processos de excitação e relaxação	104
7.13.	Transferência de elétron e buraco em um sistema semiconductor acoplado	106
7.14.	Intensidade de fluorescência dos nanotubos de TiO ₂ e de TiO ₂ /ZnS	107
7.15.	Micrografia confocal em cultura de células do sicômoro duas horas após a incubação em meio contendo NTs híbridos de TiO ₂ /ZnS. Concentração de NTs de TiO ₂ /ZnS: 1014 por mL	108

ÍNDICE DE TABELAS

2.1.	Singularidades nas nanoestruturas	9
3.1.	Propriedades cristalográficas dos titanatos	31
4.1.	Comparação dos métodos atuais de fabricação de nanotubos de TiO ₂	41
5.1.	Propriedades e equações para o elétron	72

LISTA DE SIGLAS

- ANVISA** – Associação Nacional de Vigilância Sanitária
- AS** – Espectroscopia Auger
- BSE** – Feixe de elétrons retroespalhados
- CCD** – Do *Inglês*: Charged-Coupled Device
- CT** – Do *Inglês*: Computerized Tomography
- DE** – Densidade de estados eletrônicos
- DNA** – Ácido desoxirribonucléico
- DRIFTS** – Do *Inglês*: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformer Spectrometry
- DRX** – Difractometria de raios X
- EDS** – Espectroscopia por Dispersão de Energia
- EPR** – Do *Inglês*: Electron Paramagnetic Resonance
- EXAFS** – Do *Inglês*: Extended X-ray Absorption Fine Structure
- FISH** – Do *Inglês*: Hybridization Fluorescence *in situ*
- FT-IR** – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
- HRTEM** – Do *Inglês*: High Resolution Electron Microscopy
- HVEM** – Do *Inglês*: High Voltage Electron Microscopy
- ICDD** – Do *Inglês*: International Center for Diffraction Data
- ICSD** – Do *Inglês*: Inorganic Crystal Structure Database, Germany
- IPEN** – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo
- JCPDS** – Do *Inglês*: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
- MBE** – Feixes Moleculares Epitaxiais
- MET** – Microscopia Eletrônica de Transmissão.
- MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura.
- MN's** – Materiais nanoestruturados
- MOCVD** – Deposição Química de Organometálicos
- MRI** – Do *Inglês*: Magnetic Resonance Imaging
- NIH** – Do *Inglês*: National Institutes of Health
- PEG** – Polietileno glicol

PL – Do *Inglês*: Phosforescence Spectroscopy

PMMA – Polimetacrilato de metila

QD – Do *Inglês*: Quantum Dot

RNA – Ácido ribonucleico

SAQ's – Do *Inglês*: Self-Assembled Quantum Dots

SE – Elétrons secundários

TFD – Terapia Fotodinâmica

TNT's – Nanotubos

TRC – Tubos de raios catódicos

UV – Radiação eletromagnética no comprimento de onda do ultravioleta

UV-Vis – Espectroscopia no comprimento de onda do Ultravioleta-visível

XANES – Do *Inglês*: X-ray Absorption Near Edge Structure

LISTA DE SÍMBOLOS E CONSTANTES

- λ_B – Comprimento de onda de De Broglie, 22
 δ – Delta de Dirac, 24
 $\phi(x)$ – Distribuição gaussiana, 24
 V – Energia potencial, 25
 L – Aresta de uma caixa cúbica, 25
 h – Constante de Planck ($h=6,626.10^{-34}$ j.s), 25
 \hbar – Constante de Planck sobre o fator 2π , 25
 ∇^2 – Operador laplaciano, 25
 $\psi(x, y, z)$ – Função de onda em coordenadas cartesianas, 25
 E – Energia total do sistema, 25
 m – Massa total de um sistema, 25
 $\Delta\phi_C$ – Variação de energia potencial, 25
 $\Phi(x, y, z)$ – Energia potencial em coordenadas cartesianas, 25
 $V(x, y, z)$ – Energia potencial em coordenadas cartesianas, 26
 E_{nx}, E_{ny}, E_{nz} – Energias quantizadas nas direções x, y e z , 26
 $E_{n_x n_y n_z}$ – Energia total quantizada, 26
 n_x, n_y, n_z – Números inteiros ($0, 1, 2, \dots$), 26
 k_x, k_y – Constantes restauradoras do oscilador armônico ($k = \omega^2 m$), 27
 ω – Frequência angular, 28
 ω_0 – Frequência fundamental de vibração, 28
 $N(E)$ – Densidade de estados eletrônicos, 29
 \mathcal{V} – Volume total do sistema, 29
 E_c – nível de energia permitido, 29
 a – Parâmetro de rede da estrutura cristalina, 31
 c – Parâmetro de rede da estrutura cristalina, 31
BC – Banda de condução eletrônica, 31
BV – Banda de valência eletrônica, 31
 E_{bp} – Energia de bandgap, 31
 e^- – Elétron, 31
 h^+ – Buraco ou lacuna, 31
 m^* – Massa efetiva do sistema, 38
 H – Hamiltoniana, 38
 N – Número de partículas do sistema, 38

ϵ_r – Constante dielétrica do meio, 38
 ϵ_o – Permissividade no vácuo ($\epsilon_o = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), 38
 \vec{r}_i, \vec{r}_j – Vetores posição, 38
 p_i – Momento linear de uma partícula, 38
 λ – Comprimento de onda da radiação incidente, 48
 n – Número inteiro que indica a ordem da difração, 48
 d – Distância interplanar para um conjunto de planos na lei de Bragg , 48
 hkl – Índices de Müller das direções cristalográficas , 49
 θ – Ângulo entre o raio de incidência e o plano cristalino, 49
 c – Velocidade da luz no vácuo ($c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$), 53
 eV – Elétron volt ($1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$), 53
 p – Quantidade de luz que atravessa um meio, 56
 p_o – Quantidade de luz que incide sobre um meio , 56
 c – Concentração de uma solução, 56
 b – Caminho percorrido por um feixe de luz, 56
 A – Absorvância, 56
 T – Transmitância, 56
 ϵ – Absortividade molar ou coeficiente extinção, 56
 S – Área, 57
 a – Seção de choque ou captura, 57
 m_o – Massa de repouso do elétron ($m_o = 0,5 \text{ MeV}$), 69
 e – Carga do elétron ($e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$), 69
 E – Campo elétrico, 69
 B – Campo magnético, 69
 F – Força, 69
 v – Velocidade de uma partícula, 69
 Φ – Energia potencial, 70
 U – Diferença de potencial entre dois pontos, 70
 W – Trabalho, 71
 ϵ – Ângulos de deflecção, 74
 p – Momento linear, 74
 ν – Frequência eletromagnética, 75
 k – Vetor de onda, 75
 E_k – Energia cinética, 76
 E_T – Energia total, 76
 $h\nu$ – Energia de um fóton, 76
 F – Potência da radiação fluorescente, 79
 K – Temperatura absoluta (escala kelvin), 86

A Nanotecnologia tem possibilitado o desenvolvimento de materiais com propriedades físico-químicas e biológicas extensíveis a um número interessante de aplicações tanto ao nível da Engenharia quanto ao das Ciências da Saúde. A escala nanométrica permite a gênese de novos materiais em escala de camadas atômicas onde características surpreendentes são observadas e desafiam as Ciências da Natureza. Dimensionalmente, tais estruturas coincidem com àquelas típicas das unidades funcionais nos organismos vivos como células e moléculas, possibilitando a interação das nanoestruturas com as unidades fundamentais dos organismos biológicos vivos, a exemplo da molécula transmissora da informação, o ácido desoxirribonucleico (DNA).

Os materiais nanométricos frequentemente apresentam propriedades significativamente novas se comparados àqueles em escala microscópica. Recentemente a nanotecnologia tem promovido avanços significativos na medicina e deverá fornecer, num futuro muito próximo, formas clínicas revolucionárias para a prevenção, diagnóstico e tratamento de enfermidades que afligem a espécie humana quanto à sua perpetuação, tais como o câncer, infarto agudo do miocárdio, o diabetes, entre outras.

A medicina tem utilizado a nanotecnologia no projeto de biomarcadores mais eficientes para a detecção de células ou tecidos tumorais anormais, proporcionando um espantoso grau de evolução da medicina diagnóstica e preventiva, particularmente no tratamento do câncer. Nesse caso, a nanotecnologia parece ter um potencial significativo para a melhora da sensibilidade de técnicas de diagnóstico *in vitro* e *in vivo*, propiciando tecnologias de detecção mais sensíveis ou agentes de contraste com maior sensibilidade e especificidade que os atualmente utilizados pela medicina tradicional.

O estreitamento da interface entre as Ciências da Natureza (Física, Química, Biologia) e da Saúde (Farmácia, Medicina) tem propiciado o surgimento de um novo campo da medicina, a nanomedicina. A nanomedicina é um campo de estudo recente da medicina envolvendo nanociência e nanotecnologia. A manipulação de moléculas bioativas ou, nanomateriais óticamente ativos permite o acesso por parte do médico a uma vasta área de aplicações que exploram interações entre moléculas artificiais ou nanodispositivos e a

célula biológica propiciando novos métodos de diagnóstico por imagens, biossensores, sistemas de liberação controlada de fármacos e outros sistemas de interesse da medicina.

As principais vantagens da nanomedicina, termo que vem sendo usado para designar a nanotecnologia aplicada à medicina, são a minimização dos custos com a saúde e a detecção precoce e eficiente das doenças. Os nanodispositivos associados aos métodos computacionais torna possível uma intervenção menos invasiva no paciente e mais eficaz no tratamento e/ou diagnóstico.

Do ponto de vista terapêutico, agentes de transporte e entrega de fármacos em escala nano permitem uma terapia localizada tendo como alvo apenas as células doentes, aumentando assim a eficácia do tratamento e promovendo a redução de efeitos colaterais indesejados. Graças à nanotecnologia, células-tronco e sinalizadores biológicos serão componentes essenciais para implantes, e a regeneração dos tecidos biológicos danificados. Ao mesmo tempo em que a doença é tratada imagens da região associadas a técnicas de ensaio bioquímico serão usadas para monitorar a liberação de fármacos ou para acompanhar o andamento da terapia. Esta lógica terapêutica tem levado ao desenvolvimento de novos tratamentos, modificando significativamente a qualidade de vida dos indivíduos, reduzindo drasticamente os custos sociais e econômicos relacionados com a gestão da saúde pública. Doenças como o diabetes e o câncer exigem o monitoramento contínuo do paciente nos níveis terapêuticos e pós-terapêuticos exigindo um controle rigoroso de administração de fármacos. A Medicação contínua pode ser mais conveniente se administrada por dispositivos nanométricos a exemplo das bombas de insulina ou quimioterápicos. Tais nanodispositivos liberam fármacos de uma maneira controlada durante o intervalo terapêutico necessário.

A Oncologia é uma das áreas mais beneficiadas pela nanotecnologia. Alguns tipos de tumores podem ser controlados por medicação contínua estendendo a expectativa de vida do paciente. No caso de resistência aos medicamentos, tão comum nos tratamentos por quimioterápicos, os sinais de progressão da doença pode ser imediatamente detectado por nanosistemas implantáveis inteligentes e transmitido simultaneamente via satélite para o profissional que acompanha o paciente.

O número de trabalhos publicados sobre nanomedicina cresceu significativamente nas últimas duas décadas. Organizações governamentais como a *European Science Foudation*, a *Royal Society (UK)* e o *National Institutes of Health (EUA)* a partir do início deste século lançaram programas estratégicos, de desenvolvimento e regulamentações para

esta área da ciência, a nanomedicina. Certamente nos próximos anos assistiremos uma mudança vertiginosa na forma como a medicina é praticada atualmente.

Este trabalho apresenta uma contribuição para a nanomedicina diagnóstica e terapêutica do câncer, com o desenvolvimento de nanotubos de dióxido de titânio (TiO_2) revestido com pontos quânticos de ZnS.

Os nanotubos de TiO_2 despertam grande interesse devido à sua elevada área superficial, capacidade fotocatalítica e de transporte iônico. Em estado puro, esse composto possui absorção de radiação eletromagnética na faixa de comprimentos de onda do ultravioleta (200-380 nm).

O revestimento de nanotubos de TiO_2 com pontos quânticos de ZnS tem como objetivo estender a banda de absorção de radiação eletromagnética do semicondutor para a região do espectro eletromagnético visível (400-700 nm). O semicondutor TiO_2 , devido à sua estrutura de bandas de energia, apresenta propriedades extremamente interessantes para aplicação em um campo da medicina oncológica denominado terapia fotodinâmica (TFD).

Para uma melhor abordagem desse trabalho, sete capítulos foram desenvolvidos.

No Capítulo 1 foi introduzida a temática do trabalho e sua importância para o desenvolvimento científico e tecnológico de forma geral.

O Capítulo 2 apresenta um breve histórico sobre o surgimento da nanomedicina e sua interface com a nanotecnologia.

No Capítulo 3 alguns fenômenos quânticos observados em nanoestruturas a exemplo dos pontos quânticos e nanotubos são apresentados.

Uma vez que este trabalho aborda essencialmente a obtenção de nanotubos, os métodos de síntese dessas nanoestruturas são apresentados no Capítulo 4.

O Capítulo 5 faz uma revisão da literatura sobre a caracterização estrutural do semicondutor TiO_2 utilizando as seguintes técnicas de análise: Difractometria de raios X (DRX); espectroscopia do ultravioleta-visível (UV-Vis) na região de 200-700nm; microscopia eletrônica de varredura (MEV); microscopia eletrônica de transmissão (MET); espectroscopia de fluorescência (PL) e espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), na região de 400-4000 cm^{-1} . O objetivo desse capítulo é principalmente apresentar uma discussão sobre os fundamentos das técnicas comumente utilizadas na caracterização estrutural de nanoestruturas óticamente ativas. O Capítulo 6 apresenta a metodologia empregada na síntese do híbrido TiO_2 revestido com ZnS.

O Capítulo 7 apresenta os principais resultados obtidos a respeito da caracterização estrutural do TiO_2 e seu híbrido TiO_2/ZnS .

No Capítulo 8 são discutidas as principais conclusões decorrentes do desenvolvimento desse trabalho sob uma abordagem essencialmente experimental. O Capítulo 9 aponta as perspectivas futuras para o trabalho.

CAPÍTULO 2

NANOTECNOLOGIA NA ÁREA DA SAÚDE

2.1. INTRODUÇÃO

A nanomedicina é um campo de estudo recente da ciência e tecnologia. A nanoescala permite o acesso a uma vasta área do conhecimento com aplicações que exploram interações entre moléculas artificiais ou nanodispositivos e as biomoléculas. A operação em nanoescala possibilita explorar propriedades físicas, químicas e biológicas completamente diferentes daquelas observadas em microescala, penetrando assim, nos domínios do universo quântico. Os nanomateriais apresentam singularidades importantes quanto ao desenvolvimento das ciências básicas a exemplo de efeitos de tunelamento e confinamento quântico e mudança nos parâmetros de rede de materiais com estrutura periódica. Tais singularidades se manifestam em metamateriais, pontos quânticos, nanopartículas (nanotubos, nanoesferas, nanocubos).

As propriedades singulares das nanoestruturas têm permitido o desenvolvimento de materiais com propriedades óticas e magnéticas adequadas para o tratamento do câncer. Nesse sentido, o impacto da nanotecnologia na medicina é apresentado a seguir.

2.2. UM BREVE HISTÓRICO DA NANOMEDICINA

Os primeiros resultados relatados a respeito da aplicação da nanotecnologia na medicina podem ser identificados na década de 1960 com professor Peter Paul Speiser do *Swiss Federal Institute of Technology* ETH de Zurich [1]. As pesquisas pioneiras do professor Speiser focavam uma estratégia, essencialmente teórica, de desenvolver e controlar sistemas de transporte de fármacos em escalas miniaturizadas. Nesta mesma década desenvolveram-se as primeiras nanopartículas para o transporte de medicamentos.

O desenvolvimento tecnológico e industrial em escala nano é mais recente e remonta a última década deste século. No início dos anos 2000 o otimismo e o esforço de diversos cientistas colocaram a nanomedicina como ciência em uma perspectiva governamental. Organizações foram fundadas com estratégias específicas para esta área da medicina. Em 2003 a *European Science Foundation* [2], envolvendo mais de 100 cientistas

européus especialistas, lançou diretrizes para nanomedicina. Neste período cresceu o otimismo quanto à aplicação da nanotecnologia na medicina, trazendo significativos avanços no diagnóstico e tratamento de doenças. A política de recomendações foi publicada em 23 de fevereiro de 2005. Em junho de 2003 uma comissão da *Royal Society* do Reino Unido lançou um estudo independente que descreve o desenvolvimento e investigação da nanotecnologia no que diz respeito a novas regras, condutas éticas, saúde e questões sociais não cobertas pela regulação corrente. O termo final foi publicado em julho de 2004 [3].

Em 2004 uma Comissão da comunidade européia tornou pública a Estratégia Européia para Nanotecnologia [4]. Ao mesmo tempo um grupo da seletor *European Technology Platform on Nanomedicine* lançou em outubro de 2004 uma iniciativa em menor proporção do que a comissão européia. Um grupo de 40 especialistas da indústria, centros de pesquisa e academia prepararam uma visão regulatória para futuras pesquisas e prioridades na nanomedicina. Em setembro de 2005, este visionário artigo, foi revelado e estava baseado em uma agenda estratégica para o desenvolvimento da nanomedicina [5].

Mais recentemente, em 2007, a *European Foundation for Clinical Nanomedicine* estabeleceu uma base, na Suíça. Esta fundação, sem fins lucrativos, orienta os avanços na medicina para o benefício individual e da sociedade através da aplicação da nanociência. Intenciona a prevenção, diagnóstico e terapia através da nanomedicina bem como sua exploração e implicações. O reconhecimento de um grande impacto no futuro pelas nanociências na nanomedicina e a observação dos rápidos avanços nas aplicações médicas foram as razões para a criação dessa fundação.

Nos Estados Unidos, O *National Institutes of Health* (NIH), publicou o primeiro guia para a nanomedicina em 2004 [6]. Em seguida a NIH estabeleceu entre 2005 e 2006 um acordo nacional entre os centros de desenvolvimento em nanomedicina, com as orientações científicas e tecnológicas centradas no guia inicial da NIH. A meta do fundo comum do programa de nanomedicina, como parte do *National Health Institutes Nanomedicine* determinam como as máquinas celulares operarão em nível nanométrico e como usarão esses princípios para desenvolver a engenharia de novas tecnologias e dispositivos para recuperação de tecidos biológicos, prevenção e cura de doenças.

Em 2004 o *National Health Institutes Nanomedicine*, como parte da NIH lançou o plano de nanotecnologia para o tratamento e prevenção do câncer, uma iniciativa estratégica para transformar a oncologia clínica e a pesquisa do tratamento do câncer

através da aplicação direcionada da nanotecnologia [7]. A NIH está empenhada nos esforços para usar a nanotecnologia para mudar radicalmente a maneira de diagnosticar, tratar e prevenir o câncer.

No Brasil não existe até o momento nenhuma referência sobre nanomedicina nos órgãos oficiais de saúde como Ministério da Saúde, Associação Brasileira de Medicina, Conselho Federal de Medicina e ANVISA. Não há, portanto, uma organização estruturada nos órgãos governamentais de saúde de laboratórios que desenvolvem nanoproductos para a medicina. Entretanto, a nível acadêmico o número de trabalhos e pesquisa na área de nanotecnologia aplicada em medicina já é bastante significativo e parece estar em franco desenvolvimento.

2.3. DEFINIÇÃO DE NANOMEDICINA

Segundo o *National Institutes of Health* NIH, Instituto de Saúde Americano, a nanotecnologia é o entendimento e o controle da matéria em dimensões de aproximadamente de 1 a 100 nm, com o propósito de desenvolver novas aplicações tecnológicas. A nanotecnologia envolve imagem, medidas, modelagem e manipulação da matéria em nanoescala e, portanto, a nanomedicina é definida como a aplicação da nanotecnologia na medicina [6].

Para a *European Science Foundation*, Fundação de Saúde Europeia, a nanomedicina é a ciência e tecnologia para diagnosticar, tratar e prevenir doenças e traumatismos, preservando e promovendo a saúde humana, pelo uso de ferramentas moleculares e o conhecimento molecular no corpo humano [2]. Já para a *European Technology Platform on Nanomedicine* a nanomedicina é definida como a aplicação da nanotecnologia para saúde que explora frequentemente novas propriedades físicas, químicas e biológicas dos materiais em escala nanométrica [5].

2.4. APLICAÇÕES DA NANOTECNOLOGIA NA MEDICINA

Segundo a *European Technology Platform on Nanomedicine* [5] a nanomedicina pode ser definida como o completo monitoramento, controle, construção, reparo, defesa e melhora dos sistemas biológicos humanos a nível molecular através da pesquisa, projetos e construção de nanoestruturas e dispositivos visando benefícios médicos. Neste contexto a nanoescala pode incluir componentes ativos ou objetos na faixa de 1 a 100 nm, podendo

incluir microdispositivos que promovam interações ou informações ao nível nano na interface com o meio biológico. A Figura 2.1 ilustra uma comparação entre as escalas conhecidas de alguns organismos e componentes biológicos. Um sistema nanoparticulado compreende uma faixa de poucos nanômetros, o que significa que existirá a interação com biomoléculas na superfície ou mesmo no seu interior.

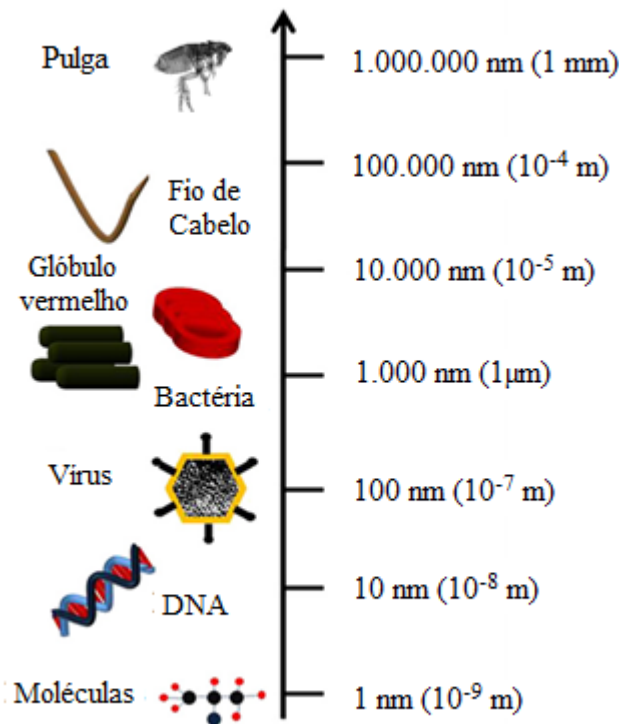


Figura 2.1: Comparação das dimensões de diferentes organismos.

Muitas leis das ciências da natureza presentes na escala nanométrica são diferentes daquelas observadas nas dimensões macroscópicas, como será detalhado no Capítulo 3 deste trabalho. As singularidades observadas no comportamento das nanoestruturas são responsáveis por características que poderão ser favoráveis às aplicações médicas. Tais características estão ilustradas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Singularidades nas nanoestruturas

Singularidade	Característica
A relação superfície/volume torna-se muito grande quando as dimensões decrescem.	Maior superfície disponível para interação com biomoléculas.
A viscosidade prevalece sobre a força gravitacional.	Maior interação com os canais capilares.
A distribuição de cargas é alterada.	Aumento de atividade físico-química.

A utilização da nanotecnologia na medicina diagnóstica pode ser feita aos níveis *in vitro* e *in vivo*. No caso do diagnóstico *in vitro* a investigação é efetuada através da interação entre nanopartículas e os hemometabólitos, bem como *in vivo*, usando os nanodispositivos como biossensores implantáveis. Uma segunda área de aplicação é o uso de nanopartículas como transportadoras de fármacos. Uma terceira compreende a aplicação na medicina regenerativa, desenvolvendo biomateriais biocompatíveis como suporte para o crescimento de células. A nanomedicina pode contribuir para o desenvolvimento de uma medicina personalizada para diagnóstico e tratamento. Entretanto existe a necessidade constante em se estabelecer condutas de segurança para o uso efetivo da nanotecnologia na medicina. A Figura 2.2 ilustra as possíveis áreas de atuação da nanomedicina, algumas em franco desenvolvimento e outras com perspectivas promissoras. A aplicação da nanotecnologia em medicina diagnóstica e terapêutica focaliza três grandes eixos transversais com independência das patologias: medicina regenerativa dos tecidos biológicos, desenvolvimento de novos sistemas de liberação de fármacos e novos sistemas para a melhora do diagnóstico clínico tanto *in vivo* como *in vitro*.

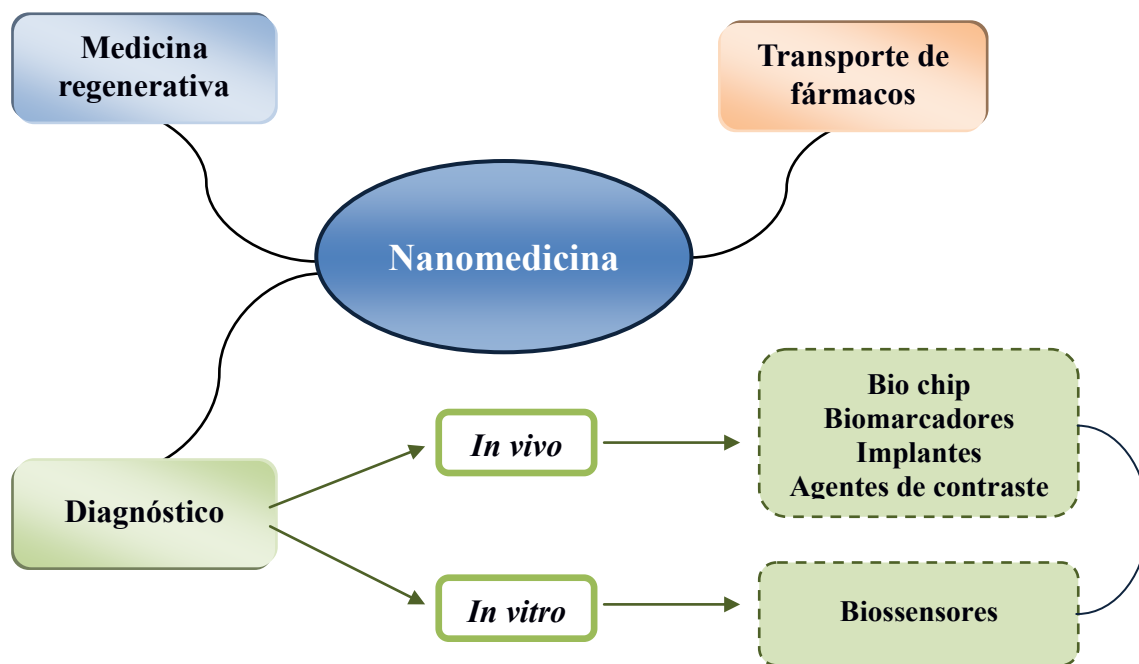


Figura 2.2: Áreas de atuação da nanomedicina.

Atualmente existe uma intensa atividade científica e tecnológica em nanomedicina ao redor do mundo, representada essencialmente pela indústria farmacêutica e de biotecnologia. Estima-se que, em 2007 o mercado mundial para os nanosistemas de liberação controlada de fármacos tenha faturado cerca de 70 bilhões €. O faturamento na área de Engenharia de Tecidos Biológicos em 2010 alcançou cerca de 100 bilhões de €. E a previsão para o mercado mundial em nanodiagnóstico é de 22 bilhões € [4].

2.4.1. Nanodiagnósticos *in vitro* e *in vivo*

O nanodiagnóstico possibilita a identificação de enfermidades ou da predisposição do paciente a enfermidades ao nível celular ou molecular mediante a utilização de nanodispositivos. Sob esse conceito se unifica a necessidade social e clínica junto com a capacidade tecnológica para se detectar enfermidades em seu estágio inicial ou mesmo se prever o efeito indesejável dos fármacos utilizado na medicina terapêutica antes de sua prescrição. A aplicação da nanotecnologia na medicina diagnóstica aborda dois grandes campos de aplicação, o diagnóstico *in vitro* e o diagnóstico *in vivo*.

Denominam-se análises *in vitro* àquelas nas quais são coletados os fluidos biológicos ou biópsias para a quantificação de seus metabólitos. Nesse caso, um dispositivo para diagnóstico *in vitro*, é qualquer dispositivo médico que consista num produto reagente, conjunto, instrumento, aparelho ou sistema, utilizado isoladamente ou combinado, destinado a ser utilizado *in vitro* no exame de amostras provenientes do corpo humano, com o objetivo específico de se obter informações sobre estados fisiológicos ou estados de saúde, de doença, ou de anomalia congênita. Geralmente as técnicas de análise *in vitro* são feitas tradicionalmente em plataformas que dispõem grande quantidade de material biológico, tempo para o processamento da análise e possibilitam a deterioração das amostras por ataque de micro-organismos. Aliado a esses inconvenientes está o risco de contaminação do operador do equipamento ou analista, a exemplo da hepatite.

Os diagnósticos *in vivo* realizados mediante o uso da nanotecnologia podem ser realizados mediante a utilização de biossensores ou dispositivos integrados contendo um conjunto de sensores. Um biossensor contém um determinado receptor biológico tais como uma enzima ou anticorpo capaz de detectar a concentração de uma substância na amostra biológica de forma específica, traduzindo a interação mediante o auxílio de um transdutor através da geração de um sinal elétrico ou óptico.

Entre os biossensores para o diagnóstico *in vitro* podem-se citar as nanoestruturas fabricadas mediante técnicas litográficas que podem ser revestidas com biomoléculas capazes de se unir a substratos específicos como proteínas, DNA, moléculas biológicas que participam nos fenômenos de adesão e reconhecimento receptor-ligante. Os dispositivos nanométricos capazes de servir como plataforma de diagnóstico são geralmente compostos por nanocristais de semicondutor, chamados de pontos quânticos. Nesse caso, os nanocristais são unidos a um anticorpo ou outra biomolécula capaz de se ligar ao analito ou molécula de interesse. Os pontos quânticos apresentam o fenômeno de fluorescência e atuam então como um luz indicadora na presença do analito. Sistemas mais sofisticados tais como os *biochips* ou dispositivos *lab-on-a-chip* incorporam sistemas de microfluídica, biossensores e outros componentes integrados de excitação, leitura e análises combinados em um único dispositivo. A Figura 2.3 ilustra um *biochip* para diagnóstico *in vitro*.

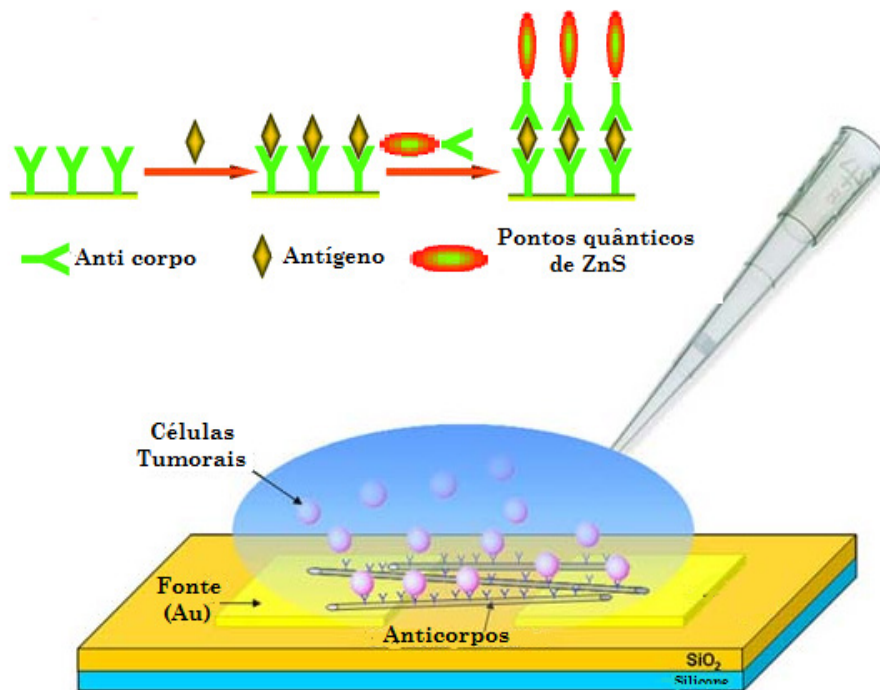


Figura 2.3: Biochip formado por nanotubos para a detecção de células neoplásicas. Anticorpos ligados à superfície do nanotubo podem detectar as proteínas existente na superfície de células cancerosas (adaptado de [8]).

Recentemente a aplicação da nanotecnologia *in vivo* inclui imagens de células vivas e encontra aplicação na biologia molecular para marcação de proteínas e estruturas. A aplicação de técnicas como a microscopia de fluorescência para esse propósito requer a fixação de moléculas marcadoras em sua distribuição natural. A detecção imuno-química de várias moléculas de interesse, por sua vez, envolve o uso anticorpos marcadores primários que serão especificamente colocadas para o antígeno de interesse. Usando-se mais de um tipo de anticorpo, o qual reconhecerá diferentes tipos de proteínas relacionadas às células tumorais, um aumento significativo na acurácia do diagnóstico poderá ser obtida.

A hibridização de fluorescência *in situ* (FISH) é uma técnica de mapeamento de DNA e RNA com uma larga faixa de aplicações na biologia molecular. É usada para identificação de anormalidades cromossômicas e é uma técnica extremamente sensível. A Figura 2.4 ilustra a técnica FISH.

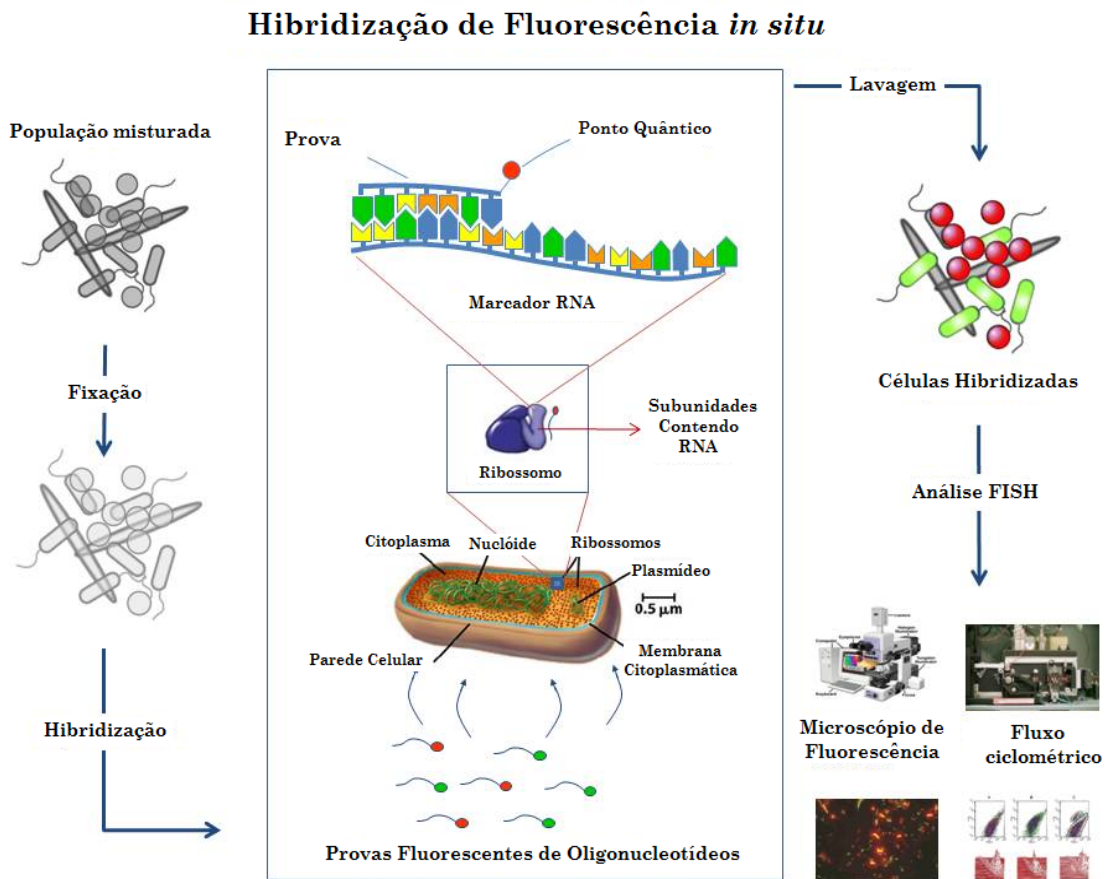


Figura 2.4: Ilustração da técnica de FISH (adaptado de [9]).

No âmbito do nanodiagnóstico *in vivo*, a aplicação com maior projeção é a melhora da medicina diagnóstica por imagem, particularmente a ressonância magnética nuclear por imagem. Nesse caso, a imagem molecular se define como a medida, caracterização e diagnóstico *in vivo* dos processos biológicos celulares ou moleculares através de imagens geradas mediante a utilização conjunta de sistemas em escala nanométrica e técnicas de imagem médica tradicional. Para se visualizar moléculas específicas em condições *in vivo* alguns pré-requisitos devem ser satisfeitos tais como a disponibilidade nos nanodispositivos de ligantes de alta afinidade para o analito; capacidade de alcançar o tecido alvo no espaço temporal de detecção na imagem; possibilidade da utilização de

estratégias químicas ou biológicas de amplificação; disponibilidade de técnicas de imagem com suficiente sensibilidade e elevada resolução espacial e temporal. A Figura 2.5 ilustra o princípio de funcionamento de um nanotubo de carbono funcionalizado para utilização em diagnóstico por imagem. O nanotubo absorve na região visível do espectro eletromagnético e emite na região do infravermelho próximo.

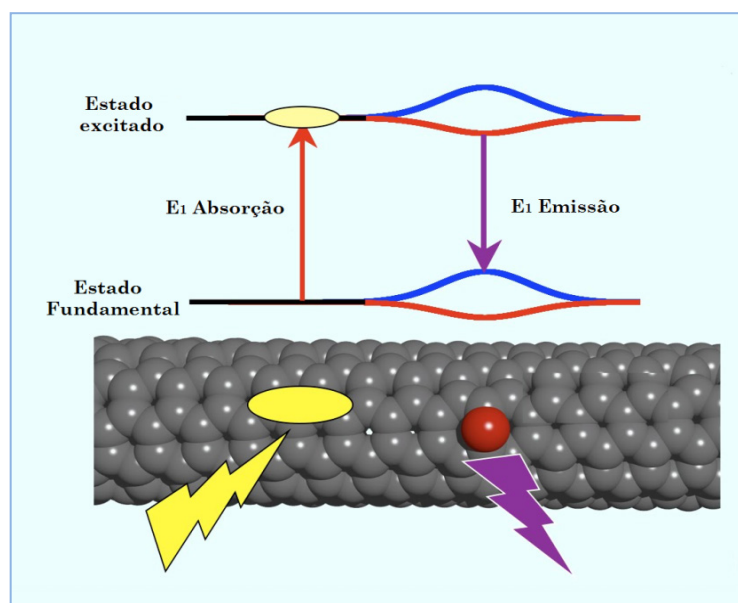


Figura 2.5: Ilustração de um nanotubo e o processo de absorção de fóton na região do visível e emissão na região do IR próximo (adaptado de [10]).

O diagnóstico *in vivo* se refere às técnicas de imagem, mas também se estende a dispositivos implantáveis. A nanoimagem inclui diversas abordagens usando técnicas para o estudo de eventos moleculares no organismo vivo. As técnicas de imagem cobrem processos avançados de imagem óptica e espectroscopia, imagem nuclear e traços radioativos, ressonância magnética, ultrassom, imagem óptica e de raios X. Todas estas técnicas dependem da identificação de agentes de contraste que são introduzidos no corpo para marcar regiões doentes.

A nanotecnologia poderá desenvolver e criar agentes sensíveis e altamente efetivos que possam ser elevados também ao nível de monitores de terapias. Isto promove o diagnóstico prematuro, a terapia e o controle e define o conceito do que é chamado de *Teradiagnóstico*. Com esta estratégia o tecido de interesse pode primeiramente ser observado, usando um marcador de contraste nanoestruturado específico e em seguida o agente farmacológico ativo pode ser usado para aplicar terapia. Finalmente os efeitos do

tratamento podem ser observados em sequência. A convergência da nanotecnologia e imagem médica abre portas para a revolução em imagiologia molecular, na qual controla a detecção de uma célula ou uma simples molécula em um complexo meio biológico.

No que diz respeito ao câncer, atualmente os métodos de imagem só permitem detectá-lo quando esse já tenha causado uma mudança visível no tecido, no qual milhares de células já se proliferaram e em muitos casos provocaram metástases. Quando visíveis, a natureza do tumor, maligno ou benigno, e as características que irão determinar a forma de um particular tratamento, podem ser identificados somente através de biopses. Neste caso a nanotecnologia poderá ser uma aliada extremamente eficaz, identificando um tipo específico de câncer e ao mesmo tempo ser capaz de monitorá-lo. Por exemplo, anticorpos que identifiquem receptores específicos encontrados em células cancerígenas podem cobrir nanopartículas como as de óxidos metálicos (TiO_2) revestidas com compostos fotoluminescentes como o ZnS o qual produzirá um alto contraste em imagens de ressonância magnética (MRI) ou tomografia computadorizada (CT). Uma vez dentro do corpo os anticorpos destas nanopartículas poderão envelopar as células cancerígenas iluminando-as para a varredura. Similarmente nanopartículas de ouro podem ser usadas para promover o espalhamento de luz em técnicas de endoscopia. A nanotecnologia permitirá a visualização de marcadores moleculares que identificam estágios específicos e tipos de cânceres, capacitando físicos-médicos observarem células e moléculas não detectadas por métodos convencionais de imagem.

2.4.2. Nanofármacos

O uso sistemático de tratamentos baseados em fármacos provoca, em muitos casos, o aparecimento de efeitos colaterais em decorrência dos sistemas usados atualmente na administração destes medicamentos. O encapsulamento em transportadores é uma possibilidade a qual tem sido explorada por diversas décadas. Porém com o advento da nanotecnologia oferece novos meios de vetorizar a terapia nos tecidos e células, em aplicações no tratamento do câncer ou de inflamações. A curto e em médio prazo a característica mais importante desses novos produtos medicinais nanoparticulados é a vetorização do princípio ativo.

A quimioterapia tradicional usada no tratamento do câncer apresenta uma alta toxicidade para os tecidos saudáveis e produzem vários efeitos colaterais como náuseas, neuropatias, queda de cabelo, fadiga e comprometimento da imuno-funções do organismo.

As nanopartículas podem ser usadas como transportadores de fármacos em quimioterapia levando a medicação diretamente para o tumor enquanto preserva os tecidos saudáveis.

Muitas pesquisas exploram maneiras físicas de destruir células cancerosas. Uma dessas tecnologias utiliza nanoesferas usadas para destruir termicamente o tumor. As nanoesferas absorvem energia eletromagnética (luz) em diversos comprimentos de onda, gerando a hipertermia. Similarmente novos marcadores de partículas nanomagnéticas são desenvolvidas para serem visíveis através de imagem de ressonância magnética (MRI) e ao mesmo tempo poderem destruir células por hipertermia [11].

A capacidade de algumas nanopartículas carregarem ao mesmo tempo agentes de contraste e fármacos abre novos caminhos para terapia. O *Teradiagnóstico* usa a combinação da terapia e diagnóstico e pode ser considerada uma técnica diferenciada. A imagem pode ser usada para traçar o caminho do fármaco dentro do corpo. Através de estímulos externos, tais como: radiação eletromagnética (*laser* ou *leds*), temperatura ou ultrassom o fármaco é então liberando no meio biológico. O que representa um novo conceito na prática clínica, que associa diagnóstico e tratamento simultaneamente. A Figura 2.6 ilustra o MEV de nanoesferas transportadoras de partículas superparamagnéticas de ferro, para utilização em magnetohipertermia [11].

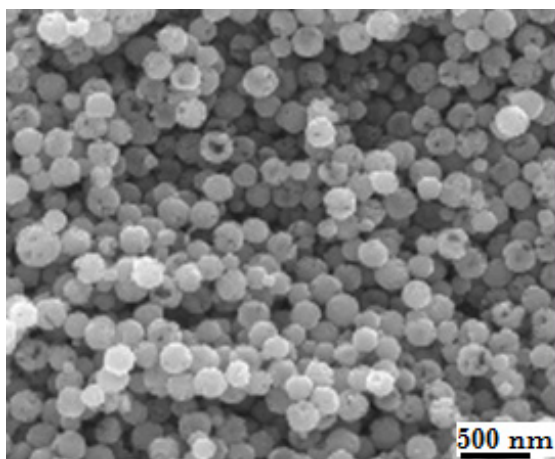


Figura 2.6: Micrografia MEV de nanoesferas transportadoras de partículas superparamagnéticas (YFeAl) [11].

2.4.3. Pontos quânticos na medicina

A aplicação dos pontos quânticos QDs na biologia e medicina é basicamente como marcador biológico de células e moléculas. Entretanto, sua grande área superficial torna possível conjugar à marcação agentes terapêuticos para tratamentos, desses organismos.

QDs fornecem uma prova ideal para imagens *in vivo* pela sua excelente fotoluminescência e foto-estabilidade sob prolongado tempo de exposição à iluminação por laser. O estudo de marcação das células cancerígenas usando QDs pode ser a chave para o diagnóstico prematuro. Anticorpos específicos de câncer de próstata foram conjugadas com QDs e injetadas em ratos transplantados com câncer de próstata humano. A acurácia na localização do tumor, o qual foi claramente marcado *in vivo*. Outro grupo demonstrou a detecção de câncer de cervical [12]. Estas práticas poderão no futuro próximo ter um grande impacto no tratamento do câncer.

Drogas para tumores podem ser marcadas realçando os efeitos de permeabilidade e retenção. Este conceito pode ser aplicado para agentes anticâncer [13]. Os QDs podem acumular no tumor e reconhecer as células cancerígenas. Agentes terapêuticos ligados aos QDs que reconheceram e se ligaram às células cancerígenas tornam uma nova estratégia para a terapia do câncer. Os QDs são uma das plataformas em nanoescala a serem desenvolvidas como novo sistema de transporte de drogas. A Figura 2.7 ilustra QDs de TiO_2 dopado com ZnS. A região de menor comprimento de onda do espectro eletromagnético ilustra QDs de cerca de 2,5 nm. QDs de tamanho superior a 3,5 nm apresentam-se avermelhados.

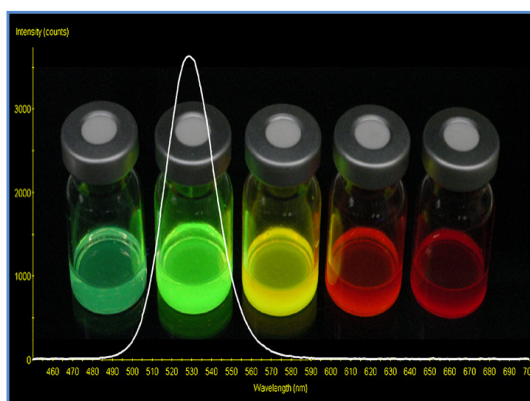
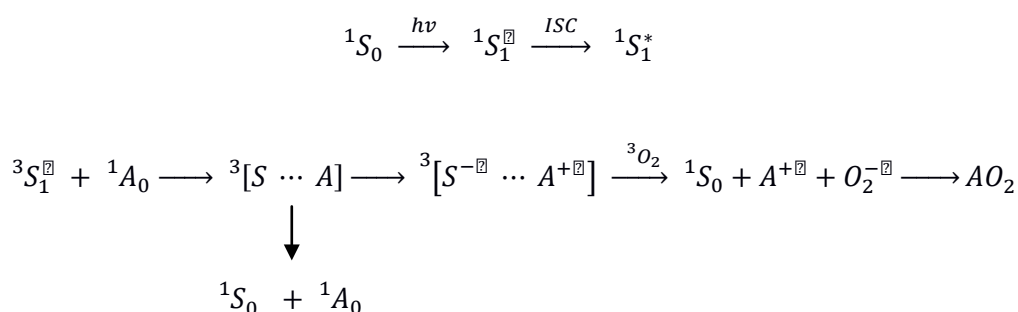


Figura 2.7: Ilustração do efeito do tamanho da partícula nas propriedades óticas de QDs de TiO_2/ZnS .

Recentemente, nanopartículas revestidas com QDs tem sido utilizadas no tratamento do câncer através da utilização da terapia fotodinâmica. A terapia fotodinâmica é uma terapia aceita para o tratamento de vários tipos de câncer como: pele, pulmão, boca, esôfago e bexiga [14].

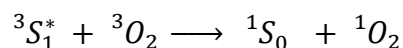
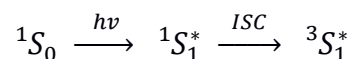
Recentemente a terapia fotodinâmica (TFD) utiliza a habilidade de nanoestruturas a exemplo dos QDs (fotosensibilizadores) em absorver radiação eletromagnética na região visível e induzir reações fotoquímicas. A TFD parte do princípio de que a interação de luz de comprimento de onda adequado com um composto não tóxico (fotosensibilizador) e oxigênio resultam em espécies reativas capazes de induzir a inviabilização de células, particularmente as células tumorais. Isso é resultado de dois mecanismos decorrentes da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria (nanopartículas). Primariamente existe uma excitação eletrônica do QD pela luz, seguido da transferência de elétrons entre o QD e o estado tripleto excitado e componentes do sistema, gerando-se íon-radicais que tendem a reagir com o oxigênio no estado fundamental, resultando em produtos oxidados. O esquema 2.1 ilustra o mecanismo de formação das espécies reativas de oxigênio.



Esquema 2.1: Espécies reativas de oxigênio geradas fotoquimicamente.

Em geral, processos de transferência de elétron tendem a ser muito rápidos porque a sobreposição dos orbitais envolvidos, durante a formação do complexo excitado, é máxima. A natureza exata do processo (se serão formados S^+ e A^- ou S^- e B^+) dependerá das propriedades dos orbitais de fronteira de ${}^3S^*$ e de 1A .

A segunda etapa da TFD envolve a transferência de energia (mecanismo tipo II) do fotossensibilizador no estado tripleto, com a geração de oxigênio singleto, um agente altamente citotóxico para a célula, especialmente as células mais fracas como as tumorais. O esquema 2.2 ilustra a transferência de energia do fotossensibilizador.



Esquema 2.2: Transferência de energia do fotossensibilizador.

Oxigênio singleto é como são conhecidos os três estados eletronicamente excitados imediatamente superiores ao oxigênio molecular no estado fundamental (3Σ)₃. Segundo a Teoria do Orbital Molecular, a configuração eletrônica do oxigênio no estado fundamental possui dois elétrons desemparelhados nos orbitais moleculares degenerados π^* e π^* . Esses elétrons tendem a possuir o mesmo spin de forma a produzir multiplicidade máxima e assim um estado de mais baixa energia. Essa é a razão pela qual o estado fundamental do oxigênio molecular é um tripleto.

Os QDs atuais ainda apresentam deficiências no que concerne a solubilidade, fotoestabilidade e a incapacidade de criar tecidos autofluorescentes. Entretanto, os QDs podem ser usados para sensibilizar os agentes usados na terapia ou ainda interagir diretamente com o oxigênio molecular gerando espécies de oxigênio reativo causadores da apoptose nas células cancerígenas. Com propriedades únicas os QDs podem tornar uma nova classe de fotossensibilizadores na terapia fotodinâmica.

CAPÍTULO 3

FENÔMENOS QUÂNTICOS EM NANOESTRUTURAS

3.1. INTRODUÇÃO

O termo nanotecnologia se refere à capacidade humana de construir dispositivos funcionais, também denominados materiais nanoestruturados (MN's), baseando-se somente no agrupamento controlado de átomos para uma aplicação tecnológica específica. Os materiais nanoestruturados (MN's) possuem uma microestrutura ultrafina, apresentado um tamanho médio de grão ou de fase que se situa numa escala nanométrica. No amplo significado do termo, qualquer material, metal, cerâmico, semicondutor, compósito ou polímero, que contenha grãos, ou agregados, com tamanhos no intervalo entre 1 nm e 100 nm, ou cerca de 10^1 a 10^6 átomos ou moléculas por partícula, ou camadas ou filamentos nessa ordem de dimensão, podem ser classificados como nanoestruturados.

O interesse nos MN's tem sido estimulado pelo fato de que, devido ao tamanho reduzido dos blocos construtores (entendidos aqui como partículas, grão, ou fase) e à elevada relação superfície-volume, espera-se que os MN's apresentem propriedades mecânicas, ópticas, eletrônicas, e magnéticas não manifestadas no mundo macroscópico onde predominam as forças gravitacionais. Assim, numa escala de tamanhos característicos do intervalo nanométrico, as propriedades da matéria são significativamente diferentes daquelas dos átomos individuais ou moléculas, e também, num outro extremo, das do material maciço.

Os MN's já encontraram aplicações práticas em muitas áreas da nanomedicina e continuam a ser muito promissores nesse campo de atuação. São, sem dúvida, materiais excitantes tanto para o campo das aplicações tecnológicas em nanomedicina como para a física fundamental. Trata-se efetivamente, de uma área fortemente interdisciplinar, e uma das chaves para o desenvolvimento e concretização dos nanodispositivos para a nanomedicina reside na compreensão clara das propriedades eletrônicas, estruturais e químicas dos nanomateriais e, em como o seu agrupamento em dispositivos contribui para as funções requeridas na nanomedicina.

Quando as dimensões de um material são diminuídas abaixo de 100 nm mudanças dramáticas ocorrem em suas características físico-químicas. Quando somente uma das

dimensões é menor do que este valor a estrutura é conhecida como filme quântico (*quantum well*). No caso de duas dimensões serem menores denomina-se fio quântico (*quantum wire*). Na situação limite onde as três dimensões são menores do que 100 nm a estrutura é chamada ponto quântico (*quantum dot-QD*). A palavra quântico é utilizada para caracterizar a natureza quanto-mecânica dominante nas propriedades físicas desta escala ultrapequena. A Figura 3.1 representa a relação destas estruturas [15].

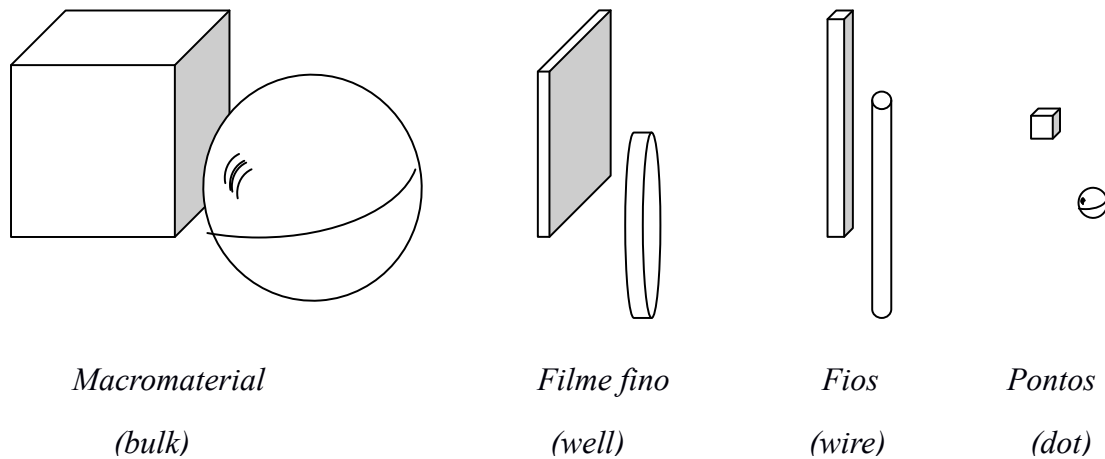


Figura 3.1: Geração progressiva de nanoestruturas em diferentes dimensões.

O principal campo de interesse no que se refere ao estudo dessas estruturas reside em avaliar como as propriedades elétricas desses materiais são alteradas quando alguma de suas dimensões está situada no âmbito da mecânica quântica.

3.2. ESTRUTURAS DE BAIXA DIMENSIONALIDADE E A DENSIDADE DE ESTADOS ELETRÔNICOS (DE)

Quando o tamanho de um material (polímero, metal ou cerâmica) atinge a mesma ordem de grandeza de seus componentes mais primitivos (átomos ou moléculas) ocorre uma transição do escalável para o regime não dimensional porque a força da interação entre as partículas passa a ser da mesma ordem de grandeza da energia total do sistema. A Figura 3.2 ilustra um exemplo dessa transição.

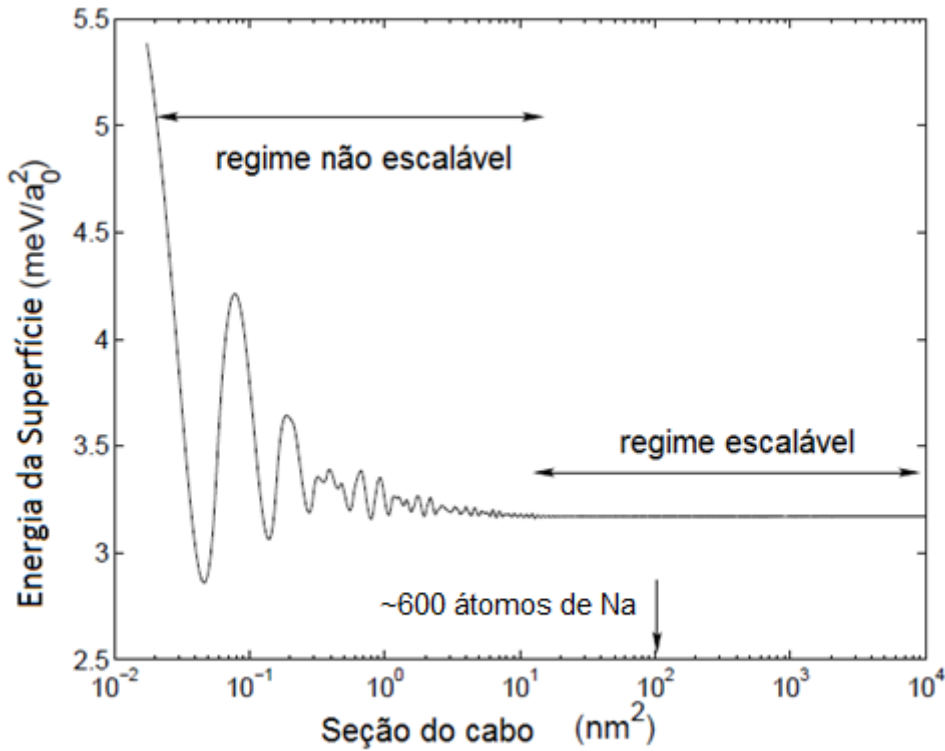


Figura 3.2: Energia da superfície para fios quânticos de Na em função de sua área transversal (adaptado de [16])

Quando as dimensões de um sistema são comparáveis ao comprimento de onda de De Broglie (λ_B), o movimento dos portadores de carga torna-se quantizado, implicando em mudanças no espectro de energia e nas propriedades dinâmicas desses portadores [17-18]. Se somente uma das direções é comparável a λ_B , diz-se que o sistema comporta-se dinamicamente como um sistema bidimensional ou poço quântico. Limitando o movimento em duas e depois em três direções, serão obtidos sistemas unidimensionais e zero-dimensionais ou pontos quânticos [19].

Portanto, quando o tamanho do sistema atinge o comprimento de onda do elétron o papel da mecânica quântica na interpretação das propriedades físicas, químicas e biológicas do material passa a ser crucial. No entanto, mesmo do ponto de vista clássico, se o tamanho do sistema é da mesma ordem da escala atômica, a adição ou subtração de um átomo produz alterações não dimensionáveis, descontínuas e eventualmente qualitativas. O efeito da dimensionalidade nas propriedades quânticas de um MN's é representado na Figura 3.3.

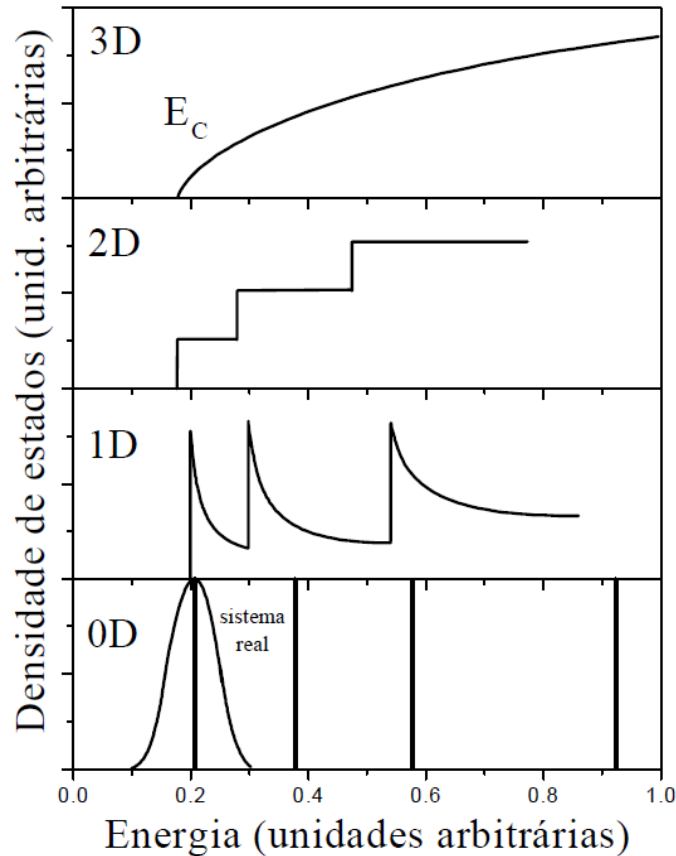


Figura 3.3: Comparação entre as densidades de estados para os diferentes sistemas de confinamento quântico: curva parabólica do sistema 3D (elétrons livres), degraus do sistema 2D (filmes quânticos), curva para o sistema 1D (fios quânticos), a função delta para os sistemas 0D (pontos quânticos). Em todos os casos as alturas barreira foram consideradas infinitas (adaptado de [21]).

Para sistemas 0D as densidades de estados (DE) são funções Delta das energia equivalentes aos estados atômicos. Em um sistema unidimensional (1D) as DE apresentam divergências nas posições de energia dos estados confinados. Para o MN bidimensional (2D) a DE do gás de elétrons é bastante semelhante ao sistema de dimensões macroscópicas 3D (bulk) sendo uma função contínua da massa do sistema.

A última geração dos MN's são os pontos quânticos, os quais são sistemas onde os portadores de carga são fortemente confinados nas três direções espaciais. Como consequência da quantização (discretização) do movimento eletrônico, a função DE, possui uma forma tipo função Delta de Dirac. Este objeto matemático foi proposto por Dirac a fim de facilitar várias

operações da física-matemática, particularmente em mecânica quântica. Ela representa uma função infinitamente concentrada e pode ser expressa simbolicamente por:

$$\delta(x - x_0) = \begin{cases} 0 & (x \neq x_0) \\ \infty & (x = x_0) \end{cases}$$

De tal maneira que a integral de $\delta(x)$ seja a identidade:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_0) dx = 1$$

Uma operação básica é:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_0) f(x) dx = f(x_0)$$

A Delta de Dirac não é propriamente uma função, mas uma distribuição definida sob o símbolo de integração, isto é, ela somente tem sentido matemático quando aparece na integral. Pode ser representada por uma série de funções dentre elas uma distribuição Gaussiana, que é formalmente concentrada quando a é pequeno [22].

$$\phi(x) = \frac{1}{2a\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{4a^2}}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(x) dx = 1$$

Os pontos quânticos comportam-se como átomos artificiais, onde o potencial do núcleo é substituído pelo potencial de confinamento, resultando em uma forte quantização dos níveis de energia. Assim, a redução da dimensionalidade permite que a estrutura de bandas sofra uma transição de um esquema de bandas contínuas para um conjunto de níveis discretos. O tamanho dos pontos quânticos depende do processo de crescimento, variando entre dezenas e centenas de nanômetros, dependendo da técnica de obtenção

como, por exemplo: feixes moleculares epitaxiais-MBE; deposição química de organometálicos-MOCVD e litografia.

Diferentes aproximações para o potencial lateral de confinamento podem ser realizadas, dependendo do método de fabricação utilizado para criar o ponto quântico. O confinamento vertical é aproximadamente um poço quadrado. O confinamento lateral, no caso dos pontos quânticos litográficos maiores ($\approx 100\text{nm}$), é muito próximo de um poço retangular. Para os pontos quânticos autoformados (*SAQs*, do inglês *Self-Assembled Quantum Dots*), que possuem centenas de angstroms de base e dezenas de angstroms de altura, o potencial lateral é aproximadamente parabólico.

Os efeitos da interface gradual são de grande relevância no estudo de pontos quânticos, já que atualmente uma das características principais em nanotecnologia é a incessante busca pelo controle preciso das propriedades físicas em sistemas de baixa dimensionalidade. Nesse sentido, é importante efetuar-se a análise dos efeitos de interface gradual nas taxas de relaxação eletrônica via interação elétron-fônon acústicos.

Os pontos quânticos podem ser modelados como caixas tridimensionais para a determinação dos estados eletrônicos através da equação de Schrödinger, na qual o potencial V é definido por uma caixa de lado L :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(z) \right] \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (3.1)$$

Sendo $V(z)$ o potencial dado por:

$$V(z) = \Delta\varphi_C + \Phi(x, y, z) \quad (3.2)$$

sendo: φ_C e Φ os potenciais relativos à distribuição de cargas nas interfaces da caixa. Considerando o potencial infinito fora da caixa e zero no seu interior, a função de onda pode ser escrita como três funções independentes, método de separação de variáveis:

$$\psi(x, y, z) = X(x).Y(y).Z(z) \quad (3.3)$$

Substituindo a Eq. (3.3) na equação de Schrodinger (3.1) e dividindo o resultado por $\Psi(x, y, z)$, obtém-se:

$$\left[\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2} V_x(x) \right] + \left[\frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} - \frac{2m}{\hbar^2} V_y(y) \right] + \left[\frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} - \frac{2m}{\hbar^2} V_z(z) \right] + \frac{2m}{\hbar^2} E = 0 \quad (3.4)$$

sendo: $V(x, y, z) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z)$.

É conveniente se expressar a energia na forma: $E = E_x + E_y + E_z$ [23].

Como a função $X(x)$ depende exclusivamente de x , uma mudança em y ou z não irá alterar o primeiro termo da equação. (3.4). Similarmente, esta consideração vale para y e z . Tem-se então, três equações diferenciais unidimensionais do tipo:

$$\frac{d^2 X}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} [E_x - V_x] X = 0 \quad (3.5)$$

Cuja solução para a variável x é dada por:

$$X(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \text{sen}\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) = 0 \quad \text{com} \quad E_x = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} n_x^2 \quad (3.6)$$

Resultados similares podem ser encontrados para y e z . Portanto, a solução para a Eq. (3.3) é dada por:

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \text{sen}\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \text{sen}\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \text{sen}\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right) \quad (3.7)$$

Portanto o valor da energia será:

$$E_{n_x n_y n_z} = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} [n_x^2 + n_y^2 + n_z^2] \quad (3.8)$$

Com: $n_x = 0; 1; 2 \dots$ $n_y = 0; 1; 2 \dots$ e $n_z = 0; 1; 2 \dots$

A presença de um poço quântico altera o espectro energético acessível aos elétrons dentro dele e somente alguns valores discretos de energia são permitidos. Isso significa que para cada estado permitido, os elétrons podem mover-se livremente na direção x - y , mas não na direção z . A energia correspondente a um dado estado nesta estrutura dada por:

$$E = E_{n_z} + \frac{\hbar^2}{2m} [k_x^2 + k_y^2] \quad (3.9)$$

O primeiro termo da Eq. (3.9) é relativo á energia dos níveis discretos na direção z . O outro termo descreve a energia nas direções x e y equivalente a um oscilador harmônico bidimensional. Nesse caso, o movimento dos elétrons e a energia associada tornaram-se quantizadas e o sistema comporta-se dinamicamente como uma estrutura bidimensional. Para obter um ponto quântico ou, um potencial que confine os elétrons nas três direções espaciais é necessário se desenvolver um método que limite o movimento dos elétrons também nas direções x e y da estrutura.

A presença de um ponto quântico define um potencial tridimensional e o movimento eletrônico fica limitado nas três direções espaciais, x , y e z . A palavra “ponto” sugere uma quantidade muito pequena a ser ocupada no espaço. Apesar disso, um ponto quântico possui milhões de átomos reais e elétrons associados. A maior parte dos elétrons está fortemente ligada aos átomos que formam a estrutura do ponto quântico e somente algumas centenas deles estão livres.

Comparando as equações. (3.8) e (3.9) observa-se que, na (3.8) a energia foi completamente quantizada nas três direções. Por essa característica se pode dizer que um ponto quântico é um sistema análogo aos átomos naturais. A Eq. (3.9) demonstra que temos quantização parcial da energia (somente na direção de crescimento da estrutura).

Considerando ainda que pontos quânticos possam ser obtidos como ilhas hemisféricas, o potencial do sistema pode ser escrito em duas partes: uma componente no plano xy e outra na direção do eixo z :

$$V = \frac{1}{2}k[x^2 + y^2] + V(z) \quad (3.10)$$

sendo: $k = \omega^2 m$ uma constante restauradora, suposta isotrópica nas direções x e y .

Usando o método de separações de variáveis, obtêm-se equações diferenciais que descrevem um oscilador harmônico unidimensional nas direções x e y . As soluções são proporcionais aos polinômios de Hermite [24].

A função de onda dada pela equação (3.3) para o estado fundamental do ponto quântico pode ser escrita como:

$$\psi(x, y, z) = \frac{Z(z)}{\sqrt{\pi}R_o} \exp\left[-\frac{(x^2 + y^2)}{2R_o^2}\right] \quad (3.11)$$

sendo: $R_o = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_o}}$

A parte em z é similar àquela descrita no caso anterior e, portanto, a energia total de um estado eletrônico num ponto quântico auto-organizado fica descrita por:

$$E_{n_x n_y n_z} = [n_x + n_y + 1]\hbar\omega_o + E_{n_z} \quad (3.12)$$

Observa-se nas equações (3.8) e (3.12) que a energia é quantizada nas três direções e que E_{n_z} é a energia de quantização na direção z . Portanto, tanto no caso do potencial tipo caixa como do hemisférico, uma característica importante é que nos pontos quânticos também há uma separação muito bem definida entre os níveis de energia, similarmente aos átomos. Entretanto, nos MN's todo o sistema pode ser manipulado. Em um átomo natural, o espectro de energias quase não pode ser alterado, principalmente porque esse é determinado pela interação entre os elétrons e a rede periódica de átomos. Um ponto quântico, por sua vez, pode ter seu espectro de energia característico completamente alterado apenas mudando-se a geometria e a composição dos materiais que o constituem.

A densidade de estados eletrônicos é uma propriedade a ser considerada em sistemas de baixa dimensionalidade. Esta função descreve o número de estados possíveis na banda de condução (ou valência) por unidades de energia e volume que podem ser preenchidos com elétrons. A densidade de estados pode ser expressa como [25]:

$$N(E)dE = 2 \cdot \left(\frac{\text{número de estados entre } E \text{ e } E + dE}{\mathcal{V}} \right) \quad (3.13)$$

sendo \mathcal{V} o volume total do sistema.

Utilizando uma dispersão parabólica de energia teremos:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.14)$$

Portanto, as densidades de estados para os casos tridimensional (3D, material homogêneo), bidimensional (2D), unidimensional (1D, poço quântico) e zero-dimensional (0D ponto quântico) podem ser escritas como:

$$N_{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left[\frac{2m}{\hbar^2} \right]^{3/2} \sqrt{E} \quad (3.15)$$

$$N_{2D}(E) = \sum_{E \geq E_c} \frac{m}{\pi \hbar^2} \quad (3.16)$$

$$N_{1D}(E) = \sum_{E \geq E_c} \frac{1}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{m}{2(E - E_c)}} \quad (3.17)$$

$$N_{0D}(E) = 2 \cdot \sum_c \delta(E - E_c) \quad (3.18)$$

sendo que E_c representa um nível de energia permitido.

Observa-se em todos os sistemas dimensionais uma dependência com a energia. A Figura 3.3 representa as Equações (3.15-3.18). No caso 0D, em consequência de não haver movimento eletrônico, também não há um volume a ser ocupado no espaço recíproco [25]. Cada estado quântico desse sistema pode ser ocupado somente por dois elétrons e a densidade de estados é descrita por uma função delta de Dirac (Eq. 3.18). No caso de um sistema real, no qual nem todos os pontos quânticos são idênticos, tem-se uma distribuição

aleatória de energias possíveis, sendo razoável se substituir a função delta de Dirac por uma distribuição gaussiana.

3.3. ESTRUTURA CRISTALINA DO DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio TiO_2 é o composto mais importante do titânio. Em decorrência de suas propriedades físico-químicas, fotoindutoras e semicondutoras. Juntamente com estabilidade química este composto é empregado em um grande número de aplicações como pigmentos, células solares, purificação do ambiente, cosméticos e próteses. Em adição sua característica semicondutora proporciona a aplicação em fotocatalise. Entretanto com o desenvolvimento da nanotecnologia o dióxido de titânio nanoestruturado passou a atrair intensas pesquisas, buscando dinamizar as propriedades semicondutoras, oxidantes e catalíticas já conhecidas, incrementando o rol das aplicações e desenvolvendo outras completamente novas em decorrência do domínio quântico dessas estruturas (1).

Os titanatos e as titânias são constituídos de unidades básicas, em forma octaédrica, de TiO_6 . Estas unidades se conectam de variadas formas originando os polimorfos conhecidos de TiO_2 . Os mais conhecidos são o anatásio, rutilo (tetragonais) e a brookita (ortorrômbica). Figura 3.4.

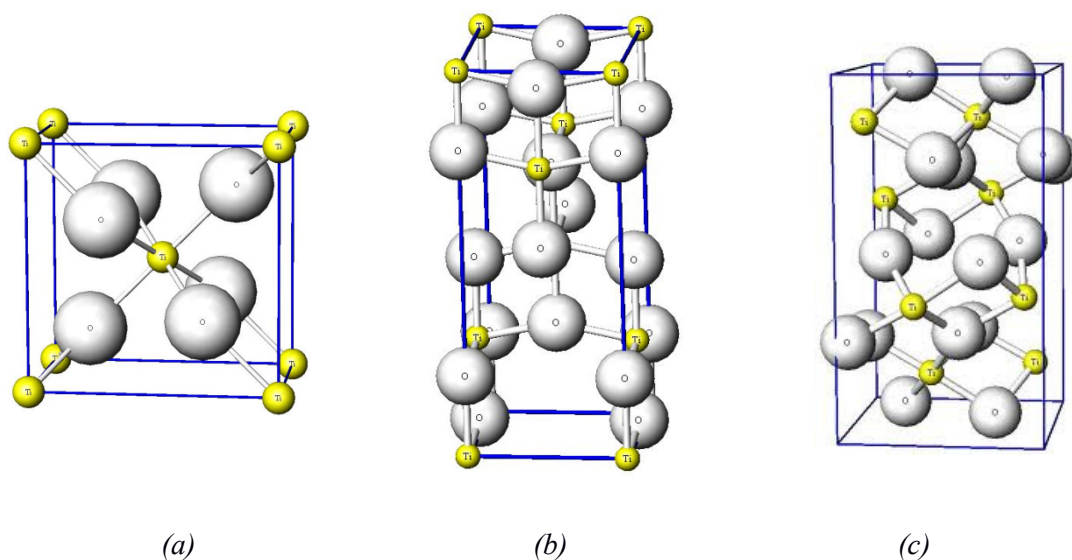


Figura 3.4: Estrutura dos polimorfos do dióxido de titânio: rutilo (a), anatase (b) e brookita (c).

As esferas maiores representam 'átomos de 'oxigênio e as menores de TiO_2 .

Os parâmetros de rede dos 3 titanatos são apresentados na tabela 3.1 [18].

Tabela 3.1: Propriedades cristalográficas de titanatos.

Fase	Simetria	Parâmetro de rede (nm)	
		a	c
Rutilo	Tetragonal	0,4584	0,2953
Anatásio	Tetragonal	0,3733	0,937
Brookita	Ortorrômbica	0,9187	0,5147

3.4. PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DO TiO₂

Os óxidos de titânio são os semicondutores mais utilizados como fotocatalizadores em decorrência de sua baixa toxicidade e grande fotoestabilidade. Quando o TiO₂ absorve radiação ultravioleta um elétron é promovido da banda de valência para Banda de condução e um buraco (h^+) é gerado na banda de valência. A diferença de energia entre as bandas é denominada energia de *bandgap*. Para o caso do TiO₂ a energia de *bandgap* típica para a fase anatase é de 3,2 eV. Figura 3.5.

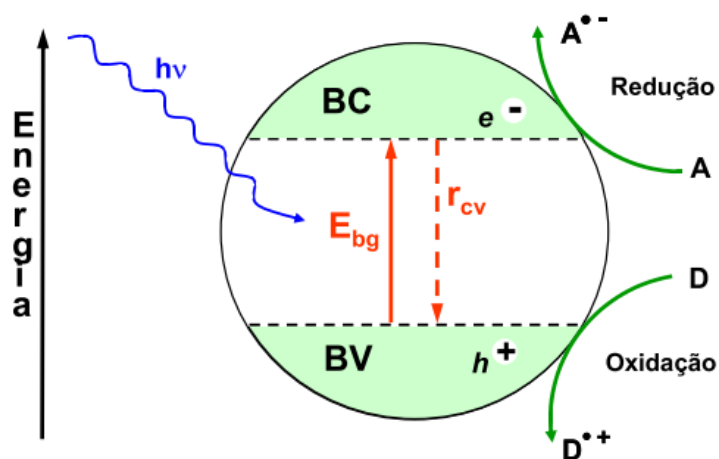


Figura 3.5: Mecanismo simplificado de ativação do TiO₂.

As lacunas geradas possuem potenciais positivos, tornando-as poderosos oxidantes, enquanto os elétrons são bons redutores. Entretanto, o par elétron-lacuna (e^-/h^+) com

energia instável pode se recombinar voltando ao estado original com emissão de energia na forma de calor. A recombinação é inibida por espécies aceptoras de elétrons (A), que podem ser o O₂ dissolvido ou íons metálicos com suficiente potencial redox, assim como por espécies doadoras de elétrons adsorvidas na superfície. As regiões oxidantes e redutoras gerados com o par elétron-lacuna são capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes. Dessa maneira a fotocatalise tem encontrado um vasto campo de aplicação como descontaminante ambiental, decompondo substâncias orgânicas, microorganismos, fungos e bactérias [27].

As propriedades óticas do TiO₂ parecem favorecer sua utilização na terapia fotodinâmica. O grupo de Yamaguchi [28] investigou os efeitos antitumor de nanopartículas de TiO₂ compostas com polietileno glicol (PEG) em células de glioma (tumor do sistema nervoso central) de animais. A irradiação de onda eletromagnética se deu no comprimento de onda de 385 nm (UV). O TiO₂/PEG quando incubado nas células em diferentes concentrações sem a irradiação de UV mostrou taxas de mortalidade das células menores do que 10%. O que confirmou que o composto não é tóxico para as células biológicas. Entretanto quando houve a irradiação do composto TiO₂/PEG com UV por mais de 15 minutos em concentrações a partir de 100µg/mL houve taxas de mortalidade das células cancerígenas maiores do que 50 %. Esses resultados mostram o potencial de aplicação do TiO₂ na terapia fotodinâmica.

3.5. NANOESTRUTURAS DE TiO₂

O impacto da nanociência na funcionalização de células é criticamente dependente da criação de novas classes de materiais híbridos que incorporem nanopartículas e moléculas biologicamente ativas. Estes compósitos bio-inorgânicos devem possuir a habilidade de integrar materiais inorgânicos, através de ligação covalente e entidades biológicas através de chaves polivalentes de interação com biomoléculas. Estes materiais despertam especial interesse porque apresentam unidades funcionais básicas capazes de proporcionar em locais específicos a redução química. Eles compreendem uma classe especial de materiais que mimetizam o controle sobre a energia e transferência de elétrons presentes em processos naturais de transferência de carga [29].

Partículas semicondutoras de dimensões nanométricas têm atraído significativa atenção devido à dependência de suas propriedades com relação à dimensão atômica.

Muitas pesquisas focalizam as mudanças das propriedades eletrônicas devido ao confinamento físico de elétrons e buracos. Existem também os efeitos de superfície sobre as propriedades eletrônicas das nanopartículas [20]. Essas propriedades de superfície que constituem uma grande parte do sistema são afetadas pelo meio em torno e pelo interior da nanopartícula.

Os óxidos metálicos são consideravelmente interessantes para tais aplicações devido à sua resistência à fotocorrosão, estabilidade e boas propriedades fotocatalíticas. Estratégias têm sido criadas para realçar a duração das reações, eficiência de separação de cargas e seletividade dos pares fotogerados em nanopartículas de óxidos metálicos, esses casos foram relatados por Klaus D. Sattler [29]. Nesses trabalhos são mostrados estudos de partículas oxido-metálicas, como o TiO_2 , com dimensões de 3-40 nm investigadas por espectroscopia de absorção de raios X (XANES, EXAFS). Quando nanopartículas oxido-metálicas estão no regime monocristalino uma grande parte dos átomos constituintes está localizada na superfície, alterando significativamente suas propriedades eletroquímicas. Devido ao decréscimo nas dimensões da superfície do cristal e a fraca ligação covalente com espécies solventes comparada com a ligação dentro do material, o nível de energia nas espécies de superfícies é encontrada em uma região de gap intermediária, resultando no decréscimo na capacidade de redução/oxidação. Usando esta técnica de espectroscopia foi encontrada também uma mudança na coordenação seguida por uma compressão da ligação Ti-O e um encurtamento na extensão da ligação Ti-Ti. Estes defeitos de coordenação salientam a existência de novas possibilidades de reatividade das nanopartículas do TiO_2 e sua utilização na oncologia.

3.5.1. Morfologia das nanoestruturas

A habilidade para manipular sistematicamente as características físicas e dimensões das nanopartículas de óxidos metálicos é a maior conquista científica no controle de suas propriedades químicas e eletrônicas resultando em novos locais de maior eficiência química. Recentes progressos para o entendimento da estrutura da superfície de nanopartículas de TiO_2 permitem a síntese e controle de superfícies de diferentes formas monocristalinas [31-32]. A Figura 3.6 ilustra diferentes morfologias do TiO_2 . A coordenação e estrutura dos átomos de superfície do Ti e também a natureza dos defeitos de superfície esperados são dependentes das dimensões e forma da superfície das nanopartículas.

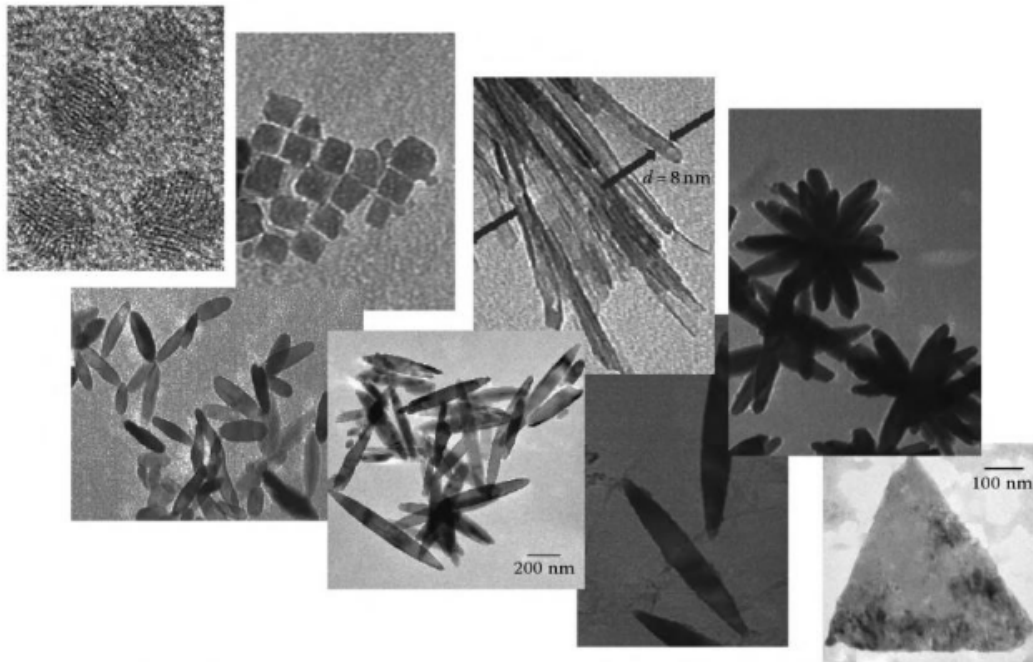


Figura 3.6: Imagens obtidas por MET de nano-objetos de TiO_2 [31].

3.5.2. Estados eletrônicos e topologia em materiais nanoestruturados

A descoberta inicial das diferenças entre as estruturas de superfície de materiais nano-estruturados e volumétricos podem se estender para o estudo de estruturas cristalinas localizadas em objetos anisotrópicos. A Figura 3.7 mostra um estudo de nanopartículas de TiO_2 feito através de espectroscopia EPR. Este espectro indica a diferença de distribuição da densidade de elétrons nos objetos de TiO_2 após uma irradiação eletromagnética. A Separação de cargas em nanopartículas que tem diâmetros menores que raios de um éxciton (30\AA) não mostram a existência de elétrons na superfície, sugerindo que a maior parte das cargas formadas após a excitação se recombina rapidamente. Um desenvolvimento similar ocorre nos nanotubos de 9\AA de TiO_2 anatase. Após a excitação somente uma pequena fração de elétrons foi capaz de escapar a interação excitônica e localizada nos locais da superfície. Isto sugere que nanopartículas que tem o raio na faixa de dimensões excitônicas são ótimos para promover redução química. Nesse regime dimensional os pares elétrons-buracos podem se separar e experimentar interações de troca fracas, enquanto ainda preservam uma grande relação entre a superfície e o *bulk* o que facilita reações com espécies absorvidas [29].

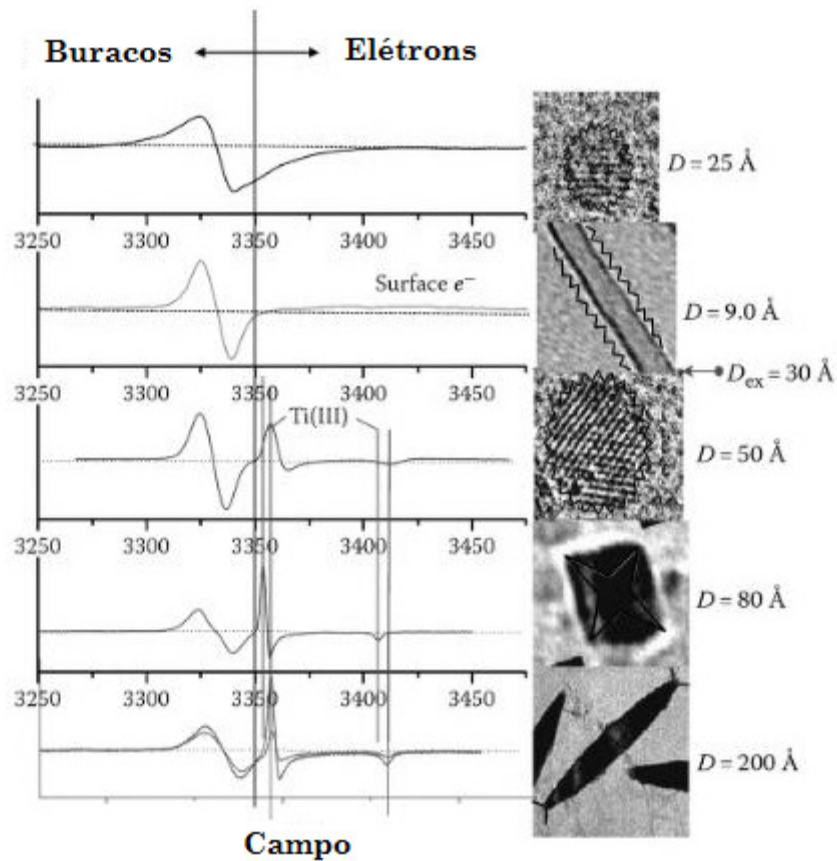


Figura 3.7: Espectro de EPR de nanocompósitos de TiO_2 [29].

A localização dos elétrons depende fortemente da forma dos nano-objetos. Em objetos anisotrópicos como ilustrado na Figura 3.8 observa-se a alteração dos parâmetros de rede para duas regiões distintas de um mesmo nanomaterial, observada através de um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (HRTEM). A distância entre a ligação Ti-Ti no centro das nanopartículas é significativamente menor do que a mesma ligação na bordas. Este efeito é encontrado em nanopartículas esféricas [29]. Neste caso a superfície esférica foi afetada pela alta curvatura da nanopartícula.

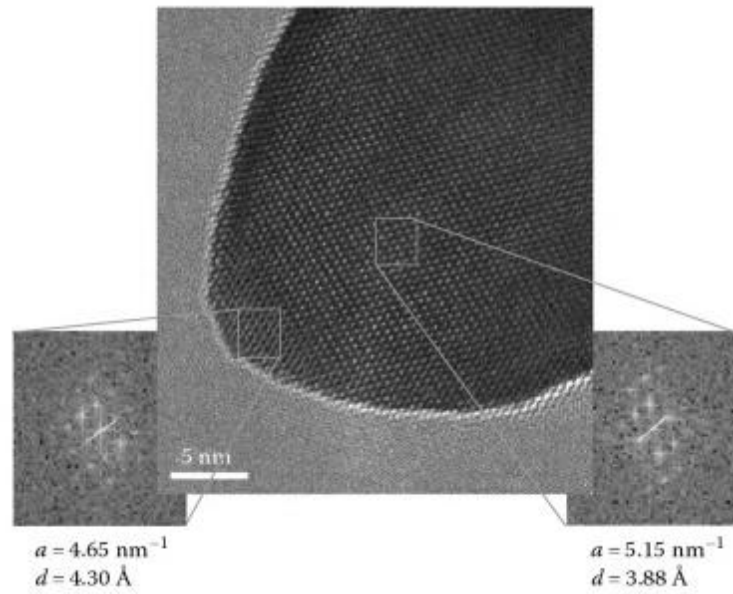


Figura 3.8: Imagem HRTEM da superfície 010 de hastes de TiO₂ [32].

Em nanobastões, como ilustrado na Figura 3.9, as extremidades são mais reativas do que o restante da estrutura, devido ao efeito apresentado anteriormente.

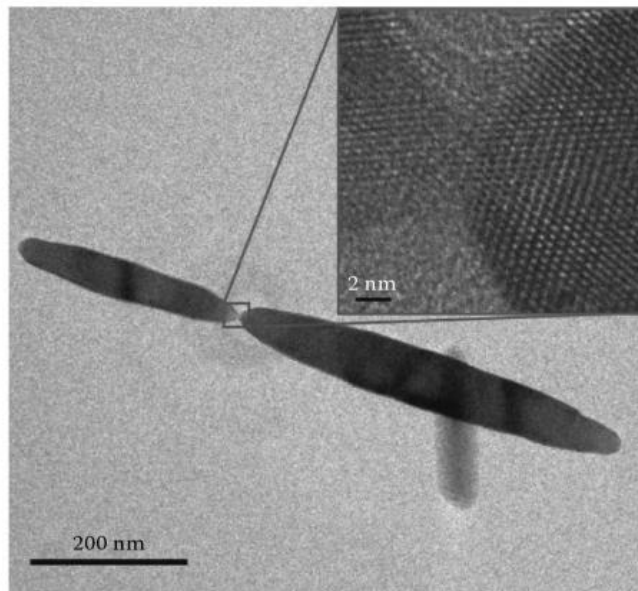


Figura 3.9: Imagem por MET de um nanobastão [32].

3.6. PONTOS QUÂNTICOS DE ZnS

Os agentes de contraste, usados normalmente em aplicações médicas, são substâncias que absorvem fótons de luz em um determinado comprimento de onda e reemitem um comprimento de onda diferente. Diferentemente, os Pontos Quânticos (QDs) são, geralmente, semicondutores nanocristalinos fluorescentes com propriedades fotofísicas únicas. Eles são compostos de materiais com elementos dos grupos de II-VI ou II-V da tabela periódica. Por exemplo CdTe, ZnS, AsCd. Um nanocristal em uma faixa de tamanho de 2 a 10 nm, que corresponde de 10 a 50 átomos de diâmetro, apresenta propriedades especiais como as relatadas para as nanopartículas de titânio. Devido ao confinamento quântico de elétrons e buracos dentro do centro do nanocristal, os QDs são altamente fotoestáveis. A emissão de cores depende do seu tamanho, composição química e superfície química, podendo variar desde o comprimento de onda de infravermelho passando pela faixa do visível e ir até o ultravioleta [33].

3.6.1. Estrutura eletrônica e bandas de energia de pontos quânticos

A estrutura geral do QD compreende um centro inorgânico de material semicondutor, que pode ser TiO₂, e uma cobertura constituída de um material semicondutor de diferente energia de *bandgap*, por exemplo o ZnS. A casca estabiliza o centro de monocristal e também pode alterar suas características fotofísicas. Também confere propriedades que permitem a solubilidade em meio aquoso e promove reações com moléculas biológicas. Entretanto a cobertura de ZnS não é suficiente para estabilizar o centro em uma solução biológica em plena atividade e portanto os QDs necessitam de uma superfície de funcionalização que poderá ser fosfolipídica, de micelas ou de material polimérico (Figura 3.10).

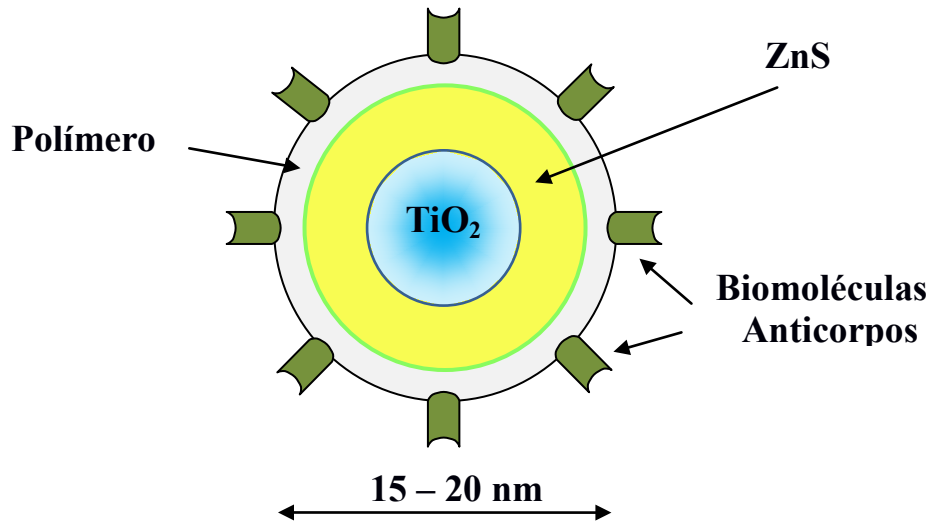


Figura 3.10: Estrutura de um ponto quântico.

Os elétrons em um ponto quântico pertencem à banda de condução do semicondutor. A densidade de condução eletrônica é baixa devido à distância entre elétron-elétron ser da ordem de 10 nm. Conseqüentemente efeitos devido à superfície e interação com banda de valência e o centro de elétrons pode ser aproximado considerando a massa efetiva [34]. Os elétrons de condução no ponto quântico formam um sistema separado de interação com uma massa efetiva m^* , e sua atração coulombiana é caracterizada pela constante dielétrica do semicondutor.

A Hamiltoniana H de um QD é usualmente escrita como a soma das partes de uma partícula simples, ou seja, com a contribuição das energias cinéticas e potencial. A segunda parte descreve a interação coulombiana entre os elétrons confinados no QD.

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m^*} + V(\vec{r}_i) \right) + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_o|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.19)$$

sendo m^* a massa efetiva do elétron, ϵ_r a constante dielétrica correspondente ao material.

A interação entre elétrons confinados em uma forma harmônica bidimensional aparece em muitos casos e para um número pequeno de elétrons os métodos usuais de análise podem ser aplicados. O confinamento de dois elétrons, chamado de *quantum dots helium* é um simples exemplo para o qual os autoestados e espectro do sistema podem ser obtido analiticamente usando a equação de Schrödinger. Porém para interações com $N > 2$

não é possível se obter soluções analíticas. A maneira tradicional de se obter resultados quantitativos para interação de um sistema com poucos elétrons é aplicar o método de interação-configuração, os quais são usados frequentemente em química quântica [35]. A desvantagem deste método de diagonalização é que somente podem ser aplicados para pequenos números de elétrons.

No campo experimental, a espectroscopia pode ser usada para identificar os números quânticos dos estados excitados e oferece uma ligação direta entre a teoria e o experimento.

Os agentes de contraste e proteínas fluorescentes como as rodaminas são usadas há muito tempo para a monitoração de eventos biológicos. A tecnologia de imagem por fluorescência é bem estabelecida na medicina e em diagnóstico clínico. Entretanto os QDs, introduzidos como marcadores biológicos em 1998, têm demonstrado um grande potencial de utilização que supera as limitações dos marcadores atuais. Dentre as vantagens dos QDs podemos citar a larga faixa de comprimento de onda eletromagnética de excitação; O espectro de emissão pode ser controlado alterando o tamanho, composição e superfície do ponto quântico; Os ciclos de excitação podem ser repetidos prolongando o seu uso; O tempo de fluorescência, 30-100 ns, é considerado longo quando comparado com os marcadores orgânicos, com tempos menores do que 5 ns. Entretanto uma limitação do uso dos QDs em alguns casos está no fato de que possui a propriedade de piscar e mudar a intensidade de brilho depois de excitado. Ambas as características são resultados da mobilidade de cargas presentes na sua superfície.

CAPÍTULO 4

MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOTUBOS DE TiO₂

4.1. INTRODUÇÃO

Os materiais nanométricos possuem propriedades peculiares que não são encontradas na fase do material volumétrico (*bulk*). Nas últimas décadas materiais derivados do TiO₂ tem sido extensamente estudados para diversas aplicações como: células solares, baterias, dispositivos híbridos eletroluminescentes e de fotocatalise. Entretanto a descoberta de nanotubos de carbono na década de 1990 suscitou intensas pesquisas em nanoestruturas unidimensionais de TiO₂ como nanotubos (*nanotubes*), nanobastões (*nanorods*), nanofios (*nanowires*) e nanotiras (*nanoribbons*), nanocintas (*nanobelts*), nanofolhas (*nanosheets*), nanofibras (*nanofibers*), nanoanéis (*nanorings*). Portanto, os nanotubos baseados em TiO₂ atraíram extensos e crescentes interesses, devido a algumas características especiais como alta área superficial, capacidade de troca iônica e fotocatalítica. Os métodos de fabricação compreendem quatro tipos básicos [36]:

Método do molde (*template*); oxidação anódica; tratamento hidrotérmico e processo sol-gel.

O cenário da fabricação de nanotubos de TiO₂ em trabalhos pioneiros, sugerido por Hsin-Hung Ou [36] é ilustrado no esquema da Figura 4.1.



Figura 4.1: Surgimento dos trabalhos pioneiros de síntese de NTs de TiO₂.

Os primeiros nanotubos de TiO_2 foram relatados por Hoyer pelo método assistido por *Template* [37]. Depois se seguiram outros métodos indicados na Figura 4.1. A partir da síntese pioneira de Kasuga e outros em 1999 [38], o método hidrotérmico passou a preponderar sobre os outros métodos. Os quatro tipos apresentados são rotas gerais para a síntese que receberam diversas variações ou associações. Entretanto podemos considerar esta divisão como ponto de partida para o entendimento da síntese desses nanotubos. Cada método de fabricação possui características que podem ser vantajosa dependendo do tipo de aplicação ou pesquisa a ser desenvolvida. Uma comparação entre estes quatro tipos básicos de métodos de síntese é mostrada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Comparações dos métodos atuais de fabricação de Nanotubos de TiO_2 .

Método de fabricação	Vantagens	Desvantagens
Molde (<i>Template</i>)	Controle da escala.	Fabricação complexa; Destruição dos modelos; Alto custo.
Oxidação Anódica	Alinhamento ordenado;	Produção limitada; Rápida cinética de formação; Elevado custo de fabricação;
Tratamento hidrotérmico	Facilidade de processamento; Baixa pressão e temperatura; Inserção de modificações.	Dificuldade na obtenção de tamanho uniforme; Tempo de reação elevado.
Sol-gel	Facilidade de processamento; Controle estequiométrico; Controle da escala; Pureza e homogeneidade.	A produção em massa é limitada;

A seguir será apresentada uma descrição geral dos quatro métodos básicos de síntese tomando por base os trabalhos pioneiros que deram origem as pesquisas seguintes.

4.2. MÉTODO DO MOLDE (*TEMPLATE*)

No trabalho inicial relatado por Hoyer [37] foi usada uma técnica de replicação dividida em duas fases. Na primeira, metacrilato de metila (PMMA) foi polimerizado sobre nanoporos de alumina obtida por um processo anódico. O alumínio foi dissolvido restando então um molde polimérico (PMMA). Na segunda etapa foi feita a deposição eletroquímica de dióxido de titânio sobre o molde com a posterior dissolução do material polimérico. O esquema das etapas do processo apresentado no trabalho de Hoyer pode ser observado na Figura 4.2.

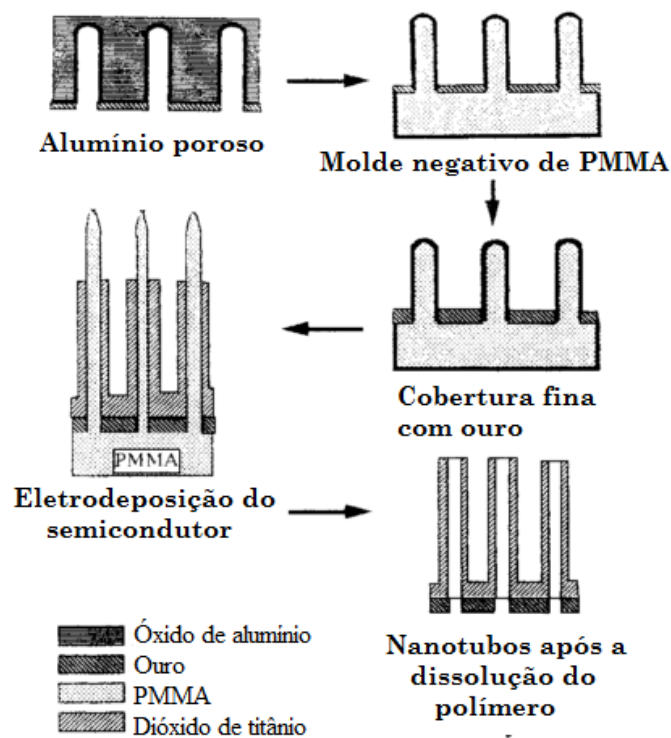


Figura 4.2: Etapas do método do molde (*template*) [37].

A Figura 4.3 mostra as micrografias obtidas por MEV dos nanotubos de TiO₂ obtidos por este processo no trabalho pioneiro.

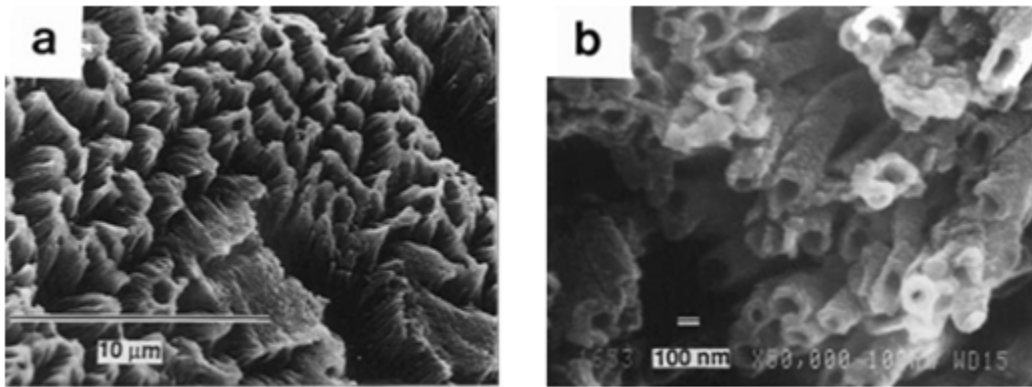


Figura 4.3: Micrografias obtidas por MEV dos nanotubos de TiO_2 pelo método template [37].

A fina película de ouro serve como material catalítico para a eletrodeposição da solução de dióxido de titânio. Foram obtidos por esse processo nanotubos com diâmetro interno de 70 a 100nm, cujas paredes ficaram entre 30 e 50 nm.

A escala dos TNTs pode ser moderadamente controlada pela aplicação de moldes. Entretanto o método encontra dificuldades de pré-fabricação e a posterior remoção dos moldes, resultando em possíveis impurezas no nanotubo final. Outras sínteses com variações desta técnica foram obtidas nos anos seguintes, mas mantiveram o mesmo procedimento básico: fabricação de molde, deposição do TiO_2 e dissolução da matriz digitalizadora (molde) [39-42].

4.3. OXIDAÇÃO ANÓDICA PARA A SÍNTESE DE NANOTUBOS DE TiO_2

No caso desse método obtém-se um grande conjunto de nanotubos de forma ordenada, perpendiculares à orientação do eletrodo. É baseado na anodização de Ti para obtenção de filmes nanoporosos de óxido de titânio. O trabalho inicial deste método foi apresentado pelo grupo de Grimes [43]. Nesse trabalho foi apresentado um exame da morfologia de nanoestruturas formadas através de poros em filmes de óxido de titânio. A síntese por anodização foi obtida a partir de titânio em solução ácida hidrofúorídrica HF. A Figura 4.4 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de nanotubos de TiO_2 obtidos via síntese anódica [39].

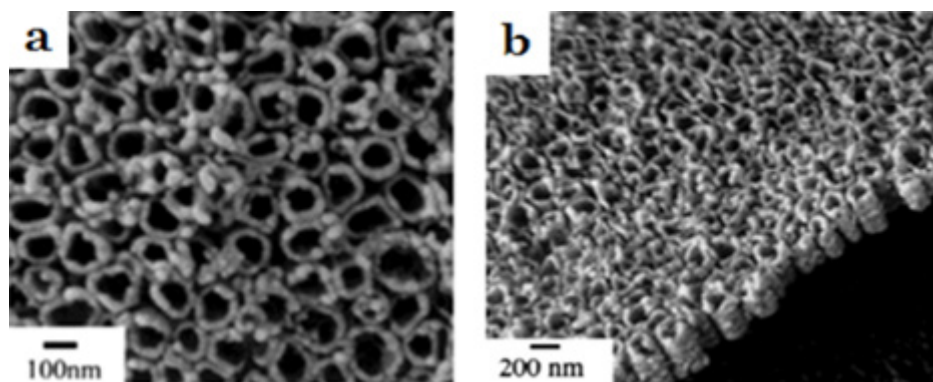


Figura 4.4: Imagens de MEV de nanotubos de TiO_2 obtido por anodização anódica [39].

Esse processo de anodização, relatado por Grimes, ocorreu a $18^{\circ}C$ com agitação magnética e voltagens de anodização constantes durante todo o processo de síntese. A Figura 4.4 ilustra o caso em que foi usada uma tensão de 20 V. O diâmetro médio dos nanotubos obtidos foi de 60nm com comprimentos de 250nm. A extremidade em contato com a superfície é fechada, enquanto que a extremidade superior é aberta, mostrando a parte oca do nanotubo.

4.4. TRATAMENTO HIDROTÉRMICO

É um processo favorável para produção em larga escala, fornecendo estruturas com boa formação cristalina e de alta pureza. Este método foi primeiramente relatado por Kasuga *et. al.* [38] em 1999, que obteve nanotubos da fase rutilo e anatase. O método é bastante simples, consistindo no tratamento hidrotérmico de óxido de titânio em meio aquoso alcalino utilizando hidróxido de sódio (NaOH) seguido de lavagem, com ácido clorídrico (HCl) e água. Alguns fatores como temperatura aplicada, tempo de tratamento, tipo de solução alcalina e o metal (Ti) precursor são considerados predominantes na fabricação de TNTs pelo método hidrotérmico. Os nanotubos obtidos apresentam menores dimensões e menor espessura da parede se comparados com a técnica de *template*. Este método possui simplicidade operacional, entretanto nem sempre se obtém uma uniformidade nas dimensões dos nanotubos. O grupo de Kasuga usou dois tipos de precursor como matéria prima: titânia-sílica TiO_2/SiO_2 (80/20%) e titânia comercial [38]. O precursor foi submetido a um tratamento térmico a $110^{\circ}C$ por 20h em solução aquosa de NaOH 10M. A rota adotada pelos pesquisadores é mostrada no esquema da Figura 4.5 (a).

Nas Figuras 4.5 (b) são apresentadas as micrografias das amostras obtidas por MEV em cada etapa do processo.

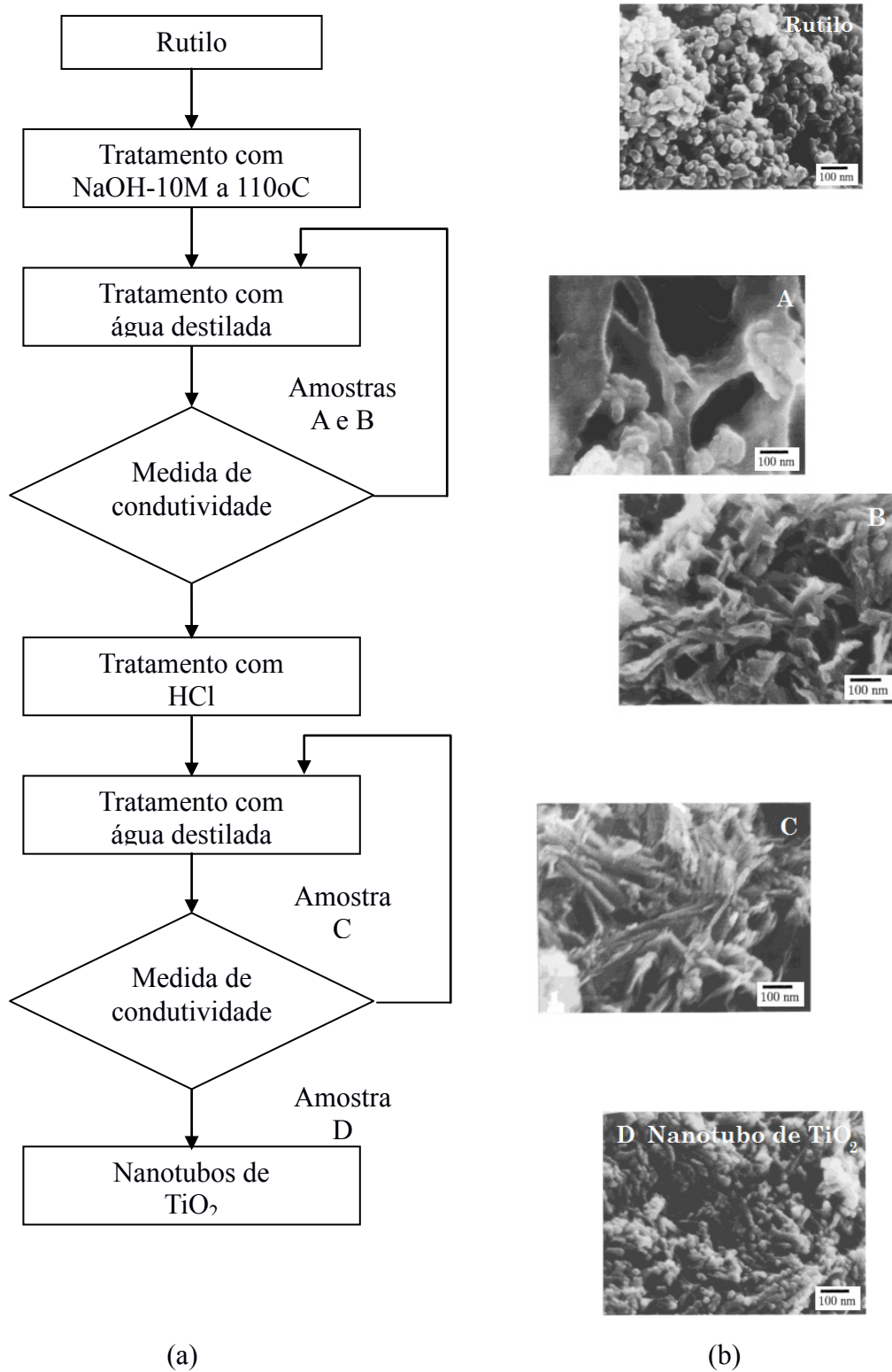


Figura 4.5: Rota hidrotérmica para síntese de nanotubos de TiO₂: Fluxograma do Processo (a). Micrografia MEV das amostras (b) [38].

Após este procedimento observou-se a formação intensa de nanotubos de TiO_2 com diâmetro médio de 8 nm e comprimento de 100 nm. Esta técnica despertou grande interesse devido à simplicidade operacional empregada na síntese, obtenção de nanotubos com dimensões menores do que no método de template e anodização. Outro fator positivo é que outras morfologias podem ser obtidas variando-se as condições do processo.

4.5. O MÉTODO SOL-GEL

O mesmo grupo de Kasuga e colaboradores em um trabalho anterior de 1998 [44] foi o primeiro a sintetizar nanotubos de TiO_2 pelo método Sol-gel. Na síntese pelo método Sol-gel uma molécula precursora solúvel é hidrolisada para formar uma dispersão de partículas coloidais, o sol. A reação posterior causa pontes entre as partículas sol resultando em uma trama infinita de partículas, o gel. Em seguida o gel é tipicamente aquecido, fornecendo o material desejado [46]. O uso deste método permite obter materiais de alta pureza sintetizados a baixas temperaturas. Em adição sistemas multicomponentes podem ser obtidos mixando as soluções precursoras. O grupo de Kasuga obteve nessa síntese nanotubos de TiO_2 bastante finos, em torno de 8nm de diâmetro e com comprimentos de 100nm. A Figura 4.6 apresenta as micrografias obtidas por MEV e MET dos nanotubos obtidos.

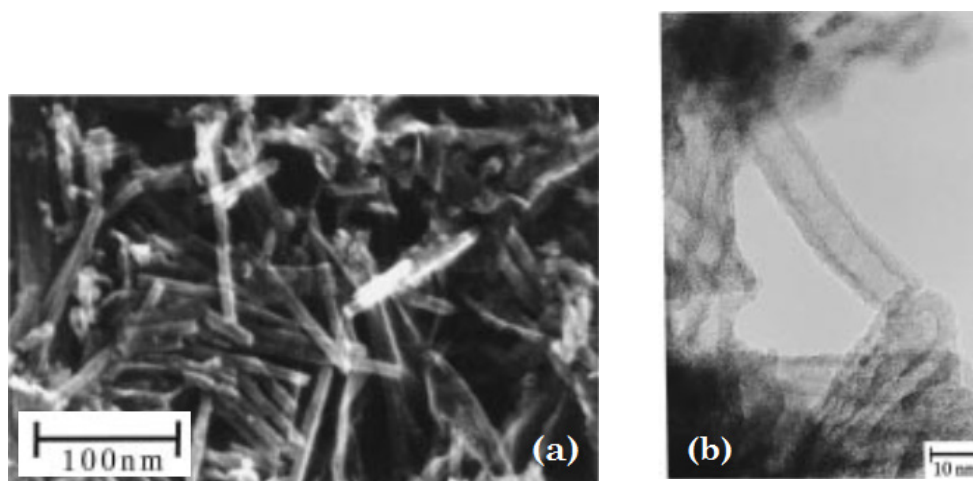


Figura 4.6: Micrografias de nanotubos de TiO_2 obtidos pelo método sol-gel: MEV(a) e MET (b) [44].

A combinação do método sol-gel com *templates* é uma alternativa que fornece uma nova rota para preparação de nanoestruturas de semicondutores e outros materiais inorgânicos. Nesta variação do método a síntese sol-gel é conduzida para dentro de nanoporos de membranas. Desta forma tubos monodispersos e fibras são obtidas em materiais como TiO₂. O titânio isopropóxido é usado neste caso como molécula precursora na preparação do sol-gel. Um *template* de alumina é imerso em um sol de TiO₂ por um tempo determinado e posteriormente removido, possibilitando a secagem. O sol contendo a membrana é então aquecido sob ventilação a 400 °C por determinado tempo. Este procedimento fornece nanotubos de TiO₂ e fibras dentro dos poros e filmes de TiO₂ em ambas as faces da membrana. A superfície do filme é removida por polimento da membrana. Se desejado o molde da membrana pode ser dissolvido pela imersão em solução aquosa. Os diâmetros médios obtidos por esse processo são de 200 nm. O processo de acidificação de solução de titânio alcalóide foi discutido por Hench [29]. No primeiro estágio partículas do sol se ligam como uma rede e pontes de -Ti-O- são obtidas. Estas partículas finalmente coalescem formando uma rede tridimensional de gel. As estruturas tubulares são obtidas inicialmente quando o processo é feito em uma membrana de alumina, a qual indica que as partículas sol são absorvidas pela parede porosa. Os valores de pH usados tornam as partículas sol positivamente carregadas. Os tubos são formados devido a esta carga positiva das partículas que interagem com as regiões aniônicas das paredes porosas da alumina. É notável que a taxa de interação das partículas sol com as paredes porosas é acelerada pelo processo de gelação. Quando uma baixa concentração de titânio foi usada para fazer o sol a gelação no material volumétrico da solução era extremamente lento mesmo a temperaturas ambientes. Entretanto quando a membrana de alumina é imersa no sol de TiO₂, fibras sólidas são obtidas nos poros, mesmo para tempos curtos (5s) de imersão. Estes resultados mostram que a gelação ocorre dentro dos poros de forma rápida ao contrário do que ocorre no material volumétrico [46].

CAPÍTULO 5

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOSISTEMAS

5.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A difratometria de raios X é umas das principais técnicas de caracterização de materiais cristalinos. Os raios X ao atingirem o material podem ser espalhados elasticamente pelos elétrons presentes nos elementos da amostra. O fóton de raio X muda sua trajetória, mantendo entretanto a mesma fase e energia do fóton incidente. Se os átomos que geram espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, com distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e os efeitos podem ser observados em vários ângulos, conforme ilustrado na Figura 5.1 [47].

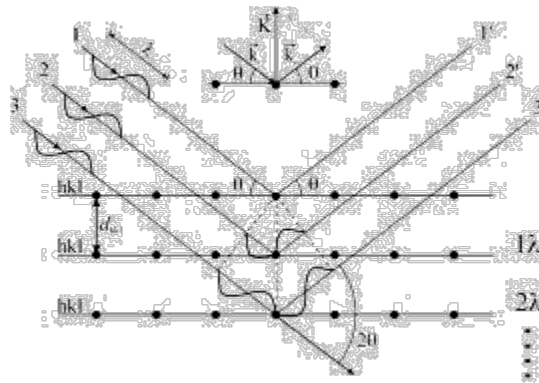


Figura 5.1: Difração de um raio incidente.

A condição para que ocorra a difração, irá depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg (4.0):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.0)$$

sendo: λ o comprimento de onda da radiação incidente; n um número inteiro que indica a ordem da difração; d a distância interplanar para um conjunto de planos hkl (índices de Müller) e θ o ângulo entre o raio de incidência e o plano cristalino.

Na lei de Bragg a interferência construtiva ocorre sempre que a diferença entre caminhos de dois raios paralelos incidentes em planos cristalográficos paralelos e adjacentes for igual a um número inteiro de comprimento de onda $n\lambda$. Esta é a condição necessária para que raios X paralelos se somem completamente em fase, resultando em fortes picos de difração, correspondentes aos máximos de interferência construtiva.

A intensidade do feixe difratado depende principalmente do número de elétrons dos átomos da espécie em análise. Em adição a distribuição dos átomos no espaço forma planos na estrutura cristalina, com diferentes densidades eletrônicas, resultando em intensidades difratadas distintas para cada plano.

Para análise da amostra podem ser usados basicamente dois métodos. No caso de monocristais, os métodos convencionalmente adotados de difração de raios X são os métodos de Laue (cristal fixo) e de Bragg (cristal girante). Para materiais isotrópicos que são os policristais e os amorfos, utiliza-se o método de pó ou de Debye-Scherrer [47].

5.1.1. O método de Laue

O método de Laue consiste em utilizar um monocristal imóvel frente ao feixe de raios X e buscar as condições de Bragg mediante variação do comprimento de onda λ dessa radiação. O monocristal então discrimina e difrata todos aqueles comprimentos de onda em planos cristalográficos paralelos e de espaçamento d_{hkl} , de acordo com a lei de Bragg. A Figura 5.2 ilustra o esquema da montagem de Laue. Uma fonte produz um feixe contínuo de raios X, no intervalo de 0,2 a 2 Å, um filme fotográfico registra o diagrama de difração [47].

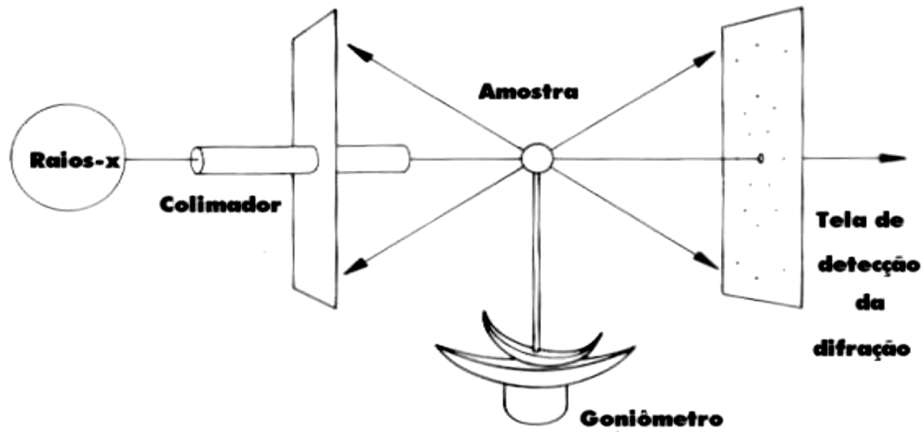


Figura 5.2: Esquema do método de Laue.

O diagrama obtido é composto por um conjunto de manchas luminosas cuja simetria reflete a simetria do monocristal, conforme é ilustrado na Figura 5.3.

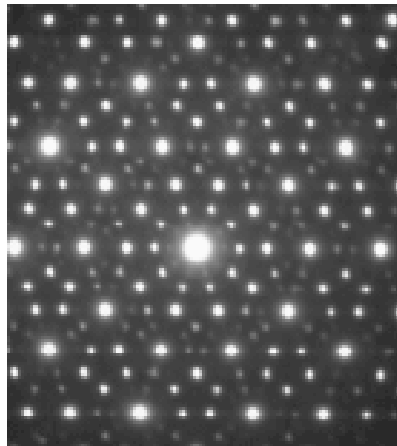


Figura 5.3: Padrão de difração de um cristal observado no método de Laue.

5.1.2. O método de Debye Scherrer

No método de Debye-Scherrer, uma substância isotrópica, geralmente na forma de pó muito fino (partículas da ordem de μm ou menores) é encapsulada num fino tubo capilar e submetida à ação de um feixe de raios X, a exemplo da Figura 5.4 [47].

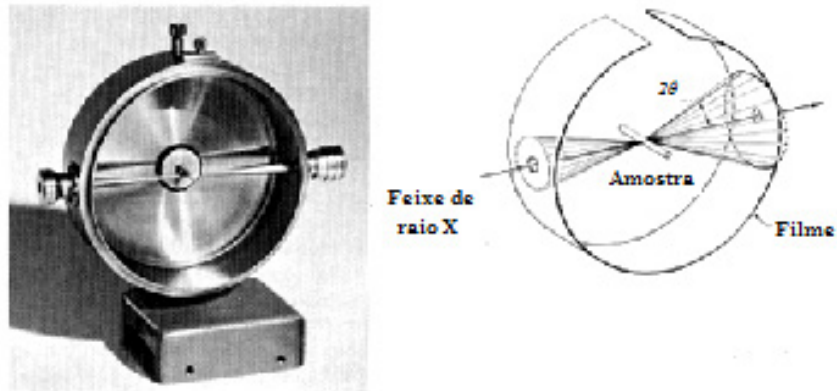


Figura 5.4: Câmara de Debye-Scherrer.

A câmara de Debye-Scherrer tem forma circular e é fechada a vácuo. Disposto de um sistema colimador em sua porta de entrada garante-se o paralelismo do feixe de raios X incidente. Este feixe incide no tubo capilar, disposto ao longo do eixo da câmara, contendo a amostra. O diâmetro da câmara é da ordem de 3 a 10 cm. No lado esquerdo da câmara, oposto ao lado do feixe incidente, um filme fotográfico é colocado ao longo da circunferência com a finalidade de imprimir a figura de difração, caracterizada pela intensidade da luz difratada versus ângulo de difração de Bragg, como é ilustrado na Figura 5.5 [47].

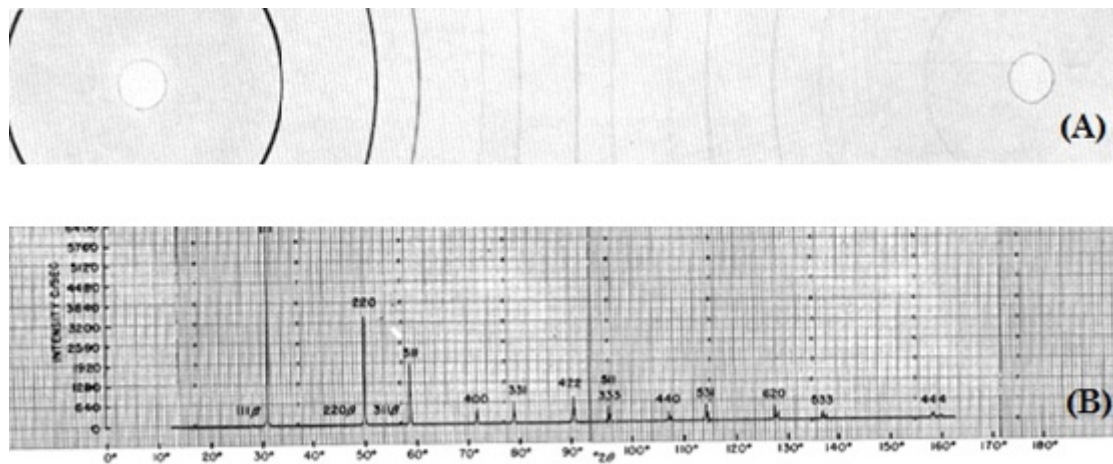


Figura 5.5: Figuras de difração: Filme fotográfico (A) e Intensidade de picos e ângulo 2θ (B)

Como a espécie é um pó isotrópico, irá ocorrer difração em ângulos θ bem definidos, que garantem interferência construtiva de acordo com a Lei de Bragg. Por isto

são denominados ângulos de Bragg. Os raios X difratados impressionam o filme e são oriundos de cristalitos individuais que se encontram, ocasionalmente orientados com planos cristalográficos adjacentes paralelos fazendo um ângulo θ com o feixe incidente, tal que a Lei de Bragg, seja satisfeita. Deste modo, dado o fato de que a amostra é estatisticamente isotrópica, os raios X difratados deixam a amostra ao longo das geratrizes de um cone concêntrico ao feixe incidente e de abertura igual a 2θ , formando assim uma circunferência sobre o filme, concêntrica ao feixe, como ilustra a Figura 5.5 (A). A menor circunferência corresponde à primeira ordem de difração ($n = 1$), a segunda circunferência na sequência corresponde à segunda ordem de difração ($n = 2$) e assim por diante. Então, a figura de difração obtida por fotografia é formada de círculos concêntricos, denominados linhas de Debye-Scherrer [47].

A Figura 5.5 (B) ilustra o espectro de difração obtido se, ao invés do método fotográfico, for utilizado um contador de radiação denominado contador Geiger. Os dois métodos se equivalem, porém, o que utiliza o contador Geiger determina as intensidades das radiações difratadas, enquanto que o método fotográfico só determina as posições das linhas de difração.

Atualmente, a câmara simples de Debye-Scherrer, conforme descrita acima tem sido substituída por outra de qualidade muito superior, como a câmara contadora de difração, que melhora a nitidez da fotografia e aumenta a riqueza de detalhes da imagem de raios X. Essa câmara é utilizada nos modernos espectrômetros de difração de raios X onde se deseja medidas precisas, tanto dos ângulos de Bragg como das intensidades absolutas das linhas espectrais. O contador de fótons de raios X vem sendo hoje vastamente utilizado sendo o mais famoso, o contador Geiger-Müller.

A principal aplicação da difração de raios X é a identificação de compostos cristalinos. Cada substância possui características específicas e únicas de planos de difração, distâncias interplanares e distribuição de elétrons. O padrão difratométrico gerado equivale a uma impressão digital da amostra. Um banco de dados com informações cristalográficas são mantidos atualizados pelo ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Atualmente consta de informações de mais de 70.000 compostos.

Para identificação da amostra realiza-se a busca de padrões semelhantes registrados na base de dados. Poderá ser feita uma busca manual ou utilizar o método *Hanawalt*, para os casos em que o composto não é conhecido previamente. Nos equipamentos mais modernos utilizam-se sistemas automáticos de busca por métodos booleanos para

identificação das fases cristalinas. Neste caso de três a dez picos mais intensos de cada fase presentes no banco de dados são comparados com o difratograma da amostra. Modernamente o sistema computacional gera um difratograma calculado a partir das estruturas cristalinas das fases presentes no difratograma real e as suas proporções relativas, calculado com a minimização do resíduo através de mínimos quadrados [47].

5.2. A ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

Com o desenvolvimento da teoria da Mecânica Quântica e posterior comprovação em experimentos se aceita que a radiação eletromagnética possui comportamento dual onda e partícula e, como uma onda eletromagnética apresenta propriedades como frequência, comprimento de onda, velocidade e amplitude.

A onda eletromagnética é representada por um campo elétrico e um campo magnético, com oscilações periódicas, perpendiculares entre si e à direção de propagação. Ao descrevermos fenômenos associados com a absorção e emissão de energia radiante, caracterizado pela interação com a matéria, a radiação eletromagnética pode ser tratada como partícula, apresentando-se em proporções discretas ou pacotes de energia [48].

Moléculas e átomos somente podem absorver energia radiante em unidades definidas, ou quanta, as quais correspondem à diferença entre a energia do estado fundamental e o estado excitado. A energia que um fóton carrega é quantizada e diretamente proporcional à frequência, ou inversamente ao comprimento de onda, definida pela relação (5.1) [49].

$$E = h\nu \qquad E = \frac{hc}{\lambda} \qquad (5.1)$$

sendo: E a energia, $c = 2,998.10^8$ [m.s⁻¹] a velocidade da luz no vácuo e $h = 6,626.10^{-34}$ [J.s] a constante de Planck.

A região visível do espectro eletromagnético é composta por energias de fótons entre 1,76 eV, correspondente a cor vermelha de 700nm de comprimento de onda, até 3,09 eV, correspondente à cor violeta de 400nm. Por outro lado, a região do ultravioleta próximo, de 400 nm a 200 nm compreende energias na faixa de 3,00 eV a 6,20 eV. Como se observa, a energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda. Quanto menor

o comprimento de onda maior é a energia carregada pelo fóton. Visto que a frequência é o inverso do comprimento de onda sua relação com a energia é diretamente proporcional: quanto maior a frequência maior a energia [48].

Quando uma amostra é excitada pela aplicação de uma fonte de radiação eletromagnética externa, podem ocorrer diversas interações como espalhamento, reflexão ou absorção de energia. Quando um átomo ou molécula absorve energia, elétrons são promovidos do estado fundamental para o estado excitado. Porém o tempo de vida excitado é muito breve, em torno de 10^{-8} s e sua existência é terminada por um processo chamado de relaxação. A absorção de radiação nos comprimentos de onda do ultravioleta e visível geralmente resulta da excitação de elétrons de ligação. Como consequência os comprimentos de onda dos picos de absorção correspondem a reemissão de fótons de mesmo comprimento de onda absorvido. Os comprimentos de onda eletromagnética nas regiões do ultravioleta e da luz visível possuem energia suficiente para promover elétrons exteriores a níveis mais elevados de energia [48]. A Figura 5.6 ilustra um esquema representativo da espectroscopia UV-Vis.

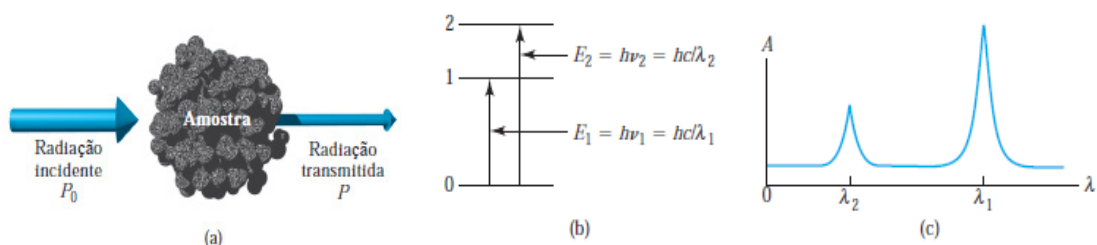


Figura 5.6: Espectroscopia UV-Vis: Radiação incidente e transmitida (a); Excitação do estado fundamental de energia de dois comprimentos de onda distinto (b); Espectro de absorção (c) [48].

A Espectroscopia é a uma técnica de análise de substâncias ou sistemas físicos pela interação desses com radiação eletromagnética. Utiliza um conjunto de métodos e técnicas que se baseiam na obtenção dos espectros de emissão ou absorção dessas radiações para diferentes comprimentos de onda. A absorção ou atenuação pode ocorrer quando luz passa através de uma amostra translúcida líquida, ou quando é refletida pela superfície da amostra. A diferença entre a luz incidente e a luz refletida é usada para determinar a absorvância. UV-Vis é uma técnica espectroscópica usualmente aplicada a moléculas ou

complexos inorgânicos em solução, filmes e sólidos pulverizados. Seus espectros são muito úteis para medições quantitativas.

A espectroscopia de absorção realizada na região visível e do ultravioleta próximo (UV-Vis) é também chamada de espectroscopia eletrônica. Um espectro de absorção permite conhecer como uma substância determinada absorve seletivamente radiação de diferentes comprimentos de onda. É representado como um gráfico bidimensional onde a variável independente caracteriza a radiação, usualmente o comprimento de onda. A variável dependente indica a intensidade da radiação absorvida ou refletida. Pode ser a absorvância ou transmitância. A Figura 5.7 ilustra um espectro típico de absorção do TiO_2 em função da energia, utilizando a técnica de refletância difusa UV-Vis [49].

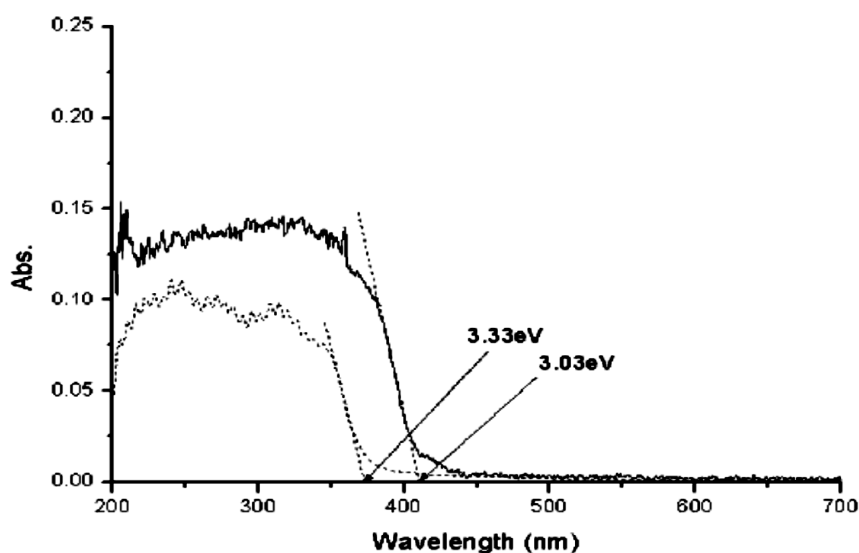


Figura 5.7: Espectro de Absorção de TiO_2 . (—) Nanotubos. (.....) Nanopartículas [49].

Na Figura 5.7 são comparados dois espectros de TiO_2 , o espectro dos nanotubos esta representados pela linha contínua, as nanopartículas pela linha pontilhada, ambos são de trititanato. É mostrada em cada curva a energia de *bandgap* (3,03 eV nanotubos e 3,33 eV para as nanopartículas), intervalo de energia entre as bandas de valência e de condução no semiconductor. Observa-se um desvio para o vermelho (700nm) no espectro dos nanotubos, indicando maior número de estados presentes para a transição eletrônica na superfície quando o semiconductor está na forma de nanotubos. A forma nanoparticulada requer energias maiores para excitação quando comparadas com as partículas nas escalas micro ou macroscópicas [49].

5.2.1. A lei de Lambert-Beer

A lei de Lambert-Beer é a lei que rege a relação entre a energia absorvida e emitida sendo também conhecida como Lei de Beer. A absorvância é diretamente proporcional à concentração de uma espécie absorvente c e ao caminho óptico b do meio absorvente, Figura 5.8. A absorvância é definida como o logaritmo decimal do inverso da transmitância de um meio material. A transmitância, por sua vez, é definida como a razão entre a quantidade de luz que atravessa um meio p e a quantidade de luz que sobre ele incide p_o [48].

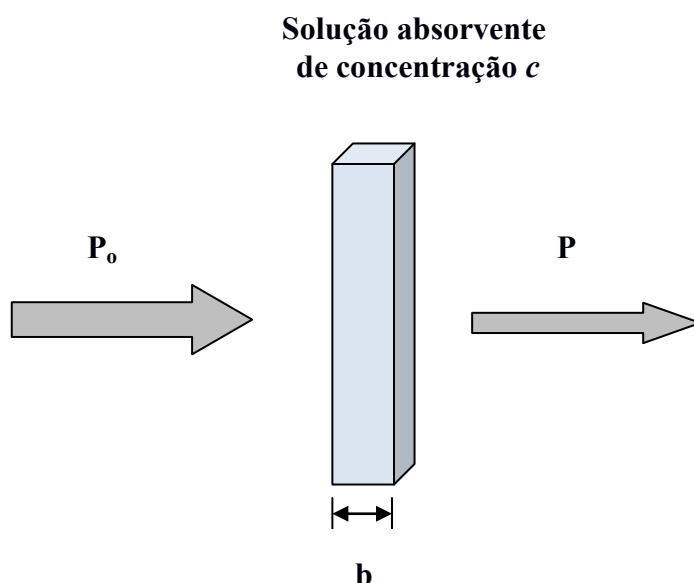


Figura 5.8: Diferença entre um feixe emitido e absorvido em uma amostra [48].

A relação entre absorvância e transmitância é expressa pela equação 5.2.

$$A = -\log T = \log \frac{P_o}{P} = \epsilon bc \quad (5.2)$$

sendo A : absorvância; T : transmitância; ϵ : absortividade molar ou coeficiente extinção; b : comprimento do caminho percorrido pelo feixe (cm); c : concentração da amostra (mol.L^{-1}), P_o : potência do feixe de radiação incidente sobre a amostra; P : potência do feixe de radiação após passagem pela célula contendo analito.

Considerando um bloco de material absorvente (sólido, líquido ou gás) representado na Figura 5.9. O feixe paralelo P_0 , de radiação monocromática, incide perpendicularmente sobre a superfície. Após passar através de uma espessura b do material, que contém n átomos, íons ou moléculas absorventes sua potência decresce para a intensidade P [54].

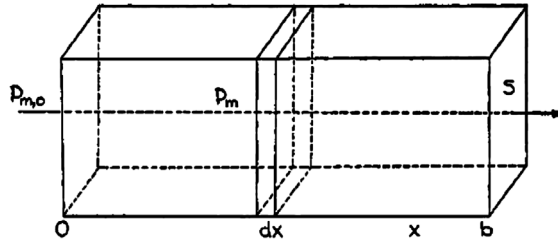


Figura 5.9: Bloco de material absorvente [54].

Considerando uma seção transversal do bloco com área S e espessura infinitesimal dx , onde existem dn partículas. Representando por ds a superfície na qual ocorrerá a captura de fótons a área total dessa superfície de captura será então ds/s . A razão ds/s representa a probabilidade de captura de fótons dentro da seção. Seguindo o mesmo raciocínio $-dP_x/P_x$ será a probabilidade média de captura, onde P_x é a potência do feixe incidente na seção e dP_x a quantidade absorvida. O sinal menos é justificado porque P sofre um decréscimo. Logo se pode escrever:

$$-\frac{dP_x}{P_x} = \frac{dS}{S} \quad dS = adn \quad (5.3)$$

Sendo dn o número de partículas e a uma constante denominada seção de choque.

$$-\frac{dP_x}{P_x} = \frac{adn}{S} \Rightarrow -\int_{P_0}^P \frac{dP_x}{P_x} = \int_0^n \frac{adn}{S} \Rightarrow -\ln \frac{P}{P_0} = \frac{an}{S}$$

Convertendo para logaritmo na base dez:

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{an}{2,303S}$$

Mas, N pode ser definido por:

$$N = \frac{n}{N_A} = \frac{n \text{partículas}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{partículas / mol}} \quad (5.4)$$

Sendo: V o volume e b o seu comprimento

$$S = \frac{V}{b} [\text{cm}^3] \quad \Rightarrow \quad \log \frac{P_0}{P} = \frac{anb}{2,303V} \quad (5.5)$$

Observa-se que n/V tem unidade de concentração, então pode ser convertida para $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: Logo a concentração c em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ será:

$$c = \frac{n}{6,02 \cdot 10^{23}} \text{mol} \times \frac{1000 \text{cm}^3 / \text{L}}{V \text{cm}^3} \quad c = \frac{1000n}{6,02 \cdot 10^{23} V} \text{mol} / \text{L}$$

Combinando (5.4) com (5.5), obtém:

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} abc}{2,303 \times 1000} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc}$$

A Equação 5.6 é denominada de lei de Beer. Observa-se que absorvidade molar ϵ , é dada pela relação (5.7) (5.6)

$$\epsilon = \frac{6,02 \cdot 10^{23} a}{2,303 \times 1000} \quad (5.7)$$

A absorvidade ϵ , ou absorvidade molar também é conhecida como coeficiente de extinção molar. Depende, além da substância, da temperatura, do solvente no qual estão dissolvidas e do comprimento de onda utilizado, pois pode haver absorções para diferentes comprimentos de onda [54].

A constante a é uma constante de proporcionalidade denominada de seção de choque de captura. Esta seção é a medida da probabilidade de ocorrência de uma interação entre um feixe de radiação e uma partícula do meio. O valor da seção de choque depende tanto da energia de radiação quanto da composição química do material [54].

Quando a amostra a ser analisada está dispersa em uma solução líquida podem ocorrer diversos tipos de atenuação devido às interfaces do recipiente e espalhamento na solução, como ilustrado na Figura 5.10.

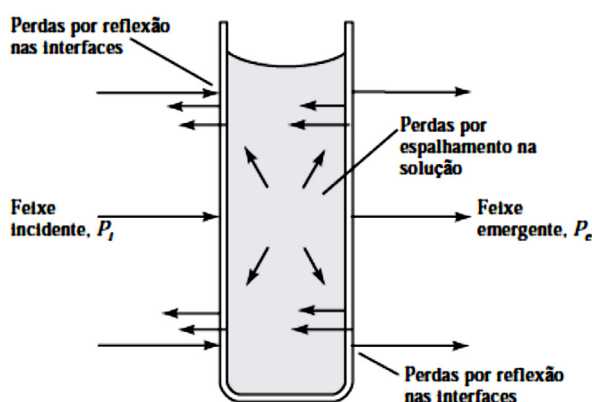


Figura 5.10: Perdas da radiação incidente no recipiente e no solvente [48].

Para compensar estas diferenças os equipamentos modernos de espectroscopia são dotados de uma função denominada *baseline*. A potência do feixe transmitido pela solução do analito é comparada com a potência do feixe transmitido por uma célula idêntica contendo apenas o solvente ou, são feitas medidas sucessivas do recipiente vazio e posteriormente com o analito. O espectro de absorção obtido terá estas diferenças corrigidas e representará somente as transições verdadeiras da amostra [48].

Em amostras em forma de filme e pó é utilizado um acessório de refletância difusa, auxiliar ao equipamento, que proporciona também bons resultados.

5.2.2. Espectroscopia de reflexão difusa

A espectroscopia de reflexão é usada em muitas aplicações, especialmente para amostras sólidas de difícil manipulação, como filmes de polímeros e fibras, alimentos, borrachas, produtos agrícolas e muitos outros. Existem quatro tipos de técnicas de análise

por reflexão e o mais usada é a de reflexão difusa. Esta técnica pode ser empregada na espectroscopia de infravermelho. A espectrometria de reflexão difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS-*Diffuse reflectance infrared Fourier transformer spectrometry*) pode ser usada para obtenção de espectros infravermelhos diretamente de amostras sólidas pulverizadas com o mínimo de preparação [48].

A reflexão difusa é um processo complexo que ocorre quando um feixe de radiação atinge a superfície de um pó fino. Como a superfície de cada partícula da amostra está orientada aleatoriamente a radiação é refletida em todas as direções. Na maior parte dos casos a intensidade da radiação refletida independe do ângulo de observação. O modelo mais usado para descrever quantitativamente a intensidade da radiação refletida difusamente foi desenvolvido por Kubelka e Munk. Atualmente a maioria dos fabricantes de instrumentos FTIR oferecem acessórios para medidas de refletância difusa. A Figura 5.11 mostra um esquema simplificado de uma unidade de medidas de refletância.

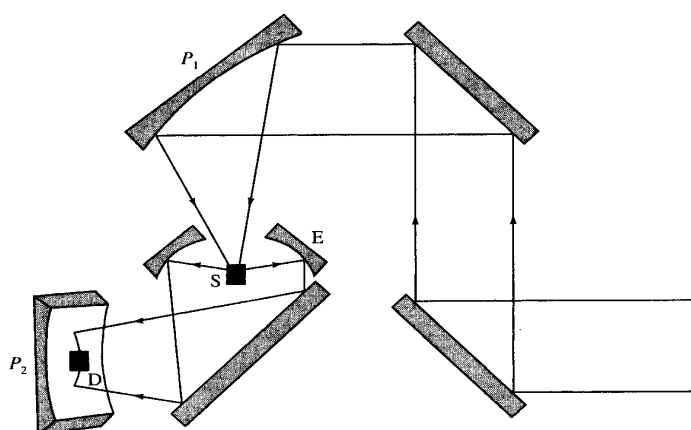


Figura 5.11:Esquema de uma unidade de refletância difusa [48].

O feixe colimado do interferômetro é refletido por dois espelhos planos para o parabolóide fora do eixo P_1 que focaliza a radiação em um pequeno recipiente S contendo a amostra pulverizada. A radiação difusa refletida pela amostra é coletada pelo espelho elipsoidal E e focalizada pelo segundo parabolóide P_2 no detector D . Para obter o espectro em um instrumento com feixe único a medida da amostra é armazenada e comparada com a medida de um bom refletor como o cloreto de potássio finamente pulverizado. A razão dessas medidas fornece a refletância [48].

5.3. A MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional. O comprimento de onda de um elétron, segundo De Broglie, é função de sua energia: $E=hc/\lambda$. Essa energia pode ser comunicada a uma nova partícula carregada por meio de um campo elétrico acelerador. Assim, sob uma voltagem suficientemente grande, por exemplo, 50 kV, elétrons de comprimento de onda extremamente curto ($\lambda=0,005 \text{ \AA}$) produzirão um poder potencialmente alto. Além disto, devido às suas cargas, os elétrons podem ser focalizados por campos elétricos ou magnéticos formando assim imagens. Esses equipamentos possuem, portanto, as características essenciais necessárias a um microscópio de alta resolução. Aparelhos modernos permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais, quando usados em materiais sólidos.

O MEV, um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para análise microestrutural, pode fornecer informações detalhadas sobre a morfologia e a identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Possui alta resolução da ordem de 2 a 5 nanômetros nos instrumentos comerciais, alcançando 1 nm nos equipamentos de pesquisa avançada. Outra característica importante é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo e de foco [50].

5.3.1. Princípios de funcionamento do MEV

O MEV utiliza um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra. A varredura é feita ponto a ponto, por linhas sucessivas e o sinal do detector é transmitido a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com o feixe incidente. Utilizando um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento metálico aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o anodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um diâmetro menor que 4 nm. Ao interagir com a amostra

o feixe produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo [50].

Quando o feixe primário incide sobre a amostra parte dos elétrons difundem-se na amostra e constituem um volume de interação, denominado *spot*, cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra (Figura 5.12).

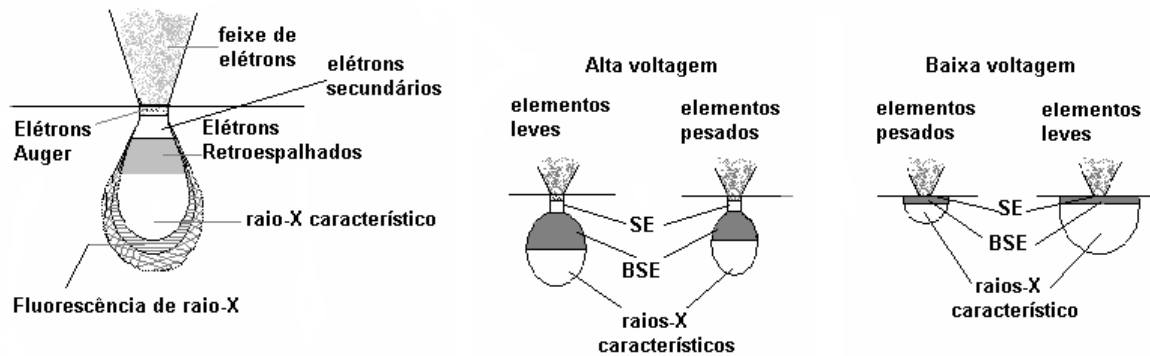


Figura 5.12: Tipos de interação do elétron com uma amostra [50].

Para serem detectadas, as partículas e a radiação eletromagnética devem retornar à superfície da amostra e excitarem o detector. A profundidade máxima de detecção, portanto, a resolução espacial, depende da energia com que estas partículas ou radiação atingem o detector. A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra e dentre esses os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários ou de elétrons retroespalhados.

Os elétrons secundários (SE) no MEV são resultado da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Estes elétrons são de baixa energia (<50 eV), e formarão imagens com alta resolução (3 a 5 nm). O contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo da amostra, que é o principal modo de formação de imagem no MEV. Possuem um livre caminho médio de 2 a 20 nm, por isso, somente aqueles gerados junto à superfície podem ser reemitidos sendo muito vulneráveis à absorção pela topografia da superfície.

Os elétrons retroespalhados (BSE), por definição, possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário. São aqueles que sofreram espalhamento elástico, e que formam a maior parte do sinal de BSE. O sinal de BSE é resultante das

interações ocorridas em regiões um pouco mais profundas da amostra. A imagem gerada apresenta um bom contraste e fornece diferentes informações da superfície. Além de uma imagem topográfica também se obtém uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra) [50].

Outros tipos de interações podem ser obtidos pela incidência do feixe primário na amostra: elétrons transmitidos sofrem espalhamento elástico (espalhamento de Rutherford) sendo, então, os responsáveis pela formação da imagem dos MET (microscópios eletrônicos de Transmissão). Os Elétrons absorvidos perdem toda sua energia na amostra, e, portanto, geram uma corrente elétrica entre a amostra e o porta amostra, que deverá ser aterrado. Os Elétrons Auger são os elétrons cuja energia (em torno de 1500 eV) é característica do elemento que a emite e do tipo de ligação química. Esses elétrons possuem energia máxima de cerca de 2 keV, por isso, podem ser utilizados para análise elementar, principalmente óxidos e filmes muito finos. A profundidade de escape da interação é de aproximadamente 0,2 a 2,0 nm, e a análise correspondente a este tipo de sinal é chamada espectroscopia Auger (AS) [50].

O MEV convencional apresenta uma coluna óptico-eletrônica adaptada a uma câmara com porta-amostra aterrado, sistema eletrônico, detectores e sistema de vácuo, ilustrado na Figura 5.13.

Um pequeno feixe de elétrons de alta intensidade é produzido no filamento, bobinas de exploração eletromagnética de dupla deflexão, posicionadas no interior da lente final, são alimentadas por um gerador de varredura e fazem com que o feixe explore a superfície da amostra, sequencialmente, iluminando áreas de aproximadamente 10 nm de diâmetro. A câmara de amostras possui uma pressão controlada, de aproximadamente, 10^{-6} Torr ou menor.

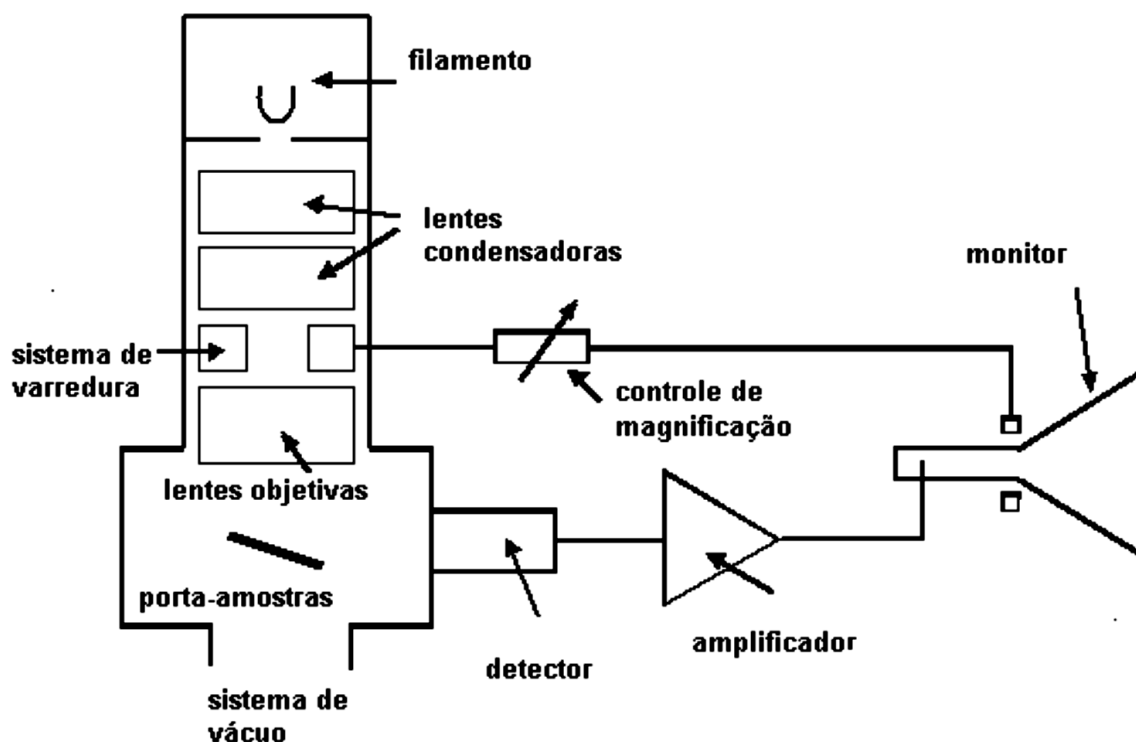


Figura 5.13: Esquema de um Microscópio eletrônico de varredura (MEV) [50].

A parte externa da câmara pode apresentar botões manuais ou software para ajustes de posicionamento, permitindo variar o deslocamento e a rotação da amostra.

A fonte de elétrons ou canhão eletrônico é composta basicamente por três elementos: filamento de tungstênio (W) ou de hexaboreto de lantânio (LaB_6); um catodo e um anodo. O filamento é aquecido (geralmente em torno de 2500°C), causando uma emissão termiônica de elétrons. Os elétrons são atraídos para o anodo e mantidos em potencial positivo em relação ao filamento na faixa de 1 a 30 kV [50].

Na Figura 5.14 é ilustrada uma representação do canhão eletrônico. Os três constituintes são mantidos a diferentes potenciais elétricos. O filamento, percorrido por uma corrente elétrica, emite espontaneamente os elétrons que são acelerados por um campo elétrico que lhes confere energia suficiente para atingir a amostra que está localizada na câmara. Durante o percurso do feixe de elétrons até amostra, as bobinas eletromagnéticas existentes no percurso direcionam o feixe para o ponto de análise [50].

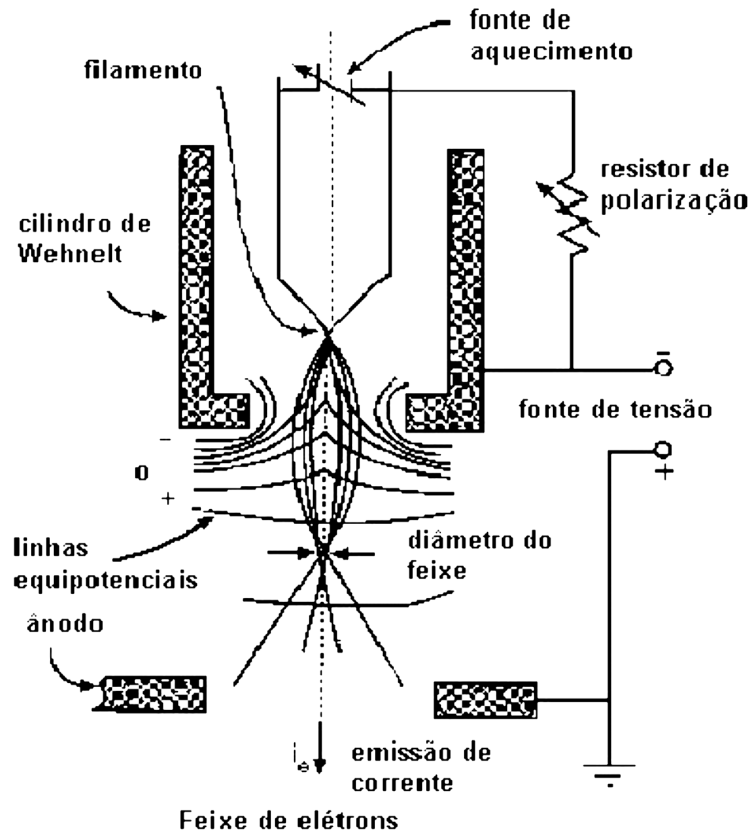


Figura 5.14: Canhão eletrônico de um MEV [50].

Os detectores coletam o sinal emitido pelos diferentes tipos de interações entre o feixe primário e a amostra (elétrons secundários ou retroespalhados, raios X, elétrons Auger, etc.). Estes dispositivos são ligados a uma tela de visualização e um sistema de gravação de imagens. O detector pode ser um cintilador polarizado positivamente, acelerando os elétrons sobre a área reativa e, a partir desta, transmitindo um sinal através de um guia de luz e um fotomultiplicador aos amplificadores de sinal e aos processadores e, finalmente, para o tubo de raios catódicos. Os elementos ópticos: diafragma e lentes eletrostáticas ou magnéticas são responsáveis pela correção das aberrações das aberturas ou cromáticas [50].

Os elétrons são atraídos para o interior do detector devido à voltagem positiva (200V) da grade localizada na frente do detector. Dentro do detector os elétrons são acelerados até 10kV para um guia de luz de quartzo coberto com material cintilador. Esta aceleração resulta na emissão de fótons que percorrem o guia de luz até o fotomultiplicador

que produzirá uma corrente de elétrons. O pulso amplificado gera um ponto na tela de tubos de raios catódicos (TRC) (Figura 5.15).

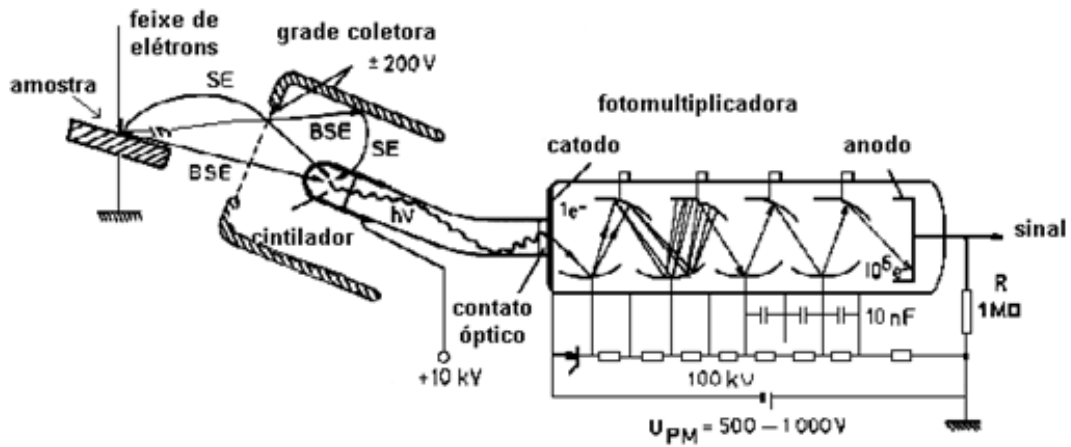


Figura 5.15: Sistema de detecção no MEV [50].

O detector de elétrons retroespalhados pode separar as informações de composição e topografia. Existem dois tipos comerciais sendo utilizados em MEV, o de estado sólido (semicondutor) e o de Robison que usa um cintilador para detecção de elétrons retroespalhados, conforme é ilustrado na Figura 5.16.

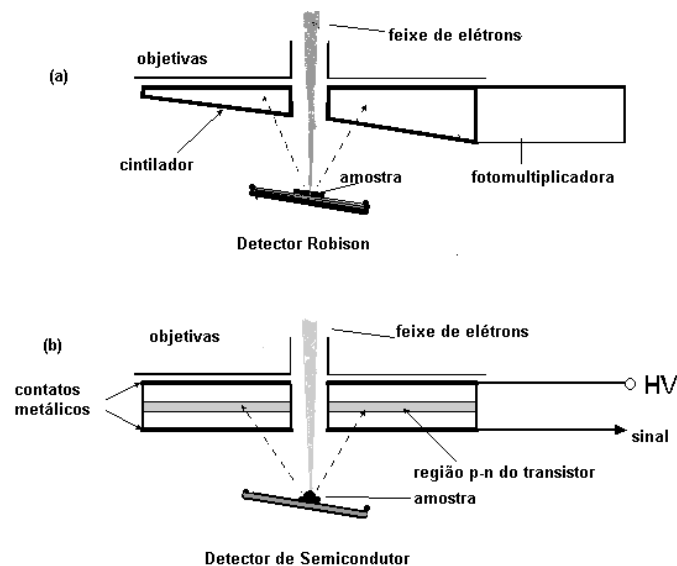


Figura 5.16: Detector de Robison (a) e a semicondutor (b) [50].

O detector de estado sólido é o mais moderno, é composto de um par de semicondutores dispostos simetricamente com o eixo óptico. A amplificação é independente do foco da lente e pode se variar rapidamente centralizando-se num ponto fixo da superfície. Embora usando exposição a duas dimensões, as imagens produzidas são caracterizadas por seu aspecto tridimensional e por níveis de cinza relacionados à composição da superfície da amostra. O registro da imagem usa um segundo tubo de raios catódicos de alta resolução e um sistema de câmera convencional acoplada ou registro digitalizado. As imagens produzidas pelo detector de BSE (elétrons retroespalhados) são imagens de fácil interpretação [50].

A amostra a ser analisada é colocada em uma câmara de vácuo. Para atingir o vácuo é utilizado um conjunto de bombas operando com uma bomba mecânica para o vácuo primário (em torno de 10^{-3} Torr) e outra para o vácuo secundário (em torno de 10^{-6} Torr). Dependendo do modelo do microscópio eletrônico, podem ser usadas uma bomba mecânica seguida de uma bomba turbomolecular ou difusora para a câmara e uma ou duas bombas iônicas para a coluna do MEV.

Três parâmetros influem na resolução da imagem do MEV: a tensão de aceleração dos elétrons; a corrente da sonda e a distância entre a amostra e a lente objetiva. Quanto menor a distância de trabalho, melhor será a resolução. Por outro lado, quanto maior a distância de trabalho tanto maior será a profundidade de campo obtida. Os elétrons secundários, pouco energéticos, provenientes de uma zona da ordem de alguns angstroms (Å) em torno do feixe incidente, permitem obter imagens de melhor resolução. Por sua vez os elétrons retroespalhados, de alta energia, produzirão imagens de melhor resolução à medida que a tensão de aceleração for mais fraca. Aparentemente, a profundidade da penetração dos elétrons é maior à medida que a tensão de aceleração é mais forte. Essa profundidade pode variar de algumas dezenas a vários micrômetros. Entretanto outro fator que afeta a profundidade é o número atômico dos elementos da amostra. Quanto maior o número atômico menor será o poder de penetração dos elétrons. Da mesma forma, a penetração será maior quando a superfície for perpendicular ao feixe incidente. Em conclusão, a melhor resolução é obtida com elétrons secundários em materiais de peso atômico elevado [50].

5.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica fundamental para a caracterização estrutural do material nanométrico. Não só fornece imagens com resolução de 1 a 2 Å como também é uma ferramenta eficiente para análise química da amostra [51].

Em um microscópio eletrônico de transmissão MET, uma amostra fina é irradiada com um feixe de elétrons de densidade de corrente uniforme. A voltagem de aceleração em instrumentos comuns é de 100-200 kV e em instrumentos de média voltagem de 200-500 kV. Em Microscópios eletrônicos de alta voltagem HVEM (*high-voltage electron microscopy*) a voltagem de aceleração chega a 500 kV-3 MV [51]. O esquema geral de um MET é mostrado na Figura 5.17.

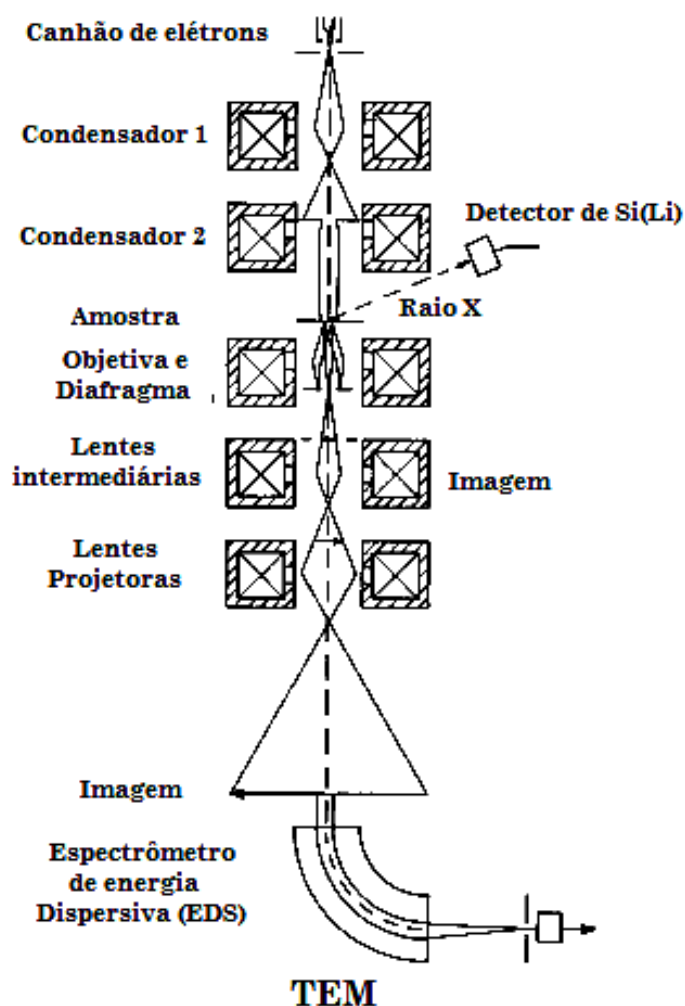


Figura 5.17: Esquema do microscópio eletrônico de transmissão (MET) [52].

Os elétrons são emitidos por um canhão termiônico ou fontes de emissão de campo *Schottky*. Posteriormente três ou quatro estágios de sistemas de lentes condensadoras permitem a variação da abertura de iluminação e a área da espécie iluminada. A distribuição da intensidade eletrônica atrás da espécie é monitorada com um sistema de lentes composto de 3 a 8 lentes para uma tela fluorescente. A imagem pode ser gravada por exposição direta em um filme fotográfico ou digitalmente via tela fluorescente acoplada por fibra óptica a uma câmera CCD [52].

Elétrons interagem fortemente com átomos por espalhamento elástico ou inelástico. Entretanto as espécies devem ser muito finas, da ordem de 5-100 nm para elétrons com energia de 100 keV. O MET também pode operar com elétrons de prova em vários modos microanalíticos com resolução espacial de 0,2 a 100 nm, como a microanálise de raios X; e EDS [52].

5.4.1. Elétrons como partículas ópticas

A aceleração de elétrons em campos eletrostáticos entre o catodo e o anodo, e a aplicação de campos eletromagnéticos transversos para deflexão dos feixes podem ser analisadas pela aplicação das leis da mecânica relativística possibilitando desta forma calcular sua trajetória [52].

As propriedades mais relevantes dos elétrons são a sua massa m_0 e a carga $-e$. Na presença de um campo elétrico E e de um campo magnético B os elétrons estarão sujeitos a força de Lorentz (5.8) e também à lei de Newton (5.9):

$$\vec{F} = -e(\vec{E} + v \times \vec{B}) \quad (5.8)$$

$$Ma = \vec{F} \quad (5.9)$$

Assim, as duas equações, (5.8) e (5.9) fornecem as leis para partículas ópticas como os elétrons.

Em um canhão eletrônico, os elétrons são gerados no catodo por efeito termiônico ou emissão de campo. O catodo possui um potencial negativo $\phi_C = -U$ (U : voltagem de aceleração) relativo ao anodo, de potencial $\phi_A = 0$, ilustrados na Figura 5.18. O eletrodo Wehnelt do canhão termiônico é mantido em um potencial $\phi_W = -(U - U_W)$ [52].

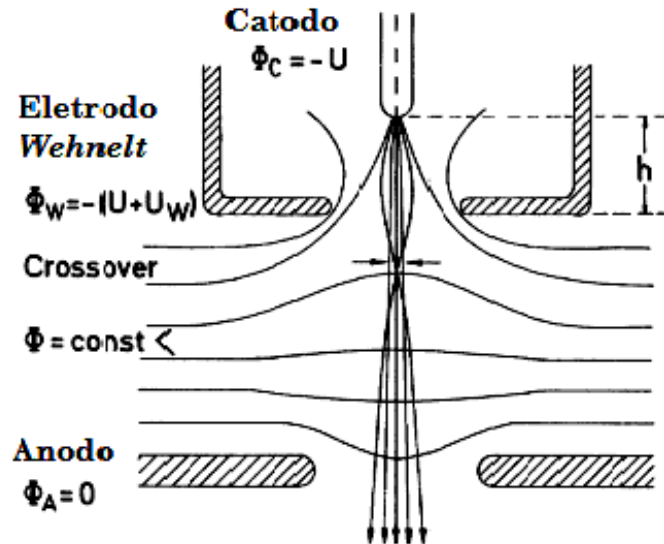


Figura 5.18: Emissão do elétron no canhão (MET) [52].

O potencial no eletrodo criado pelo campo elétrico E no vácuo entre o catodo e o anodo pode ser caracterizado pelo equipotencial $\phi = \text{const.}$ (Figura. 5.18).

O campo elétrico é o gradiente negativo do potencial:

$$E = -\nabla\phi = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}, \frac{\partial\Phi}{\partial y}, \frac{\partial\Phi}{\partial z}\right) \quad (5.10)$$

A existência do potencial implica que a força $F = -eE$ é conservativa e a lei de conservação de energia será:

$$E + V = \text{Constante}$$

A energia cinética no catodo é $E_K\theta$, enquanto a energia potencial V é zero no anodo. A energia potencial no catodo pode ser obtida do trabalho necessário para mover o elétron do anodo para o catodo contra a força F (5.11):

$$V = -W = -\int_A^C \vec{F} \cdot d\vec{s} = e \int_A^C \vec{E} \cdot d\vec{s} = -e \int_A^C \nabla \Phi \cdot d\vec{s} = -e(\Phi_C - \Phi_A) = eU \quad (5.11)$$

$$V = -e(\Phi_C - \Phi_A) = eU \quad (5.12)$$

Na direção contrária os elétrons adquirem esta mesma quantidade eU de energia cinética no anodo. Isto implica que o ganho de energia cinética de aceleração do elétron $E = eU$ depende somente da diferença de potencial U , sem levar em conta a trajetória real entre o catodo e anodo [52].

A relação (5.12) pode ser usada para definir a energia potencial $V(r)$ em cada ponto r no qual o potencial será $\phi(r)$:

$$V(r) = -e\Phi(r) \quad (5.13)$$

Entretanto uma constante arbitrária pode ser adicionada em $V(r)$ ou $\phi(r)$ sem mudar o campo elétrico E devido ao gradiente de uma constante na equação (3.10) resultar em zero. Assumimos que $\phi_A = 0$ neste caso, e os resultados não mudam se assumirmos $\phi_c = 0$ e $\phi_A = +U$, por exemplo.

Um elétron adquire energia cinética $E_K = 1,602 \cdot 10^{-19}$ J se é acelerado por uma diferença de potencial $U = 1$ V. Esta energia de $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19}$ J é usada como uma nova unidade chamada um elétron volt. Elétrons acelerados por um potencial de $U = 100$ kV tem uma energia $E = 100$ keV [52]. A Tabela 3.1 relaciona as propriedades e equações para o elétron para velocidades clássicas e relativísticas.

Tabela 5.1 Propriedades e equações para o elétron [52].

Constantes	Valores
Massa de repouso	$m_o = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Carga	$e = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Energia cinética	$E = eU \quad (1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J})$
Velocidade da luz	$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
Energia de repouso	$E_o = m_o c^2 = 511 \text{ keV}$
Spin	$s = h/4\pi$
Constante de Planck	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

Equações	Não relativística ($E \ll E_o$)	Relativísticas ($E \sim E_o$)
Lei de Newton	$F = \frac{dp}{dt}$	$F = \frac{d(mv)}{dt}$
Massa	$m = m_o$	$m = \frac{m_o}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$
Energia	$E = eU = 1/2 m_o v^2$	$mc^2 = m_o c^2 + eU = E_o + E$
Velocidade	$v = \sqrt{2E / m_o}$	$v = c \sqrt{1 - \frac{1}{(1 + E/E_o)^2}}$
Momento	$p = m_o v = \sqrt{2m_o E}$	$p = \sqrt{2m_o E(1 + E/2E_o)}$
Comprimento de onda	$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_o E}}$	$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_o E(1 + E/2E_o)}}$

Os efeitos relativísticos devem ser considerados particularmente quando voltagens de aceleração ultrapassam (MV), normalmente usadas em microscópio eletrônico de alta voltagem.

5.4.2. Deflexão por campos elétricos e magnéticos

A força gerada pelo termo magnético na equação de Lorentz (5.8) é normal a velocidade v e o campo magnético B e tem magnitude dada pela equação (5.14) [52].

$$|F| = evB \sin \theta \quad (5.14)$$

Sendo: θ o ângulo entre v e B . Em um campo magnético homogêneo a mudança de direção de v resulta em uma trajetória circular se v é perpendicular a B , ou $\theta = 90^\circ$. Em uma trajetória circular a força centrífuga e a força centrípeta são iguais a (5.15).

$$F = \frac{mv^2}{r} \quad F = evB \quad (5.15)$$

Então o raio do círculo pode ser calculado por:

$$r = \frac{mv}{eB} = \frac{[2m_0 E(1 + E/2E_0)]^{1/2}}{eB} \quad (5.16)$$

$$r = 3,37 \cdot 10^{-6} [U(1 + 0,9788 \cdot 10^{-6} U)]^{1/2} B^{-1} \quad (5.17)$$

sendo: $r(m)$ o raio, $U(V)$ a diferença de potencial e $B(T)$ o módulo do campo magnético (onde: 1 Tesla = 1 Vs.m⁻²).

Pequenas deflexões produzidas pelos campos elétricos e magnéticos transversos são necessárias para o alinhamento do microscópio ou para varredura e movimento do feixe de elétrons. Uma expressão para pequenos ângulos de deflexão ε onde $\sin \varepsilon = \varepsilon$ pode ser obtida pelo método do momento (Figura 5.19). Um elétron move na direção z com velocidade constante $v = dz/dt$ e momento $p_z = mv$. A deflexão elétrica é obtida aplicando a voltagem + ou - u nas placas separadas pela distância d .

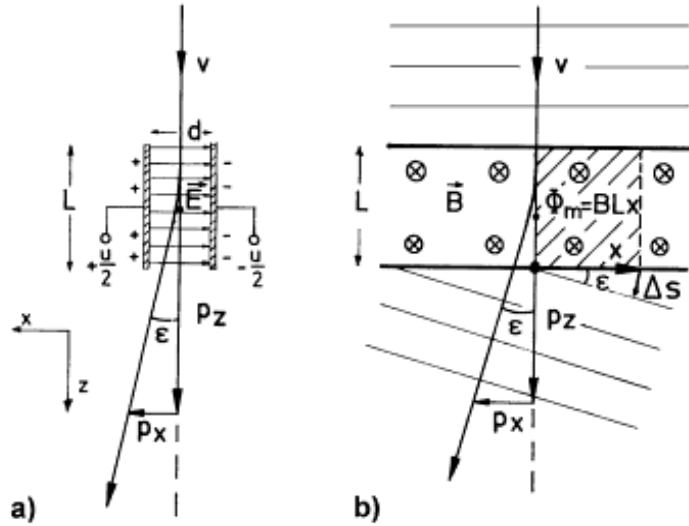


Figura 5.19: Deflexão do elétron [52].

Os momentos transferidos durante a tempo de vôo $T=L/v$ são dados pelos campos elétrico e magnético pelas expressões (5.18) e (5.19):

$$p_x = \int_0^T F dt = e \int_0^T |E| dt = \frac{e}{v} \int_0^T |E| dz = \frac{e|E|L}{v} \quad (5.18)$$

$$p_x = \int_0^T F dt = e \int_0^T v B dt = e \int_0^T B dz = eBL \quad (5.19)$$

E os ângulos de deflecção ε podem ser obtidos por (5.20) e (5.21), Para os campos elétricos e magnéticos respectivamente:

$$\varepsilon = \frac{p_x}{p_z} = \frac{e|B|L}{mv^2} = \frac{euL}{2Ed} \frac{(1 + E/E_0)}{(1 + E/2E_0)} \quad (5.20)$$

$$\varepsilon = \frac{eBL}{mv} = \frac{eBL}{[2m_0E(1 + E/2E_0)]^{1/2}} \quad (5.21)$$

5.4.3. Característica ondulatória do elétron

Em 1924 de Broglie mostrou que um elétron pode ser tratado como um quantum de uma onda e que a equação $E=hf$ para um quanta de luz também é válida para os elétrons. Como consequência, ele postulou que o momento $p=mv$ se relaciona por $p=hk$ com o vetor de onda k . A magnitude do vetor de onda, chamada por número de onda pode ser escrito por $|k|=1/\lambda$. Onde λ é o comprimento de onda. Isto é análogo para $p=hf/c=hk$ para uma quanta de luz. Isto implica que $\lambda=h/p$ no qual p é o momento relativístico. Substituindo as constantes para o elétron temos o seguinte resultado expresso na equação (5.22) [52]:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{1,226}{[U(1 + 0,9788 \cdot 10^{-6}U)]^{1/2}} \quad (5.22)$$

sendo: λ dado em (nm) e U em volts (V).

Exemplos: $\lambda=3,7$ pm para $U=100$ kV e $\lambda=0,8715$ pm para $U= 1$ MV.

Uma onda plana estacionária que propaga na direção de z pode ser descrita por uma função de onda ψ que depende da posição e do tempo (5.23).

$$\psi = \psi_o \exp[2\pi i(kz - \nu t)] = \psi_o \exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda} z - 2\pi i \nu t\right) = \psi_o \exp(i\varphi) \quad (5.23)$$

Sendo: ψ_o chamado de amplitude φ é a fase da onda. A fase muda de 2π para $t = \text{cte}$ se a diferença entre duas posições (z_1 e z_2) é igual para λ [52]. (Figura 5.20).

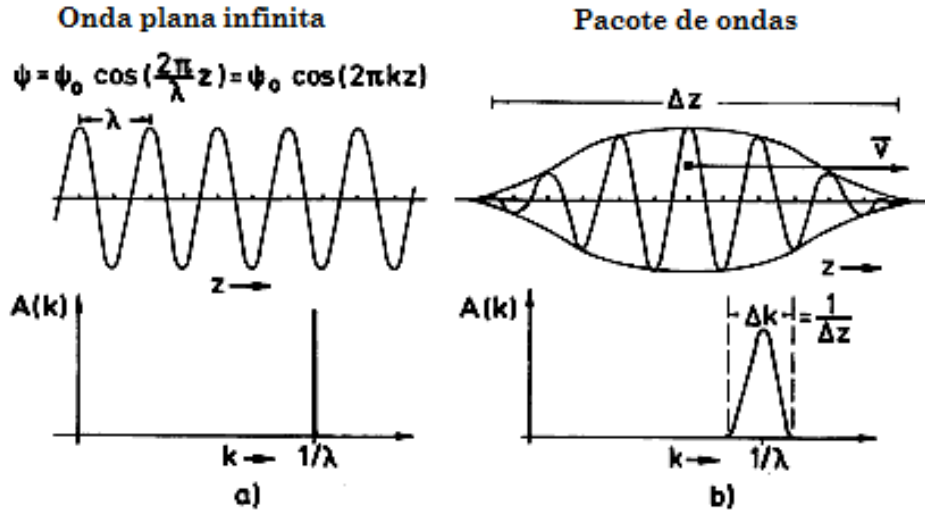


Figura 5.20: Função de onda do elétron [52].

Quando o elétron move em um campo eletrostático, nós temos uma diferença entre a energia cinética E_k e a energia total E_T , a qual é dada pela soma das energias cinéticas e potenciais (5.24).

$$E_T = m_0 c^2 + E_K + V(r) \quad (5.24)$$

Mas considerando que a frequência é diretamente relacionada com a energia.

$$E = h\nu \quad (5.25)$$

A definição de comprimento de onda ou número de onda é mais elaborada. Se assumirmos que o potencial varia suavemente, podemos definir a espacialidade variando com o número de onda k e dividindo o momento p local pela constante de Planck h . Para o caso unidimensional, obtemos a função de onda:

$$\psi(z) = \psi_0 \exp\left\{2\pi i \left[\int_{z_0}^z k(z) dz - \nu t \right]\right\} \quad (5.26)$$

A relação (5.26) é uma aproximação obtida da equação de Schrödinger [52].

5.5. MICROANÁLISE DE RAIOS X

Um equipamento para microanálise eletrônica pode ser acoplado ao MET permitindo a medida de raios X característicos, emitidos de uma região microscópica da amostra quando bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios X características especificam o número atômico da amostra e o seu comprimento de onda pode ser utilizado para identificar o elemento que emite a radiação [50].

O feixe de elétrons produzido pelo equipamento é suficientemente energético para ionizar camadas profundas dos átomos e produzir a emissão de raios X. A resolução espacial da análise depende da energia do raio X detectado e da natureza do material. A Figura 5.21 ilustra, de forma esquematizada, o processo de excitação de elétrons para produção de raios X.

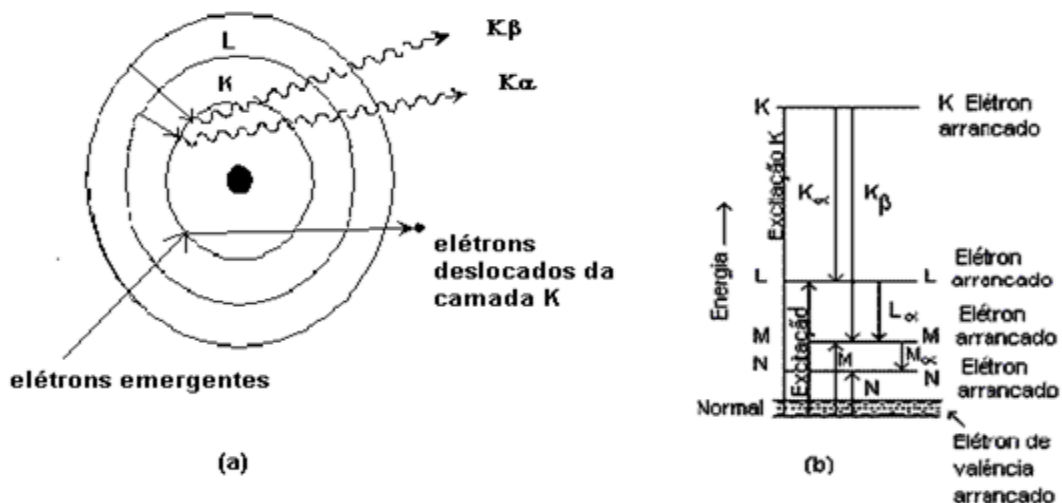


Figura 5.21: Processo de excitação de elétrons [50].

Através da análise dos picos obtidos no espectro podem-se determinar os elementos presentes na amostra. O detector mais utilizado para captação dos raios X é o de dispersão de energia, caracterizando a técnica de chamadas de espectroscopia por dispersão de energia (EDS), esquematizado na Figura 5.22.

A técnica de EDS considera o princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética (ν) pela relação $E = h\nu$, onde h é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios X atingem o

detector de raios X quase que simultaneamente, e o processo de medida é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo.

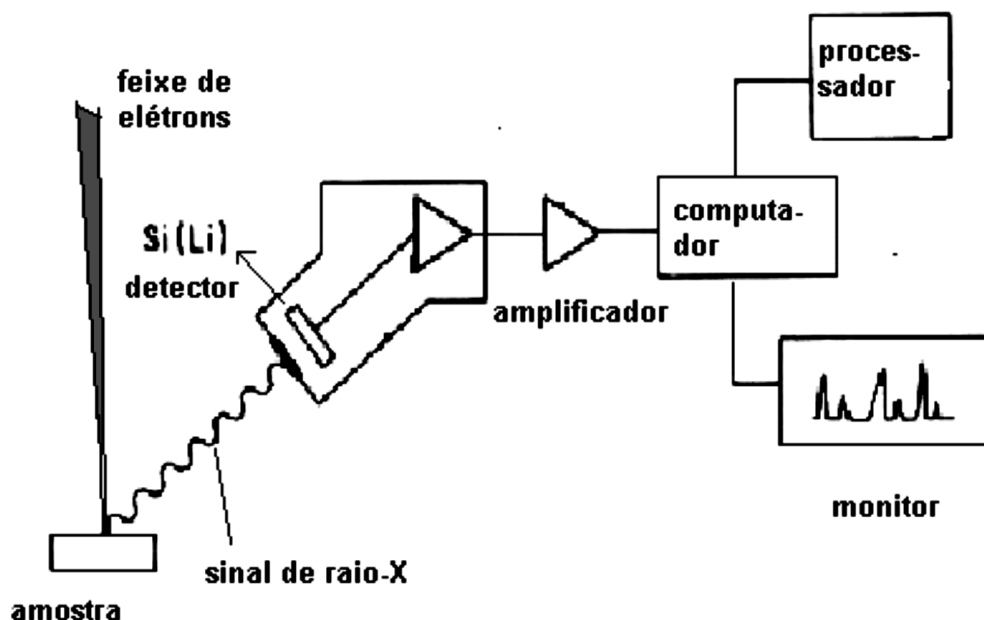


Figura 5.22: Esquema de detecção pela técnica EDS [50].

O detector é capaz de determinar a energia dos fótons que ele recebe. É possível, portanto, traçar um histograma com a abscissa sendo a energia dos fótons (keV) e a ordenada o número de fótons recebidos (contagens). O tempo necessário para adquirir o espectro de boa qualidade fica em torno de 2 minutos. A interpretação dos espectros é facilitada por uma base de dados que contém, para cada elemento, as energias e a intensidade das raiais que as produziu. É possível localizar, para cada energia do espectro, a lista dos elementos que possuem uma raia neste domínio energético [50].

5.6. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA (PL)

A fluorescência é um processo de fotoluminescência no qual os átomos ou moléculas são excitados por absorção de radiação eletromagnética. As espécies excitadas então voltam ao estado fundamental, liberando energia com a emissão de fótons. Uma das características mais importantes da fluorescência molecular está na sua sensibilidade intrínseca, a qual frequentemente é de uma a três vezes maior que a da espectroscopia de

absorção. Entretanto os métodos de fluorescência são menos aplicados que os métodos de absorção devido ao fato de que nem todos os compostos químicos fluorescem com intensidade considerável [53].

A fluorescência molecular é medida excitando-se a amostra no comprimento de onda de absorção, e medindo-se a emissão em um comprimento de onda mais alto denominado comprimento de onda de fluorescência. Pelo fato das diferenças de energia entre os estados excitados vibracionais serem as mesmas para ambos os estados fundamental e excitado, o espectro de excitação e o espectro de fluorescência para um composto, frequentemente, se mostram como imagens aproximadamente especulares. Porém existem exceções a esta regra. A Figura 5.23 mostra um espectro típico de fluorescência.

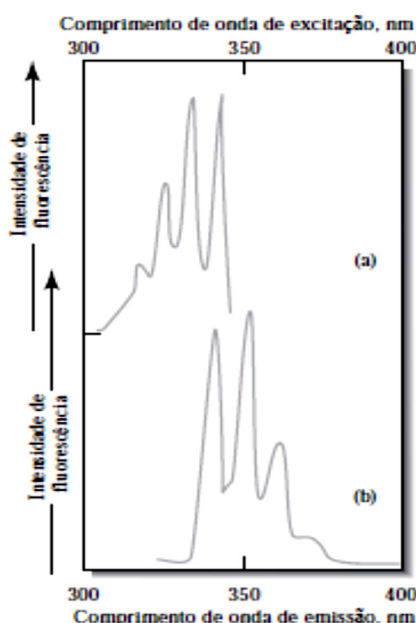


Figura 5.23: Espectro de fluorescência para uma solução de antraceno em álcool: (a) espectro de excitação; (b) espectro de emissão [53].

A fluorescência é um dos muitos mecanismos pelos quais a molécula retorna ao seu estado fundamental original após ter sido excitada pela absorção de radiação. Todas as moléculas absorventes apresentam potencial para fluorescerem, contudo, muitos compostos não o fazem porque apresentam a relaxação não radiativa mais rápida que a emissão fluorescente. A potência da radiação fluorescente F é proporcional à potência do feixe de excitação absorvido pelo sistema, equação (5.27).

$$F = K'(P_o - P) \quad (5.27)$$

Sendo P_o é a potência do feixe incidente sobre a solução e P , a sua potência após ter percorrido um comprimento b do meio. A constante K' depende da eficiência quântica da fluorescência. Para correlacionar F com a concentração c da partícula fluorescente, podemos escrever a lei de Beer na forma (5.28):

$$\frac{P}{P_o} = 10^{-\epsilon bc} \quad (5.28)$$

Sendo: ϵ a absortividade molar da espécie fluorescente e ϵbc , a absorbância A .

Substituindo-se a eq. (5.27) em (5.28), obtém:

$$F = K'P_o(1 - 10^{-\epsilon bc}) \quad (5.29)$$

A expansão do termo exponencial da equação (5.30) resultará em:

$$F = K'P_o \left(2,3\epsilon bc - \frac{(-2,3\epsilon bc)^2}{2!} - \frac{(-2,3\epsilon bc)^3}{3!} \right) \quad (5.30)$$

Quando $\epsilon bc = A < 0,05$, o primeiro termo dentro dos colchetes $2,3 \epsilon bc$, é muito maior que os termos seguintes. Podemos então aproximar a equação (5.30) por:

$$F = 2,3K'\epsilon bcP_o \quad (5.31)$$

E ainda quando a potência incidente P_o for constante, temos:

$$F = Kc \quad (5.32)$$

Portanto, o gráfico da potência de fluorescência de uma solução *versus* a concentração das espécies emissoras deve ser linear para baixas concentrações. Quando c torna-se alta o suficiente para que a absorvância seja maior que 0,05, a relação dada pela equação (5.32) torna-se não-linear [53].

5.6.1. Instrumentos para fluorescência

Um diagrama óptico de instrumentos típicos é apresentado na Figura 5.24. Se os dois seletores de comprimento de onda forem monocromadores, o instrumento é um espectrofluorímetro. Alguns instrumentos são híbridos e empregam um filtro de excitação com um monocromador para a emissão. Os instrumentos para fluorescência podem incorporar um esquema de feixe duplo para compensar flutuações na potência da fonte radiante causadas pelo tempo e pelo comprimento de onda. Os instrumentos que corrigem pela distribuição espectral da fonte são denominados espectrofluorímetros corrigidos [53].

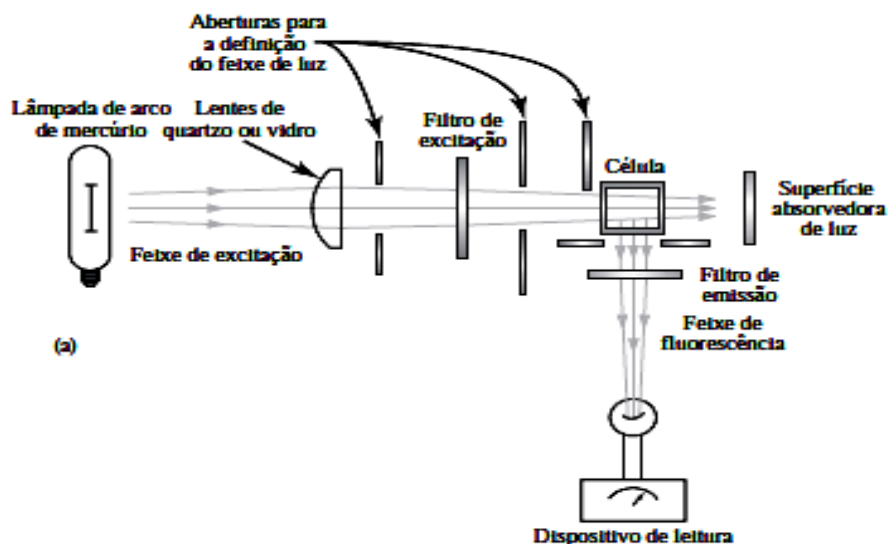


Figura 5.24: Diagrama de um fluorímetro de filtro [53].

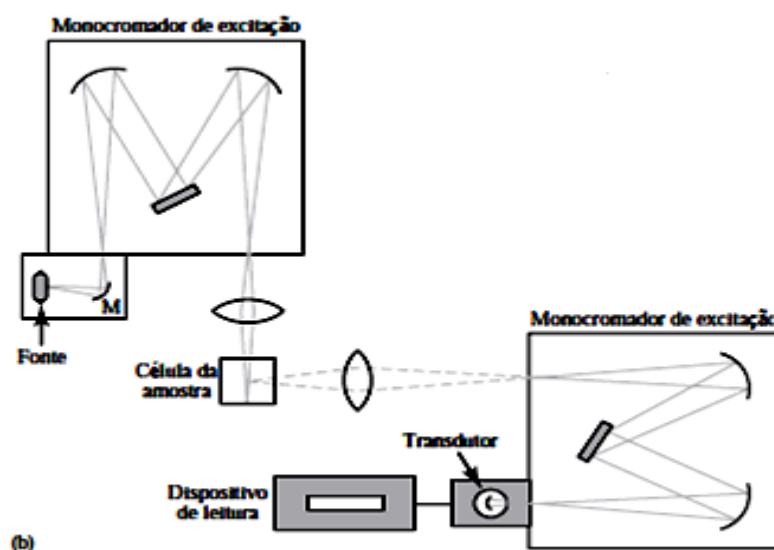


Figura 5.25: Diagrama de um espectrofluorímetro [53].

No fluorímetro, Figura 5.24, as emissões são medidas em ângulo reto em relação à fonte da lâmpada de arco de mercúrio. A radiação fluorescente é emitida em todas as direções e a geometria com ângulo de 90° evita a observação da fonte pelo detector.

O espectrofluorímetro, Figura 5.25, emprega dois monocromadores com grades e também observa a emissão em ângulo reto. Os dois monocromadores permitem a varredura do espectro de excitação. O comprimento de onda de excitação é varrido a um comprimento de onda de emissão fixo ou através de um espectro síncrono, isto é a varredura de ambos os comprimentos de onda com uma diferença fixa entre os dois monocromadores [53].

Em fluorescência, a potência radiante emitida é diretamente proporcional à intensidade da fonte, equação (5.31), mas a absorvância, pelo fato de estar relacionada à razão das potências, como mostrado na equação (5.33), é essencialmente independente da intensidade da fonte.

$$c = KA = k \log \left(\frac{P_o}{P} \right) \quad (5.33)$$

Como resultado dessas diferenças sobre a dependência da intensidade da fonte, os métodos de fluorescência são geralmente de uma a três ordens de grandeza mais sensíveis

que os métodos baseados em absorção. As lâmpadas de arco de mercúrio, ou de arco de xenônio-mercúrio e os lasers são as principais fontes utilizadas na fluorescência. Os monocromadores e os transdutores são similares aos empregados nos espectrofotômetros de absorção, exceto pelo fato de que as fotomultiplicadoras são empregadas invariavelmente nos espectrofluorímetros de alta sensibilidade [53].

6.1. SÍNTESE DOS NANOTUBOS DE TiO₂

O TiO₂ é um óxido anfótero e polimórfico, podendo existir em três formas cristalográficas: anatase (tetragonal), brookita (ortorrômbica) e rutilo (tetragonal) [55]. A fase brookita ocorre naturalmente, sendo sua síntese muito difícil de realizar. A fase anatase e rutilo também ocorrem naturalmente, mas podem ser sintetizadas em laboratório. Porém, a obtenção da fase TiO₂ anatase não é simples, e exemplifica o papel da escala nanométrica para a adequada obtenção do material.

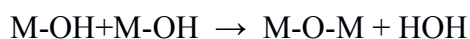
Estudos experimentais e teóricos demonstram que a formação da fase anatase somente é preferencial em relação à fase TiO₂ rutilo, de menor atividade fotocatalítica, para tamanhos inferiores a 12-13 nm considerando-se partículas esféricas, acima dos quais há a tendência de transformação de fase [56-58]. Desta forma, são necessárias metodologias de síntese do material capazes de controlar o tamanho de partícula final para desenvolvimento da fase anatase. Assim, esforços têm sido atualmente despendidos no intuito de se desenvolver métodos de síntese que possibilitem a obtenção de nanopartículas de TiO₂ em uma determinada fase cristalina, com tamanho e morfologia controlada. Estes fatores são determinantes para que o TiO₂ possua eficiência quanto à sua aplicação na terapia fotodinâmica.

Nesse trabalho, nanotubos de TiO₂ foram obtidos pelo método de síntese sol-gel, usando membranas de alumínio como molde (*template*). O termo “sol-gel” compreende vários métodos de síntese, que se caracterizam por uma reação em meio homogêneo (“sol”) que desestabiliza o meio de forma controlada, formando partículas ou nanopartículas (“gel”). Essa definição aplica-se a vários métodos, porém, na literatura, o termo é freqüentemente associado ao processo hidrolítico, ou seja, a reação de um precursor anidro em meio aquoso. A rota de hidrólise envolve a ligação do íon OH⁻ ao metal proveniente do precursor orgânico ou haleto numa reação típica do tipo [59].



sendo que M representa o metal, nesse trabalho o Ti; e R é um ligante orgânico.

O metal parcialmente hidrolisado pode reagir com outras moléculas parcialmente hidrolisadas numa reação de policondensação, conforme ilustrado abaixo:



A reação sol-gel leva à formação de um polímero inorgânico, ou uma rede tridimensional formada por oxianions metálicos [60]. O processo permite boa homogeneidade e em geral leva à obtenção de fases metaestáveis sendo necessária uma etapa de cristalização térmica, dos óxidos formados, por calcinação ou por tratamento hidrotermal. Vários fatores afetam o processo sol-gel, incluindo o tipo de precursor metálico, pH da solução, relação água/precursor, temperatura, natureza do solvente e estabilizantes [59]. Variando-se estes parâmetros, as nanopartículas podem ser sintetizadas com tamanho controlado, morfologia e estado de agregação.

Nesse trabalho, nanotubos de TiO_2 foram obtidos através do método de síntese sol-gel devido à facilidade do método e condições reacionais disponíveis em nosso laboratório. Isoproxido de titânio (5 mL) foi adicionado em 25 mL de 2-propanol (2-POH) (proporção de moles: $[\text{Ti}^{4+}]/[\text{2-POH}] = 1:5$). A solução foi agitada por 6 h a temperatura ambiente (298 K). Uma membrana porosa (Figura 6.1) de alumina foi mergulhado na solução de $[\text{Ti}^{4+}]/[\text{2-POH}]$ por 20 minutos.

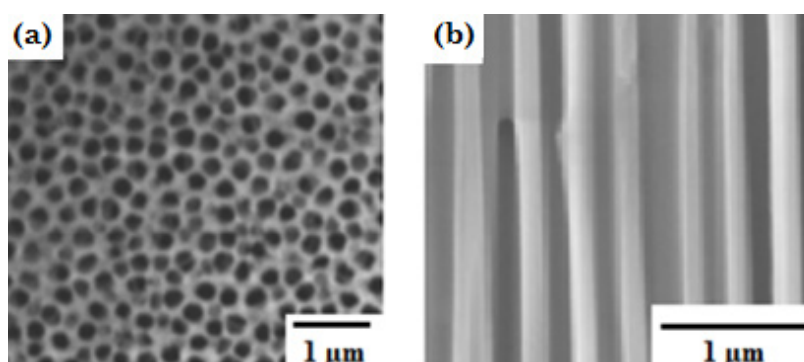


Figura 6.1: Micrografia MEV da membrana porosa de alumina utilizada na obtenção de nanotubos de TiO_2 através do método sol-gel de síntese: topo da membrana (a) e corte transversal (b).

Após ser removido da solução foi aplicado vácuo na base da membrana até todo o volume da solução fosse extraído. A membrana foi seca por 60 minutos a 303 K e quando colocada em um forno tubular e aquecida de 298 até 873 K, a uma velocidade de aquecimento de 2 K.min⁻¹, onde permaneceu por 6 h. A temperatura foi reduzida até a temperatura ambiente (298 K) na velocidade de resfriamento de 2 K.min⁻¹. A fim de se obter uma série de nanotubos foi feita a imersão do molde de alumínio em solução aquosa de 3 M de NaOH por 24 h. Os nanotubos de TiO₂ foram exaustivamente lavados em água destilada para remoção de impurezas e seco a vácuo por 48 h antes do uso. A Figura 6.2 ilustra o mecanismo de formação dos nanotubos de TiO₂ utilizando a técnica da matriz de alumina digitalizadora.

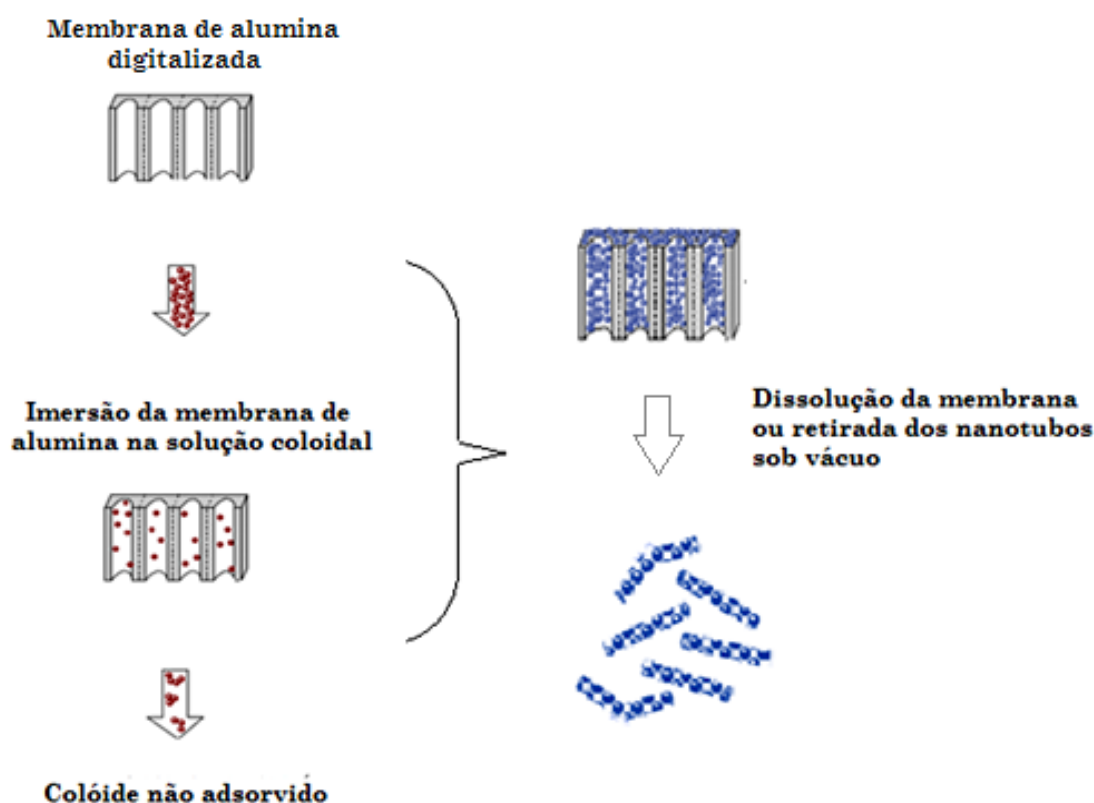


Figura 6.2: Mecanismo de formação dos nanotubos de TiO₂ de acordo com a metodologia utilizada neste trabalho.

Os pontos quânticos de ZnS foram depositados nos NTs de TiO₂ utilizando como moldes micelas indutoras de reação. Nesse caso, 50 mg de NTs de TiO₂ foram dispersos

em 30 mL 0,25 mol.L⁻¹ em solução de tiouréia, solução aquosa de amônia (28%, 0,5 mL), e Triton X-100 (0,1 mol.L⁻¹). Posteriormente uma solução estequiométrica de Zn(NO₃)₂ foi injetada gota a gota por sobre a mistura com movimento de agitação contínua, a temperatura ambiente (298 K). A suspensão obtida foi aquecida e agitada por 10 h. O produto final foi filtrado e lavado exaustivamente com água destilada e etanol e seco em vácuo a temperatura de 333 K.

6.2. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE TiO₂

6.2.1. Composição química e fase cristalina

A composição e a cristalinidade da estrutura do híbrido TiO₂/ZnS foi determinada por difração de raios X com amostra em pó (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). O MEV utilizado foi um equipamento MEV-FEG com EDS JEOL JSM-670 1F e o MET um equipamento JEOL 200C, operando em 200 kV, ilustrados na Figura 6.3. Ambos os equipamentos foram utilizados em colaboração com o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo (IPEN).

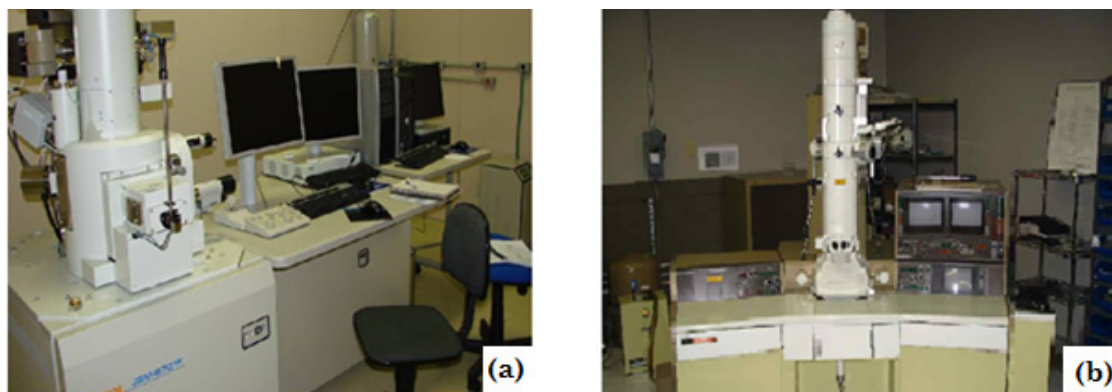


Figura 6.3: Ilustração dos equipamentos MEV-FEG com EDS JEOL JSM-670 1F (a) e MET FEOL JEM 4000FX (b) utilizados em colaboração com o IPEN.

As análises por difratometria de raios X foram feitas num difratômetro de raios X Rigaku, utilizando radiação K_α do cobre (comprimento de onda de 15,42 nm), varrendo uma faixa de ângulos de 10 a 100°. Calculou-se então as distâncias interplanares (*d*) dos

planos difratados das amostras por meio da Lei de Bragg, $n\lambda = 2.d.\text{sen}\theta$, e comparou-se com o arquivo JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). A partir da determinação dos valores de d obtidos e da comparação com o JCPDS, as fases presentes nas ligas foram identificadas.

6.2.2. Propriedade ópticas dos nanotubos de TiO_2

As características ópticas dos nanotubos de TiO_2 e seu híbrido TiO_2/ZnS foi investigado utilizando a espectroscopia eletrônica UV-Vis, espectroscopia de fotoluminescência (PL) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). O equipamento FT-IR utilizado foi um espectrofotômetro FT-IR da Perkin Elmer modelo Spectrum One. Para a espectroscopia de fotoluminescência foi utilizado um espectrofluorímetro fotoestacionário, possuindo uma fonte de excitação que emite de modo contínuo gerando uma população constante de espécies no estado eletrônico excitado, ilustrados na Figura 6.4.

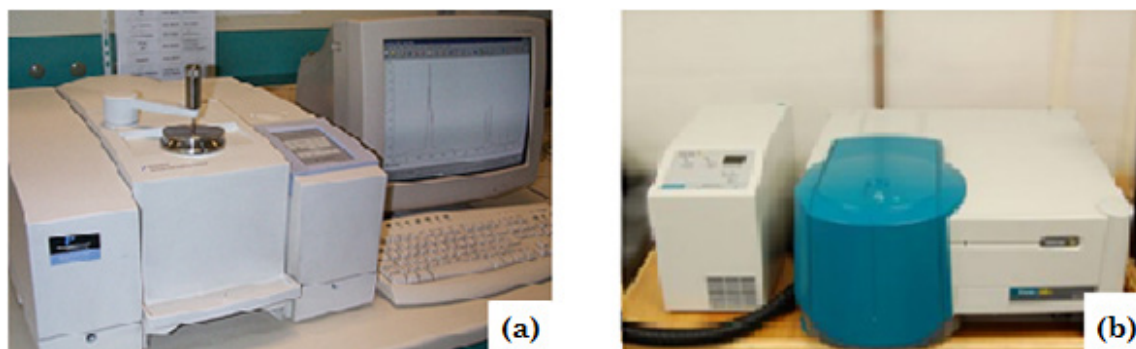


Figura 6.4: Equipamentos FT-IR da Perkin Elmer modelo Spectrum One (a) e espectrofluorímetro Varian modelo Cary Eclipse com detector de emissão e absorção na região do UV-Vis(b).

A análise das características ópticas partiram de duas amostras de TiO_2 previamente sintetizadas em escala nanométrica e TiO_2 microparticulado (Sigma-Aldrich). Os testes foram realizados no Centro de Estudos e Inovação em Materiais Biofuncionais Avançados do Parque Tecnológico da Unifei. Para a espectroscopia eletrônica UV-Vis foi utilizado um equipamento UV-Vis da Varian modelo Cary 50 (ilustrado na Figura 6.5).

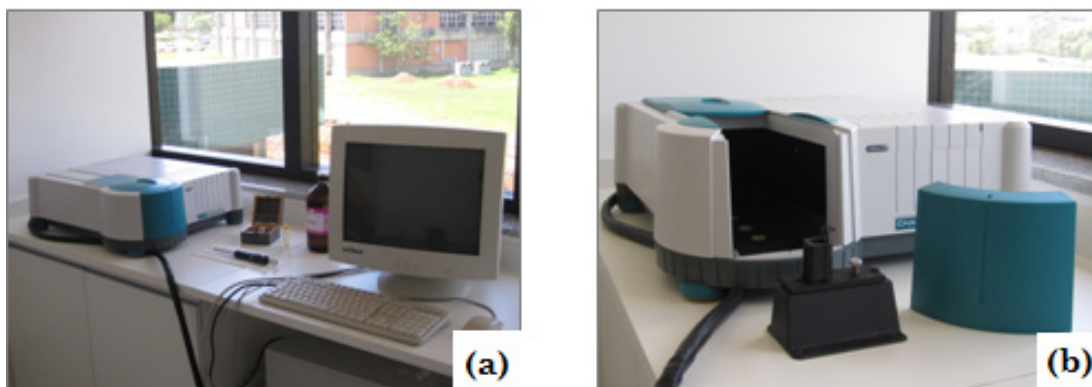


Figura 6.5: Equipamento UV-Vis Varian modelo Cary 50(a) e acessório para medidas em líquidos(b).

Duas formas distintas de medidas da amostra de pós de TiO_2 foram realizadas. Em uma primeira medida do espectro de absorção foi realizada com a dispersão dos pós em solventes orgânicos em cubetas de quartzo. Em uma segunda medida utilizou-se a deposição do pó fino em filme de polietileno. Nessa segunda modalidade empregou-se nas medidas o acessório de reflectância difusa para amostras sólidas.

O equipamento UV-Vis Cary 50 varre o espectro eletromagnético na região de 190 a 1100 nm de comprimento de onda sendo selecionado nas medidas o intervalo espectral onde existiam mudanças mais significativas no processo de absorção. Os gráficos apresentados foram gerados pelo *software Cary WinUV Scan Application*, interfaceado no equipamento Cary50.

A seleção do melhor solvente para a realização das medidas óticas é uma fase importante para o início da caracterização. A escolha de um solvente que seja transparente ao intervalo espectral de interesse é o mais indicado, visto que só existirão neste caso as transições eletrônicas próprias da amostra. Esta região de abertura é denominada de janela óptica que consiste na faixa de comprimento de onda onde não ocorrem transições eletrônicas para determinada substância quando excitada por um feixe de radiação eletromagnética no intervalo espectral considerado. No caso do TiO_2 a região onde ocorrem as transições típicas está na faixa de 200 a 300 nm. Portanto, o solvente a ser utilizado deverá ser “transparente” nessa região do espectro eletromagnético.

Inicialmente foi verificada a janela óptica de cinco solventes a saber: Hexano, Álcool Isopropílico, Clorofórmio, Nujol (óleo mineral) e Pentano. Nesse caso, foi usado o acessório para análise de líquidos do Cary 50, Figura 6.6 (a) e (b).

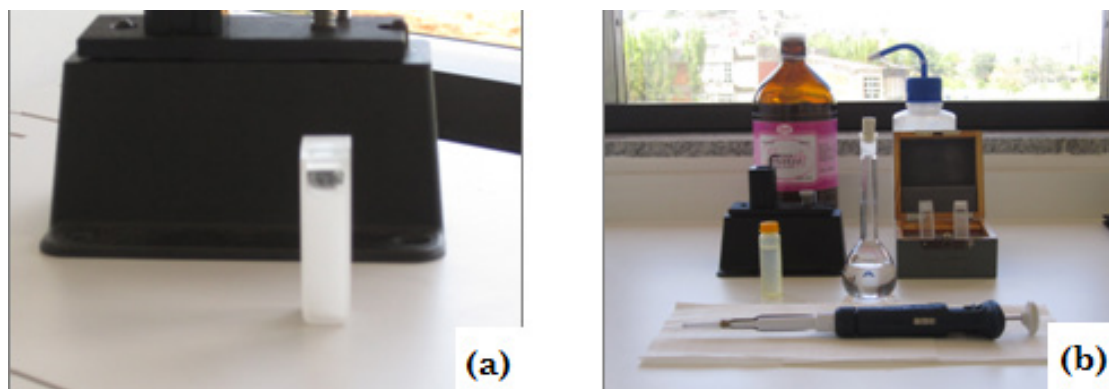


Figura 6.6: Cubeta de quartzo contendo um amostra de TiO_2 diluída(a) e Detalhes de acessórios para medidas de amostras em meios líquidos(b).

Para as medidas das amostras de nanotubos de TiO_2 na forma de pó, foi usado o acessório de refletância do Cary50, ilustrado na Figura 6.7.

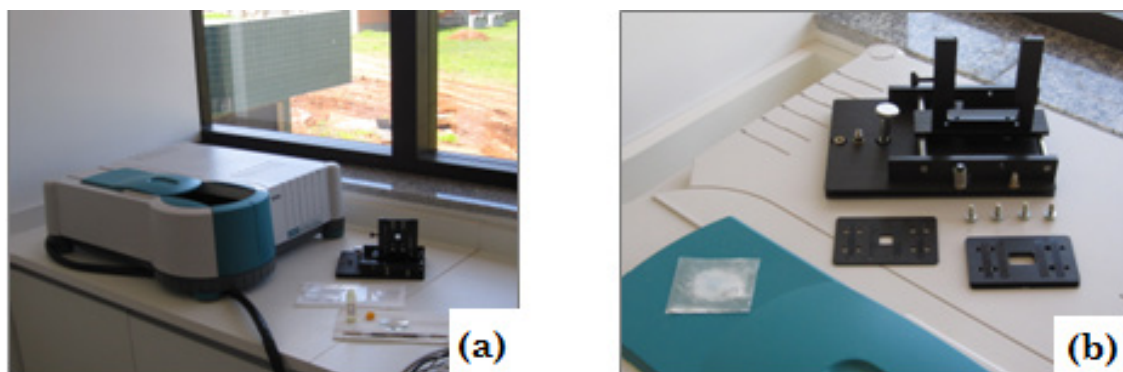


Figura 6.7: Acessórios para medidas de amostras sólidas (a) e filme de polietileno impregnado com amostra de TiO_2 (b).

Foi necessário depositar mecânicamente a amostra em um filme de polietileno para ser fixada na placa do acessório. Para o teste com o pó de TiO_2 sólido aplicou-se o *baseline*

corretion no filme vazio com a superfície dobrada. Em seguida foram feitas medições com concentrações de pós diferentes.

O polietileno na sua forma normal apresenta uma ótima transmitância da luz na região de interesse. As partículas de TiO_2 em pó fino foram depositadas entre duas camadas do filme de polietileno, conforme ilustrado na Figura 6.8.

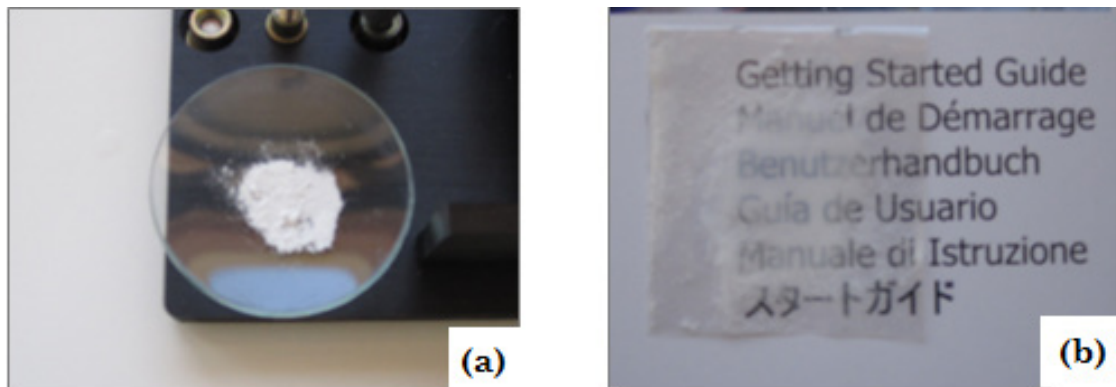
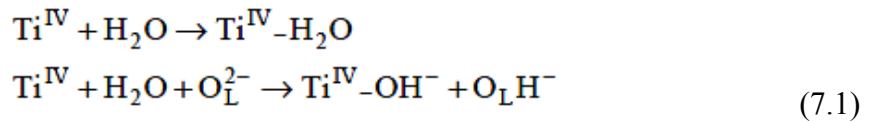


Figura 6.8: TiO_2 em pó fino(a) e TiO_2 impregnado entre duas camadas de filme(b).

7.1. INTRODUÇÃO

O mecanismo geral para a TFD utilizando nanoestruturas de TiO₂ como fotossensibilizante envolve inicialmente a interação entre a nanopartícula e o meio biológico (água) formando radicais livres [61-62]:

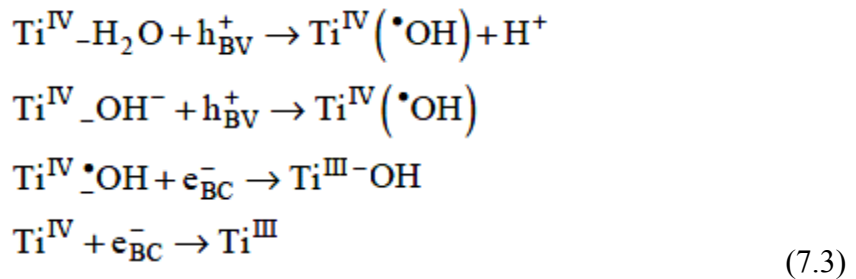


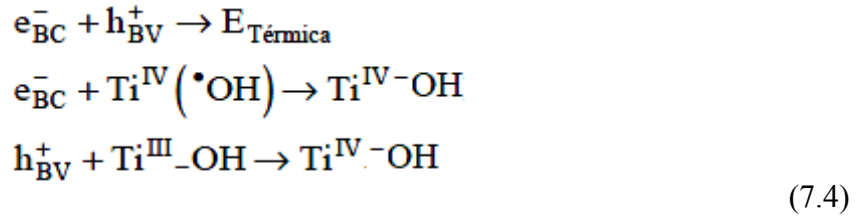
A etapa seguinte envolve a excitação do semiconductor com radiação eletromagnética:



Assim, todo processo se inicia com a absorção de fótons em um sólido, gerando pares elétron/lacuna (e-/h+). Para se obter a fotoatividade esperada na terapia fotodinâmica TFD, o sólido em questão deve ser um semiconductor ou um isolante porque os metais dissipam rapidamente a energia dos elétrons excitados.

De acordo com a conservação das cargas:





Sendo h^+ = lacuna fotogerada; e^- = elétron fotogerado; BV = banda de valência do semicondutor; BC = banda de condução do semicondutor; O_L^{2-} = oxigênio do retículo do TiO_2 .

O TiO_2 apresenta propriedades adequadas para a fotônica da TFD devido à sua estrutura de bandas de energia. Em se tratando de semicondutores a exemplo do TiO_2 , os processos de interação com a radiação eletromagnética são fortemente influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entres outros fatores como os abordados no capítulo 3 deste trabalho.

O dióxido de titânio pode se apresentar em três formas alotrópicas: rutilo (forma cristalina tetragonal), anatásio (forma cristalina tetragonal) e brookita (forma cristalina romboédrica) conforme ilustrado no capítulo 3, Figura 3.4.

A Figura 7.1 esquematiza uma partícula do TiO_2 e os processos de fotoexcitação do semicondutor.

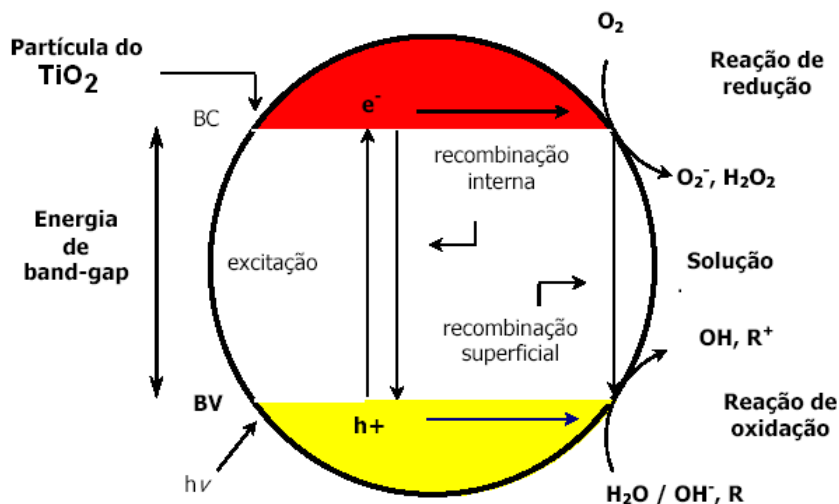
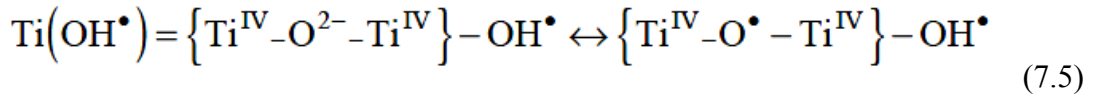


Figura 7.1: Ilustração simplificada do mecanismo de fotoativação do TiO_2 .

Quando o TiO_2 é irradiado inicia-se o primeiro passo da TFD que é a absorção de um fóton de energia maior ou igual a energia do *bandgap* do TiO_2 (3,2 eV) para produzir elétrons (e^-) na banda de condução e lacunas (h^+) na banda de valência do semiconductor. Estas duas espécies podem recombinar-se no interior da estrutura do óxido ou na superfície, desativando o agente fotossensibilizante através da liberação de energia térmica. Ao mesmo tempo, as lacunas fotogeradas (h^+) podem reagir com moléculas de água ou grupos hidroxila adsorvidos sobre a superfície do óxido para produzirem radicais hidroxila. E os elétrons fotogerados podem interagir com centros de Ti^{IV} reduzindo-o a Ti^{III} .

A lacuna capturada pelos grupos OH da superfície são usualmente representadas por $\cdot\text{OH}$, embora haja evidências que oxigênio do retículo cristalino diretamente abaixo do hidróxido adsorvido é o fundamental captador de h^+ e, por isso, sua natureza exata possa ser mais semelhante a representação mostrada na equação (7.5), na qual há ressonância entre o grupo hidroxila e o oxigênio do retículo cristalino do semiconductor:



A formação de $\cdot\text{OH}$ na superfície requer a abstração de um elétron alterando a ligação $\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{OH}$. Imediatamente depois de sua formação, o radical hidroxila permanece associado com os sítios Ti^{IV} . Os processos de recombinação do par e^-/h^+ e transferência interfacial de cargas, são competitivos e a prevalência de um ou outro inibirá ou não a atividade fotocatalítica do semiconductor. Nesse sentido, o oxigênio apresenta uma importante função como sequestrador de elétrons, impedindo a recombinação do par e^-/h^+ .

As bandas de energia em um semiconductor como o TiO_2 pode ser descrita pela equação de Schrödinger independente do tempo (7.6):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_k(r) = E_k \psi_k(r) \quad (7.6)$$

sendo h a constante de Planck, $\psi_{k(r)}$ é a função de onda do estado k e ϵ_k a sua energia.

Dada a periodicidade da rede cristalina, as funções de onda devem satisfazer a condições de fronteira periódicas. Isto vai conduzir a funções de onda da forma:

$$\psi_k(r) = A \exp \left[\frac{i2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z) \cdot r \right] \quad (7.7)$$

sendo que os n_i são inteiros.

A energia do estado vale portanto:

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (7.8)$$

A equação (7.8) mostra que a energia foi quantizada nas três direções, como demonstrado no capítulo 3. Portanto o ponto quântico se comporta como um átomo isolado.

7.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A Figura 7.2 ilustra o difratograma de RX (DRX) dos nanotubos híbridos TiO₂/ZnS. Nesse caso, uma fonte monocromática de raios X incidia na amostra a ser estudada, enquanto a fonte variava o seu ângulo 2θ o detector registrava o valor da intensidade do feixe difratado. Foi utilizado neste trabalho um difratômetro da marca Rigaku Ultima+RINT 2000/PC, com feixe de radiação $K\alpha$ do Cu operando no regime 40 kV/40 mA, no intervalo de varredura 2θ entre 10 ° e 80 °. Sendo utilizado o modo de varredura contínua com velocidade de 2 °/min. Para a identificação das fases existentes no TiO₂ e TiO₂/ZnS foi utilizado o banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database, Germany*) disponibilizado no Brasil pela CAPES. Os picos de difração de (101), (004), (200), (105) e (211) estão em boa concordância com a fase anatase do TiO₂, conforme identificação pelo banco de dados (ICSD). As posições dos picos e as intensidades relativas são consistentes com os padrões de difração para pó do TiO₂ anatase.

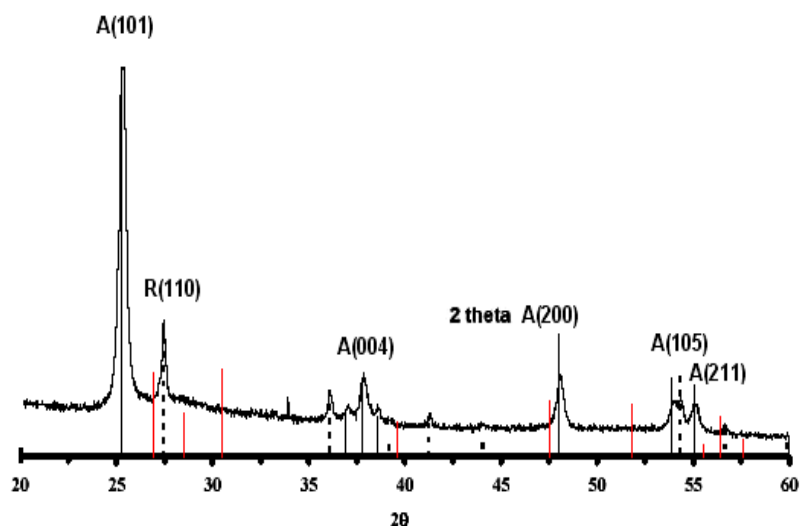


Figura 7.2: DRX dos nanotubos híbridos de TiO_2/ZnS . As barras correspondem à classificação da ICDD: (—) TiO_2 anatase, (----) TiO_2 rutilo e ZnS wurtzita (—). Contendo 3% (w/w) de ZnS .

7.3. ESPECTROSCOPIA MOLECULAR NO UV-VIS POR REFLETÂNCIA DIFUSA

As propriedades eletrônicas das nanopartículas do TiO_2 sintetizado pode ser determinada através da espectroscopia UV-Vis com a finalidade específica de se determinar a energia da banda proibida (E_{bg}), também definida como *bandgap*. A literatura indica que a energia de *bandgap* (E_{bg}) do TiO_2 corresponde a 3,2 eV para a fase anatase indicando que sua fotoatividade é observada apenas quando o material é irradiado com fótons de $\lambda \leq 385$ nm.

A caracterização de nanopartículas através da espectroscopia UV-Vis requer a escolha de um meio de constante dielétrica apropriada (solvente) para a adequada dispersão do TiO_2 . A densidade de carga superficial, a energia térmica e as interações de Van der Waals tendem a levar à coalescência das nanopartículas do semiconductor conduzindo portanto à diminuição de sua área superficial e conseqüentemente alteração significativa nas suas propriedades eletrônicas. A finalidade do solvente é, portanto manter as nanopartículas dispersas evitando-se assim, possíveis alterações espectrais como deslocamento do λ_{max} ou alargamento da banda de absorção.

A escolha de um solvente que seja transparente na região de comprimentos de onda onde o TiO_2 apresenta absorção é o mais indicado, visto que só existirão neste caso as transições próprias da amostra. Esta região de abertura é denominada de janela óptica que consiste na faixa de comprimento de onda onde não ocorrem transições eletrônicas para determinada substância quando excitada por um feixe de luz. A Figura 7.3 ilustra os espectros de absorção dos solventes selecionados para a dispersão das nanopartículas de TiO_2 .

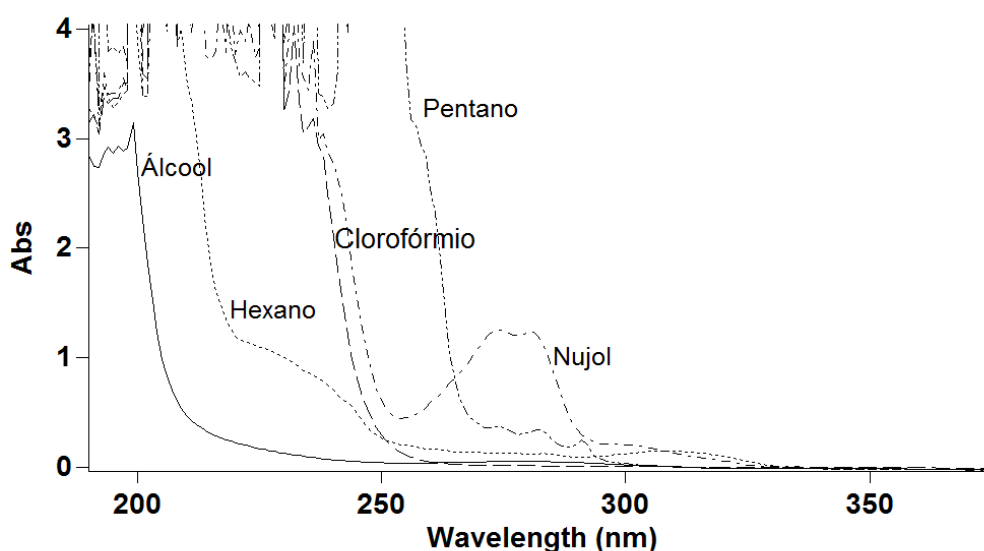


Figura 7.3: Janela óptica dos solventes a serem utilizados para a dispersão do TiO_2 .

Pode ser observado que o álcool isopropílico e o hexano apresentam uma menor absorção na região espectral de interesse para análise das nanopartículas de TiO_2 . Inicialmente considerava-se que o Nujol seria bastante adequado para ser usado como solvente devido à sua maior densidade o que favoreceria a permanência das partículas de TiO_2 em suspensão. Entretanto, o nujol apresentou uma janela espectral com transição muito acentuada na região de 200 a 250nm o que motivou a seleção do álcool isopropílico para a caracterização das nanopartículas de TiO_2 por espectroscopia UV-Vis.

Os espectros mais significativos da dispersão do TiO_2 em álcool estão apresentadas na Figura 7.4. Observa-se que a intensidade de absorção aumenta com a concentração do TiO_2 , o que parece estar em concordância com a lei de Lambert-Beer. Embora haja a presença de sinais de ruído na concentração C1 de TiO_2 a dispersão abaixo de C2 já permite a avaliação das características eletrônicas do semicondutor.

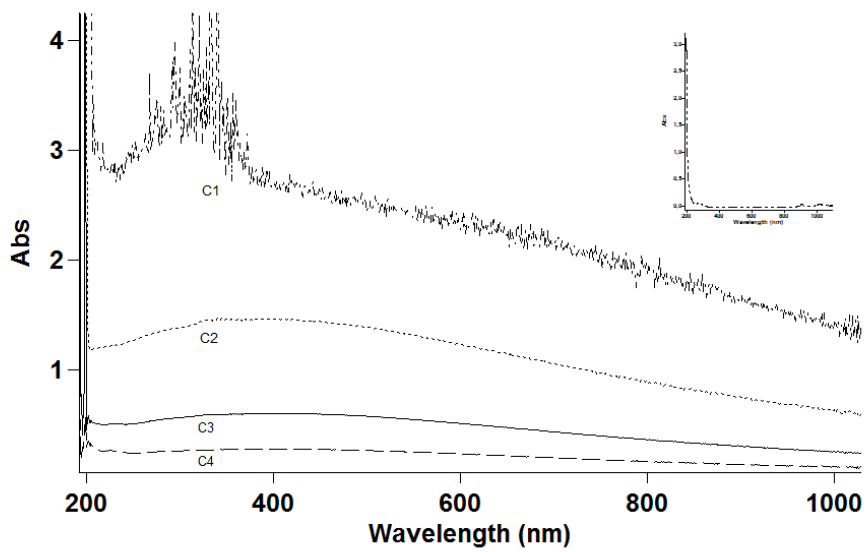


Figura 7.4: Espectro molecular UV-Vis do TiO_2 disperso em álcool Isopropílico.

A Figura 7.5 apresenta os espectros moleculares no UV-Vis em modo de reflectância difusa das nanopartículas de TiO_2 dispersas em filme de polietileno em quatro concentrações.

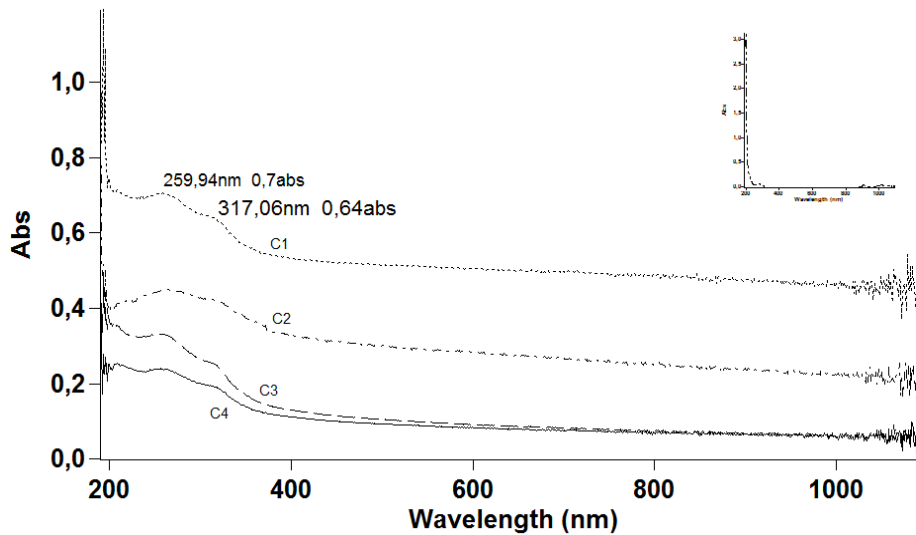


Figura 7.5: Espectro molecular UV-Vis do TiO_2 nanoparticulado depositado em filmes finos de polietileno.

Observa-se que os espectros são caracterizados por uma larga banda centrada em cerca de 250 nm e atribuída à transferência de elétrons do O_{2p} para Ti_{3d} , correspondendo à banda de valência para a banda de condução de acordo com a estrutura da banda de energia do TiO_2 .

A partir dos espectros moleculares tomou-se o *baseline* no polietileno em camada dupla e vazio. Partindo de uma máxima concentração do pó e diminuindo gradativamente a concentração, obtem-se os espectros UV-Vis apresentados na Figura 7.6.

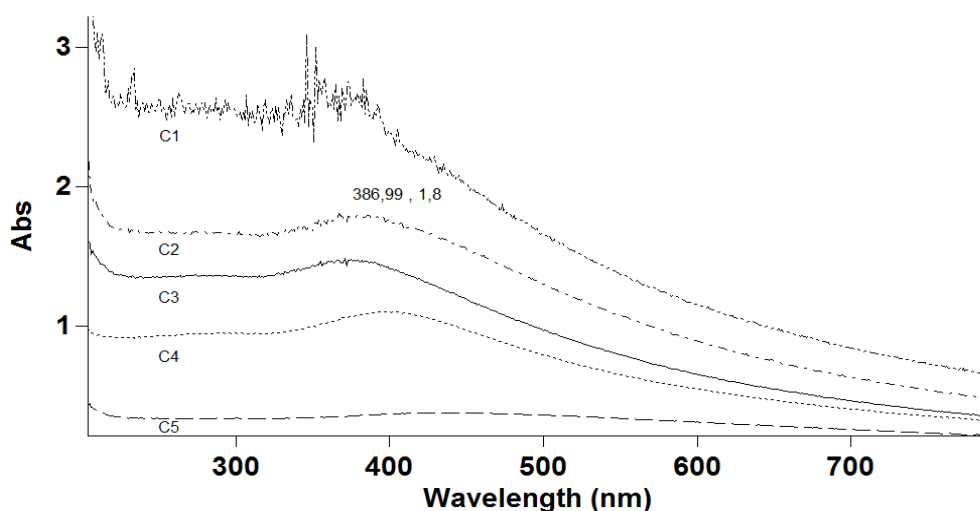


Figura 7.6: Espectro molecular UV-Vis de nanopartículas de TiO_2 em filme fino de polietileno.

A Figura 7.7 mostra um detalhe do espectro de absorção de TiO_2 nanoparticulado. A máxima absorção ocorre em torno de 257 nm. O cálculo de E_g de acordo com a literatura fornece uma energia de *bandgap*, E_{bg} , correspondente a 3,10 eV, atribuída à transferência de elétrons do O_{2p} para Ti_{3d} , correspondendo à banda de valência para a banda de condução de acordo com a estrutura da banda de energia do TiO_2 .

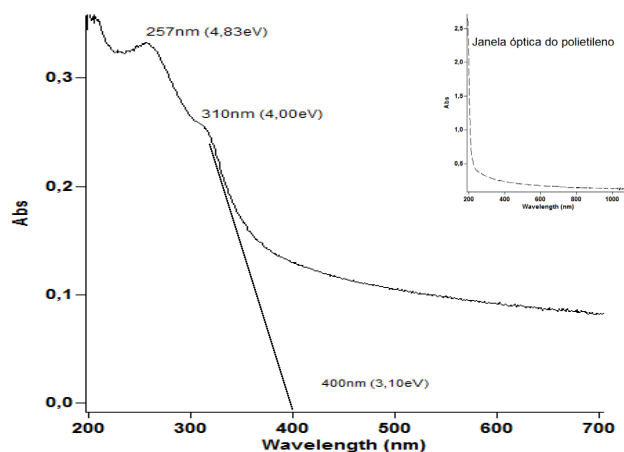


Figura 7.7: Detalhe do espectro molecular UV-Vis do TiO_2 nanoparticulado.

A Figura 7.8 mostra o espectro de absorção de uma segunda amostra de TiO_2 , denominada nesse trabalho de NK32. A máxima absorção ocorre em torno de 398nm. O deslocamento observado nos espectros moleculares UV-Vis das amostras de TiO_2 indica variados estados de agregação das nanopartículas sintetizadas.

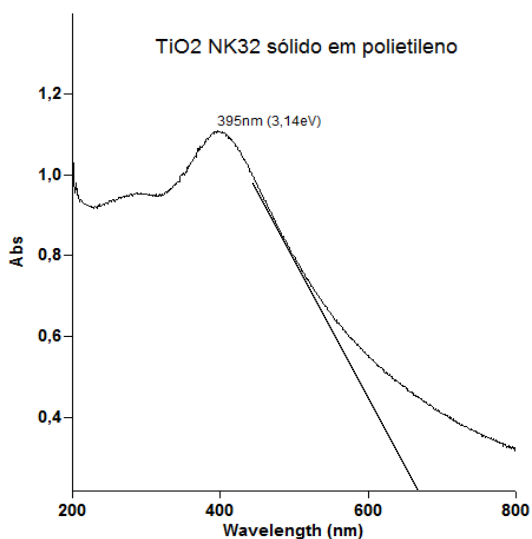


Figura 7.8: Espectro molecular UV-Vis do TiO_2 NK32 depositado em filme fino de polietileno.

Observa-se na Figura 7.9 que a espectroscopia molecular UV-Vis indica a existência de um deslocamento significativo no λ_{max} e conseqüentemente na E_{bg} do

semicondutor TiO_2 . Ao mesmo tempo observa-se que para a amostra com λ_{max} centrado em 400 nm os espectros UV-Vis evidencia absorção sobre todo o espectro visível, evidenciando assim a formação de agregados de nanopartículas de TiO_2 .

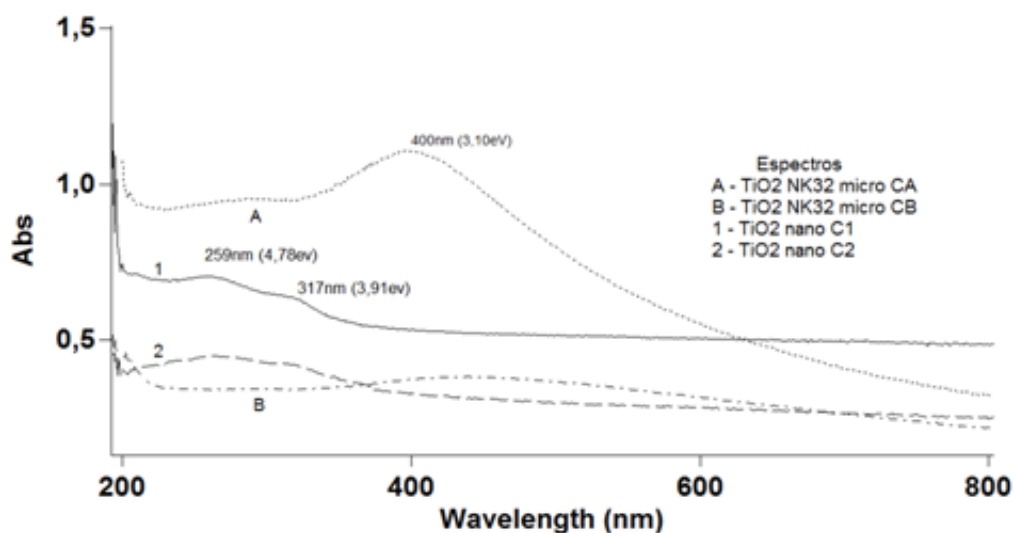


Figura 7.9: Superposição dos espectros moleculares UV-Vis das amostras de TiO_2 NK32 e $\text{TiO}_2 \sigma$ sintetizadas nesse trabalho.

7.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

As imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos nanotubos híbridos de TiO_2/ZnS são mostradas na Figura 7.10 (a). Pode-se observar claramente os nanotubos de TiO_2 com diâmetro e comprimento uniformes.

Os nanotubos individuais de TiO_2 foram caracterizados por MET (Figura 7.10 b). A natureza das aberturas ocas do TiO_2 foi confirmada pela microscopia eletrônica de transmissão (MET), imagens mostradas na Figura 7.10 (b). O diâmetro interno e o diâmetro externo da nanoestrutura do híbrido TiO_2/ZnS são de aproximadamente 4 nm e 10 nm respectivamente.

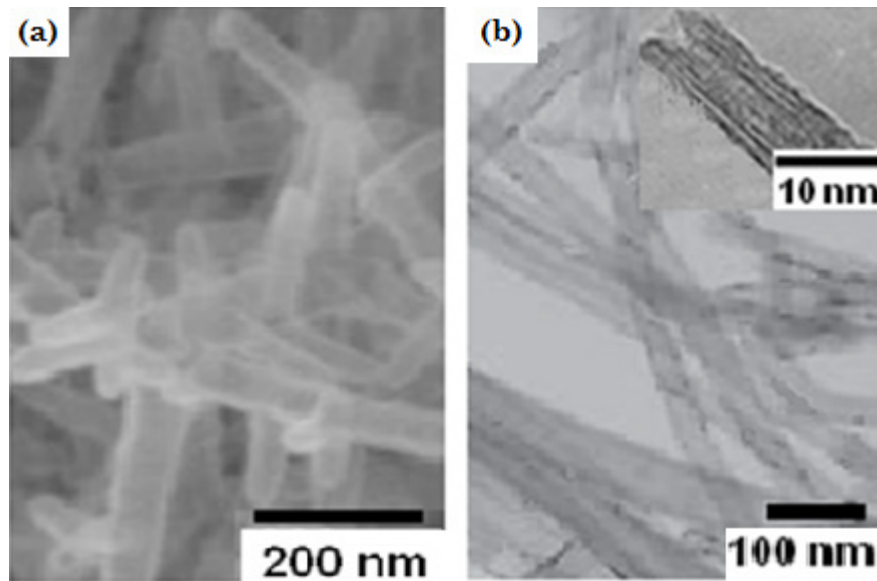


Figura 7.10: Micrografias dos nanotubos de TiO₂ MEV (a) e MET (b).

Um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) acoplado ao MET foi utilizado para caracterizar a distribuição do ZnS nos nanotubos de TiO₂. A Figura 7.11 fornece as imagens do MET em alta resolução e resultados do EDS do nanotubo de TiO₂ (a) e do nanotubo híbrido TiO₂/ZnS (b). Fica evidente a diferença entre a superfície do nanotubo de TiO₂ (Fig. 7.11 a) e a superfície do nanotubo híbrido TiO₂/ZnS (Fig. 7.11 b). A intensidade do sinal forte do Zn e do S observados no EDS (Fig. 7.11 c) confirmam a presença dos pontos quânticos de ZnS.

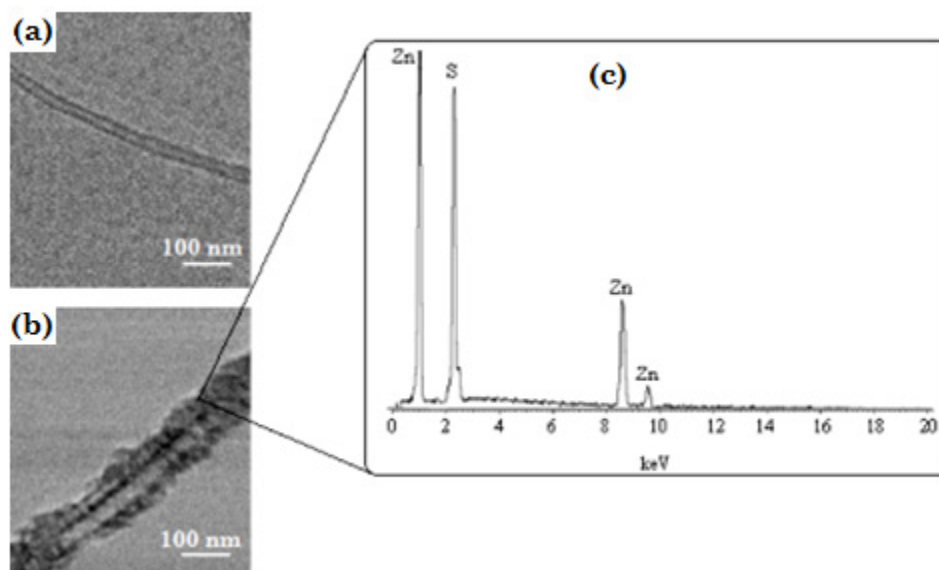


Figura 7.11: Micrografias do TiO₂ (a) e TiO₂/ZnS no MET (b) e espectro de dispersão de energia EDS (c).

7.5. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA (PL)

A fluorescência é um processo de emissão de luz na qual as moléculas são excitadas pela absorção de radiação eletromagnética. As espécies excitadas relaxam ao estado fundamental, liberando seu excesso de energia em forma de fótons. Normalmente, o tempo de vida média de uma espécie excitada é curto pois há diversas formas nas quais um átomo ou molécula excitada libera seu excesso de energia e relaxam ao seu estado fundamental. Dois dos mais importantes desses mecanismos são a relaxação (desativação) não radiante e a relaxação fluorescente. A relaxação não radiante envolve a relaxação vibracional e a conversão interna.

A relaxação vibracional entre os níveis de energia vibracionais ocorrem durante as colisões entre moléculas excitadas e as moléculas do solvente. Durante essas colisões o excesso de energia vibracional se transfere das moléculas do solvente em uma série de etapas conforme se ilustrado na Figura 7.12.

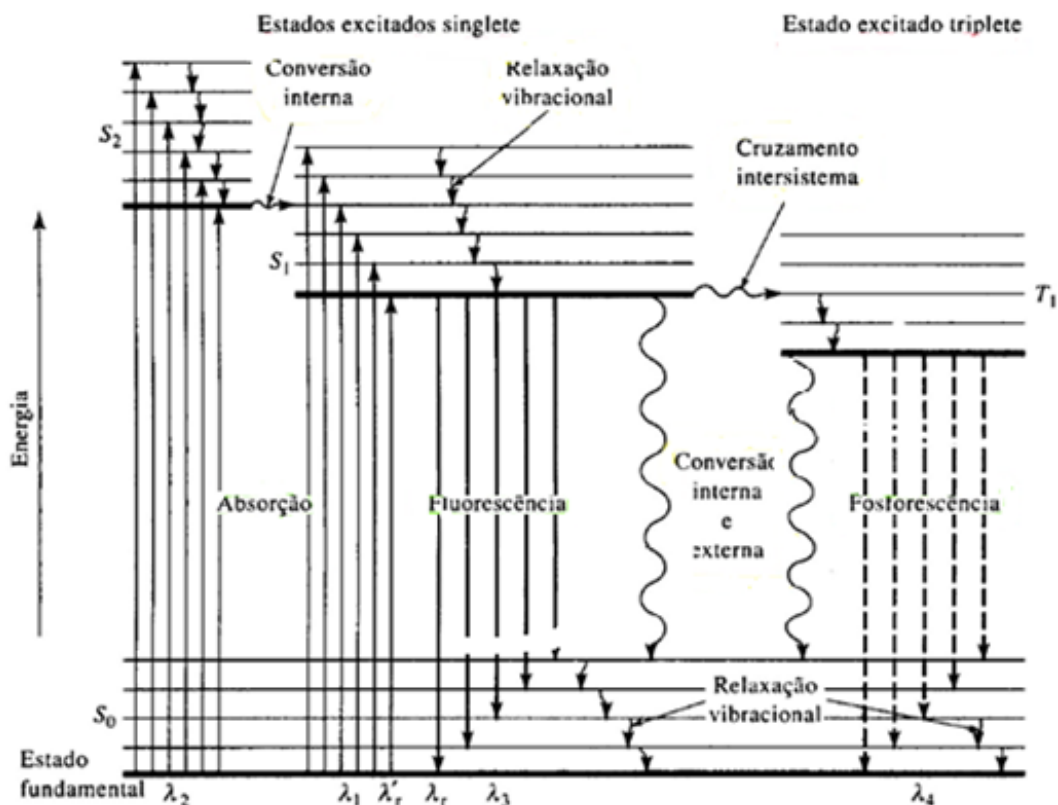


Figura 7.12: Processos de excitação e relaxação.

O ganho de energia vibracional do solvente se manifesta macroscopicamente como um pequeno aumento na temperatura do meio. A relaxação vibracional é um processo tão eficiente que o tempo de vida médio de um estado vibracional excitado é de 10^{-15} s aproximadamente. Também pode ocorrer o relaxamento radiante entre o nível vibracional inferior de um estado eletrônico excitado e o nível vibracional superior de outro estado eletrônico em um processo de relaxação chamado de conversão interna.

Outro processo de relaxação é a fluorescência. Se pode observar que as bandas de radiação são produzidas quando as moléculas fluorescem devido ao processo de relaxação de moléculas eletronicamente excitadas a qualquer estado vibracional do estado eletrônico fundamental.

Igualmente às bandas de absorção, as bandas de fluorescência estão formadas por uma série de linhas tão estreitamente espaçadas que são muito difíceis de resolver. O caminho mais provável ao estado fundamental é o que minimiza o tempo de meia vida do estado excitado. Portanto, se a desativação por fluorescência é rápida com relação aos

processos sem radiação, se observa a emissão. Por outro lado, se o caminho sem radiação tem uma constante de velocidade favorável, a fluorescência não ocorre ou é menos intensa.

Por sua vez a fluorescência está limitada a um número relativamente pequeno de sistemas que incorporam características estruturais e ambientais que fazem com que a velocidade dos processos de desativação sem radiação se reduzam até o ponto em que a reação de emissão pode competir cineticamente.

Observa-se que as bandas de fluorescência molecular estão formadas principalmente por bandas que possuem comprimentos de onda maiores e por tanto, energias menores que a banda de radiação responsável por sua excitação, processo esse denominado de deslocamento de Stokes. Os casos onde a radiação absorvida é emitida sem variação de comprimento de onda (mesma energia) são denominados de radiação de ressonância ou ressonância fluorescente. Uma vez que as diferenças de energia entre os estados vibracionais é aproximadamente o mesmo, tanto para o estado fundamental como para o estado excitado, a absorção, o espectro de excitação e o espectro de emissão ou fluorescência do composto aparece frequentemente como uma imagem especular da emissão ou linha de ressonância.

Recentemente o desenvolvimento de nanoestruturas com morfologias específicas, tem despertado o interesse de cientistas do mundo inteiro, pois devido às suas estruturas supramoleculares sofisticadas são esperados que alguns destes materiais apresentem propriedades únicas para aplicações em ciência e tecnologia.

Quando uma camada de ZnS é depositada sobre o TiO₂, as propriedades eletrônicas e ópticas são alteradas, principalmente nas interfaces, com relação às propriedades do sólido estendido. Isto se deve as diferenças nas afinidades eletrônicas, função trabalho e energia da banda proibida. Considerando a estrutura de bandas, uma das conseqüências é o alinhamento das BV e BC entre dois materiais semicondutores distintos, conforme ilustrado na Figura 7.13. Isto permite mecanismos similares de transferência de cargas, já que estão acoplados ou recobertos, exceto pelo destino dos portadores de carga (elétrons e buracos) [63].

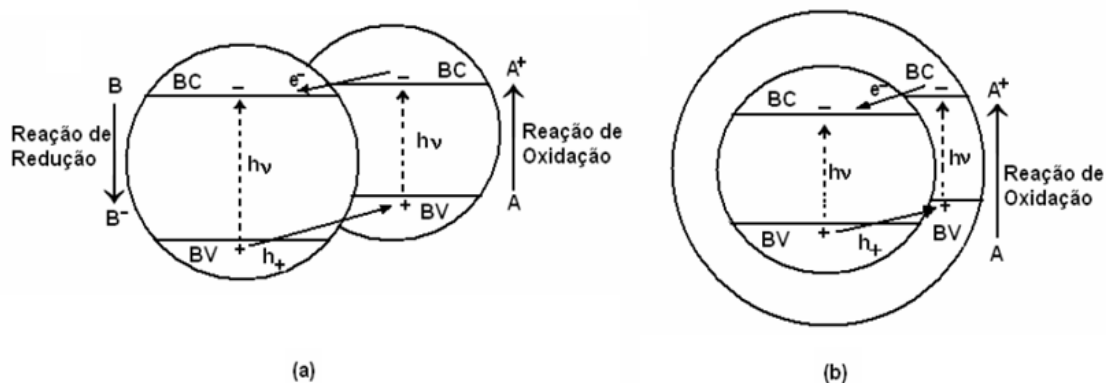


Figura 7.13: Transferência de elétron e buraco em um sistema semicondutor acoplado: ambos portadores de carga podem sofrer mudança e participar das reações (a), transferência de elétron e buraco em um sistema semicondutor recoberto (b).

No sistema acoplado (Figura 7.13 a), elétrons e buracos podem ser gerados em ambos os semicondutores (TiO_2 e ZnS). Os elétrons na BC de maior energia são injetados na BC de menor energia e os buracos são transferidos da BV de menor energia para a BV de maior energia. Tanto os elétrons quanto os buracos podem participar de fotoreações, pois ambos estão expostos aos reagentes.

Entretanto, no sistema TiO_2 recoberto pelo ZnS (Figura 13 b), quando a casca do semicondutor ZnS tem espessura comparável ao raio dos nanotubos de TiO_2 , tanto o TiO_2 quanto o ZnS podem manter suas identidades individuais. Como pode ser visto na Figura 13 (b), apenas um dos portadores de carga fotogerados pode acessar a superfície do material, enquanto ocorre transferência de carga oposta para o interior do semicondutor. Neste caso, a seletividade de transferência de carga na interface é melhorada significativamente e as reações de oxidação ou redução são intensificadas, o que pode favorecer a TFD. Entretanto, um dos problemas comumente observados nesses sistemas é que um dos portadores de carga não é utilizado o que favorece apenas um dos tipos de reação, porém tais reações podem ser úteis para a redução de *bandgaps* de isolantes.

Os efeitos quânticos de tamanho contribuem para formação de um maior espaçamento entre a BV e a BC, levando ao surgimento de estados eletrônicos discretos e a dependência de tamanho nas propriedades ópticas e eletrônicas tornam-se mais pronunciadas. Nesse caso, pode haver um aumento de energia do *bandgap*, alterando a fotoabsorção do material. Este fenômeno é observado quando o tamanho da partícula se

torna menor do que o seu próprio raio de Bohr do primeiro estado de excitação. Dessa maneira, efeitos quânticos de tamanho podem ocorrer por causa do confinamento dos portadores de carga. Isso contribui para que a taxa de transferência dos portadores de carga seja relativamente maior em nanopartículas quando comparado com o sólido estendido [64]

Assim, a junção do TiO_2 com ZnS utilizando as técnicas de síntese da nanotecnologia, aliada aos efeitos de quantização por tamanho, pode contribuir para obtenção de materiais com propriedades diferenciadas. Estas alterações se devem ao fato da ocorrência de efeito sinérgico entre os diferentes componentes da nanoestrutura híbrida onde a ação combinada de dois ou mais semicondutores pode produzir um efeito cujo resultado pode ser simplesmente a soma dos efeitos de cada semiconductor ou um efeito total superior a essa soma, podendo assim, ser uma excelente alternativa para obtenção de nanomateriais com propriedades ópticas mais eficientes em suas respectivas aplicações em TFD. A Figura 7.14 mostra o espectro de fluorescência do nanotubo de TiO_2 na fase anatase comparado com o híbrido TiO_2/ZnS .

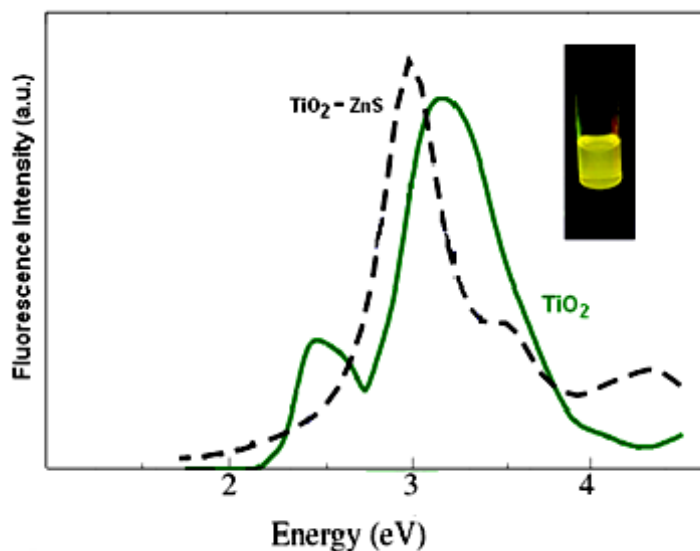


Figura 7.14: Intensidade de fluorescência dos nanotubos de TiO_2 e de TiO_2/ZnS . Acima à direita é mostrada a fluorescência característica da solução contendo os nanotubos híbridos de TiO_2/ZnS .

As linhas espectrais para ambos, nanotubos de TiO₂ e o híbrido TiO₂/ZnS exibiram banda de absorção características, como é assinalado para a transição intrínseca da banda de valência (BV) para banda de condução (BC) . Os nanotubos puros de TiO₂ mostraram emissão em 395 nm correspondendo ao *bandgap* de 3,12 eV, a qual é atribuída para o volume do TiO₂ na fase anatase. O valor da energia de *bandgap* diminuiu para 3,0 eV com o acréscimo do ZnS. O enxofre do ZnS mostrou ser capaz de dopar a superfície dos nanotubos do TiO₂ diminuindo o valor da energia de *bandgap* para energia menor do que 3,0 eV (faixa do espectro visível).

É desejável que, antes da experimentação com animais de laboratório, que se desenvolva e padronize testes *in vitro* que possam detectar a viabilidade da utilização do híbrido TiO₂/ZnS em seres humanos, principalmente aqueles de aplicação clínica, como os agentes marcadores para imagiologia médica e TFD. Nesse sentido, é útil se padronizar uma metodologia para o estudo da internalização do TiO₂/ZnS por células biológicas. Para minimizar os efeitos da experimentação animal, o estudo da internalização celular e das propriedades luminescentes dos nanotubos de TiO₂/ZnS foram feitos em células de plantas. Neste sentido o híbrido TiO₂/ZnS foi incubado no protoplasma de células de sicômoro (*ficus sycomorus*). A microscopia confocal revelou a presença dos nanotubos híbridos de TiO₂/ZnS dentro do citoplasma celular através da característica fluorescência amarela do ZnS, (Figura 7.15). Este resultado indica que os nanotubos híbridos de TiO₂/ZnS possuem propriedades ópticas interessantes para o uso como marcador de células biológicas.

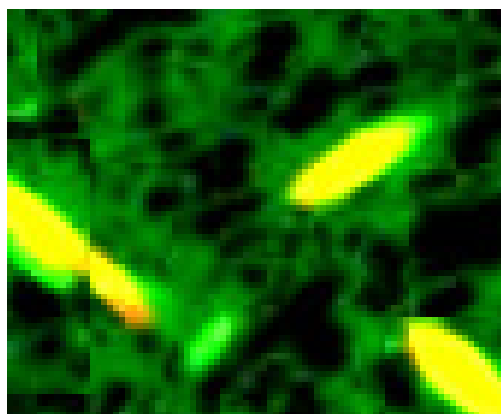


Figura 7.15: Micrografia confocal em cultura de células do sicômoro duas horas após a incubação em meio contendo NTs híbridos de TiO₂/ZnS. Concentração de NTs de TiO₂/ZnS: 10¹⁴ por mL.

A Nanotecnologia tem possibilitado o desenvolvimento de materiais cujas estruturas coincidem com àquelas unidades fundamentais dos organismos biológicos vivos, a exemplo da molécula do ácido desoxirribonucleico (DNA). A Oncologia é uma das áreas mais beneficiadas pela nanotecnologia. Nesse caso, a nanotecnologia proporciona um potencial significativo para a melhora da sensibilidade de técnicas de diagnóstico *in vitro* e *in vivo*, propiciando tecnologias de detecção mais sensíveis ou agentes de contraste com maior sensibilidade e especificidade que os atualmente utilizados pela medicina tradicional.

Devido aos avanços da nanomedicina, foi desenvolvida uma lógica terapêutica que associa o diagnóstico e tratamento realizados ao mesmo tempo, denominada de *Teradiagnóstico*. Essa nova forma de prática médica tem levado ao desenvolvimento de novos tratamentos, modificando significativamente a qualidade de vida dos indivíduos e reduzindo drasticamente os custos sociais e econômicos relacionados com a gestão da saúde pública.

O reconhecimento do grande impacto, no futuro, pelas nanociências na medicina e a observação dos rápidos avanços nas aplicações médicas levou, na última década deste século, organizações como a *European Science Foudation*, *Royal Society* (UK), *European Technology Platform on Nanomedicine* e o *National Institutes of Health* (EUA) a lançarem diretrizes, programas e agendas estratégicas para nanomedicina, trazendo significativos avanços para o diagnóstico e tratamento de doenças.

A nanomedicina, segundo a *European Technology Platform on Nanomedicine* definida como o completo monitoramento, controle, construção, reparo, defesa e melhora dos sistemas biológicos humanos a nível molecular. Ela já apresenta grandes progressos nas áreas de pesquisa e tecnologia para o diagnóstico, transporte de fármacos e medicina regenerativa. Recentemente, nanopartículas revestidas com QDs tem sido utilizadas no tratamento do câncer através da terapia fotodinâmica. Com propriedades únicas os QDs podem tornar uma nova classe de fotosensibilizadores nessa terapia recente de tratamento da enfermidade

Quando as dimensões de um material são diminuídas abaixo de 100 nm mudanças dramáticas ocorrem em suas características físico-químicas. Nesse contexto, qualquer material seja ele metálico, cerâmico, semicondutor, compósito ou polímero, que contenha grãos, ou agregados, com tamanhos no intervalo entre 1 e 100 nm, ou cerca de 10^1 a 10^6 átomos ou moléculas por partícula, podem ser classificados como nanoestruturados.

Quando as dimensões de um sistema são comparáveis ao comprimento de onda de De Broglie (λ_B) o papel da mecânica quântica na interpretação das propriedades físicas, químicas e biológicas do material passa a ser crucial. Partículas semicondutoras, entre elas os óxidos metálicos, de dimensões nanométricas tem atraído atenção significativa de pesquisadores devido à dependência de suas propriedades com relação à dimensão atômica. Muitas pesquisas focalizam as mudanças das propriedades eletrônicas devido ao confinamento físico de elétrons e buracos.

Após a descoberta de nanotubos de carbono na década de 1990 os nanotubos baseados em TiO_2 também passaram a atrair extensos e crescentes interesses para diversas aplicações, devido a algumas características especiais como alta área superficial, capacidade de troca iônica e fotocatalítica. Normalmente os métodos de fabricação compreendem quatro tipos básicos de síntese: método do molde (*template*); oxidação anódica; tratamento hidrotérmico; e o processo Sol-gel. Cada método possui características que podem ser vantajosas dependendo do tipo de aplicação ou pesquisa a ser desenvolvida.

O método de síntese dos nanotubos de TiO_2 escolhido neste trabalho foi o método sol-gel. Entre suas vantagens em relação aos outros métodos podemos citar: facilidade de processamento; controle estequiométrico e da escala; obtenção de produtos com alta pureza e homogeneidade. Essas características foram consideradas determinantes para uma avaliação criteriosa dessa nanoestrutura no que diz respeito às suas características físico-químicas. Os pontos quânticos de ZnS foram depositados nos NTs de TiO_2 usando moldes de micelas indutores de reação.

Os Nanotubos de TiO_2 revestidos com ZnS obtidos através da técnica sol-gel foram caracterizados microestruturalmente quanto à sua morfologia, composição química e propriedades óticas. O estudo DRX identificou a fase anatase do TiO_2 , enquanto o ZnS exibiu a fase wurtzita. A preparação dos nanotubos de TiO_2/ZnS revelou novas propriedades óticas com respeito à absorção de radiação eletromagnética na região do visível, as quais são diferentes daquelas observadas no TiO_2 ou ZnS isoladamente. Quando comparado com o TiO_2 puro, o semicondutor híbrido TiO_2/ZnS revelou um desvio da

banda de absorção para o vermelho. Nanotubos de TiO_2 puros mostram *bandgap* de 3,2 eV. Entretanto, o enxofre do ZnS mostrou ser capaz de dopar a superfície dos nanotubos do TiO_2 , diminuindo o valor da energia de *bandgap* para 3,0 eV (região do espectro visível). O híbrido TiO_2/ZnS apresentou propriedades óticas adequadas para utilização em nanomedicina uma vez que revelou fluorescência na região do visível quando incorporado em células biológicas. Este resultado revela que o novo nanocompósito TiO_2/ZnS , sintetizado neste trabalho, apresenta características promissoras para utilização na terapia fotodinâmica aplicada ao tratamento do câncer.

CAPÍTULO 9

PERSPECTIVAS FUTURAS

As propriedades ópticas e biológicas fazem com que os nanotubos de TiO_2/ZnS sejam sistemas promissores para sua utilização em nanomedicina como biossensores de hemometabólitos, transportadores de fármacos ou agentes de contraste na medicina diagnóstica, além da TFD já mencionada. Devido às suas dimensões, nanotubos de TiO_2/ZnS parecem possuir a capacidade de transpor as barreiras biológicas e físicas a que estão sujeitos princípios ativos a exemplo dos quimioterápicos, o que pode conferir um efeito sinérgico para sua utilização no tratamento do câncer através da terapia fotodinâmica. Uma perspectiva futura muito interessante para o nanosistema TiO_2/ZnS desenvolvido neste trabalho é a sua funcionalização com receptores tumorais de modo a amplificar a ação do fármaco. Tais receptores tumorais serviriam como guia para o nanotubo oticamente ativo atingir a célula alvo com maior eficiência e preservar as células sadias da ação indesejada do quimioterápico. Nesse caso, a funcionalização do nanotubo permitiria a utilização do TiO_2/ZnS em sistemas biológicos complexos onde o carreamento simples por outras nanoestruturas a exemplo dos lipossomas não se mostram muito eficiente.

Outro ponto importante a se destacar quanto à utilização do TiO_2/ZnS biofuncionalizados com receptores tumorais, está na introdução da cavidade do nanosistema de receptores específicos para utilização nas chamadas terapias inteligentes. Esta associação levanta a possibilidade de formação de vacinas geradas *in vitro* a partir da entrada desses nanosistemas nas células contaminadas, o que abre uma perspectiva promissora para utilização como vetores híbridos atuando como transportadores de genes e vírus oncolíticos para o tratamento de doenças oncológicas. Tais sistemas podem atuar mais eficientemente inclusive na identificação de tumores em seu estágio inicial, devido à sua capilaridade, pois se devidamente funcionalizados podem atuar como agentes para imagiologia médica mais eficientes que os sistemas clássicos .

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] KREUTER, J. Nanoparticles – a historical perspective. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 331, p. 1–10, 2007.
- [2] MEDICAL SCIENCES-NEWS. **European Science Foundation**. Disponível em <<http://www.esf.org>>. Acesso em 25/9/2011.
- [3] NANOTECHNOLOGY AND NANOSCIENCE, Report on nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties. **UK Royal Society and Royal Academy of Engineering**. Disponível em <<http://www.nanotec.org.uk/finalReport.htm>>. Acesso em 25/9/2011.
- [4] NANOMEDICINE PLATFORM. **Nanotechnology Homepage of the European Commission**. Disponível em <www.cordis.lu/nanotechnology>. Acesso em 25/9/2011.
- [5] MISSION-VISION DOCUMENT. **European Technology Platform on Nanomedicine**. Disponível em <<http://www.etp-nanomedicine.eu>>. Acesso em 25/9/2011.
- [6] RESEARCH & TRAINING. **National Institute for Health NHI**. . Disponível em <<http://www.nih.gov/science/nanotechnology>>. Acesso em 25/9/2011.
- [7] NATIONAL CANCER INSTITUTE, Cancer nanotechnology plan. **National Institutes of Health**. Disponível em <http://nano.cancer.gov/alliance_cancer_nanotechnology_plan>. Acesso em 25/9/2011.
- [8] NEWS, Nanotubes poised to help cancer patients. **Nano Science And Technology Institute**. Disponível em <<http://www.nsti.org/news/item.html?id=50>>. Acesso em 2/11/2011.
- [9] BACKGROUND FISH, **Bio Visible Microbial Diagnostics**. Disponível em <<http://www.biovisible.com/indexRD.php?page=fish>>. Acesso em 02/11/2011.
- [10] ARCHIVE, Light Touch Brightens nanotubes. **Nanotechnology Today**. Disponível em <http://nanotechnologytoday.blogspot.com/2010_12_01_archive.html>. Acesso em 02/11/2011.
- [11] CASTRO, V. F.; DE QUEIROZ, ALVARO A. A. Pontos quânticos magneto ativos : uma nova fronteira para a medicina terapêutica e diagnóstica. **Revista Brasileira de Física Médica**, v. 4, n. 3, pp. 15-18, 2011.

- [12] SATTLER K. **Nanomedicine and nanorobotics**. Capítulo 1. Quantum dots: Basics to biological Applications. Sarwat B. Rizvi; *et. al.* New York, CRC Press, 2011.
- [13] IGA A.M. *et. al.* Clinical potencial of quantum dots. **J. Biomed. Biotechnol.**, v. 10, p. 76087, 2007.
- [14] WENG J., REN J. Luminescent quantum dots: A very attractive and promising tool in biomedicine. **Curr. Med. Chem.**, v. 13 (8), pp. 897-909, 2006.
- [15] POOLE, C. P., OWENS F. J. **Introduction to nanotechnology**. Nova Jersey, John Wiley & Sons, 2003.
- [16] OGANDO E.; ZABALA N.; PUSKA M. J. Analysis of the shell and supershell structures of metallic nanowires with jellium models. **Nanotechnology**, v. 13, p. 363, 2002.
- [17] EISBERG R.; RESNICK R. **Física Quântica**. Tradução de Paulo Costa Ribeiro. Rio de Janeiro, Editora Campus, 1979.
- [18] CHALLIS L. J. Physics in less than three dimensions. **Contemporary Physics**, v. 33, p. 111, 1992.
- [19] HOLCOMB, D. F. Quantum electrical transport in sample of limited dimensions. **Am. J. Phys.**, v. 67, p. 278, 1999.
- [20] JACAK, L. Semiconductor quantum dots - towards a new generation of semiconductor devices. **Eur. J. Phys.**, v. 21, p. 487, 2000.
- [21] MENDES, E. E.; KLITZINGK, Von K. **Physics and applications of quantum wells and superlattices**. New York, Plenum, 1988.
- [22] BUTKOV, E. I. **Física Matemática**. Rio de Janeiro, LTC, 1988.
- [23] PAULING, L.; WILSON, E. **Introduction to Quantum Mechanics**. New York, McGraw-Hill, 1935.
- [24] ARFKEN G. **Mathematical Methods for Physicists**. New York, Academic Press, 1985.
- [25] ASCHROFT N. W.; MERMIN N. D. **Solid State Physics**. New York, Holt-Rinehart and Winston, 1976.
- [26] CARP, O., HUISMAN, C.L., RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid. State Chemistry**, v.32, pp. 33-177, 2004.

- [27] MORGADO, E. J. **Estudo de titanatos nanoestruturados obtidos por tratamento hidrotérmico de óxido de titânio em meio alcalino**. 2007. 204 f. Tese Doutorado-Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2007.
- [28] YAMAGUCHI, S.; *et al.* Novel photodynamic therapy using water-dispersed TiO₂-polyethylene glycol compound: evaluation of antitumor effect on glioma cells and spheroids *in vitro*. **Photochemistry and Photobiology**, v. 86, pp. 964-971, 2010.
- [29] SATTTLER K. **Functional Nanomaterials**. Part I-4.1 Biofunctionalized TiO₂ – Based nanocomposites. Tijana Rajh.; *et. al.* New York: CRC Press, 2011.
- [30] ZHOU, Z.; FRIESNER, R.A.; BRUS, L.E. Electronic structure of 1 to 2 nm diameter silicon core/shell nanocrystals: Surface chemistry, optical spectra, charge transfer and doping. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 125, pp. 15599-15607, 2003.
- [31] DIMITRIJEVIC, N. M.; *et al.* Effect of size and shape of nanocrystalline TiO₂ on photogenerated charges. An EPR study. **J. Phys. Chem.**, v. 111, pp. 14597-14601, 2007
- [32] RABATIC, B. M.; *et al.* Spatially confined corner defects induce chemical functionality of TiO₂ nanorods. **Adv. Mater.**, v. 18, pp. 1033-1037, 2006.
- [33] SATTTLER K. **Nanomedicine and nanorobotics**. Chap. 1. Quantum dots: Basics to biological Applications. Sarwat B. Rizvi; *et. al.* New York: CRC Press, 2011.
- [34] STEPHANIE, M.; MANNINEN, R. M. Electronic structure of quantum dots. **Reviews of Modern Physics**, v. 74, 2002.
- [35] CHAKRABORTY, T. **Quantum Dots: A survey of the properties of artificial atoms**. Amsterdam, Elsevier Science, 1999.
- [36] OU, H.; LO, S. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. **Separation and Purification Technology**, v. 58, n. 1, pp. 179-191, 2007.
- [37] HOYER, P. Formation of a titanium dioxide nanotube array. **Langmuir**, v. 12, n. 6, pp. 1411-1413, 1996.
- [38] KASUGA, T. HIRAMATSU, M. *et al.* Titania nanotubes prepared by chemical processing. **Advanced Materials**, v. 11, n. 15, pp. 1307-1311, 1999.
- [39] MICHAILOWSKI, A. A; *et al.* Highly regular anatase nanotubule arrays fabricated in porous anodic templates. **Chemical Physics Letters**, v. 349, n. 1-2, pp. 1-5, 2001.

- [40] NGAMSINLAPASATHIAN, S. H. Efficient dye-sensitized solar cell using nanocrystalline titania containing nanotube structure. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 164, n. 1-3, pp. 145-151, 2004.
- [41] SHIN, H. J.; *et al.* Formation of TiO₂ and ZrO₂ nanotubes using atomic layer deposition with ultraprecise control of the wall thickness. **Advanced Materials**, v. 16, n. 14, pp. 1197-1200, 2004.
- [42] GAO, L.; *et al.* Preparation and characterization of titania nanotubes with mesostructured walls. **Materials Letters**, v. 60, n. 29-30, pp. 3882-3886, 2006.
- [43] GRIMES, G. D.; *et al.* Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. **Journal of Materials Research**, v. 16, n. 12, pp. 3331-3334, 2001.
- [44] KASUGA, T. H.; *et al.* Formation of titanium oxide nanotube. **Langmuir**, v. 14, n. 12, pp. 3160-3163, 1998.
- [45] HENCH, L.L.; WEST, J.K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, pp. 33-72, 1990.
- [46] JUNBAI Li. **Nanostructured Biomaterials**. Chapter 5 for: Yue Cui, Qiang He, Junbai Li. Nanoporous template synthesized nanotubes for bio-related applications. pp. 178-180. Beijing, Zhejiang University press, Hangzhou and Springer-Heidelberg. 2010.
- [47] CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2th ed. Nova York, Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [48] SKOOG, D. A.; HOLLER F. J.; NIEMAN T. A. **Princípios de análise experimental**. Tradução de Igeez Caracelli *et al.* 5. ed. Porto Alegre, Bookman, 2002.
- [49] JANG, J. H. *et al.* Formation of Trititanate Nanotubes by Non-Hydrothermal Methods: Optical Properties and Surface-Exciton Dynamics Studied by Photoluminescence Spectroscopy. **J. Chinese Chem. Society**, v. 53, pp. 123-130, 2006.
- [50] DEDAVID, B. A. **Microscopia eletrônica de varredura**. Porto Alegre, EDIPUCRS, pp. 11-29, 2007.
- [51] ZHANG, Z. L. **Handbook of nanophase and nanostructured materials**. Nova York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, v. 2, pp. 29-34, 2003.
- [52] KOHL, H.; REIMER, L. **Transmission electron microscopy**. 5th ed. Nova York, Spring, 2008.

- [53] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; Holler F. J.; CROUCH S. R. **Fundamentos de química analítica**. Tradução da 8. Ed. americana por Marco Grassi. São Paulo, Cengage Learning, pp. 782-791, 2008.
- [54] STRONG, C. F. Theoretical basis of the Bouguer-Beer Law of radiation absorption. **Anal. Chem.**, v. 24, n. 2, 1952.
- [55] GRIBB, A. A.; BANFIELD, J. F. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂. **Am. Mineral**, v. 82, p. 717, 1997.
- [56] SUN, B.; VORONTSOV, A. V.; SMIRNIOTIS, P. G. Role of Platinum Deposited on TiO₂ in Phenol Photocatalytic Oxidation. **Langmuir**, v. 19, p. 3151, 2003.
- [57] BARNARD, A. S.; ZAPOL, P. Predicting the Energetics, Phase Stability, and Morphology Evolution of Faceted and Spherical Anatase Nanocrystals. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 18435, 2004.
- [58] BARNARD, A. S.; ZAPOL, P. Effects of particle morphology and surface hydrogenation on the phase stability of TiO₂. **Phys. Rev. B**, v. 70, p. 235403, 2004.
- [59] BRINKER, C. J.; SCHERRER, G. W.; **Sol-Gel Science**, 1th ed. Boston, Academic Press, 1990.
- [60] YING, J. Y. Preface to the Special Issue: Sol–Gel Derived Materials. **Chem. Mater**, v. 9, p. 2247, 1997.
- [61] HOFFMANN, M. R.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chem. Rev.**, v. 95, p. 69, 1995.
- [62] TURCHI, C. S.; OLLIS, D. F. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. **J. Catal.**, v. 122, p. 178, 1990.
- [63] EDJA, I.; KAMAT, P.V. Capped semiconductors colloids – synthesis and photoelectrochemical behavior of TiO₂-capped SnO₂ nanocrystallites. **J. Phys.Chem.**, v. 99, pp. 9182-9188, 1995.
- [64] ALIVISATOS, A.P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystal, **J. Phys.Chem.**, v. 100, pp. 13226-13239, 1996.

ANEXO 1

TRABALHOS APRESENTADOS

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

(1) Faria, Henrique A. M.; A. A. A. Queiroz . Hybrid TiO₂ Nanotubes for Applications in Medicine. In: XXXII CBRAVIC / Latin Display, 2011, Itajubá/MG. **Anais XXXII CBRAVIC / LatinDisplay 2011 - Artigos e palestras.**

Resumos publicados em anais de congressos

(1) Faria, Henrique A. M ; QUEIROZ, A. A. A. . Hybrid TiO₂ Nanotubes for Applications in Medicine. In: 18th Conference International on Medical Physics, 2011, Porto Alegre. Proceedings of the 18th Conference International on Medical Physics. São Paulo: **Supplement of Brazilian Journal of Medical Physics**, v. 5. pp. 125-125, 2011.

(2) QUEIROZ, A. A. A. ; Faria, Henrique A. M . Surface modifications of TiO₂ nanotubes with ZnS quantum dots for bio-imaging. In: III Escola Avançada de Óptica e Fotônica, 2010, São Carlos. **Livro de Resumos**, v. 1. p. 13, 2010.

Apresentações de Trabalho

(1) FARIA, Henrique Antonio Mendonça ; QUEIROZ, A. A. A. . Hybrid TiO₂ Nanotubes for Applications in Medicine. **18th Conference International on Medical Physics, Porto Alegre, 2011.**

(2) Faria, Henrique A. M ; QUEIROZ, A. A. A. . Hybrid TiO₂ nanotubes for Applications in medicine. **XXXII CBRAVIC/Latin Display, Itajubá/MG, 2011.**

(3) Faria, Henrique A. M. ; QUEIROZ, A. A. A. . Surface modifications of TiO₂ nanotubes with ZnS quantum dots for bio-imaging. **III Escola Avançada de Óptica e Fotônica, São Carlos, 2010.**

Henrique Antonio Mendonça Faria



Graduando em Física Bacharelado, com ênfase em Materiais, pela Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). Início em 2008. Atualmente desenvolve pesquisa em Biomateriais Nanoestruturados.
(Texto informado pelo autor)

Última atualização do currículo em 04/10/2011
Endereço para acessar este CV:
<http://lattes.cnpq.br/1614784455223743>



Dados pessoais

Nome Henrique Antonio Mendonça Faria

Nome em citações bibliográficas Faria, Henrique A. M.; Faria, H. A. M.; Faria, Henrique Antonio Mendonça;

Sexo Masculino

Formação acadêmica/Titulação

2008 Graduação em Física Bacharelado.
Universidade Federal de Itajubá, UNIFEI, Brasil.
Título: Nanotubos híbridos de TiO₂ para aplicações na medicina.
Orientador: Dr. Alvaro Antonio Alencar de Queiroz.
Bolsista de(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

1985 - 1988 Curso técnico/profissionalizante.
Escola Técnico-Industrial Tancredo Neves.

Atuação profissional

Universidade Federal de Itajubá, UNIFEI, Brasil.

Vínculo institucional

2010 - 2011 Vínculo: Bolsista CNPq, Enquadramento Funcional: Aluno de iniciação científica, Carga horária: 12

Outras informações Linha de pesquisa: Materiais Nanoestruturados para tratamento e diagnóstico do câncer. Orientação do Prof. Dr. Alvaro Antonio Alencar de Queiroz.

Vínculo institucional

2008 - 2008 Vínculo: Bolsista Assoc. de Diplomados, Enquadramento Funcional: Estagiário de Laboratório, Carga horária: 20

Outras informações Atuação na montagem e manutenção de experimentos de Física básica.

Nery Engenharia e Comércio Ltda, NERY, Brasil.

Vínculo institucional

2006 - 2007 Vínculo: Celetista formal, Enquadramento Funcional: Técnico de Automação, Carga horária: 40, Regime: Dedicção exclusiva.

Outras informações Atuação na implantação de sistemas de automação industrial em industria metalúrgica e automotiva.

Telecomunicações de São Paulo, TELESP, Brasil.

Vínculo institucional

1989 - 1992 Vínculo: Celetista formal, Enquadramento Funcional: Téc. de manut. de equipamentos de transmissão, Carga horária: 40, Regime: Dedicção exclusiva.

Outras informações Atuação em manutenção de equipamentos de transmissão telefônica: PCM, Rádiofrequência e Transmissão Óptica.

Teletra Redes Telefonicas Ltda, TELETRA, Brasil.

Vínculo institucional

1989 - 1989 Vínculo: Celetista formal, Enquadramento Funcional: Técnico de Implantação de redes Ópticas, Carga horária: 40, Regime: Dedicção exclusiva.

Idiomas

Português	Compreende Bem, Fala Bem, Lê Bem, Escreve Bem.
Inglês	Compreende Razoavelmente, Fala Pouco, Lê Bem, Escreve Pouco.
Espanhol	Compreende Bem, Fala Razoavelmente, Lê Bem, Escreve Razoavelmente.

Produção em C, T & A

Produção bibliográfica

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. Faria, Henrique A. M. ; A. A. A. Queiroz . Hybrid TiO2 Nanotubes for Applications in Medicine. In: XXXII CBRAVIC / Latin Display, 2011, Itajubá/MG. Anais XXXII CBRAVIC / LatinDisplay 2011 - Artigos e palestras, 2011.

Resumos publicados em anais de congressos

1. ★ Faria, Henrique A. M. ; QUEIROZ, A. A. A. . Hybrid TiO2 Nanotubes for Applications in Medicine. In: 18th Conference International on Medical Physics, 2011, Porto Alegre. Proceedings of the 18th Conference International on Medical Physics. São Paulo : Supplement of Brazilian Journal of Medical Physics, 2011. v. 5. p. 125-125.
2. ★ QUEIROZ, A. A. A. ; Faria, Henrique A. M. . Surface modifications of TiO2 nanotubes with ZnS quantum dots for bio-imaging. In: III Escola Avançada de Óptica e Fotônica, 2010, São Carlos. Livro de Resumos, 2010. v. 1. p. 13.

Apresentações de Trabalho

1. ★ FÁRIA, Henrique Antonio Mendonça ; QUEIROZ, A. A. A. . Hybrid TiO2 Nanotubes for Applications in Medicine. 2011. (Apresentação de Trabalho/Conferência ou palestra).
2. ★ Faria, Henrique A. M. ; QUEIROZ, A. A. A. . Hybrid TiO2 nanotubes for Applications in medicine. 2011. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
3. ★ Faria, Henrique A. M. ; QUEIROZ, A. A. A. . Surface modifications of TiO2 nanotubes with ZnS quantum dots for bio-imaging. 2010. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
4. Faria, Henrique A. M. ; FRANCO, M. J. ; TAVARES, S. S. ; ALVES, D. C. . Tempo de Reação. 2010. (Apresentação de Trabalho/Seminário).

Eventos

Participação em eventos

1. 18th International Conference on Medical Physics. Hybrid TiO2 nanotubes for applications in medicine. 2011. (Congresso).
2. XXXII Congresso Brasileiro sobre Aplicação do Vácuo na Indústria e Ciência (XXXII CBRAVIC) e LatinDisplay 2011. Hybrid TiO2 nanotubes for applications in medicine. 2011. (Congresso).
3. III Escola Avançada de Óptica e Fotônica, IFSC e OSA Student Chapter. Surface modifications of TiO2 nanotubes with ZnS quantum dots for bio-imaging. 2010. (Congresso).
4. I Workshop de Probabilidade e Estatística. Tempo de Reação. 2010. (Seminário).
5. I Workshop de Materiais. 2010. (Simpósio).