



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL**

PAULO HENRIQUE DA SILVA BELO

PREPARAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS HIDROFÍLICOS DE TELURETO DE PRATA E ÍNDIO ATRAVÉS DE UMA ROTA SINTÉTICA MAIS SUSTENTÁVEL

RECIFE

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO ACADÊMICO DE RECIFE

QUÍMICA - BACHARELADO

PAULO HENRIQUE DA SILVA BELO

PREPARAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS HIDROFÍLICOS DE TELURETO DE PRATA E ÍNDIO ATRAVÉS DE UMA ROTA SINTÉTICA MAIS SUSTENTÁVEL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Recife, como requisito para a obtenção do título de bacharel em Química.

Orientador(a): Profa. Dra. Giovannia Araújo de Lima Pereira

Coorientador(a): Mestra Mércia dos Santos Freire

RECIFE

2024

FICHA CATALOGRÁFICA

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Belo, Paulo Henrique da Silva.

Preparação de pontos quânticos hidrofílicos de telureto de prata e índio através de uma rota sintética mais sustentável / Paulo Henrique da Silva Belo. - Recife, 2024.

68 p., tab.

Orientador(a): Giovannia Araújo de Lima Pereira

Cooorientador(a): Mércia dos Santos Freire

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Química - Bacharelado, 2024.

Inclui referências, apêndices.

1. Síntese. 2. Fotoluminescência. 3. Ternários. I. Pereira, Giovannia Araújo de Lima . (Orientação). II. Freire, Mércia dos Santos . (Cooorientação). IV. Título.

540 CDD (22.ed.)

PAULO HENRIQUE DA SILVA BELO

PREPARAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS HIDROFÍLICOS DE TELURETO DE PRATA E ÍNDIO ATRAVÉS DE UMA ROTA SINTÉTICA MAIS SUSTENTÁVEL

TCC apresentado ao Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico da Recife, como requisito para a obtenção do título de bacharel em Química.

Aprovado em: 19 /03 /2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dra. Giovannia Pereira (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dra. Mariana Cabrera
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dra. Marcella Auxiliadora
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar à Deus por sempre ter me dado forças para prosseguir e chegar até aqui, mesmo quando não achava possível.

À minha mãe, Lúcia Maria, e meu irmão José Anacleto Júnior por me apoiarem, me incentivarem e sempre acreditaram que eu poderia vencer e era capaz de superar os obstáculos presentes na minha vida. Obrigado por tudo.

Aos meus amigos que encontrei na UFPE e que estiveram comigo, muito obrigado por estarem do meu lado nesta jornada da graduação pelo companheirismo, paciência, conselhos, alegrias e tristezas compartilhadas, escutas, risadas, ajudas, ensinamentos, conversas descontraídas do dia (até porque nem só de trabalho vive o ser humano) e por deixarem meus dias na universidade mais leves. Agradeço especialmente à Bianca, Joyce, Juliana e Wanessa, de verdade obrigado por tudo.

À minha orientadora, a professora Giovannia Araújo, pela oportunidade de desenvolver este projeto, assim como por toda a ajuda que me foi dada no decorrer dele. Agradeço à minha co-orientadora Mércia Freire por toda o suporte que me foi dado, nossas boas conversas do laboratório, motivações e pelas discussões científicas. À professora Maria Goreti também por todo o suporte que me foi dado juntamente com minha orientadora durante o desenvolvimento do projeto.

Aos colegas do laboratório pelo apoio, risadas, compartilhamentos e por contribuírem cada um do seu jeito neste trabalho.

A todos os professores pelo ensino passado nas cadeiras e aos funcionários do departamento.

Ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (Pibic/UFPE/CNPq) a CAPES e CNPq pelo auxílio financeiro.

Obrigado a todos!!!

RESUMO

A nanotecnologia é uma das áreas mais promissoras do século 21, sendo uma ciência conduzida em nanoescala com a produção de materiais com uma escala de 1 a 100 nm de tamanho. Um desses nanomateriais são os pontos quânticos (PQs) que possuem 2 a 10 nm de tamanho e devido a isso dispõem de propriedades que permitem aplicações em uma ampla gama de campos como produção de energia, eletrônica e bioimagem. No entanto, para poder-se aplicar nessas áreas a síntese dos PQs deve ser a mais verde possível, de forma que não gere problemas ambientais e biológicos como consequências do seu uso. A presente pesquisa teve como objetivo desenvolver uma rota sintética verde para a preparação dos PQs de telureto de prata e índio em água. Um agente redutor comumente utilizado, o borohidreto de sódio, é um redutor forte, porém também é tóxico. Assim, foram selecionadas duas biomoléculas para serem utilizadas como agentes redutores, sendo elas o ácido ascórbico e a glicose. Os PQs foram sintetizados utilizando o ácido mercaptossuccínico como agente estabilizante, e uma razão molar de (Ag:In):Te:MSA de (2:1):0,03:2,75 com um tempo de síntese de 2 horas. Inicialmente foi otimizada a quantidade de agente redutor de forma a melhorar as propriedades ópticas dos PQs, observando os espectros de absorção e de fluorescência. Os resultados mostraram que os espectros mais promissores de absorção e emissão para os PQs usando ácido ascórbico foram os de 35,2; 52,8 e 88,0 μmol com FWHM de 179, 186 e 256 nm, nessa ordem. Enquanto que para os PQs utilizando glicose os espectros mais promissores foram os de 140,0; 163,0 e 210,0 μmol com FWHM de 313, 196 e 301 nm, na devida ordem. Além disso, o λ_{MAX} das bandas de emissão dos PQs utilizando ácido ascórbico foram de 727, 725 e 801 nm, ao mesmo tempo que o λ_{MAX} das bandas de emissão dos PQs usando glicose foram de 802, 756 e 846 nm, respectivamente. Os resultados obtidos mostram que o ácido ascórbico é mais promissor como um agente redutor a se usar nas sínteses de PQs de telureto de prata e índio do que a glicose, pois não só se usou uma quantidade menor de agente redutor para ter-se resultados de emissão similares, mas também houve redução nos defeitos de superfície dos PQs. No entanto, são necessárias mais otimizações sintéticas a fim de melhorar as propriedades ópticas do nanomaterial.

Palavras-chave: Síntese; fotoluminescência; ternários

ABSTRACT

Nanotechnology is one of the most promising areas of the 21st century, being a science conducted on the nanoscale with the production of materials ranging in size from 1 to 100 nm. One of these nanomaterials is quantum dots (QDs), which range in size from 2 to 10 nm and, due to this, possess properties that allow applications in a wide range of fields such as energy production, electronics, environment, and bioimaging. However, in order to apply in these areas, the synthesis of QDs must be as green as possible, so as not to generate environmental and biological problems as a consequence of their use. The present research aimed to develop a green synthetic route for the preparation of silver and indium telluride QDs in water. A commonly used reducing agent, sodium borohydride, is a strong reducer, but it is also toxic. Thus, two biomolecules were selected to be used as reducing agents, namely ascorbic acid and glucose. The QDs were synthesized using mercaptosuccinic acid (MSA) as a stabilizing agent, and a molar ratio of (Ag:In):Te:MSA of (2:1):0.03:2.75. Initially, the amount of reducing agent was optimized to improve the optical properties of the QDs, observing absorption and fluorescence spectra. The results showed that the most promising absorption and emission spectra for QDs using ascorbic acid were at 35.2, 52.8, and 88.0 μmol with a full width at half maximum (FWHM) of 179, 186, and 256 nm, respectively. While for QDs using glucose, the most promising spectra were at 140.0, 163.0, and 210.0 μmol with FWHM of 313, 196, and 301 nm, respectively. In addition, the λ_{MAX} of the emission bands of QDs using ascorbic acid were 727, 725, and 801 nm, while the λ_{MAX} of the emission bands of QDs using glucose were 802, 756, and 846 nm, respectively. The results obtained show that ascorbic acid is more promising as a reducing agent to be used in the syntheses of silver and indium telluride QDs than glucose because not only a smaller amount of reducing agent was used to obtain similar emission results, but also there was a reduction in surface defects of the QDs. However, further synthetic optimizations are needed to improve the optical properties of the nanomaterial.

Keywords: Synthesis; photoluminescence; ternary

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação esquemática simplificada de um ponto quântico (a) binário de seleneto de cádmio e (b) ternário de telureto de prata e índio, ambos revestidos com moléculas estabilizantes.....	4
Figura 2 – Dependência do band gap de estruturas macroscópicas de semicondutores em relação aos seus componentes.....	5
Figura 3 – Dependência do band gap dos PQs em relação ao tamanho.	6
Figura 4 – (a) Espectros de absorção (b) Espectros de emissão da Rodamina 6G (linhas vermelhas) e de pontos quânticos de CdSe (linhas pretas) (c) Tempo de decaimento de fluoróforos orgânicos e pontos quânticos.....	7
Figura 5 – Métodos <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i>	9
Figura 6 — (a) Estrutura do dodecanotiol; (b) Estrutura do óxido de trioctilfosfina. ...	10
Figura 7 – Exemplo de etapas de uma síntese coloidal aquosa de PQs.	11
Figura 8 – Etapas da síntese de PQs e nanopartículas em geral.	12
Figura 9 – Excitação e decaimento de elétrons em PQs passivados e desprotegidos.	14
Figura 10 – (a) Molécula de MSA (b) Molécula de MPA.....	15
Figura 11: (a) Molécula de polifosfato de sódio (b) Molécula de hexametáfosfato de sódio.....	16
Figura 12 – Equilíbrios de protonação e desprotonação do MPA.	17
Figura 13 – Equilíbrios de protonação e desprotonação do MSA.	18
Figura 14 – Metodologia de síntese dos PQs de AgInTe ₂	23
Figura 15 – (a) Espectrômetro UV-Vis; (b) Espectrofluorímetro de fluorescência.	26
Figura 16 – Possível esquema de síntese dos PQs utilizando glicose ou ácido ascórbico como agente redutor).....	27
Figura 17 - Pontos quânticos de AgInTe ₂ (à esquerda sintetizada com glicose e à direita sintetizados com ácido ascórbico)	28
Figura 18 – Espectros de (a) absorção e (b) de emissão da síntese com as condições de proporção estabilizante-metais, proporção metais-telúrio e tempo de reação otimizadas dos PQs usando borohidreto de sódio como agente redutor ($\lambda_{exc} = 470$ nm).	29
Figura 19 – Espectros de (a, b) absorção dos PQs de AgInTe ₂ utilizando glicose com diferentes quantidades molares após 1 mês de síntese.	31

Figura 20 – Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$) dos PQs de AgInTe_2 utilizando glicose com diferentes quantidades molares após 1 mês de síntese.....	32
Figura 21 – Espectros de (a, b) absorção dos PQs de AgInTe_2 utilizando ácido ascórbico com diferentes quantidades molares após 1 mês de síntese.	34
Figura 22 – Espectros de (a, b) emissão dos PQs de AgInTe_2 utilizando ácido ascórbico com diferentes quantidades molares após 1 mês de síntese	35
Figura 23 – Oxidação do ácido ascórbico para ácido dehidroascórbico.	36
Figura 24 – Oxidação da glicose para ácido glucônico.	37
Figura 27: Espectro de emissão mudando a proporção prata-índio.....	39
Figura 28: Gráfico de excitação da amostra de AgInTe_2	54
Figura 29: Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$) (a, b) glicose (c) ácido ascórbico dos PQs de AgInTe_2 com 3 dias de síntese em comparação com os PQs com o borohidreto de sódio.....	54
Figura 30: Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$) (a, b) glicose (c, d) ácido ascórbico dos PQs de AgInTe_2 com 14 dias de síntese em comparação com os PQs com o borohidreto de sódio.....	55
Figura 31: Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$) dos PQs de borohidreto depois de 5 meses.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores do pKa de alguns compostos usualmente utilizados como estabilizantes em síntese coloidal aquosa de pontos de quânticos..	17
Tabela 2 – Quantidade de mol de ácido ascórbico testadas	24
Tabela 3 – Quantidade de mol de glicose testadas	25
Tabela 4 – Intensidade e λ_{MAX} da banda de emissão dos PQs sintetizados com glicose com 3 dias de síntese	33
Tabela 5 – Intensidade e λ_{MAX} da banda de emissão dos PQs sintetizados com glicose com 14 dias de síntese	33
Tabela 6 – Intensidade e λ_{MAX} da banda de emissão dos PQs sintetizados com ácido ascórbico com 14 dias de síntese	35
Tabela 7 – Espectros mais significativos dos PQs sintetizados com ácido ascórbico com 14 dias de síntese	35
Tabela 1A – Condições dos parâmetros sintéticos da síntese dos PQs de AgInTe ₂ com borohidreto de sódio	53

LISTA DE ABREVIÇÕES

λ_{EXC}	Comprimento de onda de excitação
λ_{MAX}	Comprimento de onda do máximo de emissão
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
DRX	Difração de Raio-X
FWHM	Largura à meia altura
NIR	Infravermelho próximo
NC	Nanocristal
PQs	Pontos Quânticos
UV-Vis	Espectroscopia de absorção ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.1 Estrutura dos PQs e Propriedades Ópticas	4
2.2 Síntese de PQs	8
2.3 Síntese coloidal aquosa.....	10
2.4 Defeitos de superfície	13
2.5 Otimização de parâmetros de síntese	14
2.5.1 Estabilizantes.....	15
2.5.2 pH.....	17
2.5.3 Temperatura e tempo de reação	18
2.5.4 Concentração dos precursores.....	19
2.5.5 Concentração de agente redutor	20
3 OBJETIVOS	21
3.1 Geral	21
3.2 Específicos	21
4 METODOLOGIA	22
4.1 Reagentes e Materiais.....	22
4.2 Preparação de soluções estoque.....	22
4.3 Síntese dos PQs de AgInTe₂.....	23
4.4 Concentração de agente redutor	24
4.5 Caracterização óptica dos PQs de AgInTe₂	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1 Síntese dos PQs de AgInTe₂.....	27
5.2 Espectros UV-Vis.....	28
5.2.1 Síntese de PQs de AgInTe₂ utilizando NaBH₄.....	28

5.2.2 Síntese de PQs de AgInTe₂ utilizando agentes redutores biocompatíveis	30
5.2.3 Síntese de PQs de AgInTe₂ usando glicose	31
5.2.4 Síntese de PQs de AgInTe₂ usando ácido ascórbico	34
5.2.5 PQs usando ácido ascórbico x PQs usando glicose	36
5.3 Perspectivas	39
6 CONCLUSÃO	41
REFERÊNCIAS	42
APÊNDICE A – TABELAS	53
APÊNDICE B – IMAGENS (GRÁFICOS)	54

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é uma das áreas emergentes da ciência, tendo como foco os materiais em escala nanométrica. São considerados nanomateriais aqueles constituídos por partículas – ou seus aglomerados – com distribuição de tamanho, de zero a três dimensões, em um intervalo entre 1 e 100 nm. (Jain, S. et al., 2020; Papakostas et al., 2011).

Os pontos quânticos (PQs) são nanopartículas semicondutoras fluorescentes com dimensões inferiores a 10 nm, constituídos por um núcleo geralmente composto de átomos metálicos e não-metálicos. Eles podem ter estados eletrônicos discretos de característica atômica e, portanto, também são conhecidos como átomos artificiais onde o *gap* de energia associado ao mesmo varia em função da sua da composição química e do seu tamanho (Chaves, 2011).

Devido às suas propriedades ópticas e eletrônicas únicas, trabalhos publicados recentemente demonstraram sua eficiência em células solares (Liu, L. et al., 2022), fotocatalise (Yao et al., 2022), bioimagem (Badilli et al., 2020), LEDs (Wei et al., 2022), administração de medicamentos (Matea et al., 2017), e também sensores ópticos para a detecção de moléculas orgânicas e metais pesados como cádmio e chumbo (Borghain; Boruah; Baruah, 2016), além de serem aplicados como marcadores celulares para fins de diagnósticos e terapias (Jana; Dev, 2022).

A síntese de PQs foi iniciada em 1981 quando o cientista russo chamado A. Emikov, observou que o comprimento de onda de absorção de cristais de CuCl ($\text{NOX}_{\text{Cu}} = +1$) crescidos numa matriz vítrea de silicato variava em função do seu tamanho, e então ele sugeriu que havia um efeito de quantização de energia presente e que modulava o comprimento de onda de absorção associado a estes nanocristais depositados em matriz vítrea. Seu trabalho foi tão significativo que em 2023 resultou no Prêmio Nobel de Química.

Outra evidência de efeitos quânticos em nanopartículas surgiu quando prepararam partículas de CdS de modo coloidal e compararam espectros Raman e de absorção para investigar partículas recém sintetizadas e partículas envelhecidas que se recristalizaram para formar nanopartículas maiores, sendo observado no final que as mais recentes tinham um desvio para o azul, de maneira que isso foi atribuído a diferença de tamanho. Posteriormente, houve um grande interesse em estudar as propriedades físico-químicas e ópticas desses materiais de forma que

PQs binários dos grupos II-VI (II = Cd e VI = S, Se) começaram a ser estudados (Ekimov; Efros; Onushchenko, 1985; Mohamed *et al.*, 2021; Reed *et al.*, 1986; Wu, W. Y. *et al.*, 1987; Brus; Rossetti, 1982). Outros pontos quânticos foram desenvolvidos, por exemplo, o dos grupos IV-VI (IV = Pb; VI = Se, S, Te); e o dos grupos III-V (III = Ga, In; V = N, P, As). No entanto, o uso de metais pesados produzia PQs com elevada toxicidade. Desse modo, a comunidade científica passou a buscar por rotas de síntese e composições de PQs com menor toxicidade, de forma a serem menos agressivos ambiental e biologicamente (Mbaz; Parani; Oluwafemi, Oluwatobi Samuel, 2022). Recentemente, binários dos grupos I-VI (I = Ag, VI = S, Se, Te) foram utilizados para contornar esses problemas, porém devido ao seu pequeno *band gap* a emissão desses PQs se restringe a região espectral do infravermelho o que limita as suas aplicações.

Como alternativa, os PQs ternários dos grupos I-III-VI (I = Cu, Ag; III = In, Ga; VI = Se, Te, S) têm surgido como uma ótima escolha devido as vantagens de sua baixa toxicidade e elevada fotoestabilidade. Além disso, possuem emissão na região do visível, pela inserção de um metal do grupo III, podendo também ser preparados em meio aquoso (Mbaz; Parani; Oluwafemi, Oluwatobi Samuel, 2022). Além do mais, eles são capazes de manter um bom rendimento quântico e amplas faixas de absorção e de emissão. Todavia, apesar da retirada de metais pesados, ainda há o uso de compostos com riscos ambientais e biológicos em sua síntese, por isso, há a busca por rotas sintéticas menos nocivas para proporcionar maior segurança em aplicações. O borohidreto de sódio (NaBH_4), frequentemente utilizado como agente redutor, é um desses compostos tóxicos.

Por isso, o uso de biomoléculas, como por exemplo a glicose e o ácido ascórbico, como agentes redutores tem se mostrado como uma alternativa a ser considerada. Estes compostos estão presentes em grande quantidade na natureza, e os seus processos de oxidação não produzem espécies radiculares, nem qualquer resíduo que seja extremamente reativo ou tóxico (Du, J.; Cullen; Buettner, 2012; Elmagirbi; Sulistyarti, 2012; Gorle *et al.*, 2023; Shafey, 2020).

Assim, a síntese dos PQs de telureto de prata e índio (AgInTe_2) promove a diminuição da toxicidade – um avanço para a química verde – devido a não utilização dos metais pesados que estavam presentes na síntese de PQs baseados em cádmio e chumbo. Além disso, sistemas ternários baseados em teluretos metálicos são ainda pouco explorados, comparativamente aos sulfetos e selenetos,

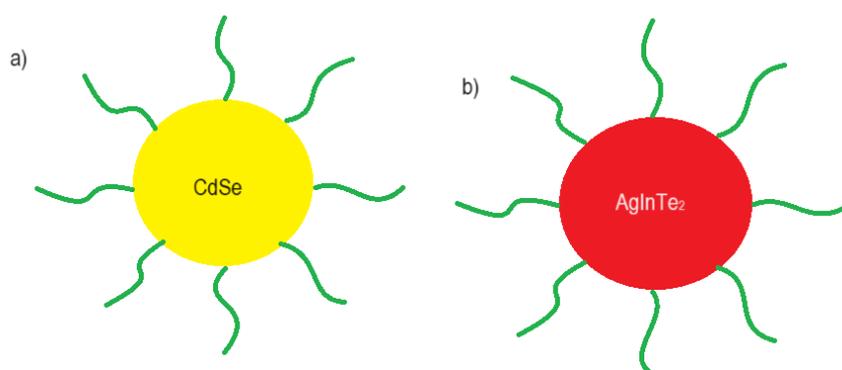
vê-se assim uma possibilidade de novas aplicações a partir do entendimento acerca de metodologias sintéticas destes PQs de AgInTe_2 . A dificuldade no estudo da síntese, principalmente aquosa, diminui a existência de relatos na literatura de PQs ternários hidrofílicos baseados em Te, pois há uma tendência destes de sofrer oxidação (Cunha, R. L. O. R.; Gouvea; Juliano, 2009). Neste estudo, é relatada a síntese desses PQs e a otimização da concentração de agente redutor sem o uso de solventes orgânicos, onde o ácido ascórbico e a glicose são testados como agentes redutores, em detrimento do borohidreto de sódio.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Estrutura dos PQs e Propriedades Ópticas

Os PQs consistem em um grupo de nanocristais semicondutores, em um regime de confinamento quântico, que possuem propriedades ópticas únicas, e seus tamanhos variam tipicamente de 2 a 10 nm (Albuquerque *et al.*, 2021). São constituídos por um núcleo inorgânico e geralmente revestidos por ligantes orgânicos (estabilizantes, *Figura 1*) ou podem ainda possuir uma estrutura núcleo-casca pela deposição de um segundo semicondutor. Os agentes estabilizantes se ligam com átomos do núcleo e interagem com as moléculas do solvente simultaneamente, tendo como função passivar a superfície, de modo a completar as ligações dos elementos que compõem o nanomaterial e que se encontram na superfície. Além disso, evitam a coalescência (termodinamicamente favorecida) de nanopartículas menores ou haja crescimento das partículas, mantendo-as estáveis em suspensão sem precipitar (Kulkarni, 2015, p. 116).

Figura 1 – Representação esquemática simplificada de um ponto quântico (a) binário de seleneto de cádmio e (b) ternário de telureto de prata e índio, ambos revestidos com moléculas estabilizantes



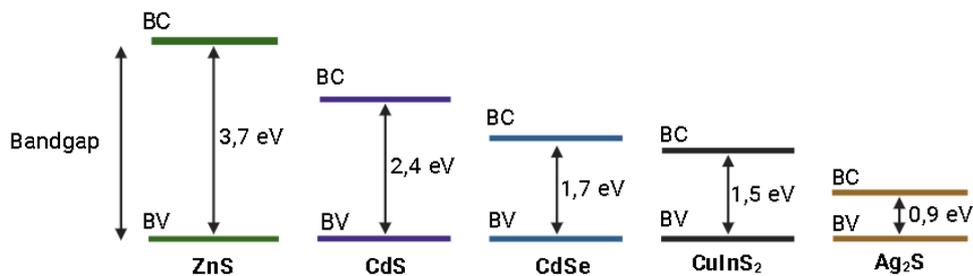
Fonte: O autor (2024)

Deste modo, essas nanopartículas podem ser vistas como materiais híbridos. De forma que o núcleo é responsável pelas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas do material, enquanto a camada externa é encarregada de englobar os vários revestimentos e espécies presentes na superfície do núcleo. Por esses motivos, podem ser vistos como materiais versáteis tanto na produção quanto nas suas propriedades e aplicações (Donegá, 2014, p. 154).

Assim como qualquer semicondutor na escala macroscópica, os PQs são caracterizados por uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC) separadas uma da outra por um *gap* de energia intrinsecamente associado a dois parâmetros: o material que o compõe e o tamanho da partícula (Albuquerque *et al.*, 2021).

Ao absorver energia suficiente, um elétron (e^-) é promovido da BV para a BC, deixando uma vacância (buraco) em seu lugar e formando assim um par elétron-buraco que pode ser chamado de éxciton. Quando o e^- retorna para o BV, um fóton de energia proporcional ao *band gap* é emitido. Primeiramente, semicondutores de composição diferente apresentam um *gap* de energia distintos um do outro – a *Figura 2* apresenta exemplos de valores de *band gap* limite (valores de *gap* para estruturas macroscópicas, ou *bulk*), variando os seus comprimentos de onda de emissão característicos desde o ultravioleta até o infravermelho próximo (Albuquerque *et al.*, 2021).

Figura 2 – Dependência do band gap de estruturas macroscópicas de semicondutores em relação aos seus componentes.



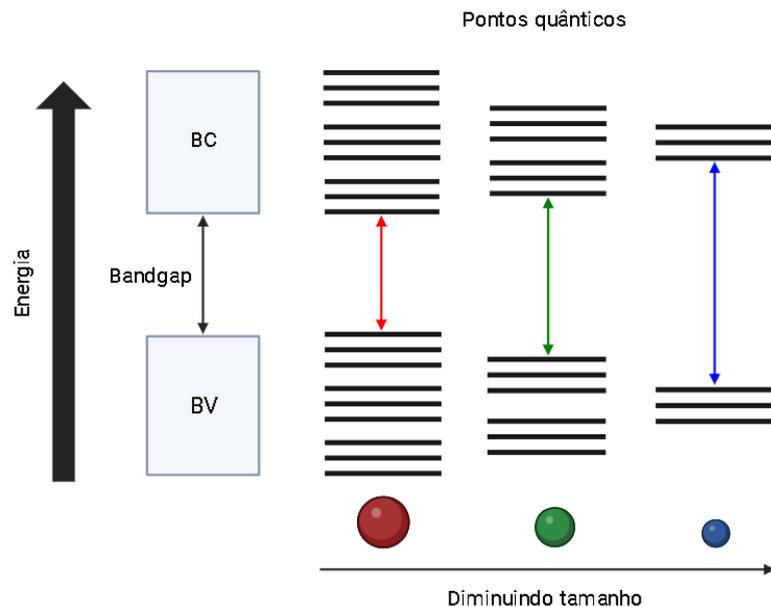
Fonte: O autor (2024) (Adaptado: Albuquerque *et al.*, 2021)

Uma diferença entre um semicondutor em escala macroscópica e um PQ é o fato de o primeiro ter os portadores de carga (elétrons e buracos) livres nas 3 dimensões do espaço, ou seja, não possui restrições espaciais. Já nos PQs, devido ao seu tamanho estar nas mesmas dimensões do raio de Bohr (ou raio do éxciton), ou seja, reduzidas a poucos nanômetros, se diz que o PQ está em um regime de confinamento quântico, onde há restrições espaciais em todas as direções – resultando no confinamento dos seus portadores e o efeito quântico acaba sendo dominante (Yoffe, 2002).

Desse modo, com a diminuição de tamanho destes materiais, há duas consequências principais: as bandas características do semiconductor passam a ter um caráter atomístico, com níveis discretos e quantizados de energia (por esta razão, são chamados de átomos artificiais); e a alteração na energia de emissão dos fótons devido ao aumento do *band gap*, resultando em transições excitônicas e recombinações radiativas mais energéticas, emitindo fótons com menores comprimentos de onda (Sparks, 2012).

Quanto menor o tamanho do PQ, maior será o seu *band gap* (Figura 3). Devido a essas consequências, resultantes do confinamento quântico, as propriedades ópticas e elétricas do material podem ser controladas apenas alterando o tamanho do PQ e/ou alterando a composição química do nanocrystal, garantindo assim versatilidade para várias aplicações (Resch-Genger *et al.*, 2008).

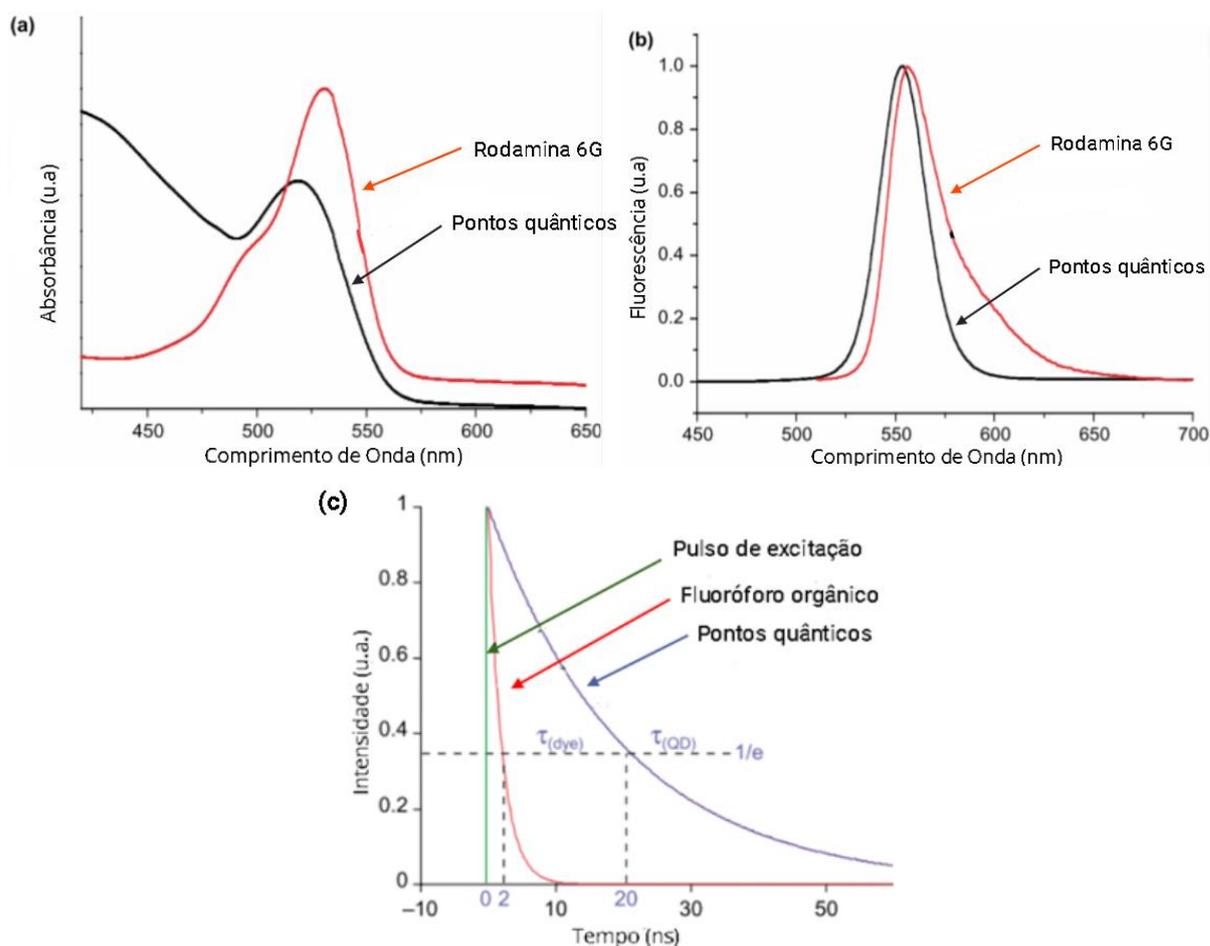
Figura 3 – Dependência do band gap dos PQs em relação ao tamanho.



Fonte: O autor (2024) (Adaptado Mohamed *et al.*, 2021)

Por certo, os PQs têm vantagens únicas que os tornam tão versáteis, tais como: (i) bandas de emissão mais estreitas, (ii) bandas de emissão ajustáveis, (iii) bandas de absorção largas, (iv) tempo de meia-vida de emissão de centenas de nanosegundos, (v) superfície quimicamente reativa para conjugação a moléculas ou superfícies e (vi) elevada fotoestabilidade (Figura 4) (Resch-Genger *et al.*, 2008).

Figura 4 – (a) Espectros de absorção (b) Espectros de emissão da Rodamina 6G (linhas vermelhas) e de pontos quânticos de CdSe (linhas pretas) (c) Tempo de decaimento de fluoróforos orgânicos e pontos quânticos.



Fonte: O autor (2024) (Adaptado Gao *et al.*, 2005 e de Chan *et al.*, 2002)

Os PQs mais bem estudados possuem composição binária, ou seja, são constituídos por dois elementos, um ametal e um metal. Os PQs até então mais estudados são compostos por elementos dos grupos II–VI (II = Cd, Pb, Hg e VI = S, Se) e III–V (III = Ga, In; V = N, P, As) da tabela periódica (Kameyama *et al.*, 2019). Porém, com o início das aplicações em bioimagem, surgiu a necessidade de sintetizar PQs com uma maior biocompatibilidade e menor toxicidade. Além do progresso da química verde que estipula metas, como o descarte e a não utilização de reagentes tóxicos tal qual os precursores de cádmio, chumbo e mercúrio. Dessa forma, os PQs de calcogenetos de prata compostos pelos grupos I–VI (I = Ag, VI = S, Se, Te), que não possuem metais pesados da sua composição, estão sendo cada vez mais estudados (Devierno Kreuder *et al.*, 2017; Gui *et al.*, 2015).

A prata tem tido um grande destaque na síntese de nanopartículas e PQs, inclusive nos PQs ternários por terem: i) uma boa condutividade, ii) estabilidade química, iii) bandas de absorção e emissão semelhantes aos metais pesados que eram usados previamente e iv) atividades catalíticas e biológicas (Bhunia *et al.* 2023, p. 368).

Assim como outros PQs, os calcogenetos de prata apresentam vantagens como faixas maiores de absorção e de emissão, bandas de emissão mais finas e tempo de fluorescência maior (da ordem de 100 a 300 ns), comparativamente aos fluoróforos orgânicos (*Figura 4*) (Aladesuyi *et al.*, 2022; Gidwani *et al.*, 2021). Além de ter vantagens próprias como uma baixa citotoxicidade devido à ausência de metais pesados e a um produto de solubilidade baixo fazendo com que o mínimo de íons Ag^+ seja liberado no organismo em aplicações biológicas o que poderia ser tóxico, além de ser obtido sem o uso de reagentes perigosos tornando a síntese mais segura (Ge *et al.*, 2019; Gui *et al.*, 2015).

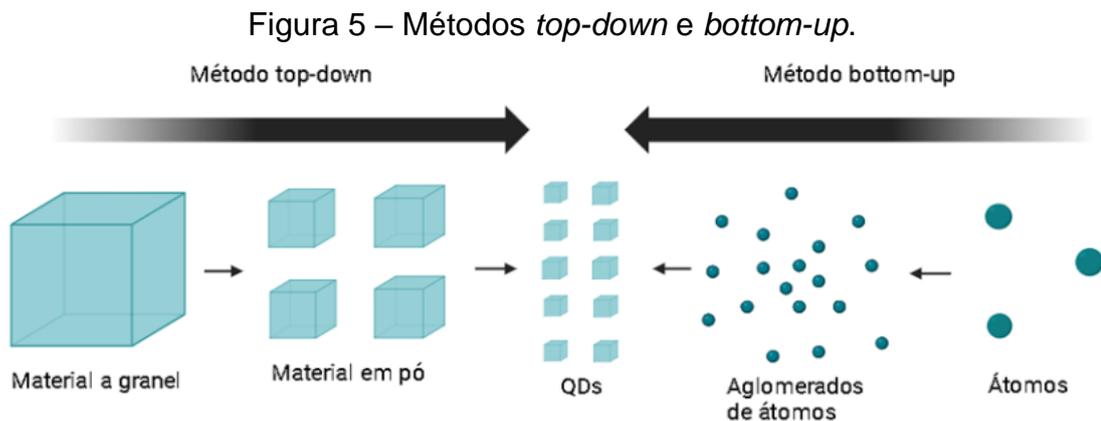
No entanto, o uso dos calcogenetos de prata também é acompanhado de desvantagens como o baixo rendimento quântico de emissão, proporcionando uma baixa luminescência e a faixa de emissão limitada na região final do espectro visível e infravermelho, por causa do seu pequeno *band gap*, o que limita as suas aplicações (Ge *et al.*, 2019; He, H. *et al.*, 2018; Jiang; Wang, R.; Chen, Z., 2015). Com isso, o estudo dos PQs ternários dos grupos I–III–VI (I = Cu, Ag; III = In, Ga; VI = Se, Te, S) têm crescido devido a manter as vantagens anteriormente citadas dos calcogenetos de prata em adição a outras como um poder de ajuste maior na faixa espectral devido a inserção de um terceiro componente (Aladesuyi *et al.*, 2022; Gidwani *et al.*, 2021; Ming *et al.*, 2023).

2.2 Síntese de PQs

Existem dois métodos de obter PQs, os métodos *top-down* e *bottom-up* (*Figura 5*). O primeiro consiste em utilizar estratégias para reduzir o tamanho dos materiais de forma que atinjam o tamanho nanométrico, geralmente por meio de feixes potentes ou métodos mecânicos, e uma vez terminado o processo, o excesso de PQs é removido utilizando um solvente. (Muñoz *et al.*, 2021; Singh *et al.*, 2020).

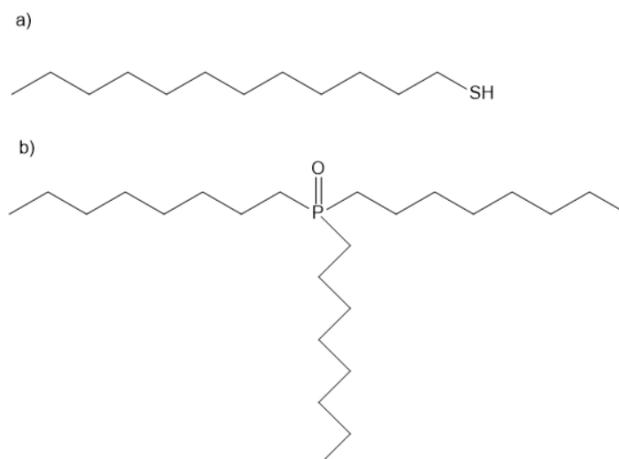
Já o método *bottom-up* se divide em metodologias em fase de vapor e por via úmida. A abordagem sintética em fase de vapor começa com processos nos quais as camadas do nanomaterial são obtidas em um processo átomo por átomo, onde

os reagentes se encontram na fase gasosa. Conseqüentemente, a automontagem de PQs ocorre em um substrato sem controle para crescimento epitaxial. Já as abordagens por via úmida seguem principalmente os métodos convencionais de precipitação com controle cuidadoso dos parâmetros sintéticos para uma única solução ou mistura de soluções. O processo de precipitação envolve invariavelmente tanto a nucleação quanto o crescimento limitado de nanopartículas (Singh, S. *et al.*, 2020; Valizadeh *et al.*, 2012).



Uma das abordagens sintéticas mais utilizadas é a síntese coloidal, pertencente ao grupo do método *bottom-up* e no subgrupo das técnicas úmidas. Muitas vezes é realizada utilizando solventes orgânicos, como o dodecanotiol e o óxido de trioctilfosfina (*Figura 6*), que aumentam o rendimento quântico. Aliado a isso, os métodos coloidais orgânicos permitem produzir PQs com bom controle da estrutura, de forma mais rápida e com distribuição de tamanho mais uniforme. Porém, as desvantagens do uso de síntese em meio orgânico são a utilização de alta temperatura e pressão, risco de aspirar vapores voláteis, grande produção de gases de efeito estufa, contato com compostos agressivos, além do difícil descarte de solventes orgânicos e de processos adicionais para utilizar os PQs em aplicações biológicas (Huston *et al.*, 2021; Galian; Guardia, 2009; Hamanaka *et al.*, 2011).

Figura 6 — (a) Estrutura do dodecanotiol; (b) Estrutura do óxido de trioctilfosfina.



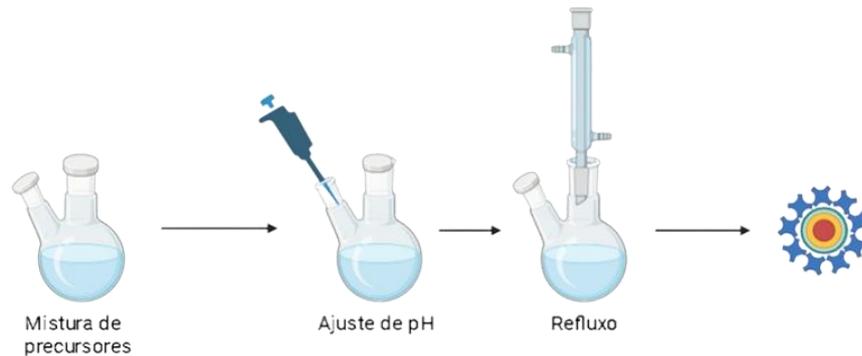
Fonte: O autor (2024)

Os métodos mais ambientalmente amigáveis e seguros devem ser utilizados para gerar o mínimo de resíduos, aumentar a segurança de manipulação e de trabalho, e diminuir o consumo de energia. Além disso espera-se que, reagentes tóxicos e fontes não-renováveis sejam substituídos e a derivatização não seja feita, de modo que resíduos tóxicos devido a etapas sintéticas adicionais e riscos ambientais e biológicos sejam evitados. Neste sentido, a síntese coloidal em meio aquoso tem ganhado destaque.

2.3 Síntese coloidal aquosa

A síntese coloidal aquosa, do mesmo modo que a síntese coloidal orgânica insere-se dentro do método bottom-up, onde os cátions metálicos são postos para reagir com os ânions de calcogenetos, utilizando moléculas orgânicas adequadas (por exemplo, alquiltióis) que dão estabilidade coloidal aos sistemas, além de um agente redutor, no entanto, a água é usada como solvente ao invés de um composto orgânico. O pH é ajustado em função da molécula estabilizante usada (e então o sistema é colocado sob refluxo para que os PQs sejam formados (*Figura 7*). Este método pode requerer uma atmosfera inerte (geralmente N_2) principalmente quando se trabalha com telúrio para que os íons Te^{2-} presentes em solução não oxidem com o oxigênio presente no ar.

Figura 7 – Exemplo de etapas de uma síntese coloidal aquosa de PQs.

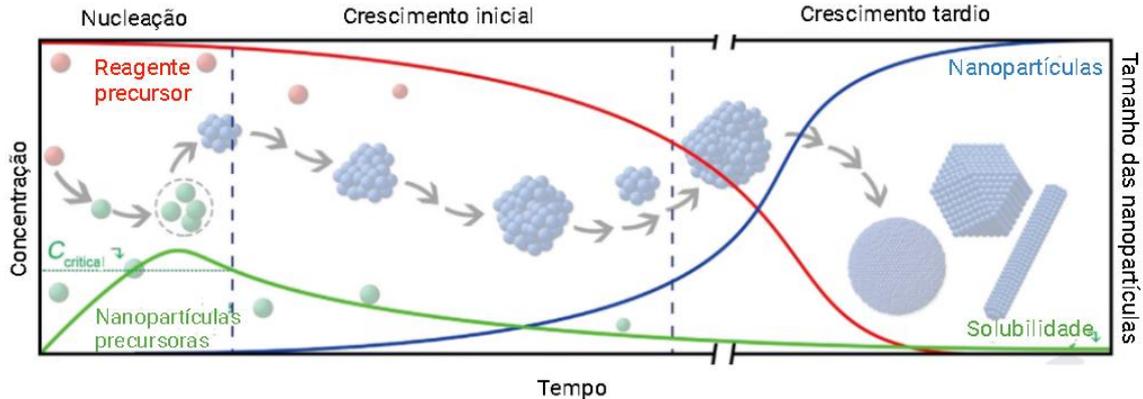


Fonte: O autor (2024)

A síntese aquosa tem a vantagem de produzir PQs com melhor biocompatibilidade e menor quantidade de resíduos orgânicos, o que acaba resultando em uma menor poluição ambiental e um baixo custo de produção. Além disso, é um método mais seguro devido a se trabalhar com uma temperatura mais baixa e diminuir o risco de entrar em contato com reagentes tóxicos (Ponomaryova *et al.*, 2022). No entanto, ainda há o uso de reagentes com alto potencial de toxicidade um deles é o NaBH_4 que é comumente utilizado em reações de redução de compostos carbonílicos. Ele também é usado como agente redutor nas sínteses de nanomateriais, como demonstrado por Kong, W *et al* (2019) e Karimi *et al* (2020) nas suas sínteses de pontos quânticos. Entretanto, quando oxidado libera resíduos como ácido bórico e hidróxido de sódio, o que representa potenciais riscos ambientais e biológicos devido a alteração de pH, além de ser um composto corrosivo (Duan, H.; Wang, D.; Li, Y., 2015; Nishmoto; Abe; Yonezawa, 2018; Patra; Kurdi, El, 2021).

A síntese coloidal se baseia no fenômeno de maturação de Ostwald, que envolve dois estágios: (I) a nucleação e o (II) crescimento. Inicialmente, com os sais precursores dissolvidos as nanopartículas precursoras são geradas, sendo eles pequenos núcleos do semiconductor e por isso, essa etapa é decisivamente influenciada pela disponibilidade dos precursores em questão (etapa I). Com isso, a concentração dessas nanopartículas cresce à medida que a concentração dos reagentes precursores diminui. Na etapa posterior, o crescimento, alguns nanocristais tendem a crescer em detrimento dos núcleos menores e menos estáveis, que decrescem até se extinguir (*Figura 8*) (Criado; Mendoza Reséndez, 2008).

Figura 8 – Etapas da síntese de PQs e nanopartículas em geral.



Fonte: O autor (2024) (Adaptado: We, S.; Li, M.; Sun, 2019)

A nucleação é um processo controlado termodinamicamente, onde uma alta barreira de energia de Gibbs (ΔG) que se origina da relação entre superfície e volume do núcleo determina se a semente da partícula irá crescer ou dissolver em solução. O tamanho do núcleo é estabelecido pela mudança da energia livre durante o processo de formação e pela energia da superfície do mesmo (Lee *et al*, 2016).

O ΔG do processo de nucleação pode ser dado pela seguinte equação:

$$\Delta G_N = 4\pi r^2 \gamma + 4\pi r^3 \Delta G_V \quad (1)$$

Onde ΔG_N é a energia de Gibbs da etapa de nucleação, γ é a energia superficial por área e ΔG_V é a energia por volume em massa e r é o raio da nanopartícula. Nesse caso, γ e ΔG_V são tratados como constantes. A partir dessa equação pode-se deduzir que apenas se o raio for grande o suficiente (ou seja, maior do que um raio crítico) a nucleação será espontânea (pois $\Delta G_N < 0$) e a semente crescerá, caso contrário se dissolverá na solução porque serão instáveis. Igualando a Eq. 1 a zero, assumindo $r = r^*$ (raio crítico) e derivando-a, obtém-se a seguinte equação:

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_V} \quad (2)$$

Apenas depois que $r > r^*$ a energia de Gibbs da etapa de nucleação irá ficar negativa e a semente (ou núcleo) começará a crescer.

Passada a etapa de nucleação ocorre a etapa de crescimento onde núcleos são adicionados à estrutura de outros núcleos por difusão, gerando partículas maiores. No entanto, para que isso ocorra de modo ideal e para melhorar as propriedades ópticas do material é necessário otimizar os parâmetros como, por exemplo, o pH e o tipo de estabilizante, disponibilidade dos precursores no meio

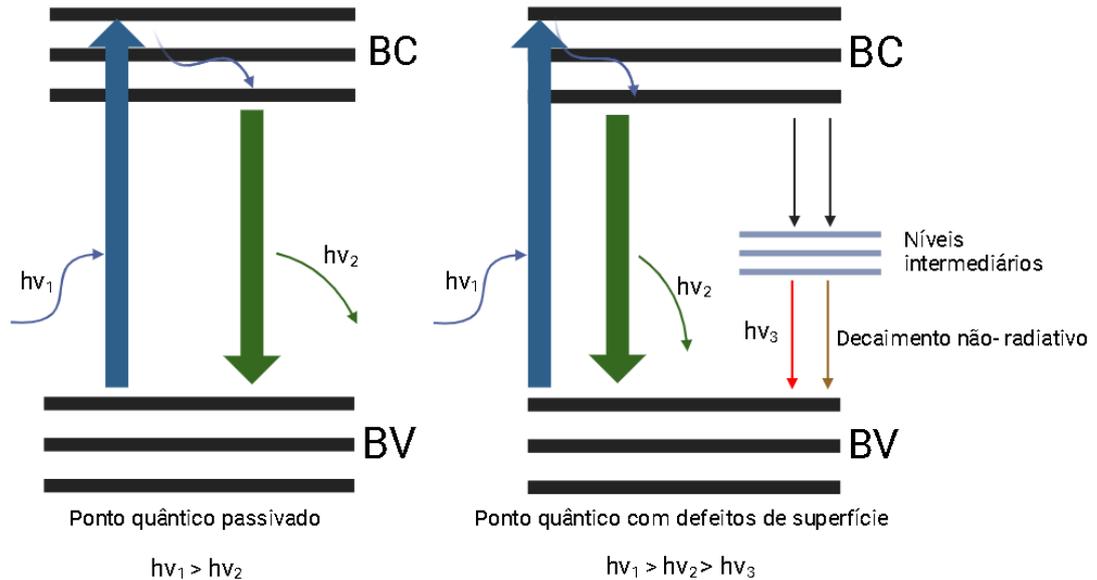
reacional, de forma que o nanomaterial formado tenha suas propriedades ajustadas (Lee, J. *et al.*, 2016).

2.4 Defeitos de superfície

Caso a síntese não seja otimizada, pode gerar defeitos de superfície que surgem por meio de irregularidades na camada externa geralmente devido a um processo de nucleação e crescimento irregular, porém também podem ser intrínsecos do material. Com isso, há formação de níveis energéticos entre a BV e a BC que podem aprisionar o elétron excitado o que, por sua vez, diminui a sobreposição entre os portadores de carga, criando caminhos alternativos de decaimento. Com isso, há uma competição entre o decaimento radiativo e o decaimento mediado por defeitos, sendo ele radiativo e/ou não-radiativo, afetando o rendimento quântico negativamente (Shang; Ning, 2017).

Como pode ser visto na *Figura 9*, no caso do PQ passivado ocorre a excitação de um elétron da BV para BC por meio da absorção de um fóton com energia $h\nu_1$, então em seguida ocorre um decaimento radiativo com outro fóton sendo com energia igual a $h\nu_2$ sendo emitido, onde $h\nu_1 > h\nu_2$ por conta de perdas energéticas durante o processo. No caso dos PQs com defeitos de superfície a excitação por meio da absorção de um fóton com energia $h\nu_1$ ocorre da mesma maneira, porém devido aos defeitos de superfície há formação de níveis intermediários o que faz com que haja uma competição entre o decaimento direto para BV e o decaimento via níveis intermediários. Há dois produtos resultantes para o decaimento via níveis intermediários, o primeiro seria o decaimento radiativo com a geração de um fóton com energia $h\nu_3$, só que ele tem energia menor do que $h\nu_1$ e $h\nu_2$, logo quando é detectado pelo equipamento alarga o espectro, pois terá um maior comprimento de onda associado. Mas também pode haver a produção de vibrações e/ou calor que são processos de decaimentos não radiativos, por isso não há a luminescência do PQ, de modo que a banda de emissão fique menos intensa (Samuel *et al.*, 2019).

Figura 9 – Excitação e decaimento de elétrons em PQs passivados e desprotegidos.



Fonte: O autor (2024)

Uma técnica muito comum para lidar com os defeitos de superfície dos PQs é o processo de passivação, onde o recobrimento de superfície é feito com uma camada de outro semicondutor ou com outros ligantes orgânicos apropriados. Assim, o núcleo (*core*) fica responsável pelas propriedades ópticas e a camada externa (*shell*) fica responsável por passivar a superfície completando as ligações que faltam na mesma, minimizando os defeitos e melhorando suas propriedades ópticas (Vasudevan *et al.*, 2015). Além do mais, a densidade de defeitos na superfície acaba sendo reduzida, pois o tamanho do PQ é aumentado, ao mesmo passo em que alguns defeitos são corrigidos (Primeiro arquivo do Mendeleev). No entanto, há outros métodos de reduzir esses defeitos de superfície sem o uso de *shells* como a otimização de parâmetros sintéticos.

2.5 Otimização de parâmetros de síntese

A diminuição de defeitos de superfície por meio de otimização consiste em estudar vários parâmetros sintéticos e ajustá-los, de modo que gere menos irregularidades na superfície do PQ, assim levando a melhoria da fluorescência dos mesmos e potencializando as diversas aplicações desse material. Algumas delas podem ser o tipo de estabilizante, proporção entre os precursores e temperatura.

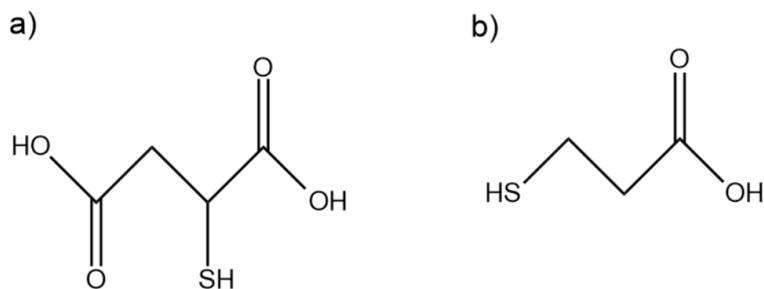
2.5.1 Estabilizantes

Os estabilizantes utilizados em síntese coloidal aquosa, geralmente são moléculas orgânicas bifuncionais (ou seja, possuem dois grupos funcionais separados por uma cadeia de hidrocarboneto) que envolvem o núcleo inorgânico do PQ de forma que ele fique estável formando ligações fortes principalmente com os cátions metálicos presentes na superfície ao mesmo tempo em que interage com solvente utilizado para realizar a síntese. Para isso, um ou mais grupos funcionais se ligam aos cátions metálicos e o outro interage com o solvente. Não se pode escolher um estabilizante qualquer, várias questões que devem ser consideradas de modo a escolher um possível estabilizante para que se obtenha PQs estáveis como a força da ligação entre os átomos de superfície e o estabilizante como também sua proporção molar (Donegá, 2014, p. 156).

Um parâmetro que tem importância na escolha do estabilizante é a ligação estabilizante-superfície, que por sua vez tem origem na presença de átomos com elétrons não compartilhados na estrutura do estabilizante, como nitrogênio, enxofre e oxigênio, por exemplo. Assim, podem se formar ligações com centros metálicos por meio de ligações coordenadas, de modo que o metal seja um ácido de Lewis e o estabilizante seja uma base de Lewis. Usualmente, são utilizadas moléculas que possuam o grupo tiol (-SH), mas outros compostos com aminas também podem ser usados.

Em meio aquoso, o estabilizante precisa ter uma extremidade hidrofílica. Desse modo, compostos como o ácido mercaptossucínico (*Figura 9a*) e o ácido mercaptopropiônico (*Figura 9b*). Esse tipo de estabilizante liga-se os PQs pelo grupo tiol, ficando o grupo carboxílico responsável pela sua dispersão em meio aquoso (Donegá, 2014, p. 156).

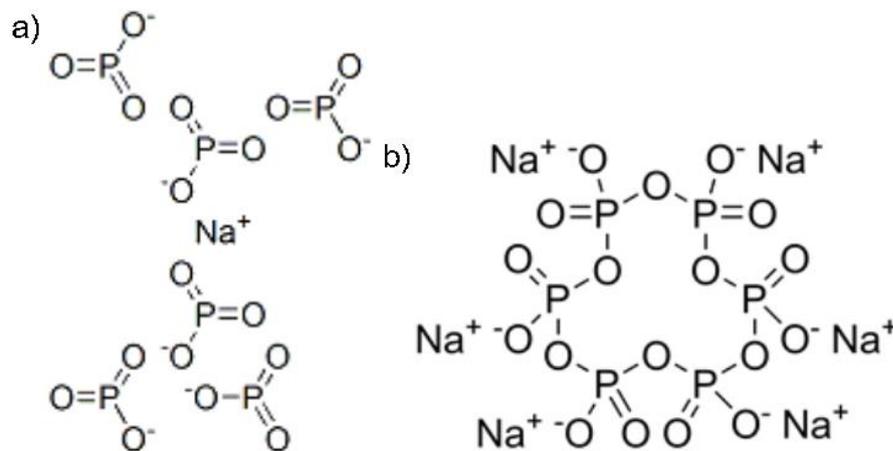
Figura 10 – (a) Molécula de MSA (b) Molécula de MPA.



Fonte: O autor (2024)

Outro tipo de estabilizante que é utilizado na síntese de PQs em meio aquoso são os fosfatos. Os fosfatos mais comuns são aqueles com cadeias carbônicas grandes, por isso o polifosfato de sódio (*Figura 11a*) e o hexametáfosfato de sódio (*Figura 11b*) são muito usados como estabilizantes. A estabilização ocorre devido a quantidade de grupos fosfato presentes na molécula, pois eles podem atuar como grupos quelantes ligando-se na superfície do PQ e ao mesmo tempo interagindo com a água garantindo assim sua hidrofiliabilidade e também a estabilidade coloidal também é boa devido ao tamanho das moléculas, pois o impedimento estérico impede que se agreguem (Warad *et al.*, 2005; Zhang; Clapp, 2011; Liu *et al.*, 2016). Porém o tamanho do PQ junto com o estabilizante cresce o que pode gerar problemas caso seja aplicado no corpo, só que o revestimento gerado por eles os torna muito para aplicações com biossensores (Liu *et al.*, 2016).

Figura 11: (a) Molécula de polifosfato de sódio (b) Molécula de hexametáfosfato de sódio.



Fonte: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB0278207.htm;
https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_hexametaphosphate#/media/File:Sodium_hexametaphosphate.png

A otimização do parâmetro é importante, como mostrado por Wang *et al.*, 2015 em que PQs de sulfeto de cobre (Cu₂S) são sintetizados e o ácido tioglicólico, ácido mercaptopropiônico e glutatona são investigados como estabilizantes para saber qual deles teria a melhor resposta na superfície do PQ.

Outro trabalho que mostra essa relevância é o de Liu; Yu, 2009. Onde o ácido tioglicólico, glutatona e tiopronin são utilizados como estabilizantes e estudados para identificar o melhor par com o PQs de CdTe e CdTe/CdS.

2.5.2 pH

Primeiramente, para escolher o pH ideal de síntese é necessário saber a partir de qual valor o grupo tiol do estabilizante será desprotonado, e para isso, é fundamental saber os valores do pKa dos mesmos (*Tabela 1*).

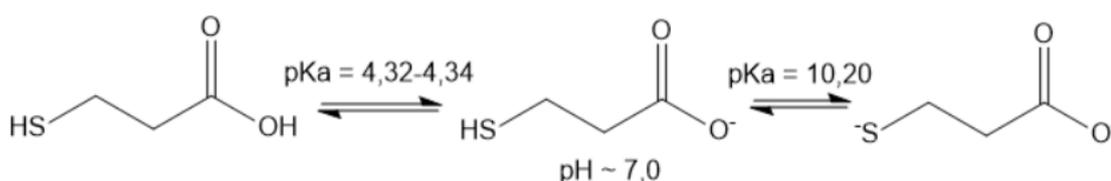
Tabela 1 – Valores do pKa de alguns compostos usualmente utilizados como estabilizantes em síntese coloidal aquosa de pontos de quânticos.

Composto	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃
MPA	4,32-4,34	10,20	-
MSA	3,30	4,60-4,94	10,37
L-Cisteína	1,71	8,53	10,36
Cisteamina	8,19	10,75	-
Ácido Mercaptoacético	3,60	10,50	-

Fonte: O autor (2024)

A *Figura 11* mostra os equilíbrios ácido-base do MPA, que tem dois hidrogênios desprotonáveis sendo um pertencente a hidroxila do grupo ácido carboxílico (-COOH) e o outro pertencente ao grupo tiol (-SH). O primeiro hidrogênio a se desprotonar é o relativo ao grupo carboxílico onde possui um pKa entre 4,32 e 4,34. Porém, o grupo tiol apenas desprotona-se em pH em torno de 10 tendo um pKa de 10,20. Logo, para que seja possível utilizar o MPA como agente estabilizante em síntese coloidal aquosa o pH deve estar alcalino (*Figura 11*) (Lesiak et al., 2021; Shambetova et al., 2016).

Figura 12 – Equilíbrios de protonação e desprotonação do MPA.

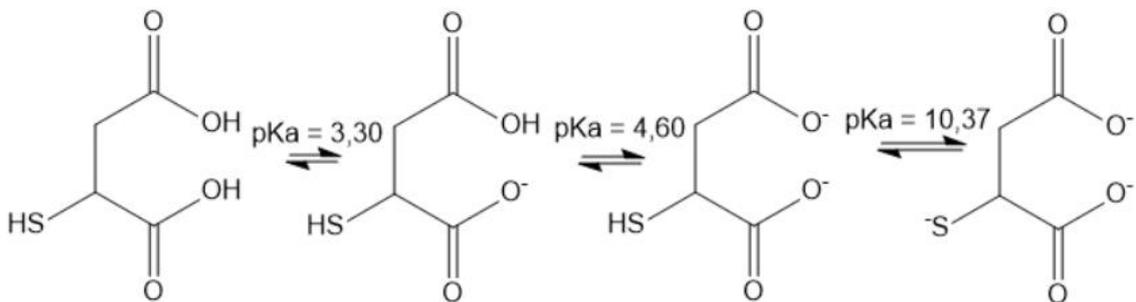


Fonte: O autor (2024) (Adaptado Lesiak et al., 2021)

O MSA, por outro lado, apesar de ter os mesmos grupos funcionais que o MPA pode-se trabalhar com um pH mais baixo. Isso se dá devido a sua estrutura, onde estão presentes dois grupos ácido carboxílico ao invés de um, resultando

assim em vários equilíbrio ácido-base, de modo que uma parte das moléculas do estabilizante fique o grupo tiol desprotonado mesmo não atingindo a sua total desprotonação em torno de 10,37 e, portanto, assim permitidas que sejam formadas ligações coordenadas pelo grupo tiol que, nesta condição, perde facilmente seu próton na presença de alguns metais, mesmo em pH ácido. Além de permitir que os grupos carboxílicos desprotonados sirvam como uma coordenação secundária para os cátions da superfície (Figura 12).

Figura 13 – Equilíbrios de protonação e desprotonação do MSA.



Fonte: O autor (2024) (Adaptado Zekarias., 2012)

Alguns trabalhos que mostram o quanto o pH pode afetar a luminescência do material são os de Li *et al* e Yang *et al*, onde PQs de CdSe/ZnS e CdTe/CdSe, respectivamente são usados como sensores fluorescentes sensíveis ao pH. No primeiro o pH é variado de 2,5 a 7 e teve-se como resultado que quanto menor o pH mais intensa seria a fluorescência do nanomaterial permitindo que fosse utilizado para detectar compostos ácidos e básicos presentes no meio apenas com a alteração da emissão. Já o segundo usa os PQs para detectar ácido ascórbico no meio e foi visto que variando a faixa de pH de 4,3 a 10,4, o valor otimizado para isso seria o de 8,3; pois foi o que apresentou uma maior luminescência.

2.5.3 Temperatura e tempo de reação

A temperatura é um dos parâmetros mais consideráveis na síntese de PQs, pois ela controla a cinética com que a reação e as etapas de nucleação e crescimento ocorrem. Para reações que são exotérmicas o aumento da temperatura infere uma diminuição na velocidade, enquanto que em reações endotérmicas o aumento de temperatura leva a um aumento na velocidade (Cacheta, 2013). Um outro fator da importância da temperatura se deve as colisões de partículas na mistura de precursores. Sementes menores são mais instáveis do que as maiores se

dissolvem em solução. Porém caso a taxa de colisões seja maior que a velocidade de dissolução delas, as sementes podem evoluir para um ponto quântico (Lee, J. *et al.*, 2016).

Saber o tempo de reação também é crucial, pois influencia na distribuição de tamanho dos nanocristais obtidos, uma vez que um tempo de reação grande pode favorecer a dissolução das menores nanopartículas formadas na etapa de nucleação em função das maiores, o que pode levar a um aumento no tamanho médio devido a um número maior de colisões durante a etapa de crescimento. Dessa forma, a banda de emissão pode ser deslocada para maiores comprimentos de onda, o que dependendo da situação pode ser desejável, porém irregularidades na superfície podem ser formadas devido a este crescimento, o que é indesejável.

Um trabalho que mostra a relevância desses parâmetros é a de Rivaux *et al.*, onde a síntese de PQs de AgInS₂/ZnS é planejada e otimizada. Foram estudados vários parâmetros com a temperatura e o tempo de reação entre esses parâmetros. As temperaturas estudadas foram de 80°C, 100°C, 120°C e 150°C, onde as amostras sintetizadas em 100°C apresentaram as melhores fotoluminescências e espectros mais estreitos. Tempos de reação de 8, 10, 15 e 30 minutos também foram estudados de forma que 15 minutos foi o tempo otimizado de reação onde apresentou uma melhor intensidade luminescente.

2.5.4 Concentração dos precursores

A quantidade de precursores afeta o tamanho das nanopartículas. Mudar a concentração de reagentes significa alterar o fornecimento de cátions e ânions para a formação do PQ, logo há a chance de a etapa de nucleação ocorrer de uma forma muito lenta e, por isso, o tempo necessário para que a nucleação pode ser maior ou menor dependendo da concentração dos precursores, como também da disponibilidade imediata para a combinação dos pares iônicos e assim formar os primeiros núcleos. Desse modo ter a concentração ótima dos precursores é crucial para obter uma distribuição de partículas mais estreita e uniforme (Park, J. H. *et al.*, 2020). Além disso, pode deslocar o comprimento de onda de emissão para regiões espectrais indesejadas.

Um trabalho que mostra a importância da otimização da concentração de agente redutor é o trabalho de Liu *et al.*, onde PQs de CuInS₂ são sintetizados e

vários parâmetros sintéticos são otimizados incluindo a concentração de precursores. Concentrações de 9,0; 13,6; 18,2 e 36,4 mmol.L⁻¹ de íons de Cu²⁺ foram testados para verificar o melhor valor. Nesse caso concentrações maiores de Cu²⁺ geraram uma fotoluminescência maior para o PQ, mas quanto maior a concentração, a banda de emissão sofria deslocamentos batocrômicos, o que era indesejado, então foi escolhido a concentração de 13,6 mmol.L⁻¹ como a concentração otimizada.

2.5.5 Concentração de agente redutor

Um agente redutor ideal deve maximizar o tempo entre o estágio de nucleação e o estágio de crescimento da formação dos PQs, de modo que reações paralelas não ocorram (Srivastava *et al.*, 2018). Porém, escolher a concentração também é crucial, pois o tamanho médio pode ser afetado, formando partículas pequenas caso tenha um excesso de agente redutor, pois as reduções dos íons foram rápidas demais ou grandes caso sejam usadas concentrações baixas e as reduções sejam muito lentas. Isso caso a disponibilidade dos cátions e ânions precursores seja suficiente para promover tais reduções.

Um trabalho que mostra a relevância da otimização do respectivo parâmetro é o de Kimi *et al*, onde citrato de sódio é utilizado como co-agente redutor em conjunto com o borohidreto de sódio em PQs de CdTe. Proporções cádmio:citrato foram investigadas sendo elas sem citrato, 1:0,65; 1:1,3; 1:2,6 e 1:5,2. A melhor proporção foi a de 1:5,2, pois apresentou a banda de emissão mais fina dentre todas as proporções.

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

- Desenvolver uma estratégia de síntese de PQs de AgInTe₂ hidrofílicos e avaliar a utilização de glicose e ácido ascórbico como agentes redutores

3.2 Específicos

- Sintetizar os PQs de AgInTe₂ hidrofílicos usando a glicose como agente redutor
- Sintetizar os PQs de AgInTe₂ hidrofílicos usando o ácido ascórbico como agente redutor
- Sintetizar os PQs de AgInTe₂ hidrofílicos usando borohidreto de sódio para comparar com os resultados utilizando glicose e ácido ascórbico
- Realizar a caracterização óptica dos PQs hidrofílicos por meio de espectroscopia de absorção UV-Vis e emissão 3, 7, 14 e 30 dias após a síntese
- Estudar a influência da quantidade do agente redutor nas propriedades ópticas dos PQs;

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes e Materiais

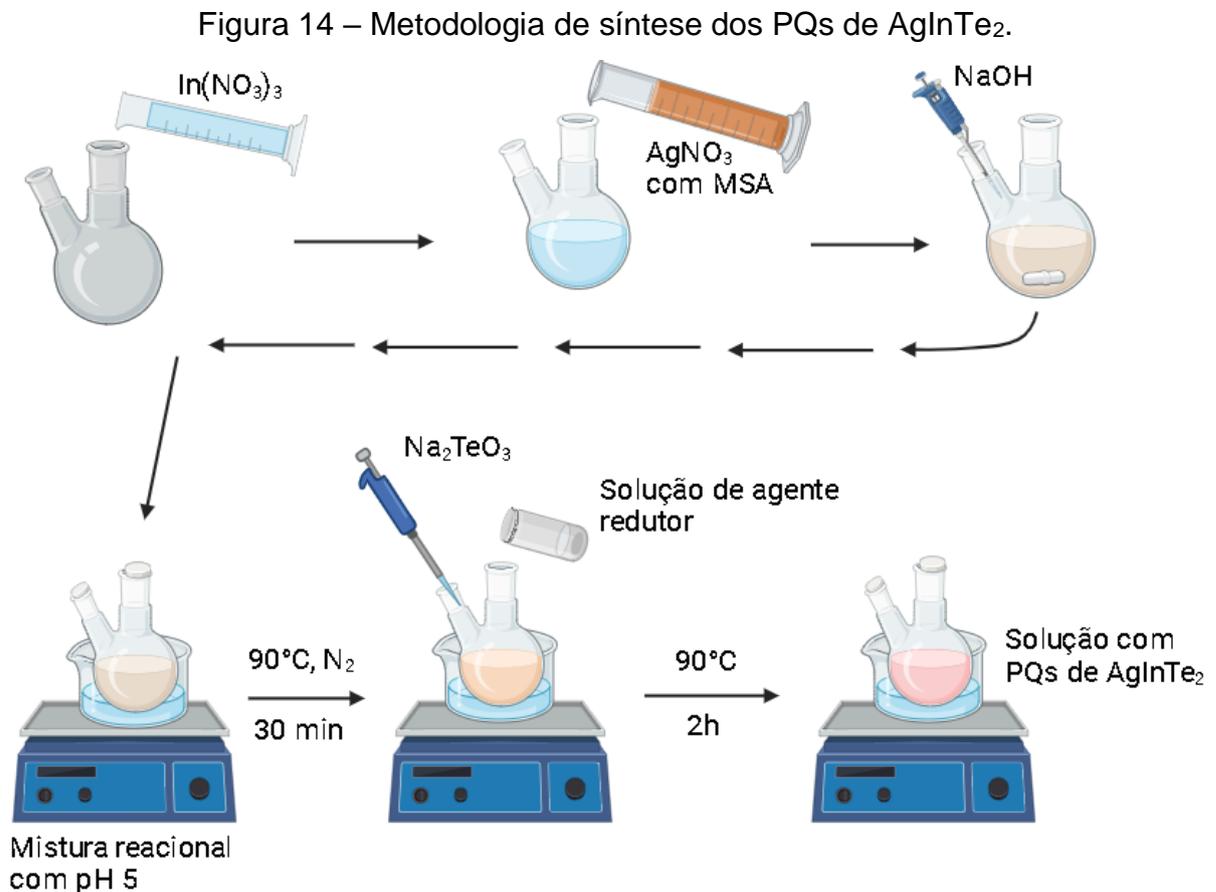
Todos os reagentes foram usados conforme recebidos sem purificação adicional e todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (resistividade de 18,2 M Ω a temperatura ambiente, Direct-Q 3 UV, Merck Milipore). Foram utilizados os reagentes: Nitrato de prata (AgNO₃, 99%, Vetec Química Fina), nitrato de índio (In(NO₃)₃, 99,9%, Sigma Aldrich), telurito de sódio (Na₂TeO₃, 99%, Sigma Aldrich), ácido mercaptossuccínico (MSA, 97%, Sigma Aldrich), hidróxido de sódio (NaOH, 98%, Sigma Aldrich), glicose (C₆H₁₂O₆, 96%, Dinâmica Química Contemporânea Ltda.), ácido ascórbico (C₆H₈O₆, 99%, Vetec Química Fina), Durante este trabalho foram também utilizados os seguintes equipamentos: pHmetro (FT-P21, Hanna Instruments), espectrofotômetro de absorção UV-Vis (Lambda 650, Perkin Elmer), e fluorímetro (FluoroMax Plus da marca Horiba), borohidreto de sódio (NaBH₄, 99%, Sigma).

4.2 Preparação de soluções estoque

A solução estoque de nitrato de prata foi preparada dissolvendo 0,54 mmol de AgNO₃ em 200 mL de água ultrapura ([AgNO₃] = 2,7 mM) enquanto que a solução estoque de nitrato de índio foi preparada dissolvendo 0,26 mmol de In(NO₃)₃ em 200 mL de água ([In(NO₃)₃] = 1,3 mM). A solução de estoque de hidróxido de sódio foi feita dissolvendo 0,5 mol de NaOH em 500 mL de água ([NaOH] = 1 M), enquanto a solução estoque de telurito de sódio foi preparada dissolvendo 0,75 mmol de Na₂TeO₃ em 3 mL de água ([Na₂TeO₃] = 250 mM). Não havia solução de borohidreto de sódio para utilizar nas sínteses pelo motivo de ele ser hidrofílico e perder rapidamente suas propriedades, logo pesava-se 111 μ mol de NaBH₄, esperava-se de 2 a 3 minutos antes de dissolver em 3 mL de água e antes de ser posta na mistura reacional. O mesmo acontecia com a glicose e com o ácido ascórbico apesar de não serem tão higroscópicos quanto o borohidreto de sódio. Colocou-se todas as soluções estoque são armazenadas em pissetas e deixadas embaixo de bancadas à temperatura ambiente.

4.3 Síntese dos PQs de AgInTe₂

A metodologia de síntese foi baseada em Che *et al.*, 2016 com algumas alterações. Inicialmente, 50 mL da solução de nitrato de prata e 50 mL da solução de nitrato de índio foram medidos e postos de maneira que a razão molar Ag:In seja igual a 2:1, então pesou-se o equivalente a 0,72 mmol de MSA, dissolvendo-o em seguida em uma das soluções anteriores. Depois, a mistura reacional foi posta em um balão de duas bocas. Em seguida, o pH foi ajustado para 5 utilizando a solução de hidróxido de sódio, e o sistema foi colocado sob atmosfera inerte de N₂ e refluxo a 90 °C sob agitação magnética. Após 30 minutos, foram adicionados a solução de agente redutor (glicose, ácido ascórbico ou borohidreto de sódio), onde a quantidade pesada era dissolvida em 3 mL de água e 135 µL da solução de Na₂TeO₃, de forma que a razão molar (Ag:In):Te:MSA seja igual a (2:1):0,03:2,75. Após um período de 2 horas (tempo de síntese) os PQs estavam finalizados. Os mesmos foram armazenados em frascos de vidro vedados e guardados para análises posteriores (Figura 14).



Todas as quantidades molares de MSA e Na_2TeO_3 , além do tempo de reação já foram previamente otimizados utilizando NaBH_4 (no âmbito de um trabalho de doutorado do grupo que se encontra em desenvolvimento) como exibido na seção de resultados e dos apêndices (*Tabela 6*) e elas foram reproduzidas para mostrar os melhores espectros de absorção e emissão que foram obtidos com borohidreto.

4.4 Concentração de agente redutor

Para otimizar a concentração de agente redutor sendo de ácido ascórbico ou glicose se construiu as tabelas (*Tabelas 2 e 3*) onde foram testadas várias concentrações a fim de investigar a(s) mais promissora(s). As quantidades molares foram calculadas de modo que a massa utilizada de agente redutor fosse proporcional à massa utilizada nas sínteses usando borohidreto de sódio, conforme descrito nas tabelas. Multiplicou-se a massa de NaBH_4 por fatores de $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 50 e 100, assim $\frac{1}{2}$ significa uma massa de glicose ou ácido ascórbico igual à metade da massa utilizada de borohidreto, 1 significa uma massa igual à de borohidreto e assim por diante. Os fatores $\frac{1}{2}$, 50 e 100 foram incluídos para analisar a síntese em situações da falta de agente redutor e seu excesso. Algumas sínteses não puderam ser feitas por conta de problemas técnicos como falta de gás e falta de água.

Tabela 2 – Quantidade de mol de ácido ascórbico testadas

Experimento	Razão agente redutor/ NaBH_4	Quantidade molar de ácido ascórbico (μmol)
1	$\frac{1}{2}$	8,5
2	1	17,6
3	2	35,2
4	3	52,8
5	4	70,4
6	5	88,0
7	6	105,6
8	50	880,0
9	100	1760,0

Fonte: O autor (2024)

Tabela 3 – Quantidade de mol de glicose testadas

Experimento	Razão agente redutor/ NaBH_4	Quantidade de glicose (μmol)
1	$\frac{1}{2}$	11,6
2	1	23,3
3	2	46,6
4	3	69,9
5	6	140,0
6	7	163,0
7	8	186,0
8	9	210,0
9	10	233,0
10	50	1160,0
11	100	2330,0

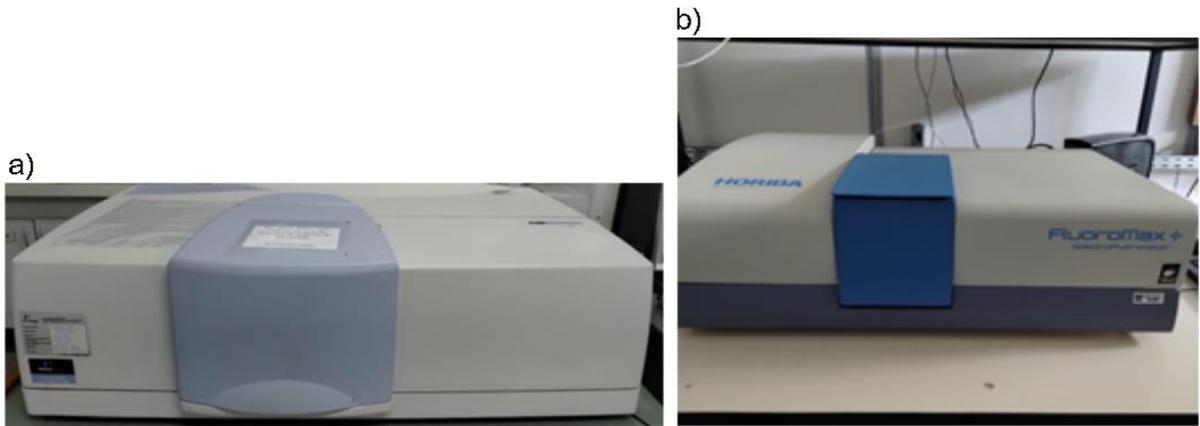
Fonte: O autor (2024)

4.5 Caracterização óptica dos PQs de AgInTe_2

Para observar as propriedades ópticas dos PQs de AgInTe_2 estabilizados com MSA as amostras foram analisadas e espectros de absorção foram coletados usando um espectrômetro UV Vis Lambda 650 (*Figura 14a*). Já os espectros de emissão e excitação dos PQs foram obtidos utilizando-se um espectrômetro de fluorescência Horiba FluoroMax Plus (*Figura 14b*) com o comprimento de onda da excitação da amostra sendo fixado em 470 nm, pois se fez um estudo de excitação da amostra e verificou-se que a máxima excitação ocorria neste comprimento de onda como exposto na seção de apêndice (*Figura 24*). Todas as medidas de absorção, emissão e excitação foram realizadas utilizando-se de 2 mL da amostra de PQs colocadas em cubetas de quartzo apropriadas com caminho óptico de 10 mm.

As medições foram realizadas em intervalos de 3, 7, 14 e 30 dias após síntese dos PQs para avaliar a evolução temporal das propriedades ópticas das suspensões coloidais dos PQs obtidos.

Figura 15 – (a) Espectrômetro UV-Vis; (b) Espectrofluorímetro de fluorescência.



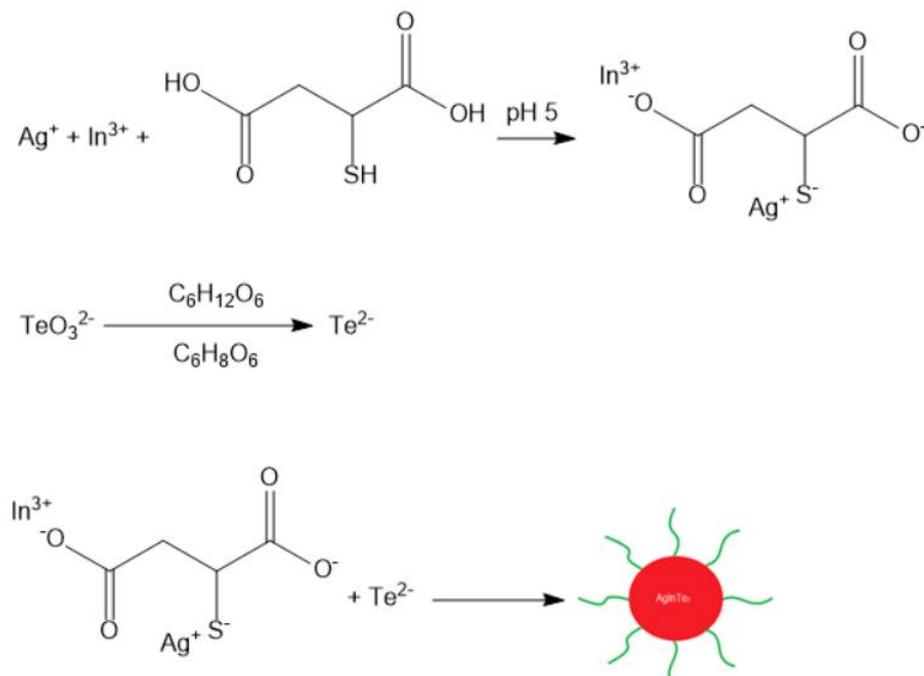
Fonte: O autor (2024)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese dos PQs de AgInTe₂

O esquema de síntese consiste primeiramente na formação do complexo MSA, prata e índio quando o pH é ajustado para 5 com NaOH. Assim, o grupo tiol poder ser usado para fazer ligações de enxofre principalmente com a prata já que tanto o enxofre quanto a prata são bases e ácidos moles, respectivamente. Enquanto isso, o índio liga-se ao grupo carboxílico por serem ácido e bases duras, nessa ordem. Devido aos pKa dos hidrogênios ionizáveis e os equilíbrios ácido-base do MSA é possível trabalhar em pH levemente ácido até um pH alcalino (Carlos Leandro de Sousa *et al.*, 2017; Da Costa *et al.*, 2021; Ajroud *et al.*, 2024). O telúrio na forma de íon telurito (TeO_3^{2-} ; $\text{NOX}_{\text{Te}} = +4$) que é introduzido na solução pelo precursor correspondente é reduzido para a forma Te^{2-} reagindo com a glicose ou com ácido ascórbico que então combina-se com complexo formado na primeira etapa (Xie *et al.*, 2014). A representação é mostrada na *Figura 15*. Os PQs sintetizados com ácido ascórbico e glicose são mostrados na *Figura 16*.

Figura 16 – Possível esquema de síntese dos PQs utilizando glicose ou ácido ascórbico como agente redutor).



Fonte: O autor (2024)

Figura 17 - Pontos quânticos de AgInTe₂ (à esquerda sintetizada com glicose e à direita sintetizados com ácido ascórbico)



Fonte: O autor (2024)

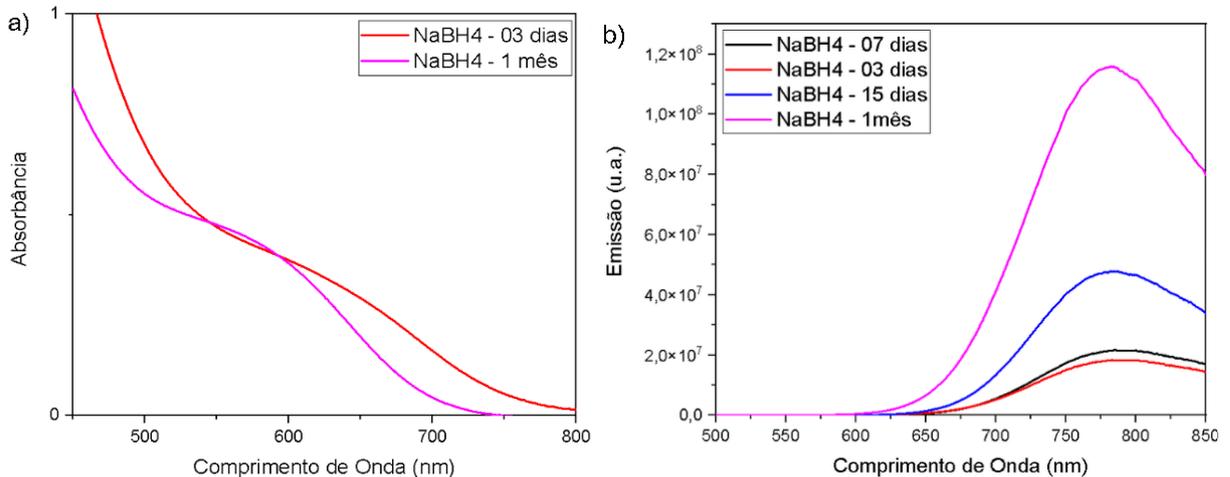
5.2 Espectros UV-Vis

Átomos e moléculas podem ser excitados pela absorção de energia em forma de fótons e levando os elétrons para níveis mais energéticos que em seguida decaem emitindo fótons. Tanto a excitação quanto o decaimento de elétrons são chamados de transição eletrônica. Essas transições têm comprimentos de onda diferentes, pois há efeitos de perda natural da energia e a relaxação eletrônica dos fótons após a absorção (Santos, C. I. L. *et al.*, 2020).

5.2.1 Síntese de PQs de AgInTe₂ utilizando NaBH₄

Com a reprodução das sínteses que tinham as condições otimizadas (trabalho realizado por uma doutoranda do grupo de pesquisa LINCC) foram obtidos os espectros da *Figura 16*. É de salientar que estas condições experimentais usam NaBH₄ como agente redutor. Em relação aos espectros de absorção não foi possível realizar a evolução temporal completa dos PQs por conta de problemas técnicos.

Figura 18 – Espectros de (a) absorção e (b) de emissão da síntese com as condições de proporção estabilizante-metals, proporção metais-telúrio e tempo de reação otimizadas dos PQs usando borohidreto de sódio como agente redutor ($\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$).



Fonte: O autor (2024)

Pelo espectro de absorção (*Figura 17a*) é possível ter-se uma ideia da distribuição de tamanho dos PQs observando a largura do primeiro máximo de absorção (Dominguez; Abreu, 2016, p. 135). No entanto, não é possível saber o tamanho médio dos mesmos, pois não há uma função matemática que relacione o tamanho e o comprimento de onda de absorção nos PQs ternários de AgInTe₂, como existe nos binários de cádmio (CdS, CdSe e CdTe), como mostrado por Hegazy; Abd El-Hameed. Como o máximo é largo em ambas as situações, pôde-se observar que a distribuição de tamanho dos PQs é variada, mostrando que há cristais que cresceram de forma desigual, fazendo com que houvesse uma larga distribuição de tamanho. Com 3 dias é possível observar um máximo de absorção em torno de 630 nm. No entanto, 1 mês depois o primeiro máximo de absorção sofreu um deslocamento hipsocrômico e tendo um máximo de absorção em torno de 570 nm, além de ficar mais estreito, sugerindo uma provável diminuição do tamanho médio dos PQs acompanhado de uma redução na distribuição de tamanho.

O espectro de emissão está relacionado a quantidade de defeitos na superfície, que por sua parte está relacionada a passivação da superfície (camada externa) do PQ, de forma que vários defeitos levariam a uma banda alargada, e poucos defeitos levariam a uma banda mais estreita (Dominguez; Abreu, 2016, p. 135). Verifica-se que a banda de emissão depois dos primeiros dias de

síntese apresentou um comportamento bastante alargado como apresentado na *Figura 17b* e depois foi afinando ao longo do tempo indicando uma redução nos defeitos de superfície.

Observa-se também que a estabilidade química e luminescente dos PQs é boa, pois a emissão não apenas se manteve após 7 dias de síntese como se manteve após 1 mês, isso pode ser resultado dos grupos funcionais ácido carboxílico e tiol garantindo assim cargas negativas na superfície do PQ garantido sua estabilidade coloidal (Hu *et al.*, 2018). Porém, juntamente pode indicar que ao longo do tempo, o rearranjo das moléculas de superfície pode ter ocorrido, o que acabou por minimizar os defeitos presentes na superfície aumentando assim a emissão dos PQs formados.

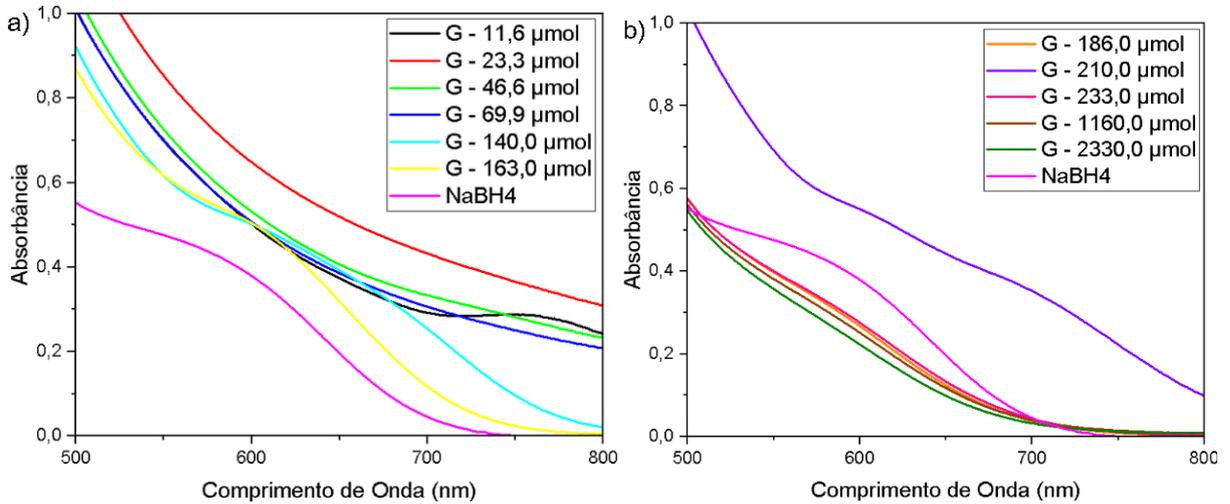
Como os resultados de 1 mês foram as melhores, então todos os espectros mostrados a partir de agora são também com 1 mês depois da síntese. Enquanto que os espectros das sínteses realizadas com 3 e 14 dias são mostradas na seção de apêndices.

5.2.2 Síntese de PQs de AgInTe_2 utilizando agentes redutores biocompatíveis

De forma a tornar a síntese de AgInTe_2 mais sustentável, foram realizados estudos utilizando agentes redutores biocompatíveis, o ácido ascórbico e a glucose. Com as sínteses realizadas, espectros de absorção e emissão usando diferentes concentrações de agente redutor foram obtidos como mostrado nas *Figuras 18 e 19*.

5.2.3 Síntese de PQs de AgInTe₂ usando glicose

Figura 19 – Espectros de (a, b) absorção dos PQs de AgInTe₂ utilizando glicose com diferentes quantidades molares após 1 mês de síntese.

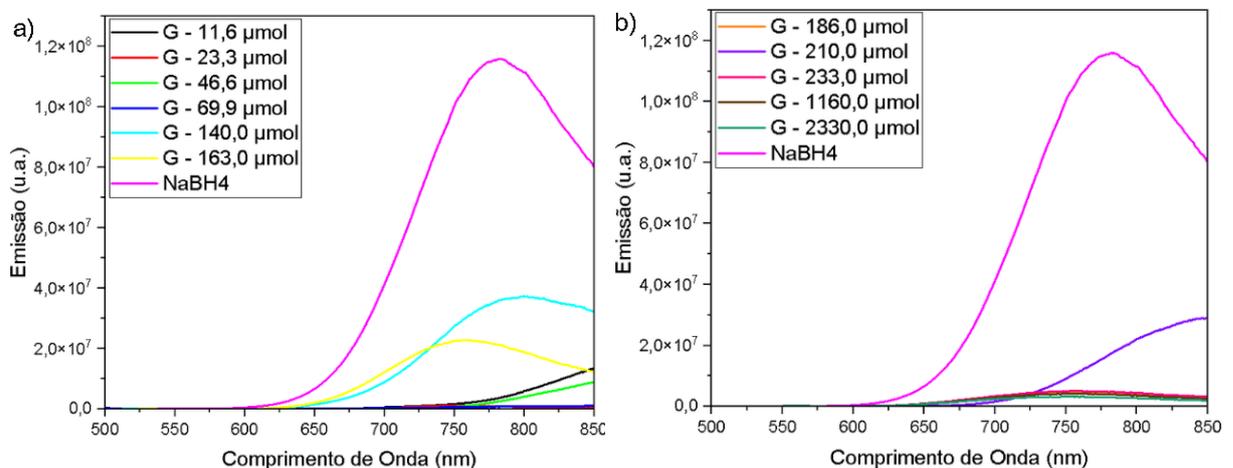


Fonte: O autor (2024)

Pode-se notar que as quantidades molares de glicose que geraram os espectros de emissão mais promissores em comparação com o NaBH₄ devido a ter uma maior luminescência e poder ser visto na região espectral do equipamento foram 140,0; 163,0; e 210,0 μmol. Houveram outras quantidades de agente redutor como 11,6 μmol que apresentaram também um bom espectro de absorção, no entanto, estava muito deslocado para o infravermelho, então não se pode ter uma completa dimensão da sua largura e por isso não foi mais investigado. Os espectros de absorção apresentaram λ_{MAX} de absorção de 630 nm, 620 nm e 690 nm, respectivamente. Em geral, não apresentaram uma grande uniformidade em relação ao comprimento de onda que foi absorvido pelos PQs, apresentando em muitos casos bandas largas e deslocadas para o NIR indicando novamente a formação de sistemas coloidais com grande polidispersividade de tamanho. As FWHM dos espectros de absorção foram de 313, 196 e 301 nm, o que confirma a largura dos espectros de absorção. Isso pode ser resultado da cinética do processo de formação dos mesmos, pois a formação e crescimento de PQs coloidais, além de depender de parâmetros sintéticos, depende também de processos cinéticos. (Tsolekile *et al.*, 2017).

Já que a formação de PQs envolve reações químicas sendo elas para formar os núcleos ou ocorrendo na superfície dele, caso alguma delas seja um fator determinante na velocidade de formação significa que a nucleação se torna dependente dessas etapas (Xie; Li; Peng, 2009). Como a quantidade de agente redutor foi alterada nas amostras isso faz com que a velocidade de certas reações que forma o PQ também pode ter sido consequentemente alterada, principalmente a redução do íon TeO_3^{2-} para Te^{2-} , o que por sua vez leva a processos de nucleações diferentes, de modo que certas quantidades molares levem a casos de uma distribuição de tamanho alargada. No entanto, vale ressaltar que uma quantidade de alta ou baixa de agente redutor não garantiria melhores resultados de absorbância, pois quantidades baixas geralmente levam a reduções incompletas do ânion por não haver fornecimento de elétrons suficiente para promover tais reduções, enquanto que quantidades altas poderiam interferir no processo de difusão das nanopartículas precursoras, já que mais moléculas do agente redutor ficariam em solução em ser consumidas devido a sua reação redox ser um equilíbrio.

Figura 20 – Espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 470 \text{ nm}$) dos PQs de AgInTe_2 utilizando glicose com diferentes quantidades molares após 1 mês de síntese.



Considerando que os espectros de emissão acabaram sendo muito largos, há a indicação que os defeitos de superfície estão presentes em grande quantidade nos PQs usando glicose, de modo que parte a luminescência do material seja extinta por meio de recombinações não-radiativas como vibrações (e/ou as recombinações radiativas tenham uma perda considerável de energia alargando assim o espectro.

Além disso, a melhor intensidade dentre todas as quantidades molares de glicose foi de $3,7 \cdot 10^7$, o que representa uma redução de 3 vezes em relação a maior

intensidade dos PQs usando borohidreto. No entanto, é importante comentar que ainda faltam otimizar parâmetros sintéticos, como a proporção prata-índio e tipo de estabilizante, o que pode minimizar os defeitos melhorando a sua intensidade de emissão.

Na seção de apêndices estão os espectros com 3 e 14 dias depois da síntese dos PQs feitos com glicose. Nas tabelas 4 e 5 são mostrados a intensidade e o λ_{MAX} dos espectros mais promissores comparando com os PQs utilizando borohidreto de sódio.

Tabela 4 – Intensidade e λ_{MAX} da banda de emissão dos PQs sintetizados com glicose com 3 dias de síntese

Quantidade molar de glicose (μmol)	Emissão	λ_{MAX} (nm)
140,0	$5,3 \cdot 10^7$	792
163,0	$1,9 \cdot 10^7$	762
210,0	$4,4 \cdot 10^7$	846

Fonte: O autor (2024)

Tabela 5 – Intensidade e λ_{MAX} da banda de emissão dos PQs sintetizados com glicose com 14 dias de síntese

Quantidade molar de glicose (μmol)	Emissão	Comprimento de onda máximo (nm)
140,0	$5,3 \cdot 10^7$	792
163,0	$1,9 \cdot 10^7$	762
210,0	$4,4 \cdot 10^7$	844

Fonte: O autor (2024)

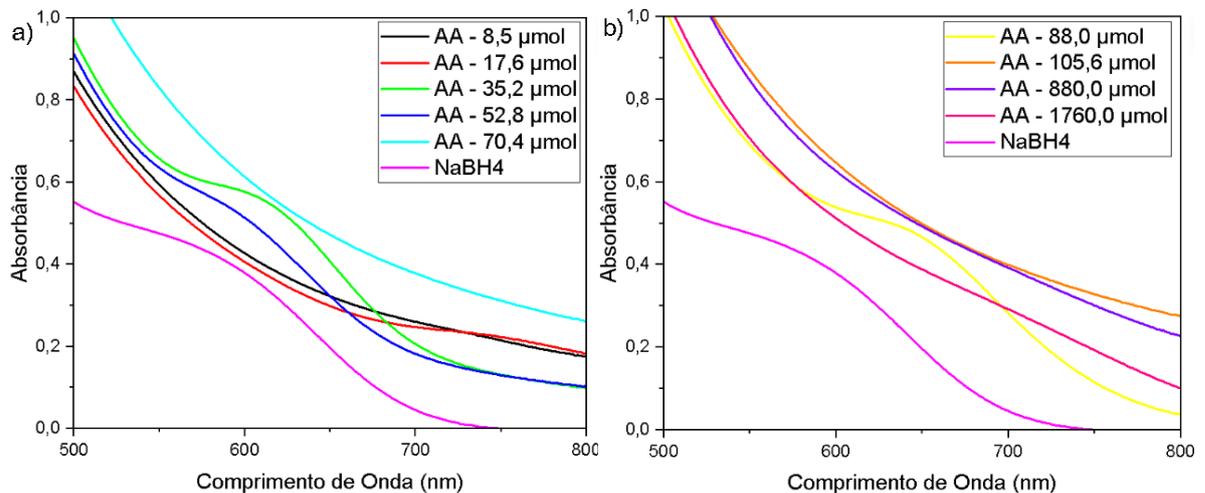
É possível observar pela *Figura 19, Figuras 29 (a, b) e 30 (a, b)* e as tabelas 4 e 5 que os PQs se mantiveram-se estáveis até 14 dias, mas com 1 mês

apresentaram uma queda na luminescência, o que indica uma perda na estabilidade dos PQs utilizando glicose, logo a melhor condição para eles foi de 14 dias.

5.2.4 Síntese de PQs de AgInTe_2 usando ácido ascórbico

Pela *figura 20* é possível notar que os PQs utilizando ácido ascórbico também apresentaram espectros largos, de modo que provavelmente apresentaram sistemas coloidais com polidispersividade, no entanto, comparando com a *Figura 18* é possível observar que os espectros de absorção são mais finos do que aqueles com sintetizados com glicose indicando uma polidispersividade e tamanho médio menor. Logo, o ácido ascórbico foi mais efetivo em auxiliar no controle de tamanho dos PQs do que a glicose. As FWHM dos espectros de absorção foram de 179, 186, e 256 nm, o que mostra que os espectros de absorção são alargados, porém confirma que são mais estreitos do que aqueles sintetizados com glicose e borohidreto de sódio.

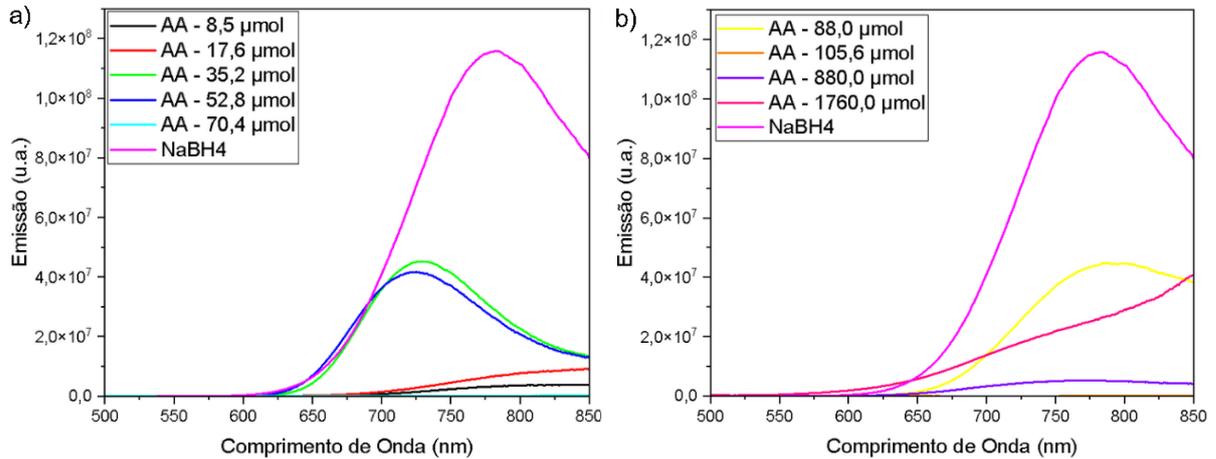
Figura 21 – Espectros de (a, b) absorção dos PQs de AgInTe_2 utilizando ácido ascórbico com diferentes quantidades molares após 1 mês de síntese.



Observando os espectros de emissão (*Figura 21*) é possível notar que as quantidades molares de 35,2; 52,8; e 88,0 μmol apresentaram uma absorvância e emissão promissoras em comparação com os PQs usando NaBH_4 . A emissão ficou em comprimentos de onda da região final do espectro visível, e a melhor intensidade dentre todas as quantidades molares de ácido ascórbico foi de $4,5 \cdot 10^7$, correspondente a quantidade de 35,2 μmol , o que representa uma redução de 2,5 vezes em relação a maior intensidade dos PQs usando borohidreto. Também é possível notar que a banda de emissão dos PQs utilizando ácido ascórbico é mais

estreita do que os PQs utilizando borohidreto e glicose mostrando que houve uma redução significativa nos defeitos de superfície.

Figura 22 – Espectros de (a, b) emissão dos PQs de AgInTe₂ utilizando ácido ascórbico com diferentes quantidades molares após 1 mês de síntese



Fonte: O autor (2024)

Tabela 6 – Intensidade e λ_{MAX} da banda de emissão dos PQs sintetizados com ácido ascórbico com 3 dias de síntese

Quantidade molar de glicose (μmol)	Intensidade do pico	Comprimento de onda do pico – emissão (nm)
52,8	$5,3 \cdot 10^7$	800
880,0	$7,5 \cdot 10^7$	823
1760,0	$8,9 \cdot 10^7$	746

Fonte: O autor (2024)

Tabela 7 – Intensidade e λ_{MAX} da banda de emissão dos PQs sintetizados com ácido ascórbico com 14 dias de síntese

Quantidade molar de glicose (μmol)	Intensidade do pico	Comprimento de onda do pico – emissão (nm)
52,8	$4,4 \cdot 10^7$	842

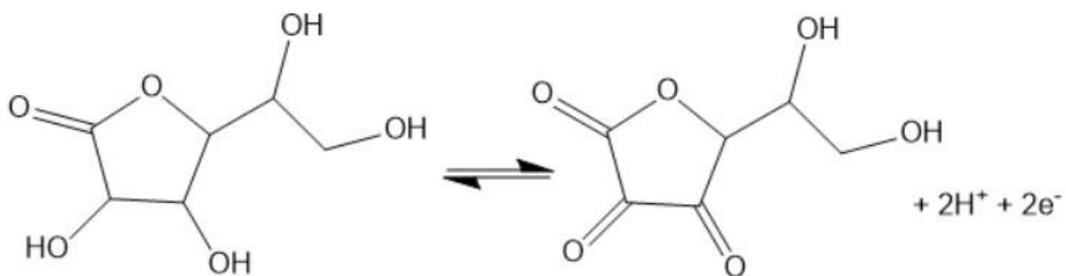
Fonte: O autor (2024)

Pela *Figura 21* e as tabelas 6 e 7, é possível notar que houve um deslocamento do comprimento de onda de emissão principalmente para as quantidades de 880,0 e 1760,0 μmol , e por isso, não se pode ter uma análise certa, pois o equipamento não pode ver esse deslocamento de banda.

5.2.5 PQs usando ácido ascórbico x PQs usando glicose

Comparando os espectros de absorção e emissão usando glicose com os utilizando ácido ascórbico é possível constatar que aqueles utilizando ácido ascórbico são mais estreitos e um pouco mais intensos do que aqueles que estão com glicose mostrando que a passivação de superfície foi mais efetiva e uma melhor distribuição de tamanho foi obtida. Isso porque quando é oxidado o ácido ascórbico se transforma em ácido deshidroascórbico liberando dois elétrons como mostra a *Figura 22*. A glicose quando é oxidada a ácido glucônico também libera dois elétrons, como mostra a *Figura 23*. No entanto, também é necessário íons OH^- para que a redução possa ocorrer, logo a glicose tem a chance de ser mais efetiva em pH's mais altos, onde a disponibilidade de íons hidroxila é maior, o que não é o caso desses PQs, pois o pH do sistema é 5, já que os trabalhos recentes do grupo mostraram que o MSA apresentou melhores comportamentos neste pH.

Figura 23 – Oxidação do ácido ascórbico para ácido dehidroascórbico.

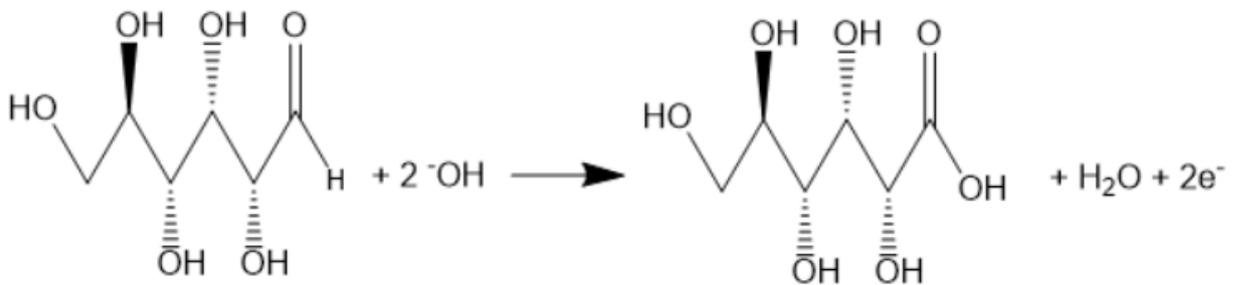


Fonte: O autor (2024) (Adaptado: Blažević *et al.*, 2020)

Outra possível explicação dos melhores resultados serem com ácido ascórbico possa ser por conta da função estabilizante que o seu produto de oxidação acaba exercendo juntamente com o MSA. Quando é oxidado a ácido dehidroascórbico, ele por sua vez pode funcionalizar a superfície atuando como um agente de proteção adicional garantindo assim estabilidade de dispersão as nanopartículas formadas (Sood *et al.*, 2016). Dessa forma, a distribuição de tamanho dos PQs pode ser mais uniformes ao mesmo tempo em que faz uma melhor

passivação de superfície. A glicose por sua vez até possui tal mecanismo de passivação juntamente com o estabilizante, porém é um agente redutor fraco, logo quando oxidado há vários produtos de oxidação juntamente com o ácido glucônico, por exemplo, o ácido oxálico. Além disso, não há apenas glicose na sua forma aberta, mas também na sua forma cíclica como a α -glicose e a β -glicose. Assim, além da redução da glicose ser menos efetiva do que a do ácido ascórbico devido ao pH utilizado, a funcionalização dos produtos de oxidação quando formados também não é tão efetiva devido aos vários possíveis mecanismos de oxidação para a glicose.

Figura 24 – Oxidação da glicose para ácido glucônico.



Fonte: O autor (2024) (Adaptado: Schlegel *et al.*, 2023)

Como foi visto, os melhores resultados usando ácido ascórbico tiveram menores quantidades molares de ácido ascórbico sendo utilizados quando comparado aos resultados usando glicose e também de borohidreto de sódio. Mostrando com isso que o ácido ascórbico é um bom agente redutor eficiente para a síntese de PQs.

Um outro fato é que provavelmente pelo efeito estabilizador quando foi colocado uma concentração alta de ácido ascórbico na síntese dos PQs a intensidade subiu bastante com pôde ser visto na *Figura 27*, mas não é possível saber se a longo prazo isso foi mantido e apenas foi um efeito temporário, pois não foi visto os resultados após 1 mês de síntese e como as bandas de emissão foram deslocadas para o infravermelho o equipamento não pôde observá-las.

Apesar disso, tanto as amostras de PQs com ácido ascórbico quanto as amostras com glicose, em sua grande maioria não se aproximaram de obter uma emissão semelhante as amostras de PQs com borohidreto, mas os com ácido ascórbico tiveram uma melhor distribuição de tamanho e passivação da superfície

do que os outros, como visto pelos respectivos espectros de emissão. Logo, é um ponto bastante positivo, pois quanto mais estreita a banda de emissão estiver e menor a sua distribuição de tamanho, será mais ideal para aplicações. Enquanto isso, os PQs com glicose tiveram uma distribuição de tamanho semelhante as amostras com borohidreto.

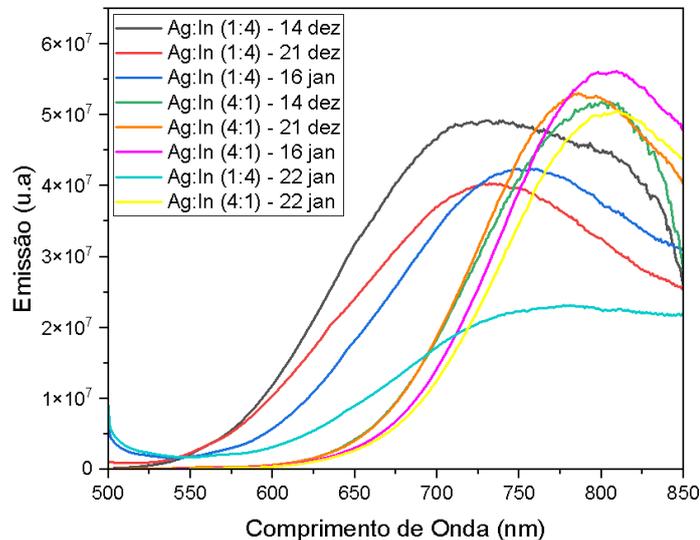
Apesar dos espectros terem sido alargados em ambos os casos é possível afirmar que era previsto ter-se espectros de absorção e emissão largos devido ao comportamento do material ser de gerar esses espectros característicos, por causa de defeitos intrínsecos no nanomaterial e uso da água como solvente, por exemplo. Logo, é possível ter uma ideia que mesmo sem uma caracterização estrutural dos PQs o nanomaterial de interesse foi formado. Kameyama *et al* e Langvein *et al* exibem o comportamento óptico de NCs de AgInTe₂ sintetizados em dodecanotiol. É possível testemunhar em ambos os casos espectros de absorção e emissão largos confirmando o seu caráter característico. No entanto, os comprimentos máximos de absorção e emissão estão muito deslocados para o infravermelho devido a não serem PQs, mas sim NCs. A largura das bandas de emissão deste trabalho foram comparáveis as bandas de emissão dos NCs sintetizados em meio orgânico, o que faz com que sejam resultados muito promissores, pois ainda há parâmetros sintéticos a serem otimizados, logo pode-se estreitá-las ainda mais.

5.3 Perspectivas

No futuro, planeja-se otimizar mais parâmetros sintéticos como a proporção prata-índio nos PQs, tipo de estabilizante e estender o tempo de análise para verificar a estabilidade luminescente após vários meses. A estabilidade de PQs com borohidreto começou a ser estudado também, como mostrado na *Figura 27*, que está na seção de apêndices, onde os PQs com borohidreto apresentaram luminescência depois de 5 meses, apesar de não ser possível observar a banda devido às limitações do equipamento. Esse teste ainda não foi feito com PQs com glicose e ácido ascórbico.

Começou-se testes alterando a proporção de cátions metálicos, porém foram testes realizados com borohidreto de sódio para ter-se ideia do comportamento a ser esperado dos PQs feitos com glicose e ácido ascórbico. As condições sintéticas foram as condições otimizadas na tabela 8 na seção de apêndices, apenas alterando a proporção para os que estão na *Figura 27*.

Figura 25: Espectro de emissão mudando a proporção prata-índio



Fonte: O autor (2024)

É possível observar que as amostras com uma proporção maior de índio tiveram um pico na banda de emissão mais deslocado para região do visível enquanto aqueles com uma maior proporção de prata tiveram picos na banda de emissão mais deslocado para o NIR. Isso pode ocorrer porque ao aumentar a quantidade de prata no meio o *band gap* é diminuído. A banda de valência dos PQs de AgInTe_2 pode ser constituída dos orbitais d da prata e os orbitais p do telúrio de

modo que aumentar o teor de prata seria também aumentar quantidade de orbitais d presentes na banda de valência estreitando assim o *band gap* de energia (Che *et al*, 2015). Também é preciso considerar que a amostra com mais teor de prata apresentou uma leve superioridade na luminescência em relação a amostra com mais teor de índio, inclusive apresentando uma menor estabilidade óptica do que aquelas com maior quantidade de prata, contudo ainda é necessário fazer mais estudos incluindo a glicose e o ácido ascórbico para ter-se uma conclusão. Mesmo assim, isso mostra que é possível deslocar o espectro apenas alterando a composição do PQ, de modo que em certas aplicações o nanomaterial possa absorver e emitir na região espectral de interesse.

Também planeja-se fazer as caracterizações estruturais dos PQs, como ICP OES, potencial Zeta, DRX e microscopia eletrônica de transmissão para verificar quantidades de elementos químicos presentes nos PQs, estabilidade coloidal das amostras e estrutura cristalina das mesmas e tamanho dos PQs.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho possibilitou sintetizar os PQs de AgInTe_2 de uma maneira sustentável utilizando glicose e ácido ascórbico como agentes redutores em meio aquoso, abrindo assim espaço para explorar esse material em futuras aplicações principalmente ambientais e biológicas.

Inicialmente, tinha-se o objetivo de verificar a formação dos PQs espectrômetros UV-Vis e de fluorescência para obter espectros de absorção e emissão, respectivamente. No fim, percebeu-se em ambos os espectros as bandas características do material. Após isso, o objetivo foi de otimizar as quantidades de agente redutor verde a ser utilizado na síntese e observar qual teria o melhor resultado,

Em questão de intensidade, ambos tiveram quantidades parecidas, com o ácido ascórbico tendo uma leve vantagem, mas também os espectros dos PQs usando ácido ascórbico tiveram bandas mais estreitas do que aqueles utilizando glicose, provavelmente pela capacidade de capeamento que é inerente ao ácido ascórbico e seu produto oxidado. No entanto, a intensidade dos dois foi abaixo aos dos PQs utilizando borohidreto de sódio, necessitando mais otimizações para melhorar a sua capacidade fotoluminescente.

No fim, de acordo com os exemplos elencados na revisão de literatura da síntese de AgInTe_2 , nota-se que foi desenvolvida uma rota sintética verde de um PQ que é pouco explorado na literatura, ainda mais em meio aquoso, o que abre uma nova área de exploração dos tipos de PQs e novas possibilidades para aplicações. No futuro, pretende-se otimizar mais parâmetros sintéticos como a proporção de prata-índio, tipo de estabilizante e natureza dos precursores. Além disso, realizar mais caracterizações principalmente estruturais como ICP OES, DRX, MET e Potencial Zeta, além de verificar mais a fundo estabilidade luminescente dos PQs.

REFERÊNCIAS

ALADESUYI, Olanrewaju A. *et al.* Biological applications of ternary quantum dots: A review. **Nanotechnology Reviews**, v. 11, n. 1, p. 2304-2319, 1 jan. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0136>.

ALBUQUERQUE, Gabriela M. *et al.* Quantum Dots and Gd³⁺ Chelates: Advances and Challenges Towards Bimodal Nanoprobes for Magnetic Resonance and Optical Imaging. **Topics in Current Chemistry**, v. 379, n. 2, p. 1-35, 1 abr. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s41061-021-00325-x>.

AJROUD, Mohamed *et al.* Exploring the probing capacities of MSA capped CdTe semiconductor quantum dots as optical chemsensors via analytical and isotherms modeling for selective Hg²⁺ detection. **Applied Water Science**, v. 14, n. 15, p. 1-17, 9 jan. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13201-023-02078-y>. Acesso em: 18 jan. 2024.

BADILLI, Ulya *et al.* Role of quantum dots in pharmaceutical and biomedical analysis, and its application in drug delivery. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 131, p. 1-12, 1 out. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116013>. Acesso em: 22 fev. 2024.

BERA, Debasis *et al.* Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review. **Materials**, v. 3, n. 4, p. 2260-2345, 24 mar. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma3042260>. Acesso em: 13 dez. 2023.

BORGOHAIN, Rashi; BORUAH, Prabin; BARUAH, Sunandan. Heavy-metal ion sensor using chitosan capped ZnS quantum dots. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 226, p. 534-539, 1 abr. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.11.118>. Acesso em: 22 fev. 2024.

BRUS, Louis; ROSSETTI, R. Electron-Hole Recombination Emission as a Probe of Surface Chemistry in Aqueous CdS Colloids. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 23, p. 4470-4472, 1 nov. 1982. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/j100220a003>. Acesso em: 25 jan. 2024.

CARLOS LEANDRO DE SOUSA, José *et al.* Effect of Mercaptosuccinic Acid Stabilizer Agent on the Optical Properties of Colloidal CdTe Quantum Dots. **Journal**

of **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 18, n. 1, p. 651-658, 29 set. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.13932>. Acesso em: 18 jan. 2024.

CHAVES, C. R. **Síntese, Silanização e Caracterização de Pontos Quânticos de CdTe/CdS e CdS/Cd(OH)₂ Para Aplicações em Sistemas Biológicos**. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2011. Disponível em: <<https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/1469>>. Acesso em: 30 jun. 2023.

CHE, Dongchen *et al.* Aqueous synthesis of high bright and tunable near-infrared AgInSe₂-ZnSe quantum dots for bioimaging. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 463, p. 1-7, 1 fev. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.10.039>. Acesso em: 20 jul. 2023.

COSTA, Wiviane Kássia Oliveira Correia da. **Determinação de Metais por ICP OES: Decomposição por Micro-ondas e Análise Direta de Farinhas e Desodorantes**. 2018. 106 p. Dissertação de Doutorado — Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/34296>. Acesso em: 8 jan. 2024.

CUNHA, Rodrigo; GOUVEA, Iuri; JULIANO, Luiz. A glimpse on biological activities of tellurium compounds. **Annals of the Brazilian Academy of Sciences**, v. 81, n. 3, p. 393-407, 1 set. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0001-37652009000300006>. Acesso em: 16 dez. 2023.

DA COSTA, Karolayne *et al.* Bioconjugation between CdTe quantum dots and a cationic protein: An analytical method to determine protamine in drug and urine samples. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 6, p. 1151-1161, 1 jun. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20210016>. Acesso em: 18 jan. 2024.

DEVIerno KREUDER, Ashley *et al.* A Method for Assessing Greener Alternatives between Chemical Products Following the 12 Principles of Green Chemistry. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 4, p. 2927-2935, 3 abr. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02399>. Acesso em: 12 dez. 2023.

DOMINGUEZ, Margarita Sanchez; ABREU, Carlos Rodriguez. **Nanocolloids: A Meeting Point for Scientists and Technologists**. [S. l.]: Elsevier, 2016. 536 p. ISBN 9780128017586.

DU, Juan; CULLEN, Joseph; BUETTNER, Garry. Ascorbic acid: Chemistry, biology and the treatment of cancer. **Biochimica et Biophysica Acta - Reviews on Cancer**, v. 1826, n. 2, p. 443-457, 1 dez. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bbcan.2012.06.003>. Acesso em: 16 dez. 2023.

E. GALIAN, Raquel; DE LA GUARDIA, Miguel. The use of quantum dots in organic chemistry. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 279-291, 1 mar. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.12.001>. Acesso em: 12 dez. 2023.

ELMAGIRBI, Antesar; SULISTYARTI, Hermin. Study of Ascorbic Acid as Iron(III) Reducing Agent for Spectrophotometric Iron Speciation. **J. Pure App. Chem. Res**, v. 1, n. 1, p. 11-17, 2 out. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.21776/ub.jpacr.2012.001.01.101>. Acesso em: 15 dez. 2023.

FELDBAUM, Paulo Augusto. **Determinação de terras raras em material geológico por ICP OES**. 2019. p. 1-78 Dissertação de Mestrado — Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-24102019-111452/publico/DissertDefendidaPAULOAGUSTOFELDBAUM.pdf>. Acesso em: 8 jan. 2024.

GAO, Xiaohu *et al.* In vivo molecular and cellular imaging with quantum dots. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 16, n. 1, p. 63-72, 1 fev. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2004.11.003>.

GASBARRI, Carla *et al.* Simple Determination of Silver Nanoparticles Concentration as Ag⁺ by Using ISE as Potential Alternative to ICP Optical Emission Spectrometry. **Chemistry Select**, v. 4, n. 32, p. 9501-9504, 29 ago. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/slct.201902336>. Acesso em: 8 jan. 2024.

GE, Xiao-Lei *et al.* Glucose-functionalized near-infrared Ag₂Se quantum dots with renal excretion ability for long-term in vivo tumor imaging. **Journal of Materials**

Chemistry B, v. 7, n. 38, p. 5782-5788, 19 ago. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9tb01112a>. Acesso em: 12 dez. 2023.

GIDWANI, Bina *et al.* Quantum dots: Prospectives, toxicity, advances and applications. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 61, p. 1-16, 1 fev. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.102308>.

GORLE, Simhachalam *et al.* Glucose as an eco-friendly reducing agent for a one-pot multicomponent synthesis of quinoxalines. **Synthetic Communications**, v. 53, n. 5, p. 414-425, 11 fev. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00397911.2023.2176237>. Acesso em: 16 dez. 2023.

GUI, Rijun *et al.* Recent advances in synthetic methods and applications of colloidal silver chalcogenide quantum dots. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 296, p. 91-124, 5 jul. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.03.023>. Acesso em: 12 dez. 2023.

HAMANAKA, Yasushi *et al.* Photoluminescence properties and its origin of AgInS₂ quantum dots with chalcopyrite structure. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 5, p. 1786-1792, 10 fev. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp110409g>. Acesso em: 12 dez. 2023.

HE, He *et al.* Ultrasmall Pb:Ag₂S Quantum Dots with Uniform Particle Size and Bright Tunable Fluorescence in the NIR-II Window. **Small**, v. 14, n. 11, p. 1-7, 15 mar. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/smll.201703296>. Acesso em: 12 dez. 2023.

HEGAZY, Maroof; ABD EL-HAMEED, Afaf. Characterization of CdSe-nanocrystals used in semiconductors for aerospace applications: Production and optical properties. **NRIAG Journal of Astronomy and Geophysics**, v. 3, n. 1, p. 82-87, 1 jun. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nrjag.2014.05.002>. Acesso em: 27 mar. 2024.

HENRIQUE ROQUE DA SILVEIRA CACHETAS, José. **Desenvolvimento e ensaios biológicos de bionanossistemas baseados em pontos quânticos de CdSe/ZnS**. 2013. p. 122, Dissertação de Mestrado — Universidade do Minho, Braga, 2013. Disponível em: <https://hdl.handle.net/1822/24751>. Acesso em: 28 nov. 2023.

HU, Xiaobo *et al.* Hydrothermal synthesis of bright and stable AgInS₂ quantum dots with tunable visible emission. **Journal of Luminescence**, v. 200, p. 189-195, 1 ago. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.04.025>. Acesso em: 22 jan. 2024.

HUSTON, Matthew *et al.* Green synthesis of nanomaterials. **Nanomaterials**, v. 11, n. 8, p. 1-29, 4 set. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nano11082130>.

JAIN, Shikshita *et al.* I-III-VI core/shell PQs: Synthesis, characterizations and applications. **Journal of Luminescence**, v. 219, p. 1-28, 1 mar. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116912>.

JANA, Pradip; DEV, Abhimanyu. Carbon quantum dots: A promising nanocarrier for bioimaging and drug delivery in cancer. **Materials Today Communications**, v. 32, p. 1-27, 1 ago. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104068>.

JIANG, Peng; WANG, Rong; CHEN, Zilin. Thiol-based non-injection synthesis of near-infrared Ag₂S/ZnS core/shell quantum dots. **RSC Advances**, v. 5, n. 70, p. 56789-56793, 19 jun. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5ra08008h>. Acesso em: 12 dez. 2023.

KAMEL, Ola A.; FOUAD, M.; ALI, Magdy. A Review, Water-Soluble CuInS Quantum Dots, Strategies and Photoluminescence. **International Journal of Nanoscience**, v. 22, n. 1, p. 1-15, 1 fev. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1142/S0219581X2230005X>.

KAMEYAMA, Tatsuya. *et al.* Enhanced Photoelectrochemical Properties of Zn-Ag-In-Te Nanocrystals with High Energy Photon Excitation. **ChemNanoMat**, 1 ago. 2019. v. 5, n. 8, p. 1028-1035, 27 ago. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cnma.201900241>

KAMEYAMA, Tatsuya *et al.* Crystal phase-controlled synthesis of rod-shaped AgInTe₂ nanocrystals for in vivo imaging in the near-infrared wavelength region. **Nanoscale**, v. 8, n. 10, p. 5435-5440, 14 mar. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5nr07532g>. Acesso em: 16 dez. 2023.

KARIMI, Behzad; AFARANI, Mahdi Shafiee; ARABI, Amir Masoud. Hydrothermal synthesis of cadmium selenide quantum dots: effect of reducing agent. **Applied**

Physics A: Materials Science and Processing, v. 126, n. 9, p. 1-9, 17 ago. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03903-w>.

KINI, Sudarshan *et al.* Dual functionalized, stable and water dispersible CdTe quantum dots: Facile, one-pot aqueous synthesis, optical tuning and energy transfer applications. **Materials Research Bulletin**, v. 110, p. 57-66, 1 fev. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.10.013>. Acesso em: 27 mar. 2024.

KONG, Wenhui *et al.* Investigation of photoluminescence behavior of reduced graphene quantum dots. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 99, p. 199-205, 1 jan. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.10.019>.

KULKARNI, Sulabha K. **Nanotechnology: Principles and Practices**. Cham: Springer International Publishing, 2015. *E-book*. ISBN 9783319091709. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-09171-6>. Acesso em: 28 nov. 2023.

LANGEVIN, Marc-Antoine *et al.* Near-infrared emitting AgInTe₂ and Zn-Ag-In-Te colloidal nanocrystals. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, n. 255, p. 1-5, 5 jun. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0951-y>. Acesso em: 16 dez. 2023.

LEE, Jisoo *et al.* Nonclassical nucleation and growth of inorganic nanoparticles. **Nature Reviews Materials**, v. 1, n. 8, p. 1-16, 1 jun. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.34>.

LI, Dong *et al.* p-Aminothiophenol-coated CdSe/ZnS quantum dots as a turn-on fluorescent probe for pH detection in aqueous media. **Talanta**, v. 166, p. 54-62, 1 maio 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.01.032>. Acesso em: 27 mar. 2024.

LIU, Lu *et al.* Perovskite Quantum Dots in Solar Cells. **Advanced Science**, v. 9, n. 7, p. 1-20, 1 mar. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/advs.202104577>.

LIU, Siyu *et al.* Hexametaphosphate-capped quantum dots as fluorescent probes for detection of calcium ion and fluoride. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 232,

p. 306-312, 1 set. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.077>. Acesso em: 27 mar. 2024.

LIU, Siyu *et al.* One-pot synthesis of ternary CuInS₂ quantum dots with near-infrared fluorescence in aqueous solution. **RSC Advances**, v. 2, n. 3, p. 819-827, 7 fev. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c1ra00802a>. Acesso em: 27 mar. 2024.

LIU, Ying-Fan; YU, Jun-Sheng. Selective synthesis of CdTe and high luminescence CdTe/CdS quantum dots: The effect of ligands. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 333, n. 2, p. 690-698, 15 maio 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.01.008>. Acesso em: 27 mar. 2024.

LUNA CRIADO, Carlos; MENDOZA RESÉNDEZ, Raquel. Formación de partículas nanométricas en soluciones sobresaturadas. **Ciencia UANL**, v. 11, n. 3, p. 244-255, 1 set. 2008. Disponível em: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2663324>. Acesso em: 2 dez. 2023.

MATEA, Cristian *et al.* Quantum dots in imaging, drug delivery and sensor applications. **International Journal of Nanomedicine**, v. 12, p. 5421-5431, 28 jul. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.2147/IJN.S138624>. Acesso em: 22 fev. 2024.

MBAZ, Gracia It Mwad; PARANI, Sundararajan; OLUWAFEMI, Oluwatobi Samuel. Controlled synthesis of silver-based ternary quantum dots with outstanding luminescence. **Journal of Fluorescence**, v. 32, n. 5, p. 1769-1777, 1 set. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10895-022-02988-1>.

MELLO DONEGÁ, C. DE. **Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience**. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014. V. 1.

MING, Liyan *et al.* A brighter era for silver chalcogenide semiconductor nanocrystals. **Optical Materials**, v. 141, p. 1-11, 1 jul. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113940>. Acesso em: 12 dez. 2023.

MOHAMED, W. A. A. *et al.* Quantum dots synthetization and future prospect applications. **Nanotechnology Reviews**, v. 10, n. 1, p. 1926–1940, 1 jan. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/ntrev-2021-0118>

MOHAMED EL SHAFEY, Asmaa. Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles from plant leaf extracts and their applications: A review. **Green Processing and Synthesis**, v. 9, n. 1, p. 304-339, 1 jan. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/gps-2020-0031>. Acesso em: 16 dez. 2023.

MUÑOZ, Raybel *et al.* Ternary quantum dots in chemical analysis. Synthesis and detection mechanisms. **Molecules**, v. 26, n. 9, p. 1-16, 23 maio 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules26092764>.

N. NOORI, Husham; F. ABDULAMEER, Ameer. Study of the Effect of pH on the Optical Properties of the CdTe Quantum Dots. **Iraqi Journal of Science**, v. 64, n. 2, p. 653-657, 28 fev. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.24996/ijs.2023.64.2.14>.

NISHIMOTO, Masamu; ABE, Shigeaki; YONEZAWA, Tetsu. Preparation of Ag Nanoparticles Using Hydrogen Peroxide as a Reducing Agent. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 17, p. 14493-14501, 7 set. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8nj01747f>. Acesso em: 15 dez. 2023.

PAPAKOSTAS, Dimitrios *et al.* Nanoparticles in dermatology. **Archives of Dermatological Research**, v. 303, n. 8, p. 533-550, 12 ago. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00403-011-1163-7>.

PARK, Jong *et al.* Effect of NaOH and precursor concentration on size and magnetic properties of FeCo nanoparticles synthesized using the polyol method. **AIP Advances**, v. 10, n. 115220, p. 1-10, 20 nov. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/5.0024622>. Acesso em: 16 dez. 2023.

PATRA, Digambara; EL KURDI, Riham. Curcumin as a novel reducing and stabilizing agent for the green synthesis of metallic nanoparticles. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 14, n. 3, p. 474-487, 22 jun. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/17518253.2021.1941306>. Acesso em: 15 dez. 2023.

PONOMARYOVA, T. S. *et al.* New-Generation Low-Toxic I–III–VI₂ Quantum Dots in Chemical Analysis. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 77, n. 4, p. 402-409, 1 abr. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S1061934822040086>.

PUTRI, Gusliani *et al.* Synthesis of silver nanoparticles used chemical reduction method by glucose as reducing agent. **Journal of Physics: Conference Series**,

v. 1317, n. 1, p. 1-9, 11 nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1317/1/012027>. Acesso em: 16 dez. 2023.

RESCH-GENGER, Ute *et al.* Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. **Nature Methods**, v. 5, n. 9, p. 763-775, 1 set. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/NMETH.1248>.

RANJAN SRIVASTAVA, Rohit *et al.* pH dependent luminescence switching of tin disulfide quantum dots. **Journal of Luminescence**, v. 213, p. 401-408, 1 set. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.05.024>.

SAMUEL, Boni *et al.* Defect passivation introduced through surface reconstruction in TOPO capped CdSe quantum dots for enhancement in quantum yield. **Optical Materials**, v. 88, p. 204-209, 1 fev. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.033>. Acesso em: 13 dez. 2023.

SHANG, Yuequn; NING, Zhijun. Colloidal quantum-dots surface and device structure engineering for high-performance light-emitting diodes. **National Science Review**, v. 4, n. 2, p. 170-183, 1 abr. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/nsr/nww097>.

SINGH, Suchita *et al.* Quantum dots: An emerging tool for point-of-care testing. **Micromachines**, v. 11, n. 12, p. 1-23, 1 dez. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/mi11121058>. Acesso em: 12 dez. 2023.

SINGH, Inderpreet *et al.* Study of relaxation dynamics of photogenerated excitons in CuInS₂ quantum dots. **MRS Communications**, v. 4, n. 1, p. 1-5, 4 fev. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/mrc.2014.5>. Acesso em: 13 dez. 2023.

SOOD, Ankur *et al.* Ascorbic acid-mediated synthesis and characterisation of iron oxide/gold core-shell. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 11, n. 5, p. 370-382, 23 mar. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/17458080.2015.1066514>.

SPARKS, Laura C. **Development and Characterization of Phospholipid Encapsulated Quantum Dot Constructs for Biologic Applications**. California Polytechnic State University, 2012. Disponível em: <https://digitalcommons.calpoly.edu/theses/832>. Acesso em: 4 ago. 2023.

SRIVASTAVA, R. R. *et al.* pH dependent luminescence switching of tin disulfide quantum dots. **Journal of Luminescence**, 1 set. 2019. v. 213, p. 401–408.

SRIVASTAVA, Vishwas *et al.* Monodisperse InAs Quantum Dots from Aminoarsine Precursors: Understanding the Role of Reducing Agent. **Chemistry of Materials**, v. 30, n. 11, p. 3623-3627, 12 jun. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01137>. Acesso em: 16 dez. 2023.

TSOLEKILE, Ncediwe *et al.* Evolution of ternary I–III–VI QDs: Synthesis, characterization and application. **Nano-Structures and Nano-Objects**, v. 12, p. 46-56, 1 out. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2017.08.012>. Acesso em: 3 fev. 2024.

VALIZADEH, Alireza *et al.* Quantum dots: synthesis, bioapplications, and toxicity. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, n. 480, p. 1-14, 28 ago. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-480>. Acesso em: 12 dez. 2023.

VASUDEVAN, Devipriya *et al.* Core-shell quantum dots: Properties and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 636, p. 395-404, 5 jul. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.102>. Acesso em: 13 dez. 2023.

WANG, Yue *et al.* Optimization of the aqueous synthesis of Cu₂S quantum dots with different surface ligands. **Nanotechnology**, v. 27, n. 1, p. 1-11, 25 nov. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/1/015705>. Acesso em: 27 mar. 2024.

WARAD, Hemant *et al.* Luminescent nanoparticles of Mn doped ZnS passivated with sodium hexametaphosphate. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 6, p. 296-301, 1 abr. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.stam.2005.03.006>. Acesso em: 27 mar. 2024.

WEI, C. *et al.* A Universal Ternary-Solvent-Ink Strategy toward Efficient Inkjet-Printed Perovskite Quantum Dot Light-Emitting Diodes. **Advanced Materials**, 1 mar. 2022. v. 34, n. 10.

WU, Siyu; LI, Mingrui; SUN, Yugang. In Situ Synchrotron X-ray Characterization Shining Light on the Nucleation and Growth Kinetics of Colloidal

Nanoparticles. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 58, n. 27, p. 8987-8995, 1 jul. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.201900690>. Acesso em: 2 dez. 2023.

XIE, Xian *et al.* Aqueous synthesis of luminescent cadmium telluride quantum dots using ascorbic acid as the reducing agent. **Micro and Nano Letters**, v. 9, n. 7, p. 478-481, 1 jul. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1049/mnl.2014.0084>. Acesso em: 20 jan. 2024.

XIE, Renguo; LI, Zheng; PENG, Xiaogang. Nucleation kinetics vs chemical kinetics in the initial formation of semiconductor nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 42, p. 15457-15466, 28 out. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja9063102>. Acesso em: 3 fev. 2024.

YANG, Shan-Shan *et al.* Aqueous Synthesis of CdTe/CdSe Core/Shell Quantum Dots as pH-sensitive fluorescence probe for the determination of ascorbic acid. **Journal of Fluorescence**, v. 21, n. 3, p. 1123-1129, 1 maio 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10895-010-0788-9>. Acesso em: 27 mar. 2024.

YANG, Weimin *et al.* The effect of concentration precursor reagents on the excitation spectra of the ZnO quantum dots in the solution. **Materials Letters**, v. 141, p. 330-332, 15 fev. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.117>.

YAO, Y. *et al.* Carbon dots based photocatalysis for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 1 abr. 2022. v. 10, n. 2.

YOFFE, AD. Low-dimensional systems: Quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems. **Advances in Physics**, v. 51, n. 2, p. 799-890, 1 mar. 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00018730110117451>.

ZHANG, Yanjie; CLAPP, Aaron. Overview of stabilizing ligands for biocompatible quantum dot nanocrystals. **Sensors**, v. 11, n. 12, p. 11036-11055, 1 dez. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/s111211036>. Acesso em: 27 mar. 2024.

APÊNDICE A – TABELAS

Tabela 1A – Condições dos parâmetros sintéticos para obtenção dos PQs de AgInTe₂ com borohidreto de sódio otimizados pelo grupo

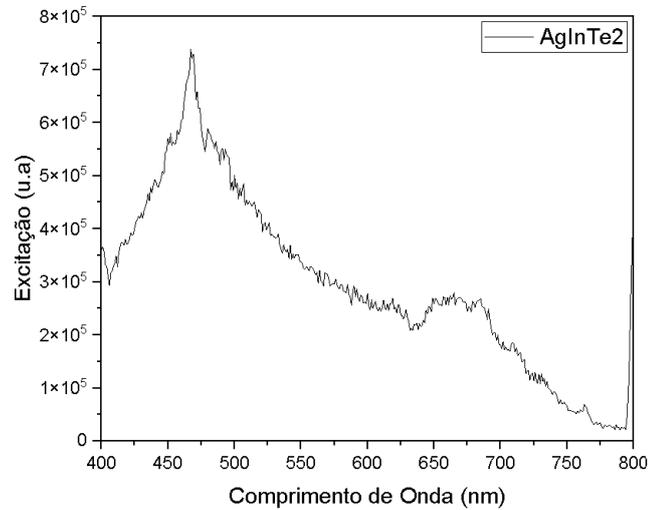
Proporção Prata-Índio	Proporção NaBH₄:Te	Proporção MSA:Ag:In	Tempo de síntese
2:1	2,5:1	2,75:2:1	2h

*Quantidade de borohidreto utilizada nas sínteses: 0,0042 g (111,0 µmol)

Fonte: O autor (2024)

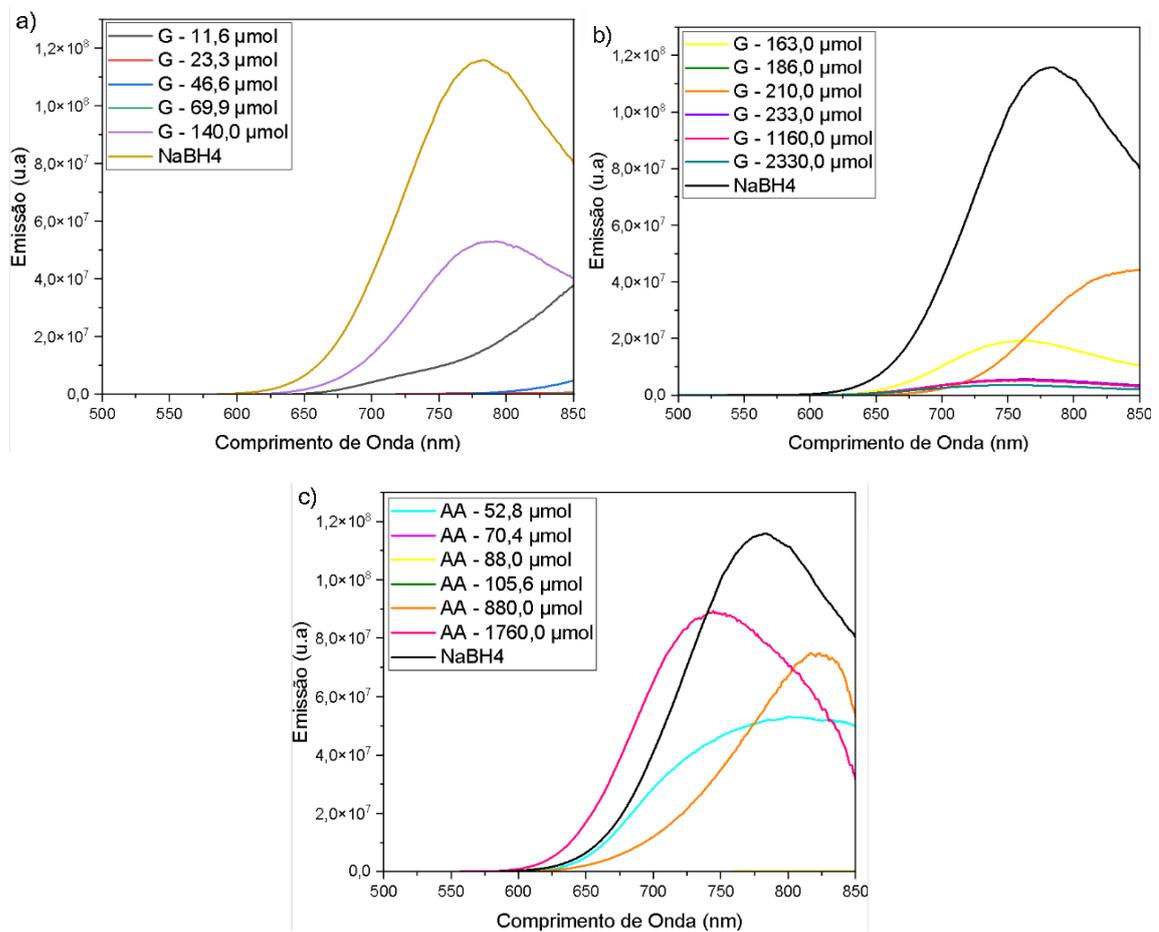
APÊNDICE B – IMAGENS (GRÁFICOS)

Figura 26: Gráfico de excitação da amostra de AgInTe₂



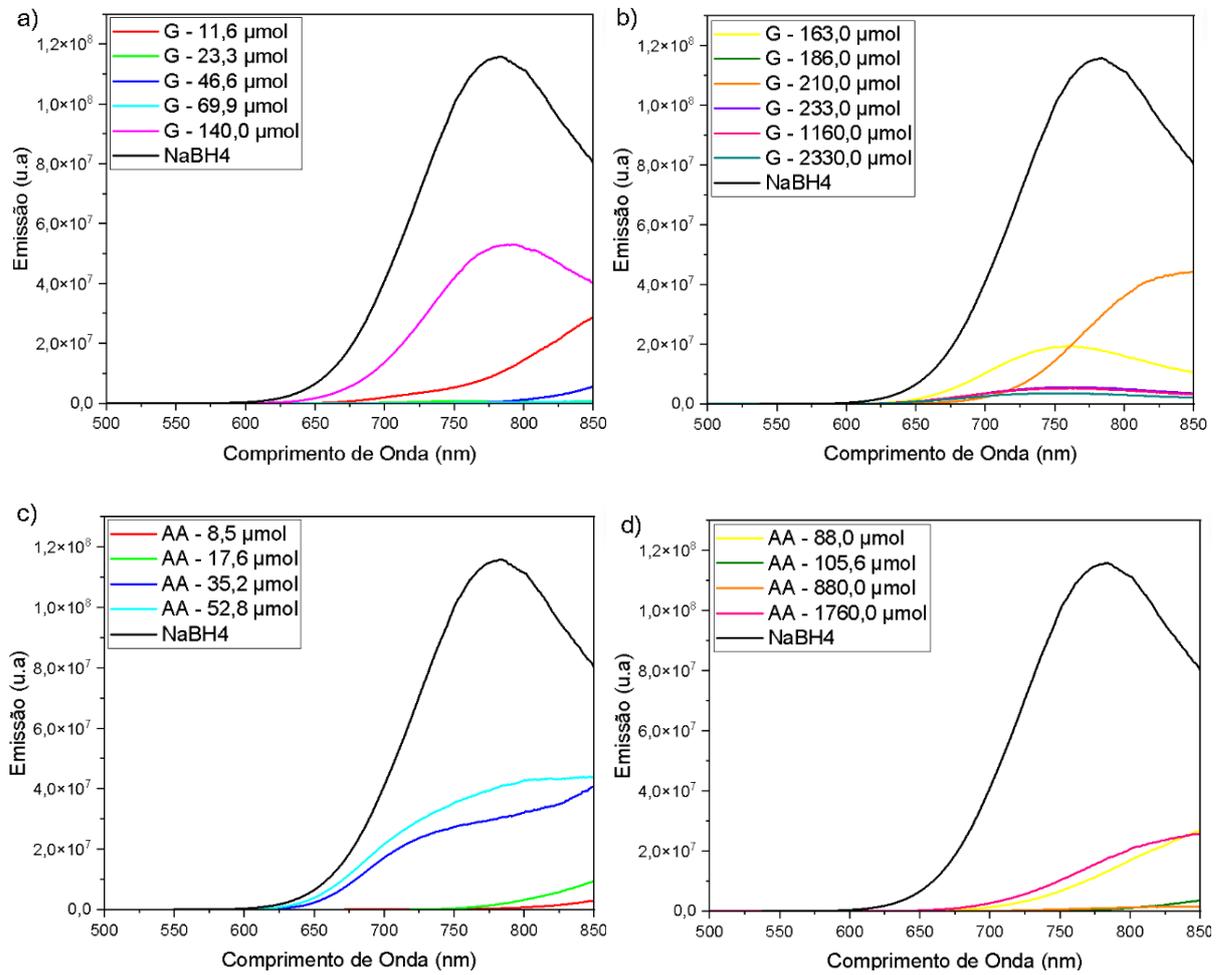
Fonte: O autor (2024)

Figura 27: Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 470$ nm) (a, b) glicose (c) ácido ascórbico dos PQs de AgInTe₂ com 3 dias de síntese em comparação com os PQs com o borohidreto de sódio.



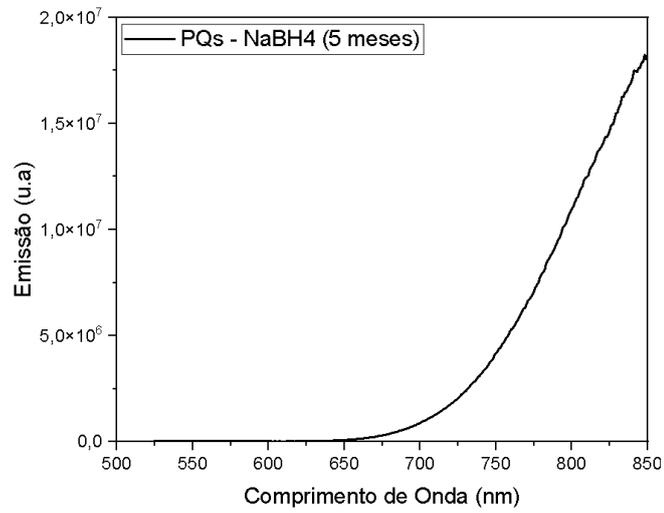
Fonte: O autor (2024)

Figura 28: Espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 470 \text{ nm}$) (a, b) glicose (c, d) ácido ascórbico dos PQs de AgInTe_2 com 14 dias de síntese em comparação com os PQs com o borohidreto de sódio.



Fonte: O autor (2024)

Figura 29: Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$) dos PQs de borohidreto depois de 5 meses



Fonte: O autor (2024)