



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS**

LARISSA DIAS DA SILVA SANTOS

**Estudo de novas rotas sintéticas para obtenção de
nanocristais ternários de seleneto de prata e ferro em
meio coloidal aquoso**

Recife

2022

LARISSA DIAS DA SILVA SANTOS

Estudo de novas rotas sintéticas para obtenção de nanocristais ternários de seleneto de prata e ferro em meio coloidal aquoso

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais pelo Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração: Materiais não metálicos

Orientador(a): Giovannia Araujo de Lima Pereira

Co-orientador(a): Maria Goreti Carvalho Pereira

Recife

2022

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

S237e Santos, Larissa Dias da Silva
Estudo de novas rotas sintéticas para obtenção de nanocristais ternários de seleneto de prata e ferro em meio coloidal aquoso / Larissa Dias da Silva Santos. – 2022.
72 f.: il., fig., tab.

Orientadora: Giovannia Araujo de Lima Pereira.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2022.
Inclui referências e apêndices.

1. Materiais não metálicos. 2. Pontos quânticos. 3. Semicondutores ternários. 4. Síntese em meio aquoso. I. Pereira, Giovannia Araujo de Lima (orientadora). II. Título.

620.19

CDD (23. ed.)

UFPE- CCEN 2023 - 168

LARISSA DIAS DA SILVA SANTOS

**ESTUDO DE NOVAS ROTAS SINTÉTICAS PARA OBTENÇÃO DE
NANOCRISTAIS TERNÁRIOS DE SELENETO DE PRATA E FERRO EM
MEIO COLOIDAL AQUOSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 16/12/2022

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Giovannia Araújo de Lima Pereira (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^ª. Dr^ª. Marcella Auxiliadora de Melo Lucena (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^º. Dr. Leonis Lourenço da Luz (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Foram muito aprendizados durante a jornada do mestrado. Primeiramente eu agradeço à Deus por ter me proporcionado à oportunidade de ser paga para fazer o que eu mais gosto: estudar. Tive muitos momentos difíceis e sem Deus, tenho certeza que não conseguiria chegar à lugar nenhum.

Agradeço à pós-graduação em Ciência de Materiais, ao Departamento de Química e de Física, a todos os professores e servidores. Agradeço pelo financiamento que a CAPES proporcionou para a realização desta pesquisa.

Agradeço ao meu querido esposo por toda a paciência e auxílio que me deu para a realização deste trabalho. Tive a sorte de ter um marido formado na área de química: desta forma ele pôde me ajudar em muitas discussões onde eu precisava chegar a conclusões de ideias e pensamentos, afim de entender melhor o meu trabalho. Além de tudo isso, sempre confiou no meu potencial, até mesmo quando eu duvidei das minhas capacidades. Agradeço por tê-lo ao meu lado em todos os momentos, isso é a marca de companheirismo do nosso matrimônio.

Agradeço à minha família que sempre me deu apoio. Obrigada a todas as minhas irmãs, irmãos, tias e “mães”. Com certeza, a influência das minhas irmãs pedagogas e universitárias contribuíram muito para que eu crescesse com muita vontade de aprender. Agradeço aos meus sogros que me apoiam e sentem orgulho de mim. Aos meus amigos que aturaram meus desabafos nos momentos difíceis da escrita e que sempre acreditaram em mim. Sem o apoio deles eu não teria conseguido. Agradeço também à minha psicóloga que me ajudou muito.

Estou extremamente grata às minhas orientadoras pela grande oportunidade de trabalhar em uma área tão importante e que me enriqueceu de forma imensurável. Me sinto muito mais capaz de entender as nuances dos trabalhos da vida acadêmica, bem como o entendimento da minha relação com o mundo e a natureza. Agradeço demais aos integrantes do LINCC que me acolheram de pronto e me auxiliaram a aprender sobre este trabalho, sobre as práticas de laboratório, sobre utilização sustentável dos recursos do LINCC e pelas risadas nos momentos de intervalo na salinha.

RESUMO

Os nanomateriais têm sido bastante explorados por apresentarem propriedades físico-químicas únicas. Os pontos quânticos (PQs) são nanopartículas (NPs) de tamanhos na faixa de 1 a 20 nm e são afetadas pelo regime de confinamento quântico. Os PQs podem ser aplicados em coleta de energia, sensores, biologia, medicina, entre outros. Tradicionalmente, os PQs são sintetizados como semicondutores binários II-VI, porém os PQs à base de cádmio são tóxicos ao organismo humano, apesar de serem bastante explorados por suas excelentes propriedades ópticas. Além disso, esses PQs são geralmente sintetizados em solventes orgânicos, o que limita sua aplicação em sistemas biológicos. Uma alternativa ao uso desses PQs são os semicondutores ternários sintetizados em meio aquoso preparados, principalmente, a partir dos elementos dos grupos I-III-VI e receberam bastante atenção pela sua baixa toxicidade, suas propriedades ópticas ajustáveis, grandes coeficientes de absorção, alta eficiência de conversão e valores reduzidos de *bandgap*. O AgFeSe_2 é um bom candidato que possui as características citadas acima e ainda tem sido pouco explorado na literatura. Deste modo, o presente trabalho possui como objetivo o estudo de um método de síntese para o semicondutor ternário AgFeSe_2 estabilizado com o ácido 3-mercaptopossuccínico (MSA), em meio aquoso. Para tal, foram estudados como os fatores: proporção entre os reagentes, temperatura, uso ou não de atmosfera inerte, e pH que influenciam na estabilidade e propriedades ópticas das NPs de AgFeSe_2 . Foi verificado que sem o uso de gás e usando MPA as soluções não permaneceram estáveis do ponto de vista coloidal. Com o uso da atmosfera inerte e MSA, foi possível obter duas sínteses que se mantiveram estáveis por mais de 4 meses. Foram realizadas caracterizações por Espectroscopia de Absorção e Emissão, além de análises de DRX e ICP-OES que exibiram bandas alargadas e sem emissão na região analisada. Por DRX foi possível inferir que houve a formação de uma mistura de materiais, incluindo estruturas de óxido de ferro. Serão necessárias novas análises para melhores conclusões sobre a composição.

Palavras-chave: pontos quânticos; semicondutores ternários; síntese em meio aquoso.

ABSTRACT

Nanomaterials have been widely explored due to their unique physicochemical properties. Quantum dots (PQs) are nanoparticles (NPs) with sizes in the range of 1 to 20 nm and are affected by the quantum confinement regime. PQs can be applied in energy collection, sensors, biology, medicine, among others. Traditionally, PQs are synthesized as II-VI binary semiconductors, but cadmium-based PQs are toxic to the human body, despite being widely explored for their excellent optical properties. Furthermore, these PQs are generally synthesized in organic solvents, which limits their application in biological systems. An alternative to the use of these PQs are ternary semiconductors synthesized in aqueous media, prepared mainly from elements of groups I-III-VI and have received a lot of attention due to their low toxicity, adjustable optical properties, large absorption coefficients, high efficiency conversion and reduced bandgap values. AgFeSe_2 is a good candidate that has the characteristics mentioned above and has still been little explored in the literature. Therefore, the present work aims to study a synthesis method for the ternary semiconductor AgFeSe_2 stabilized with 3-mercaptopropanoic acid (MPA), in an aqueous medium. To this end, the following factors were studied: proportion between reagents, temperature, use or not of an inert atmosphere, and pH that influence the stability and optical properties of AgFeSe_2 NPs. It was verified that without the use of gas and using MPA the solutions did not remain stable from a colloidal point of view. With the use of the inert atmosphere and MPA, it was possible to obtain two syntheses that remained stable for more than 4 months. Absorption and Emission Spectroscopy characterizations were carried out, in addition to XRD and ICP-OES analyses, which exhibited broad bands and no emission in the analyzed region. Using XRD, it was possible to infer that a mixture of materials was formed, including iron oxide structures. New analyzes will be necessary to obtain better conclusions about the composition.

Keywords: quantum dots; ternary semiconductors; synthesis in aqueous medium.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – (a) Representação convencional da estrutura da banda de energia eletrônica para um material sólido na separação interatômica de equilíbrio. (b) A energia eletrônica em função da separação interatômica para um agregado de átomos, ilustrando como é gerada a estrutura da banda de energia na separação de equilíbrio em (a)..... 17
- Figura 2 – Estrutura de bandas de materiais isolantes, semicondutores e condutores. 18
- Figura 3 – Representação esquemática de uma transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução como resultado da absorção de um fóton pelo elétron. 19
- Figura 4 – (a) Absorção de borda de banda, (b) Recombinação excitônica com emissão de fótons, (c) Decaimento do elétron para estados intermediários causados por defeitos, (d) Recombinação elétron-buraco estado doador de elétrons aprisionado para banda de valência. 21
- Figura 5 – (a) Representação esquemática de uma transição eletrônica com formação de um par excitônico e o raio de Bohr do éxciton (α_B) e (b) modelo de confinamento quântico em pontos quânticos. 22
- Figura 6 – Densidade de estados energéticos em uma banda de um semicondutor em função do número de dimensões confinadas..... 22
- Figura 7 – Ilustração da discretização dos níveis de energia com o aumento do *bandgap* em função da diminuição do tamanho da nanopartícula. 23
- Figura 8 – Estrutura dos ligantes ácido mercaptosuccínico e ácido mercaptopropiônico..... 25

Figura 9 –	Representação da estrutura de um PQ com presença da “casca” recobrando a superfície e sendo passivada pela presença de ligantes.....	25
Figura 10 –	Estrutura de calcopirita do semiconductor de AgFeSe_2	27
Figura 11 –	(a) Espectro de absorção e (b) imagem de microscopia eletrônica de transmissão de AgFeSe_2	28
Figura 12 –	(a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão e (b) espectro de absorção de AgFeSe_2	28
Figura 13 –	(a) Esquema do processo de formação das nanopartículas de $\text{AgInSe}_2\text{-ZnSe}$ e (b) Percentual de rendimento quântico por comprimento de onda para as razões molares de 2:1, 4:1, 8:1 e 10:1 e imagem fluorescente de células marcadas com $\text{AgInSe}_2\text{-ZnSe}$	30
Figura 14 –	Fluxograma das etapas de investigação executadas no presente trabalho.	34
Figura 15 –	Ilustrações das etapas de síntese dos sistemas coloidais: (a) pesagem dos reagentes; (b) ajuste do pH da solução; (c) esquema de montagem do sistema de aquecimento com adição de Na_2SeO_3 e NaBH_4 , respectivamente, após a estabilização da temperatura do sistema.....	37
Figura 16 –	Fotografia das amostras A1, A7, A8, A9 e A10.....	46
Figura 17 –	Fotografia das amostras Sa4 e Sa7 com atmosfera logo após a finalização das sínteses.	47
Figura 18 –	Espectros de absorção das amostras Sa1 e Sa6.....	48
Figura 19 –	Espectros de absorção das amostras Sa8, Sa3 e Sa2	48
Figura 20 –	Espectros de absorção das amostras Sa5, Sa9 e Sa10.....	49
Figura 21 –	Espectros de Absorção das amostras Sa4 e Sa7 com atmosfera inerte.	50
Figura 22 –	Espectros de emissão das amostras Sa2 à Sa10, exceto Sa6.....	51

Figura 23 –	Espectros de absorção das amostras Ss1, Ss10, Ss8 e Ss6.	53
Figura 24 –	Espectros de absorção das amostras Ss3 e Ss9.....	53
Figura 25 –	Espectros de absorção das amostras Ss2 e Ss5.....	54
Figura 26 –	Espectros de emissão das amostras Ss1 à Ss10.	55
Figura 27 –	Perfis de Difração de raios-X das amostras Sa4 e Sa7.	58
Figura 28 –	Difratograma da amostra Sa7 com os picos assinalados no difratograma semelhantes aos difratogramas de seleneto de prata, ferro, prata, selênio, óxido de ferro.	59
Figura 29 –	Difratograma de nanopartículas de CuFeSe_2 (azul), estrutura do CuFeSe_2 (preto) e o código JPCDS No.81-1959 das NPs de CuFeSe_2 (vermelho).	59
Figura 30 –	Coloração das amostras Ss1, Ss4, Ss6 e Ss7, logo após a finalização da síntese	71
Figura 31 –	Coloração das amostras Sa2, Sa5, Sa8 e Sa10, logo após a finalização da síntese.....	71
Figura 32 –	Coloração das amostras Ss3 e Sa3 (duas primeiras à esquerda) e Ss9 e Ss9 (duas últimas à direita), logo após a finalização da síntese.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Condições de síntese do Estudo 1.....	36
Tabela 2 –	Fatores e Níveis do planejamento fatorial fracionário 2 ⁵⁻¹ para o Estudo 2.	38
Tabela 3 –	Condições de síntese obtidas a partir da Matriz de Planejamento Fatorial Fracionário 2 ⁵⁻¹	39
Tabela 4 –	Proporções estabelecidas entre as variáveis utilizadas no Estudo 2.	40
Tabela 5 –	Condições de Síntese do Estudo 2.....	42
Tabela 6 –	Condições de Síntese dos sistemas Sa4 e Sa7 com atmosfera inerte.	50
Tabela 7 –	Concentrações em mg.L ⁻¹ e mol.L ⁻¹ dos elementos Ag, Fe e Se das amostras Sa4 e Sa7, determinadas por ICP-OES (1ª análise).	60
Tabela 8 –	Concentrações em mg.L ⁻¹ e mol.L ⁻¹ dos elementos Ag, Fe e Se das amostras Sa4 e Sa7, determinadas por ICP-OES (2ª análise).	61
Tabela 9 –	Matriz do Planejamento Fatorial Fracionário.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
DRX	Difração de Raios-X
<i>E_g</i>	Valor de energia existente entre a BV e a BC (do inglês <i>Energy band gap</i>)
FWHM	Largura à meia altura da banda (do inglês <i>full width at half maximum</i>)
ICP-OES	Espectroscopia Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i>)
LEDs	Diodos emissores de luz (do inglês <i>light-emitting diode</i>)
MSA	Ácido 3-mercaptopuccínico
MPA	Ácido 3-mercaptopropiônico
NPs	Nanopartículas
PL	Fotoluminescência (do inglês <i>photoluminescence</i>)
PQs	Pontos Quânticos
RQL	Rendimento Quântico de Luminescência
UV-Vis	Espectroscopia no Ultravioleta-Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

2θ	Ângulo de difração
α_B	Raio de Bohr do éxciton
α_0	Raio de Bohr
β	Largura à meia altura da banda
d	Distância entre planos atômicos
D	Tamanho do cristalito
ε	Constante dielétrica do semicondutor
e	Carga do elétron
e^-	Elétron
h	Constante de Planck
h^+	Buraco deixado pelo elétron
K	Fator de Forma
λ	Comprimento de onda
m_e^*	Massa efetiva do elétron
m_h^*	Massa efetiva do buraco
n	número natural
$\sin \theta$	Seno do ângulo de incidência do feixe em relação ao plano
θ	Ângulo de Bragg

SUMÁRIO

1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
1.1	NANOMATERIAIS: PONTOS QUÂNTICOS.....	15
1.2	PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DOS PONTOS QUÂNTICOS	16
1.2.1	Bandas de Energia e <i>Bandgap</i>	16
1.2.2	Par Excitônico.....	19
1.2.3	Efeito de Confinamento Quântico.....	21
1.2.4	Propriedades ópticas dos Pontos Quânticos.....	23
1.3	PONTOS QUÂNTICOS DE SEMICONDUTORES TERNÁRIOS.....	25
1.3.1	Pontos Quânticos de AgFeSe_2	26
1.4	MÉTODOS DE SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS TERNÁRIOS.....	29
2	OBJETIVOS.....	32
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	32
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	33
3.1	MATERIAIS.....	33
3.2	SÍNTESE DOS PONTOS QUÂNTICOS TERNÁRIOS DE AGFESE_2	33
3.2.1	Estudo 1.....	34
3.2.2	Estudo 2.....	38
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS PONTOS QUÂNTICOS TERNÁRIOS DE AGFESE_2	43
3.3.1	Espectroscopia Eletrônica de Absorção.....	43
3.3.2	Espectroscopia de Emissão.....	43
3.3.3	Difração de Raios-X (DRX).....	43
3.3.4	Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).....	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.1	ESTUDO 1: SÍNTESES DE A1 A A11.....	46
4.2	ESTUDO 2: AMOSTRAS SA1 À SA10 E SS1 À SS10.....	47

4.2.1 Espectroscopia de Absorção no Uv-Vis – Sínteses com atmosfera inerte (Sa1 a Sa10).....	47
4.2.2 Espectroscopia de Emissão – Sínteses com atmosfera inerte (Sa1 a Sa10)	51
4.2.3 Espectroscopia de Absorção no Uv-Vis – Sínteses sem atmosfera inerte (Ss1 a Ss10).....	52
4.2.4 Espectroscopia de Emissão – Sínteses sem atmosfera inerte (Ss1 a Ss10)	55
4.2.5 Difração de Raios-X.....	57
4.2.6 Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado	60
5 CONCLUSÃO.....	63
5.1 PERSPECTIVAS	65
REFERÊNCIAS	66
APÊNDICE A – MATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO.....	70
APÊNDICE B – IMAGENS DAS SÍNTESES.....	71

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 NANOMATERIAIS: PONTOS QUÂNTICOS

As crescentes descobertas na área dos nanomateriais têm sido impulsionadas por uma gama de propriedades únicas que estes possuem. As propriedades físico-químicas de alguns sólidos mudam drasticamente à medida que o tamanho do cristalito é reduzido a dimensões nanométricas. (BEBERWYCK, SURENDRANATH e ALIVISATOS, 2013). Dentre as nanopartículas coloidais de semicondutores existem os pontos quânticos (*em inglês, Quantum dots*), que são nanopartículas inorgânicas com propriedades ópticas únicas e que possuem tamanhos na faixa de 1 a 20 nm. Os pontos quânticos (PQs) foram observados pela primeira vez no ano de 1981 pelo cientista Alexey Ekimov, e no ano de 1984 em soluções coloidais por um cientista americano chamado L.E. Brus enquanto trabalhava num laboratório em Nova Jersey. (OLUWAFEMI, SAHKO, *et al.*, 2021). Hoje, estas nanopartículas (NPs) estão presentes em diversas aplicações e áreas, tais como, coleta de energia, iluminação, monitores, câmeras, sensores, tecnologias de comunicação e informação, biologia e medicina (ARQUER, TALAPIN, *et al.*, 2021). Além das aplicações citadas, novos métodos de síntese também têm sido desenvolvidos atuando como alternativas mais viáveis para geração de novos nanomateriais. Falath *et al* (2021), escreveram um artigo de revisão sobre os principais avanços que a área de nanomateriais tem contribuído para a nanotecnologia. Foram abordados os métodos de síntese mais utilizados nos últimos anos, a descrição das propriedades únicas dos nanomateriais, os avanços no campo de nanomateriais envolvendo carbono, materiais nanoporosos, nanopartículas núcleo-casca, nanofolhas 2D, nanomateriais baseados em metais, e etc (BAIG, KAMMAKAKAM e FALATH, 2021). Maqbool *et al* (2022), estudaram os métodos de síntese *Top-Down* (do inglês “*de cima para baixo*”) e *Bottom-up* (do inglês “*de baixo para cima*”) para fins de comparação e análise crítica desses dois métodos. Além disso, apresentaram os fatores que influenciam na síntese de diferentes nanomateriais, as vantagens e desvantagens de cada técnica (ABID, KHAN, *et al.*, 2022). Peng Mi resumiu estratégias de desenvolvimento de nanocarreadores responsivos a estímulos que aumentam a especificidade da entrega de drogas em regiões doentes de

corpos de seres vivos. Esses nanocarreadores podem responder a fatores a estímulos externos como ultrassom, calor, luz e campo magnético e estímulos internos como pH, potencial redox, entre outros (MI, 2020). Kheng *et al* (2020), desenvolveram PQs de AgInS₂/ZnS funcionalizadas com DNA como alternativa de baixa toxicidade para aplicações em bioimagem e detecção. Esses PQs possuem emissão no infravermelho próximo e foram sintetizados via injeção à quente em duas etapas em meio aquoso, diferente dos PQs que possuem substâncias orgânicas como solventes que dificultam aplicação em meios biológicos. O rendimento quântico de luminescência desses PQs foi de 55% a 700 nm de comprimento de onda de emissão e o tempo de decaimento foi de 900 ns. A forte emissão no infravermelho próximo e a biocompatibilidade desses PQs AIS/ZnS-DNA são bons candidatos ao uso em aplicações biomédicas (DELICES, MOODELLY, *et al.*, 2020). Em meio aos avanços na área dos nanomateriais, surgem alguns desafios que não devem ser desconsiderados. Entre alguns desafios críticos, é possível citar a presença de defeitos de superfície nas NPs, afetando o desempenho e suas propriedades únicas; a necessidade de utilização de instrumentação sofisticada para os processos de síntese de nanomateriais dificultando a produção em larga escala e aumentando o custo de produção; o processo de aglomeração das NPs seja por emaranhamento físico, interações eletrostáticas ou alta energia de superfície, comprometem as propriedades características de materiais em nanoescala pela diminuição da superfície de contato; materiais ultrafinos ainda são pouco explorados pela dificuldade de produção de sistemas estáveis, merecendo mais avaliações experimentais por suas propriedades promissoras; a pouca compreensão à respeito da toxicidade das NPs em relação aos seres vivos e meio ambiente. É necessário o estudo e investimento para que os nanomateriais produzidos sejam seguros para comercialização da nanotecnologia (BAIG, KAMMAKAKAM e FALATH, 2021).

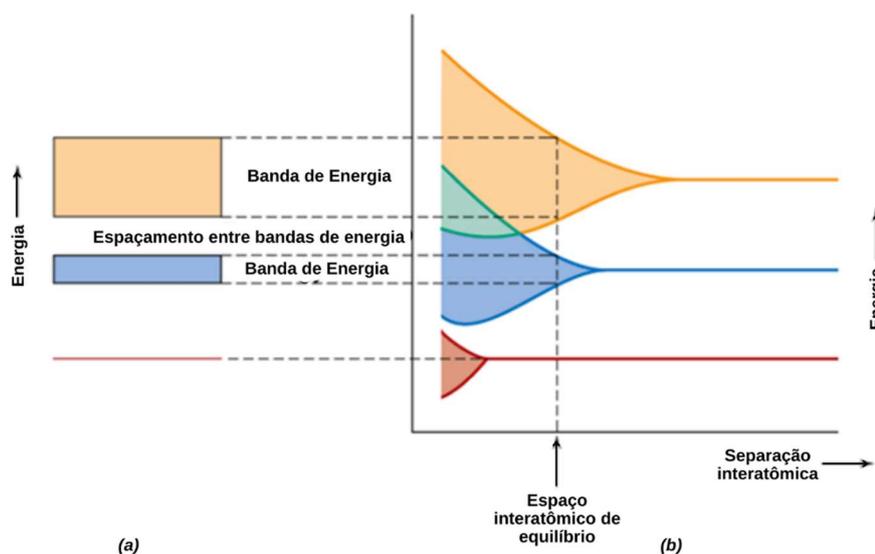
1.2 PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DOS PONTOS QUÂNTICOS

1.2.1 Bandas de Energia e *Bandgap*

É sabido pela literatura que os sólidos cristalinos possuem um arranjo atômico ordenado e que os átomos estão muito próximos uns dos outros. Conforme estes átomos se aproximam uns dos outros, os elétrons são

influenciados ou perturbados pelos núcleos e elétrons dos átomos vizinhos e a consequência deste fenômeno é que, num sólido macroscópico, cada estado atômico (orbital atômico) pode ser particionado em uma série de estados eletrônicos bem próximos entre si e com energias quantizadas, conhecido como bandas de energia (Figura 1) (CALLISTER JR. e RETHWISCH, 2016). No entanto, com a diminuição do tamanho para a escala nanométrica verifica-se uma diminuição de interações entre átomos vizinhos, e como resultado, as transições ópticas entre as bandas eletrônicas ocorrem para estados discretos de energia e as propriedades do nanomaterial tornam-se dependentes do tamanho (BURDA, CHEN, *et al.*, 2005).

Figura 1 – (a) Representação convencional da estrutura da banda de energia eletrônica para um material sólido na separação interatômica de equilíbrio. (b) A energia eletrônica em função da separação interatômica para um agregado de átomos, ilustrando como é gerada a estrutura da banda de energia na separação de equilíbrio em (a).

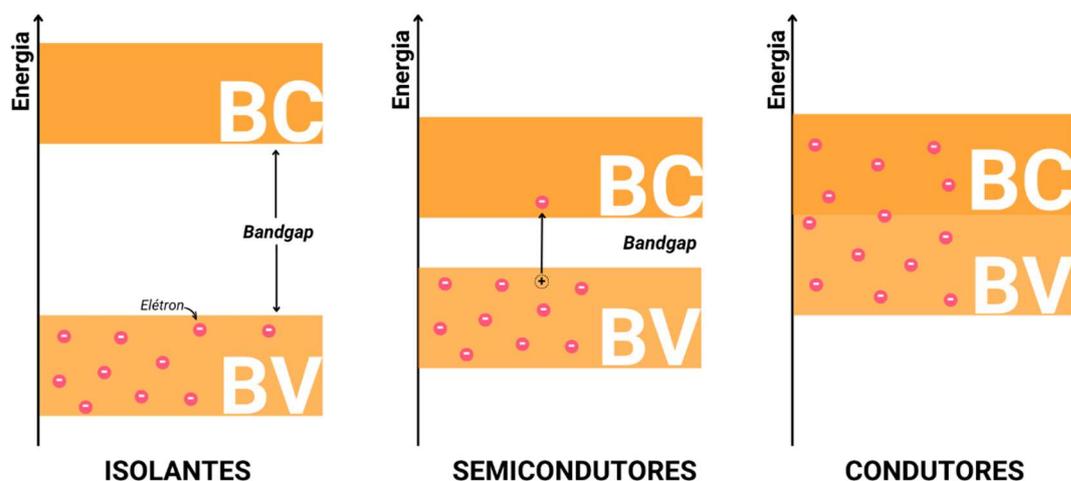


FONTE: (CALLISTER JR. e RETHWISCH, 2016).

A Figura 1 ilustra a estrutura de bandas de energia presentes em um material sólido. É conveniente notar-se que existem duas bandas principais conhecidas como Banda de Valência (BV), o estado de maior energia permitido ocupado por elétrons, que se apresenta na cor azul; e a Banda de condução, estado de menor energia permitido desocupado por elétrons (BC) que se apresenta na cor laranja. Entre essas bandas, existe um espaçamento ao qual os cientistas nomearam como *bandgap* (banda de energia proibida). O *bandgap*, representado por E_g , nada mais é do que a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução. Para que ocorra uma transição eletrônica da BV para a BC, é necessário que a energia fornecida pela fonte seja igual ou

maior do que o valor da energia do E_g , pois esse espaçamento entre as bandas é considerado uma zona proibida para os elétrons. Existem três tipos de materiais que tem suas características eletrônicas classificadas pelo tamanho do espaçamento entre as bandas: os materiais condutores, semicondutores e isolantes (Figura 2). Os condutores, à exemplo dos metais, possuem a BV semipreenchida ou uma sobreposição entre BV e a BC, permitindo, em ambos os casos, mobilidade eletrônica sem impedimentos energéticos. Nos materiais isolantes e semicondutores, o espaçamento entre as bandas de energia é maior e os elétrons devem receber energia para serem promovidos à banda de condução. A diferença entre os isolantes e semicondutores encontra-se no tamanho do *bandgap*: nos semicondutores, o espaçamento entre bandas de energia é estreito, enquanto que nos isolantes, esse espaçamento é relativamente largo (CALLISTER JR. e RETHWISCH, 2016). Os semicondutores podem ser definidos como materiais cujo gap de energia é definido por ser maior que zero até cerca de 4 elétron-volts (eV). Materiais com valor de *bandgap* igual a zero são metais ou semimetais, enquanto aqueles com *bandgap* de energia maior que 3 eV são conhecidos como isolantes, porém existem exceções à essas definições. O diamante é um material semicondutor apesar do seu *bandgap* ter valor de cerca de 6 eV e o GaAs é um semi-isolante com intervalo de energia de 1,5 eV. (YU e CARDONA, 2010). A Figura 2 ilustra as estruturas de bandas desses materiais.

Figura 2 – Estrutura de bandas de materiais isolantes, semicondutores e condutores.



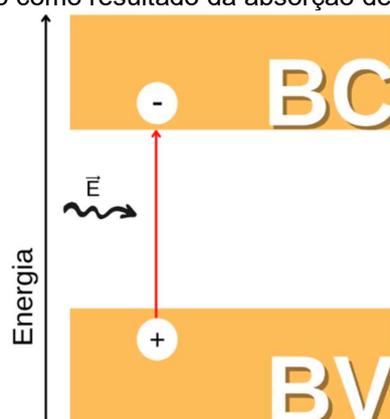
FONTE: A autora (2022)

A partir da Figura 2, é possível perceber que o espaçamento entre bandas no isolante é tão maior que seria necessária uma grande quantidade de energia para fazer com que o elétron fosse promovido da banda de valência para a banda de condução. Já nos semicondutores, o *bandgap* menor que 3 eV permite que o elétron transite da banda de valência para a banda de condução com maior facilidade. Nos condutores não existe espaçamento entre as bandas. Desta forma, os elétrons têm a liberdade de se movimentar da BV para a BC e vice-versa. Nos materiais semicondutores, quando ocorre a transição eletrônica, um fenômeno característico dos PQs acontece. Este fenômeno está explicado no próximo tópico.

1.2.2 Par Excitônico

Quando um elétron absorve energia de um fóton com energia suficiente para superar o E_g do material, este desloca-se da BV para a BC, deixando assim uma vacância (buraco virtual) na BV (Figura 3). Este buraco é simbolizado por h^+ . Durante esta transição, a interação entre o h^+ e o elétron excitado (e^-) formam uma espécie de interação eletrostática, já que estes possuem cargas opostas, e este par elétron-buraco é chamado de *éxciton*. O *éxciton* é uma quase-partícula que possui energia e é eletricamente neutra, deste modo, pode transportar energia sem transportar carga elétrica (OLUWAFEMI, SAHKO, *et al.*, 2021).

Figura 3 – Representação esquemática de uma transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução como resultado da absorção de um fóton pelo elétron.



FONTE: A autora (2022)

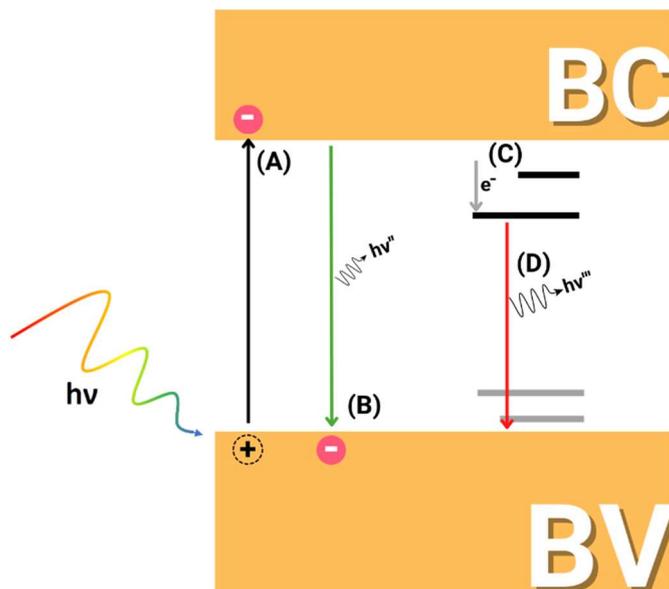
O par elétron-buraco também pode ser chamado de “espécie semelhante ao hidrogênio”, “átomo artificial” ou “par excitônico”. A distância entre o e^- e o h^+ é intitulado raio de Bohr do éxciton (α_B) (PEREIRA, 2016). Sendo considerado

como semelhante à um átomo hidrogenóide, o par excitônico pode ser regido e calculado através da equação do raio de Bohr (a_0):

$$a_0 = \frac{h^2 \varepsilon}{4\pi^2 e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (1)$$

Onde h é a constante de Planck, ε é a constante dielétrica do semicondutor, e é a carga do elétron e m_e^* e m_h^* são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente. Diante desta equação, é possível perceber que o cálculo do a_0 é dependente do material que está sendo sintetizado por depender do valor da constante dielétrica do semicondutor (DONEGÁ, 2014). A emissão de fluorescência ocorrerá quando o elétron retornar do estado excitado na banda de condução para a banda de valência liberando a energia previamente absorvida. É sabido que o tempo de vida de um *éxciton* é muito curto, e assim, os elétrons e buracos tendem a se recombinar rapidamente, emitindo fótons com energia específica que corresponde ao *bandgap*. Essa energia emitida pelos fótons é sempre menor que a energia de excitação, pois parte dessa energia pode ser liberada de forma não-radiativa (OLUWAFEMI, SAHKO, *et al.*, 2021). Existem múltiplas vias de recombinação/relaxação para o elétron excitado, porém, inicialmente, o elétron relaxa dentro da banda de condução e depois se recombina na banda de valência. É possível que haja alguns estados intermediários de energia dentro do *bandgap* onde os elétrons e/ou buracos podem ficar retidos antes de sua recombinação. Esses estados de armadilha são formados em razão de alguns defeitos como deslocamentos, vacâncias, substituições, defeitos de superfície e a presença de átomos intersticiais, impurezas (doping), etc. (Figura 4). Esse fenômeno afeta as bandas de absorção e emissão: emissão com menos energia e bandas muito largas, o que não é interessante para este trabalho, visto que o objetivo é obtenção de NPs com maior rendimento quântico de fotoluminescência (RQL) possível (OLUWAFEMI, SAHKO, *et al.*, 2021).

Figura 4 – (a) Absorção de borda de banda, (b) Recombinação excitônica com emissão de fótons, (c) Decaimento do elétron para estados intermediários causados por defeitos, (d) Recombinação elétron-buraco estado doador de elétrons aprisionado para banda de valência.



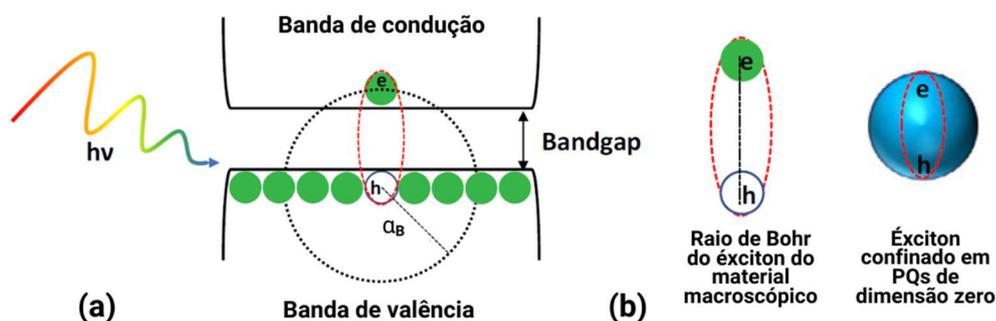
FONTE: A autora (2022)

1.2.3 Efeito de Confinamento Quântico

O raio de Bohr do éxciton não é uma simples variável a ser calculada como apenas propriedade do material estudado. Este possui uma aplicação muito importante na avaliação do efeito de confinamento quântico. Por sua vez, este efeito caracteriza as propriedades dos PQs e ocorre quando as três dimensões de uma nanopartícula são iguais ou menores que o raio de Bohr do éxciton. Na Figura 5, tem-se um modelo do que ocorre para que aconteça o efeito de confinamento quântico. Um feixe de energia, com o valor igual ou maior que o valor do *bandgap*, incide sobre as NPs ocasionando a transição do elétron da banda de valência para a banda de condução, havendo a formação do par excitônico (Figura 5(a)). O raio de Bohr do éxciton está representado na Figura 5(b), tanto para materiais em regime macroscópico quanto para os nanomateriais em regime de confinamento quântico.

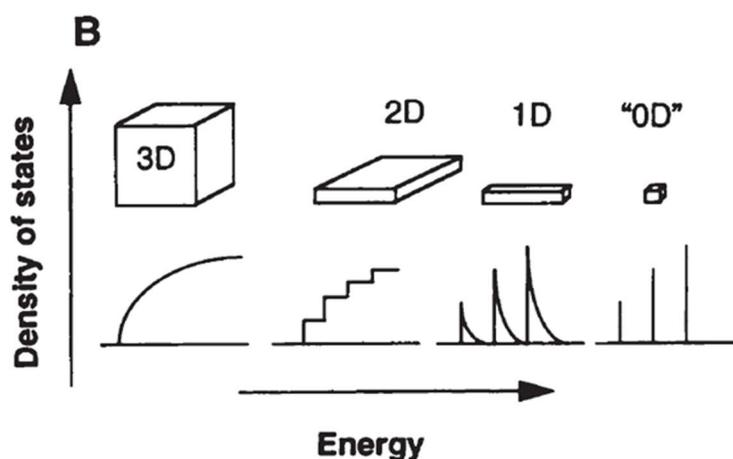
Com nanopartículas, o efeito de confinamento quântico pode ocorrer em uma, duas ou três dimensões considerando o modelo de partícula na caixa de acordo com a Figura 6.

Figura 5 – (a) Representação esquemática de uma transição eletrônica com formação de um par excitônico e o raio de Bohr do éxciton (α_B) e (b) modelo de confinamento quântico em pontos quânticos.



FONTE: (OLUWAFEMI, SAHKO, *et al.*, 2021)

Figura 6 – Densidade de estados energéticos em uma banda de um semiconductor em função do número de dimensões confinadas.

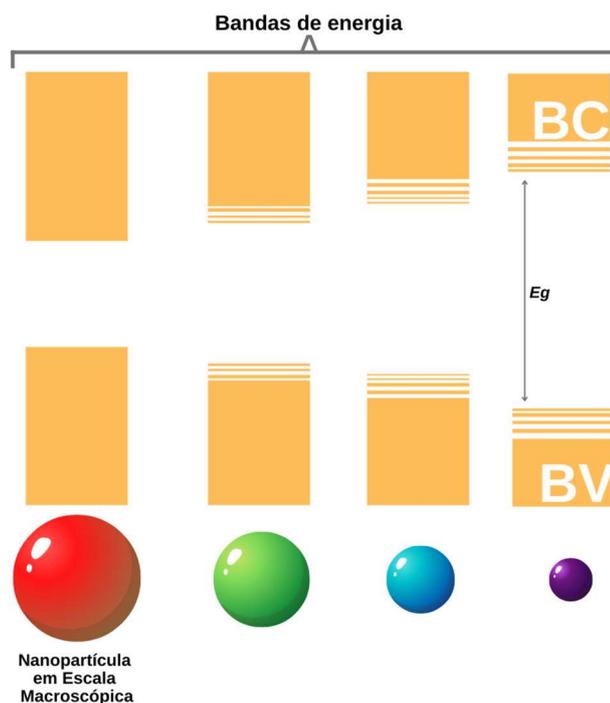


FONTE: (ALIVISATOS, 1996)

É possível notar que existe uma grande mudança nas propriedades ópticas das nanopartículas em função do tamanho. À medida que o tamanho do semiconductor se aproxima de α_B , o confinamento começa a alterar a função de onda do éxciton, induzindo mudanças nos estados eletrônicos que apresentam, como consequência, um aumento da energia do *bandgap* e discretização de níveis energéticos nas BV e BC com a diminuição do tamanho da nanopartícula, de acordo com a Figura 7 (DONEGÁ, 2014). Considerando este fato, à medida que o tamanho da nanopartícula se aproxima do α_B , para diferentes semicondutores, o início dos efeitos de confinamento quântico ocorrerá em dimensões diferentes. Materiais com E_g mais estreito possuem menores valores de α_B e, em oposição, os isolantes são caracterizados por éxcitons fortemente localizados e, portanto, α_B maiores (tipicamente <1 nm), e são, deste modo, afetados pelo confinamento quântico apenas para tamanhos já no regime de

clusters (agregado atômico). Assim sendo, as propriedades optoeletrônicas dos semicondutores tornam-se fortemente dependentes de tamanho e forma, tornando possível sintonizar a fotoluminescência (PL) dessas nanopartículas através de uma ampla janela espectral, alterando as proporções entre os reagentes, tamanho e forma destas (DONEGÁ, 2014).

Figura 7 – Ilustração da discretização dos níveis de energia com o aumento do *bandgap* em função da diminuição do tamanho da nanopartícula.



FONTE: A autora (2022)

À medida que o tamanho da nanopartícula é reduzido, o valor do *bandgap* aumenta, sendo necessário um maior valor de energia de excitação para que os elétrons se desloquem da banda de valência para a banda de condução. Consequentemente, os PQs absorvem energia em comprimentos de onda menores (mais energéticos) e emitem fótons também em regiões de comprimento de onda menores. Uma explicação mais detalhada encontra-se no tópico abaixo.

1.2.4 Propriedades ópticas dos Pontos Quânticos

O *bandgap* de um semicondutor está intimamente vinculado ao tamanho de um PQ, assim como a absorção. Os PQs menores têm um espectro de absorção que é deslocado para comprimentos de onda menores em relação a PQs maiores e também aos semicondutores macroscópicos. Após à

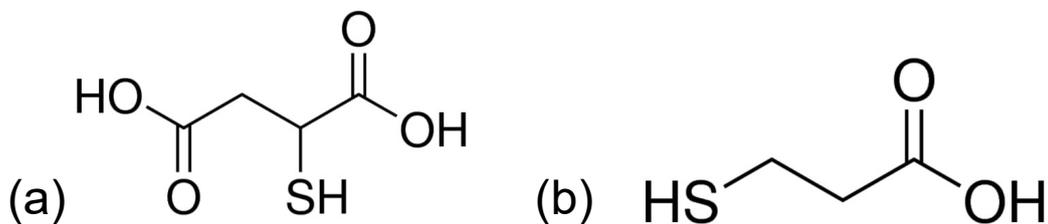
recombinação excitônica, a energia emitida é alta demais para ser dissipada apenas pelos modos vibracionais do sistema, sendo assim, esta energia é liberada na forma de fótons. Os PQs, deste modo, apresentam o fenômeno da fluorescência, que nada mais é do que a liberação de fótons através dos decaimentos radiativos (ALIVISATOS, 1996). Os fluoróforos (substâncias que apresentam o fenômeno de fluorescência), após a excitação, apresentam valores menores de energias emitidas em comparação com o valor de energia que foi usado para a excitação da amostra, havendo um deslocamento na banda de emissão para comprimentos de onda maiores em relação à banda de absorção. Esse fenômeno é chamado de deslocamento de Stokes, onde a energia de emissão é tipicamente menor que a de absorção (R. LAKOWICZ, 2006).

Em resumo, o comprimento de onda de emissão deve ser maior do que o comprimento de onda de absorção. A posição onde encontra-se o máximo da banda de emissão também é dependente do tamanho médio do PQ, e a largura à meia altura da banda FWHM (do inglês *full width at half maximum*) está relacionada com a distribuição do tamanho dos PQs e com a passivação da superfície dos nanocristais (PEREIRA, 2016). Quando os semicondutores possuem tamanhos semelhantes, o espectro de absorção apresenta-se mais estreito, pois as partículas de mesmo tamanho ou de tamanhos semelhantes irão absorver fótons nos mesmos comprimentos de onda; e a faixa de comprimentos de onda na qual as partículas irão emitir se torna menor.

Os defeitos de superfície dos PQs são outros fatores que podem interferir no espectro de emissão da amostra. Estes defeitos são gerados por ligações químicas incompletas que geram estados energéticos intermediários que afetam a recombinação excitônica, reduzindo o RQL. Para minimizar as armadilhas de superfície, cátions e ânions são utilizados para preencher ligações incompletas, de forma a se ligarem às moléculas presentes na superfície do PQ e tornando esta superfície passivada (Figura 8). Estes são chamados de estabilizantes. Além disso, é possível sintetizar uma espécie de “casca” ao redor da nanopartícula que também pode ser classificado como um processo de passivação. É importante que a casca possua um *bandgap* maior (quando se trata de outro semicondutor diferente do semicondutor do núcleo) do que do

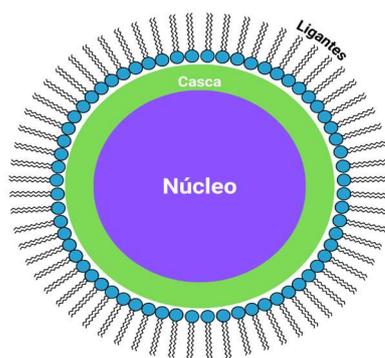
bandgap da “partícula-núcleo” (Figura 9) de forma que as ligações incompletas, vacâncias, entre outros, sejam preenchidas. Desta forma, o sinal de emissão da amostra é intensificado e há um aumento no RQL (RESHMA e MOHANAN, 2019).

Figura 8 - Estrutura dos ligantes ácido mercaptosuccínico e ácido mercaptopropiônico.



FONTE: A autora (2022)

Figura 9 – Representação da estrutura de um PQ com presença da “casca” recobrendo a superfície e sendo passivada pela presença de ligantes.



FONTE: A autora (2022)

1.3 PONTOS QUÂNTICOS DE SEMICONDUTORES TERNÁRIOS

A composição dos pontos quânticos não só interfere nas propriedades de emissão dos PQs: dependendo dos elementos que formam o sistema, estes podem ter a desvantagem de serem tóxicos para os seres humanos e o ambiente, como será explicado a seguir. Tradicionalmente, os PQs são tipicamente sintetizados como nanopartículas semicondutoras binárias dos grupos II, VI (por exemplo, CdSe, ZnS etc.) e elementos dos grupos IV, VI (por exemplo, PbTe, PbS) da tabela periódica. Os PQs à base de cádmio têm servido como objeto de estudo desta área por suas excelentes propriedades ópticas e suas aplicações em medicina, eletrônica e alguns setores da indústria (TSOLEKILE, PARANI, *et al.*, 2017). No entanto, a toxicidade inerente dos PQs contendo Cd limita seu uso para aplicação em larga escala devido aos riscos

potenciais à saúde humana e ao meio ambiente. Já existem sínteses baseadas no encapsulamento desses PQs com diferentes invólucros como sílica, polímeros e etc., o que reduz a liberação de metais pesados do núcleo, porém não é possível dizer que esses PQs não são riscos potenciais, que são prejudiciais aos sistemas biológicos e ao meio ambiente (LI, GHULE e CHANG, 2017). Além disso, esses PQs são geralmente sintetizados com a utilização de solventes orgânicos, o que inviabiliza sua aplicação em sistemas biológicos. Sendo assim, a abordagem aquosa direta é mais barata que as outras, com menos etapas, com condições mais brandas e o material pode apresentar maior biocompatibilidade, tornando-o preferível para aplicações biológicas (OLUWAFEMI, MAY, *et al.*, 2020).

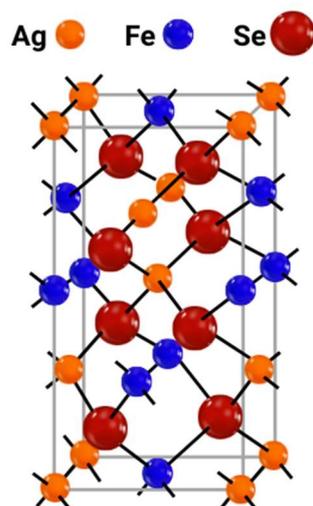
Na última década, PQs preparados a partir dos elementos dos grupos I, III, VI receberam grande atenção devido à sua baixa toxicidade para o ambiente e a população, suas propriedades ópticas ajustáveis pelo tamanho e composição (possibilitando que as NPs possuam emissão em uma larga faixa de comprimentos de onda) (OLUWAFEMI, SAHKO, *et al.*, 2021), grandes coeficientes de absorção, alta eficiência de conversão de energia em luz e valores reduzidos de *bandgap* (OMEHE e NWACHUKU, 2021). Essas nanopartículas são uma alternativa aos pontos quânticos baseados em Cd e Pb e possuem propriedades ópticas semelhantes. Os semicondutores ternários são constituídos por elementos dos grupos da tabela periódica IB (Cu ou Ag), IIIA (geralmente In, Sn, Al ou Ga), VIA (S, Se ou Te) e um ligante com o objetivo de estabilizar a estrutura do PQ (MUÑOZ, SANTOS, *et al.*, 2021). Possuem um pequeno *bandgap* direto com valores de 1,05 eV para CuInSe e 1,24 eV para AgInSe₂ (WU, JIANG, *et al.*, 2019) e (OLUWAFEMI, MAY, *et al.*, 2020).

1.3.1 Pontos Quânticos de AgFeSe₂

Os semicondutores ternários à base de ferro possuem propriedades optoeletrônicas que permitem que estes sejam aplicados em diversas áreas como em células solares, spintrônica, dispositivos termoelétricos, LEDs e ciências médicas. Essas nanopartículas podem ser encontradas na estrutura de calcopirita de estequiometria de XFeY₂, sendo X= Cu, Ag ou Au e Y= S, Se, Te (RANJAN, SUROLIA e CHAKRABORTY, 2021). Os compostos AgFeS₂, AgFeSe₂ e AgFeTe₂ são caracterizados por Ag em diferentes tipos de

coordenação na estrutura de calcopirita (Figura 10) e por distâncias Ag-Ag que são apenas ligeiramente maiores que o metal Fe (OMEHE e NWACHUKU, 2021).

Figura 10 - Estrutura de calcopirita do semiconductor de AgFeSe_2 .

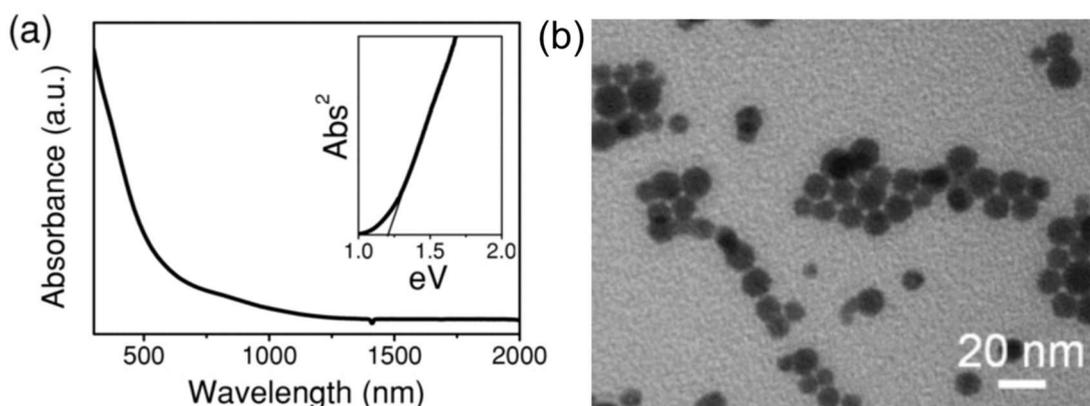


FONTE: A autora (2022)

Apesar do potencial destes nanocristais de calcogenetos de prata e ferro, nos dias atuais existem poucos relatos sobre a sua síntese, quer em meio orgânico ou aquoso. Muitas das suas propriedades têm sido descritas através de estudos computacionais.

Han et al. prepararam AgFeS_2 em meio aquoso, obtendo nanocristais esféricos com diâmetro médio de 15 nm, *bandgap* de 1,21 eV, e absorção desde o infravermelho próximo até ao visível (Figura 11), e verificaram que estas NPs apresentam comportamento paramagnético ou superparamagnético dependente da temperatura (HAN, GU, *et al.*, 2013).

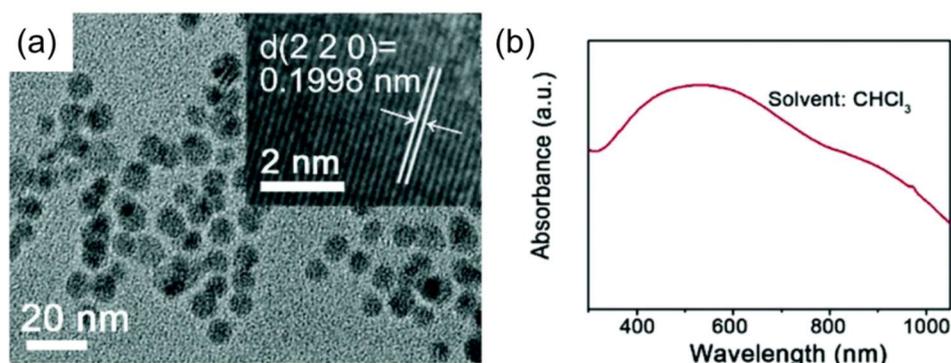
Figura 11 – (a) Espectro de absorção e (b) imagem de microscopia eletrônica de transmissão de AgFeSe₂.



FONTE: Adaptado de Han et al. (2013).

Em outro trabalho, Peng et al. prepararam AgFeS₂ em meio orgânico, e verificaram que estes nanocristais possuem energia de *bandgap* de 1,08 eV, com tamanho médio de 9,7 nm, e absorção desde o infravermelho próximo até ao visível com um máximo perto de 500 nm (Figura 12). Além disso, estes PQs apresentaram potencial para serem usados como agentes para terapia fototermal (PENG, LIU, *et al.*, 2020).

Figura 12 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão e (b) espectro de absorção de AgFeS₂.



FONTE: Adaptado de Peng et al. (2020).

No estudo de Omehe et al., o *bandgap* de AgFeSe₂ foi exibido em imagem com estrutura de bandas e valor de 0,05 eV, enquanto que o valor experimental aponta para de 0,23 eV. E o *bandgap* calculado para o AgFeSe₂ tem um valor de 1,30 eV (OMEHE e NWACHUKU, 2021). No entanto, não existem relatos da síntese destes nanocristais na literatura. Assim, para desenvolver um método sintético em meio aquoso para a preparação de PQs baseados em AgFeSe₂, é

necessário analisar as metodologias que têm sido propostas para outros PQs ternários.

1.4 MÉTODOS DE SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS TERNÁRIOS

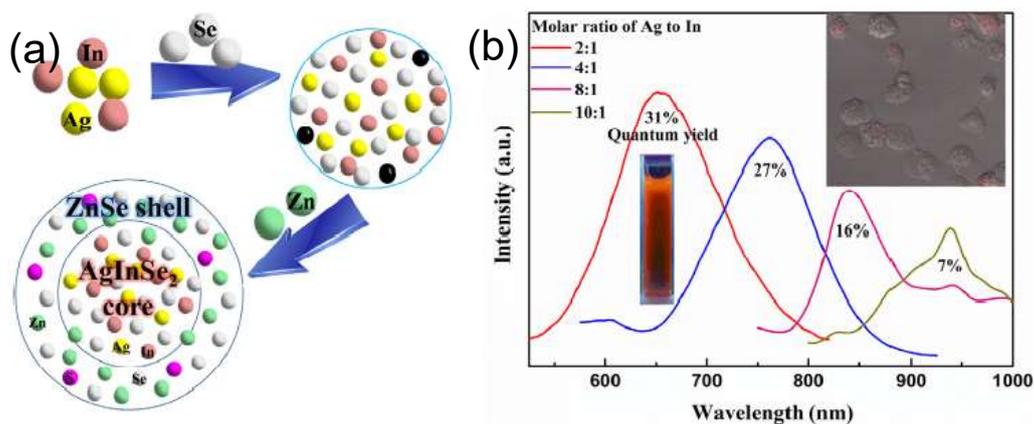
Existem diferentes protocolos para as sínteses de PQs. Inicialmente, é possível dividir esses protocolos em dois grandes grupos: métodos físicos e químicos de síntese. Nos métodos físicos, também conhecidos como métodos *Top-Down* (do inglês “*de cima para baixo*”), os PQs podem ser sintetizados através de técnicas como litografia, crescimento epitaxial em certos substratos, moagem por bolas, entre outros. Nessa abordagem, o material macroscópico é particionado até o estado de nanoestruturas (BAIG, KAMMAKAKAM e FALATH, 2021). Nos métodos químicos de síntese, a síntese coloidal é a mais utilizada, na maior parte dos casos (OLUWAFEMI, SAHKO, *et al.*, 2021). A síntese coloidal é conhecida como uma preparação de PQs do tipo “*bottom-up*” (do inglês *de baixo para cima*) onde irá ocorrer a nucleação em um solvente adequado (MUÑOZ, SANTOS, *et al.*, 2021). Entre os métodos de síntese mais utilizados é possível citar os métodos Solvotermiais e Hidrotermiais que, basicamente revelam o mesmo procedimento de execução, porém no hidrotermal, a síntese é realizada em água. Os nanomateriais são obtidos por meio de uma reação química heterogênea e em sistemas fechados (BAIG, KAMMAKAKAM e FALATH, 2021). No método solvotermal, a reação química ocorre acima do ponto de ebulição do solvente e para que isso ocorra é necessário o uso de uma autoclave. Os precursores metálicos são misturados com os ligantes de superfície, seguido de ajuste do pH e adição do precursor que contém o sal de calcogeneto. Essa mistura é colocada numa autoclave a temperaturas acima de 100 °C por um tempo que depende do ternário a ser sintetizado (MUÑOZ, SANTOS, *et al.*, 2021). Outro tipo de método de síntese bastante utilizado é o método de injeção à quente que tem início quando o precursor em temperatura ambiente é injetado no solvente aquecido causando a formação dos núcleos dos cristais. À medida que a temperatura do solvente vai arrefecendo, os núcleos vão se tornando partículas maiores, porém não há formação de novos núcleos em baixas temperaturas (JAIN, BHARTI, *et al.*, 2020). Outro método de síntese que pode ser utilizado como alternativa de síntese em larga escala às sínteses por injeção à quente é o método de aquecimento ou “*Heating-up*”. Este método

envolve sínteses a baixas temperaturas e dispensa o uso da injeção do precursor. Neste método, é possível ter o controle sobre o tamanho, morfologia e composição elementar das NPs. A síntese pode ocorrer em duas etapas de mistura dos precursores à uma temperatura específica (JAIN, BHARTI, *et al.*, 2020). Mais um método de síntese de NPs ternárias comumente utilizado é a síntese assistida por micro-ondas. Nesse método, os precursores metálicos são misturados com estabilizante em água, seguido do ajuste do pH e adição do sal de calcogeneto. Em seguida, a solução vai para o equipamento de micro-ondas e as sínteses ocorrem com temperaturas perto do ponto de ebulição da água (entre 90 °C e 100 °C). Uma grande vantagem desse método em relação aos outros citados acima é que o tempo de reação é resumido a poucos minutos, possibilitando a obtenção de PQs num intervalo de 5 a 30 min (MUÑOZ, SANTOS, *et al.*, 2021). Todas essas técnicas possuem vantagens e desvantagens e serão escolhidas de acordo com o que se deseja produzir.

Zikalala *et al.* abordaram um estudo à respeito da síntese em meio aquoso de ternários de ZnInS, suas propriedades e viabilidade celular. Eles usaram ácido tioglicólico e gelatina como ligantes e estabilizante (ZIKALALA, SUNDARARAJAN, *et al.*, 2020).

Che *et al.* sintetizaram PQs de AgInSe₂-ZnSe, altamente luminescentes e com emissão ajustável na região do infravermelho próximo, através de uma abordagem aquosa direta. O método utilizado dispensa o uso de solventes orgânicos e altas temperaturas de síntese. O pico de emissão de fotoluminescência dos PQs de AgInSe₂-ZnSe variou de 625 a 940 nm, com rendimentos quânticos de até 31% (Figura 13). Por possuírem baixa toxicidade, os PQs citados podem ser usados como bons marcadores celulares, mostrando grande potencial de aplicações em bioimagem (CHE, ZHU, *et al.*, 2016).

Figura 13 – (a) Esquema do processo de formação das nanopartículas de AgInSe₂-ZnSe e (b) Percentual de rendimento quântico por comprimento de onda para as razões molares de 2:1, 4:1, 8:1 e 10:1 e imagem fluorescente de células marcadas com AgInSe₂-ZnSe.



FONTE: Adaptado de Che et al. (2015).

As sínteses podem ser preparadas em solvente orgânico ou aquoso, porém, comparando-se os dois, a síntese aquosa apresenta baixa toxicidade, é de baixo custo e seus produtos podem ser dispersos em água, o que torna o sistema compatível com o meio biológico de acordo com os trabalhos acima citados (OLUWAFEMI, SAHKO, *et al.*, 2021).

No presente trabalho, foi proposta uma metodologia de síntese coloidal em meio aquoso para obtenção de pontos quânticos ternários de AgFeSe₂ através do método de injeção à quente. Nos tópicos seguintes, têm-se a metodologia utilizada para realização das sínteses, bem como a discussão dos resultados obtidos até então.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho possui como principal objetivo o desenvolvimento de uma metodologia sintética em meio aquoso para a preparação do semicondutor ternário AgFeSe_2 estabilizado com o ácido 3-mercaptopuccínico (MSA).

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimização de metodologia sintética para a preparação de nanocristais de AgFeSe_2 hidrofílicos;
- Estudo da influência da razão molar dos reagentes, temperatura, pH e atmosfera inerte na obtenção de AgFeSe_2 com boa estabilidade coloidal;
- Caracterização dos materiais por espectroscopias de absorção UV-Vis e emissão;
- Caracterização dos materiais por difração de raios-X e espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

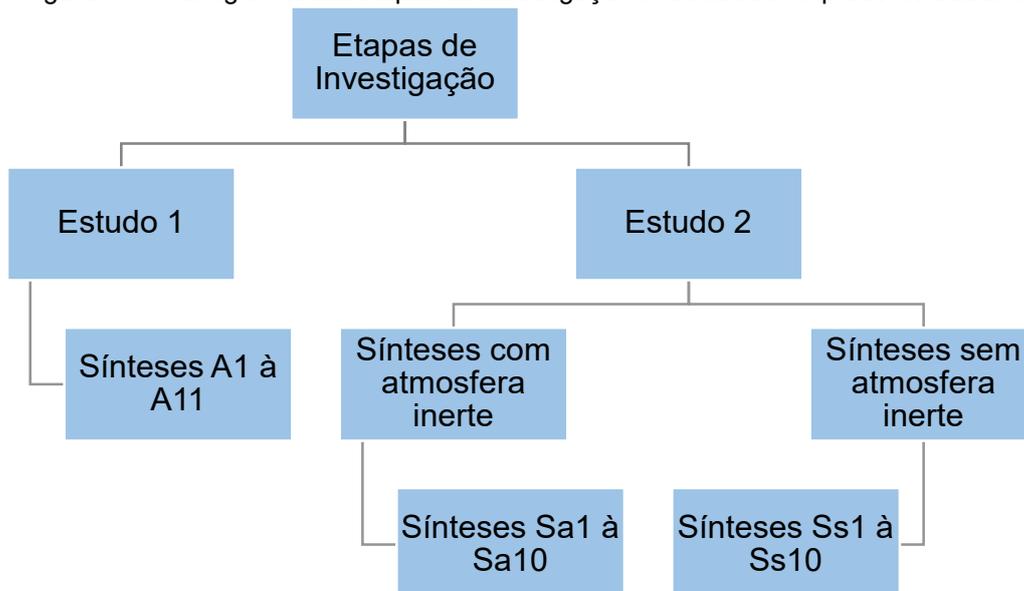
3.1 MATERIAIS

- Nitrato de prata P.A. ACS AgNO_3 , (VETEC QUÍMICA FINA, Brasil);
- Ácido 3-mercaptopropiônico MPA (Sigma Aldrich, EUA, $\geq 99\%$);
- Ácido mercaptosuccínico MSA (Sigma Aldrich, EUA, $\geq 99,0\%$);
- Selenito de sódio Na_2SeO_3 (Sigma Aldrich, EUA, 99%);
- Cloreto de ferro $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Synth, Brasil, P.A.);
- Hidróxido de sódio NaOH (Sigma Aldrich, EUA, $\geq 98\%$);
- Borohidreto de sódio NaBH_4 (Sigma Aldrich, EUA, $\geq 98\%$);
- Nitrato de ferro nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Synth, Brasil, 98,0-100%);
- Água ultrapura.

3.2 SÍNTESE DOS PONTOS QUÂNTICOS TERNÁRIOS DE AgFeSe_2

O protocolo de síntese do AgFeSe_2 consiste na formação de um sistema coloidal de nanopartículas com injeção à quente do calcogeneto reduzido (selênio) na solução de nitrato de prata e nitrato de ferro que contém o estabilizante. O procedimento utilizado foi obtido tendo como base os protocolos já descritos previamente pelo nosso grupo de pesquisa e no protocolo de síntese de CHE, ZHU, *et al.* (2016). Esse protocolo de síntese foi utilizado como base devido à escassez de trabalhos que abordem a síntese de AgFeSe_2 em água. O estudo da otimização da metodologia sintética do AgFeSe_2 foi dividido em duas etapas, designados por Estudo 1 e Estudo 2 de acordo com o fluxograma abaixo (Figura 14):

Figura 14 - Fluxograma das etapas de investigação executadas no presente trabalho.



FONTE: A autora (2022)

De forma geral, inicialmente foram preparadas as soluções de Na_2SeO_3 à 0,0625 mol em 0,25 L ($0,25 \text{ mol.L}^{-1}$), de NaOH à 1,5 mol em 0,5 L ($3,0 \text{ mol.L}^{-1}$) e de AgNO_3 à 0,00025 mol em 0,1 L ($2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Os valores de número de mols de Na_2SeO_3 e AgNO_3 foram definidos com base nas modificações realizadas em trabalhos que estavam sendo executados pelo nosso grupo de pesquisa (Tabela 1). Em seguida, foi pesado o precursor de ferro e o estabilizante de acordo com o estudo. E estes foram adicionados a uma solução de AgNO_3 e o pH ajustado, utilizando uma solução de NaOH . A mistura foi colocada em aquecimento, e adicionado o Na_2SeO_3 e o NaBH_4 . A reação ficou em agitação e aquecimento de acordo com os parâmetros estabelecidos em cada estudo.

3.2.1 Estudo 1

O Estudo 1 foi executado com base no protocolo de síntese de CHE, ZHU, *et al.* (2016).

- Foram pesados os reagentes $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, para as sínteses A1 (0,0540 g) e A2 (0,039 g), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para as demais sínteses, e o estabilizante (MSA) para todas as sínteses de acordo com a Tabela 1;
- Posteriormente, o precursor de ferro e o estabilizante foram colocados em um balão de fundo redondo de duas vias contendo

100 mL da solução de AgNO_3 , e foi feito o ajuste do pH para 5,0 ou 10,0, a depender do sistema (Tabela 1), utilizando a solução de NaOH à 3 mol.L^{-1} sob agitação;

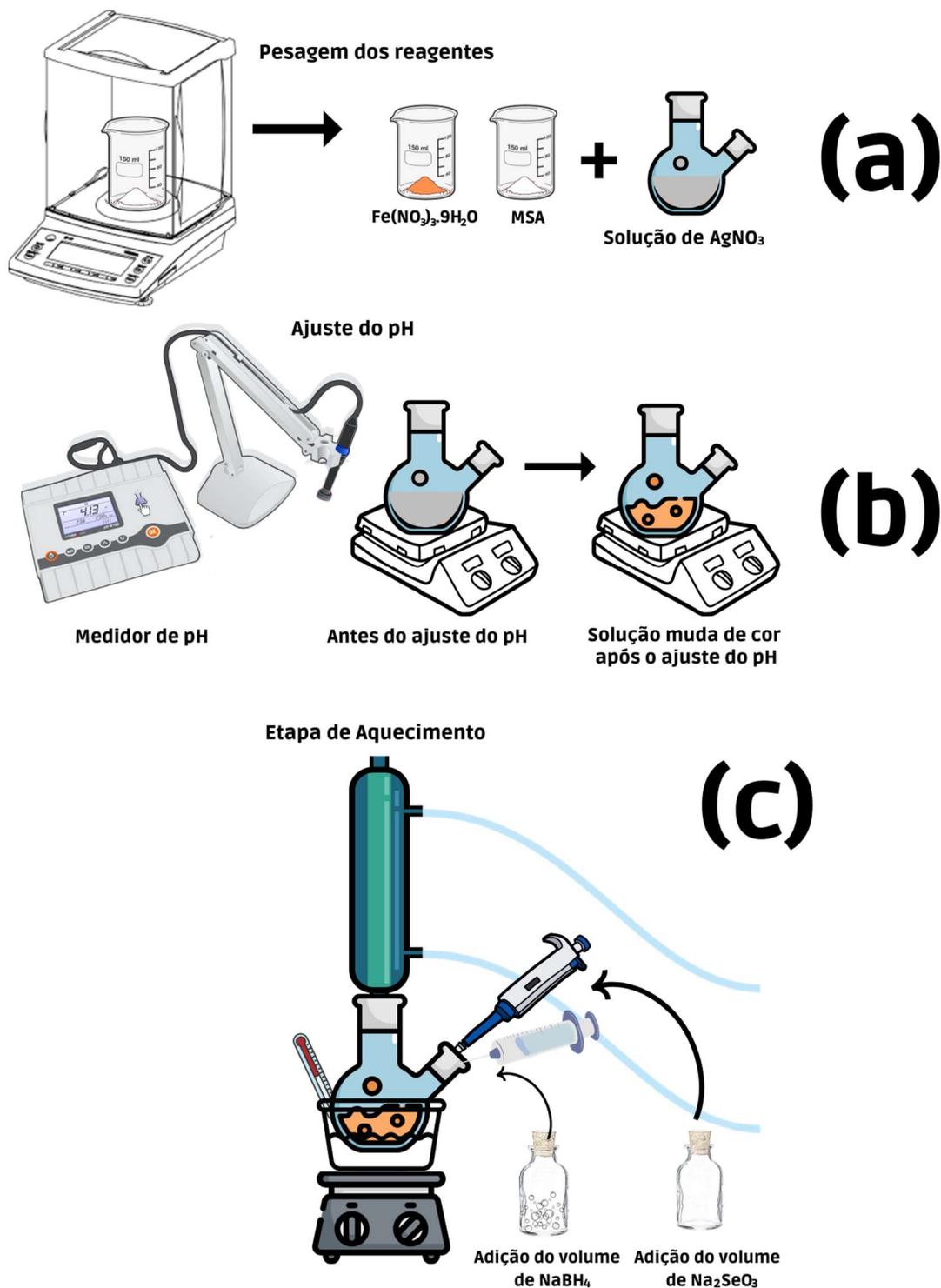
- Depois do ajuste do pH, as soluções que não apresentaram precipitado foram posicionadas nas chapas de aquecimento em um banho de óleo de silicone, com condensadores acoplados aos balões;
- Após a estabilização da temperatura da solução, de acordo com a Tabela 1, foi adicionado o volume de solução de Na_2SeO_3 e em seguida adicionou-se a massa de 0,00394 g de NaBH_4 que estava diluída em 3 mL de água ultrapura, e a contagem do tempo de síntese foi iniciada;
- Foram retiradas alíquotas das soluções com tempos de reação de 30, 60, 120 e 180 min. A Figura 15 apresenta o passo a passo deste protocolo experimental.

Tabela 1 - Condições de síntese do Estudo 1.

Sínteses	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11
Ag:Fe (mols)	2:2,3	1:1	1:1	1:1	2:1	1,5:1	26:1	22:1	15:1	22:1	22:1
Metais:Se (mols)	4,3:1	2:1	2:1	2:1	3:1	2,5:1	27:1	23:1	16:1	23:1	23:1
Massa de AgNO ₃	0,0340	0,0340	0,0340	0,0340	0,0170	0,2100	0,212	0,212	0,212	0,212	0,212
Massa de Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	-	-	0,0808	0,0810	0,0200	0,337	0,0196	0,0225	0,0337	0,0225	0,0225
Massa de FeCl ₂ .6H ₂ O	0,0540	0,0390	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Volume de Na ₂ SeO ₃ (solução de 0,25 mol.L ⁻¹)	-	-	-	-	2	10,4	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125
Massa de MSA	-	-	-	0,0360	0,0360	-	0,2252	0,2252	0,2252	0,2252	0,2252
Volume de MPA (μL)	82	82	-	-	-	1.296	-	-	-	-	-
Volume de água (mL)	30	30	30	30	30	20	100	100	100	100	100
pH	12	12	5	5	8,5	9	5	5	5	5	5
Tempo de síntese (min)	30	30	-	-	30	90	180	20	20	60	120
Temperatura (°C)	90	90	-	-	90	90	60	60	60	60	60

FONTE: A autora (2022)

Figura 15 - Ilustrações das etapas de síntese dos sistemas coloidais: (a) pesagem dos reagentes; (b) ajuste do pH da solução; (c) esquema de montagem do sistema de aquecimento com adição de Na_2SeO_3 e NaBH_4 , respectivamente, após a estabilização da temperatura do sistema.



3.2.2 Estudo 2

Com a finalidade de avaliar mais profundamente a influência das variáveis nos resultados das sínteses, um planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} foi elaborado. Assim foi decidido devido ao número elevado de fatores que possuem maior contribuição para os resultados obtidos. O planejamento fatorial completo não foi escolhido porque não haveria tempo hábil para a realização da quantidade de ensaios e, em um planejamento fatorial completo, existem alguns fatores que não possuem uma influência significativa sobre a resposta. O planejamento fatorial fracionário é suficiente para contemplar as informações preliminares necessárias à execução deste trabalho (NETO, SCARMINO e BRUNS, 2010).

Os fatores escolhidos que contribuem consideravelmente para a síntese foram: (i) tempo de síntese, (ii) número de mols do estabilizante (MSA), (iii) número de mols de Ag^+ e Fe^{3+} (Nº de Mols dos Metais), (iv) pH e (v) temperatura. A temperatura variou de 50, 70 e 90 °C. Os valores de pH utilizados foram de 5,0 e 10,0. Esses valores foram utilizados, pois a molécula de estabilizante ácido mercaptosuccínico (MSA) possui dois grupamentos carboxílicos e valores de pKa de 3,30 e 4,94 para esses dois grupos. Além disso, possui um grupo tiol de valor de pKa 10,64 (VIEGAS, SANTOS, *et al.*, 2019). Utilizando os valores de 5,0 e 10,0 para o pH do meio reacional, os grupos citados seriam desprotonados para a ligação com as moléculas da superfície das nanopartículas. O tempo total de síntese foi de 3 h para os níveis superior e inferior (Tabela 2), e para o ponto central foi de 2 h. As alíquotas foram retiradas com 30 min, 1 h e 3 h de síntese para os níveis superior e inferior, e com 30 min, 1 h e 2 h para o ponto central. Mantendo o número de mols do NaBH_4 (0,00010 mol) e do Na_2SeO_3 (0,00004 mol) fixos. Os níveis de cada fator encontram-se na Tabela 2, abaixo:

Tabela 2 - Fatores e Níveis do planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} para o Estudo 2.

Parâmetro	Nível Inferior	Ponto Central	Nível Superior
Metais (mol)	0,00017	0,00033	0,00050
MSA (mol)	0,00200	0,00300	0,00400
pH	5,0 ou 10,0	5,0 ou 10,0	5,0 ou 10,0

Tempo de síntese (h)	1	2	3
Temperatura (°C)	50	70	90

FONTE: A autora (2022)

O pH depende da amostra a ser sintetizada. A temperatura foi escolhida como parâmetro confundido, pois dentre os fatores escolhidos, acreditou-se que essa seria a que menos influenciaria nos resultados das sínteses. Os valores utilizados nos níveis foram determinados de acordo com os cálculos realizados anteriormente, baseando-se nas proporções apresentadas na Tabela 3. Utilizando o programa STATGRAPHICS Centurion, as variáveis foram adicionadas e a matriz de planejamento foi obtida, conforme apresentada abaixo, na Tabela 3:

Tabela 3 - Condições de síntese obtidas a partir da Matriz de Planejamento Fatorial Fracionário 2^{5-1} .

Sínteses					
Ordem dos experimentos	Nº mols metais (mols)	Nº mols MSA (mols)	pH	Tempo de síntese (h)	Temperatura (°C)
8	0,00017	0,002	5	1	50
6	0,00050	0,002	5	1	90
2	0,00017	0,004	5	1	90
4	0,00050	0,004	5	1	50
10	0,00017	0,002	10	1	90
7	0,00050	0,002	10	1	50
5	0,00017	0,004	10	1	50
1	0,00050	0,004	10	1	90
8	0,00017	0,002	5	3	50
6	0,00050	0,002	5	3	90
2	0,00017	0,004	5	3	90
4	0,00050	0,004	5	3	50
10	0,00017	0,002	10	3	90
7	0,00050	0,002	10	3	50

5	0,00017	0,004	10	3	50
1	0,00050	0,004	10	3	90
3	0,00033	0,003	5	2	70
9	0,00033	0,003	10	2	70

FONTE: A autora (2022)

A partir da Matriz, é possível perceber que foram gerados 18 ensaios. Destes ensaios, 8 foram realizados com tempo total de síntese de 3 h. Os outros 8 ensaios têm o tempo total de síntese de 1 h. Neste caso, seriam 8 sínteses com tempo total de 1 h e 8 sínteses com tempo total de 3 h, resultando em 16 ensaios. Observando este fato, as 16 sínteses poderiam ser reduzidas pela metade, visto que todas as condições de síntese desses 16 experimentos eram iguais, exceto pelo tempo total de síntese. Então, em uma única síntese de 3 h, foram retiradas alíquotas de 30 min, 1 h e 3 h, o que já contempla as sínteses que tem o tempo total de síntese de 1 h, exceto para as sínteses 3 e 9 da tabela, pois esses tiveram tempo total de síntese de 2h. Sendo assim, o número de ensaios foi reduzido de 16 para 8, somados aos 2 ensaios do ponto central no total seriam 10 experimentos. O procedimento resultou em 10 sínteses que foram realizadas com atmosfera inerte (designadas de Sa1 a Sa10) e, usando as mesmas condições, foram realizadas mais 10 sínteses sem atmosfera inerte (designadas de Ss1 a Ss10), onde as condições da síntese Sa1 correspondem à da síntese Ss1 com exceção do uso da atmosfera inerte, e assim sucessivamente. As condições de síntese para ambas (Sa e Ss) são nomeadas de S1, S2, S3..., continuamente, de acordo com a Tabela 5.

Os valores de molaridade de AgNO_3 , volume de solução de AgNO_3 e proporções foram definidos de acordo com estudos anteriores realizados por estudantes do LINCC para PQs com prata visto que ainda existem poucas informações disponíveis na literatura a respeito de compostos ternários à base de ferro sintetizados em água. As proporções entre e os reagentes se encontram na Tabela 4 e foram calculadas tomando como referência o selênio. Tendo-se utilizado nestes experimentos 100 mL de uma solução de AgNO_3 (0,00250 mol.L⁻¹).

Tabela 4 - Proporções estabelecidas entre as variáveis utilizadas no Estudo 2.

Proporções			
Variáveis	Nível Inferior	Ponto Central	Nível Superior
MAS	48	72	96
Metais	4	8	12
Selênio	1	1	1
Prata	3	6	9
Ferro	1	2	3

FONTE: A autora (2022)

Para a realização destas sínteses seguiram-se os seguintes passos:

- Após o preparo das soluções iniciais, foram pesados os reagentes $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, MSA e NaBH_4 . As quantidades encontram-se na Tabela 5;
- Em seguida, os reagentes $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e MSA pesados foram adicionados à solução de 100 mL de AgNO_3 ;
- Após a adição dos reagentes, foi feito o ajuste do pH com uma solução de NaOH à $3 \text{ mols} \cdot \text{L}^{-1}$ (os valores de pH para cada sistema encontram-se na Tabela 5);
- As amostras foram colocadas nas chapas de aquecimento sob agitação e após a estabilização da temperatura, foram adicionados 167 μL de Na_2SeO_3 e a massa de NaBH_4 (0,00394g) diluída em 3 mL de água ultrapura e a contagem do tempo de síntese foi iniciada;
- Foram retiradas alíquotas das soluções com tempos de reação de 30 min, 1 h, 2 h (somente para as sínteses S3 e S9) e 3 h (Tabela 5).

Após a definição de todos os parâmetros e realização das sínteses com e sem atmosfera inerte, foram feitas as análises de espectroscopia de absorção UV-Vis e emissão, difração de raios-X e espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente. As análises de espectroscopia de absorção e emissão foram sempre realizadas após 3 dias do dia da síntese. Os resultados das análises realizadas encontram-se no Capítulo 4.

Tabela 5 - Condições de Síntese do Estudo 2.

Sínteses	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
Ag:Fe	3:1									
Metais:Se	12:1	4:1	8:1	12:1	4:1	12:1	12:1	4:1	8:1	4:1
Massa de AgNO ₃	0,0637	0,0212	0,0425	0,0637	0,0212	0,0637	0,0637	0,0212	0,0425	0,0212
Massa de Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	0,0505	0,0168	0,0337	0,0505	0,0168	0,0505	0,0505	0,0168	0,0337	0,0168
Volume de Na ₂ SeO ₃ (µL)	167									
Massa de MSA	0,60060	0,60060	0,45045	0,60060	0,60060	0,30030	0,30030	0,30030	0,45045	0,30030
Volume de água (mL)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
pH	10	5	5	5	10	5	10	5	10	10
Tempo de síntese (min)	180	180	120	180	180	180	180	180	120	180
Temperatura (°C)	90	90	70	50	50	90	50	50	70	90

FONTE: A autora (2022)

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PONTOS QUÂNTICOS TERNÁRIOS DE AGFESE₂

3.3.1 Espectroscopia Eletrônica de Absorção

Após 3 dias do dia da síntese, as amostras foram diluídas com água ultrapura na proporção de 1:6 (amostra:água) e colocadas em *ependorfs* de 2 mL cada. Sendo assim, foram colocados 285 µL de amostra e 1,710 µL de água. Essa diluição foi feita com o objetivo de que o sinal apresentado no espectro de absorção estivesse dentro do intervalo no qual a intensidade do sinal fosse proporcional à concentração da amostra a fim de evitar efeito de densidade óptica. Após as diluições, as amostras foram levadas para análise no espectrofotômetro UV-Vis da marca PERKIN ELMER-LAMBDA 650, varrendo comprimentos de onda entre 900 e 300 nm.

3.3.2 Espectroscopia de Emissão

A fim de obter perfis espectrais de emissão, as amostras diluídas (com a mesma diluição da absorção) foram analisadas no Fluorímetro FLUOROLOG 3 da Horiba Jobin Yvon. O equipamento possui monocromadores duplos na excitação e na emissão do UV-Vis e monocromador simples no Infravermelho. O comprimento de onda de excitação utilizado foi de 430 nm; a faixa de comprimento de onda de emissão foi de 450 nm à 700 nm; as fendas laterais de entrada e saída tiveram abertura de 5 nm cada; o tempo de integração utilizado foi de 0,1 s.

3.3.3 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de Difração de raios-X foram realizadas com as amostras Sa4 e Sa7 e analisadas no equipamento de marca RIGAKU SmartLab[®] com detector D/Tex Ultra 250 ou Cintilação. Este equipamento opera nas seguintes condições: faixa 2θ: 10° a 70°, passo de varredura: 4 segundos, incremento: 0,005, velocidade: 2 °/min.

Para a realização das análises de DRX as amostras passaram por um processo de secagem:

- As amostras sem diluição foram congeladas com o objetivo de obter uma desestabilização da suspensão coloidal;

- Em seguida, foram descongeladas e o solvente foi cuidadosamente retirado com uma pipeta de *Pasteur* até o limite entre o solvente e o particulado sólido;
- As amostras foram transferidas para tubos Falcon e centrifugadas a 4.000 rotações por minuto;
- Novamente com a pipeta de *Pasteur*, foi retirado todo o líquido sobrenadante e o sólido restante foi redisperso em acetona P.A e colocado no dessecador para que a acetona auxiliasse no processo de evaporação de todo o solvente;
- A amostra sólida foi levada ao equipamento de DRX para ser analisada.

3.3.4 Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

Antes de serem levadas para a análise, as amostras tiveram que passar por um processo chamado de “lavagem e digestão”. Foram necessários alguns cálculos para determinar os volumes de alíquotas que iriam ser utilizados para determinação de cada elemento.

As amostras das sínteses Sa4 e Sa7 foram selecionadas para a análise no ICP-OES pois foram as que apresentaram maior estabilidade coloidal dentre as sínteses realizadas neste trabalho. Os elementos a serem investigados na análise por ICP-OES foram a prata, o ferro e o selênio e foram realizadas duas análises. Para o processo de digestão das amostras, foi necessário a adição de uma alíquota de HNO₃. Para isso, foram realizados os cálculos de qual volume de ácido seria adicionado a cada amostra, considerando que o volume final da amostra não poderia passar de 5 mL e que a pureza do ácido nítrico presente no laboratório era de 65%. A partir dos cálculos, chegou-se à conclusão de que seriam necessários 385 µL de HNO₃ para a digestão total das amostras.

O protocolo experimental para lavagem e digestão dos pontos quânticos para a primeira análise segue descrito abaixo:

- Baseado na soma dos volumes a serem utilizados para a determinação de cada elemento, foram utilizados 3,5 mL da síntese

Sa4 e 3,5 mL da síntese Sa7; esse volume foi transferido para um tubo Falcon com membrana filtrante e o volume foi completado para 4 mL com água ultrapura;

- Em seguida, os tubos contendo as alíquotas das sínteses Sa4 e Sa7 foram levados para a centrifuga durante 5 min à 4000 rpm e esse processo foi repetido 4 vezes; A cada ciclo, o filtrado era desprezado e o volume era completado para 4 mL novamente;
- Após essa etapa, foram separados três frascos de vidro para colocar as três alíquotas referentes a análise dos três elementos para cada síntese; para a amostra de prata foram utilizados 150 µL da solução; para a de ferro foi utilizado 1 mL e para a de Selênio foram utilizados 2 mL;
- Em seguida, 385 µL de ácido nítrico foram adicionados a cada frasco e o volume total foi completado para 5 mL;
- Dois dias depois, as amostras foram levadas para a análise no equipamento ICP-OES de marca Perkin Elmer Optima 7000 DV.

Para a segunda análise, como as amostras haviam precipitado, não foi possível utilizar o tubo falcon com membrana filtrante para a filtração da amostra. Diante disso, o procedimento seguiu como descrito abaixo:

- Foi colocada uma alíquota de 5 mL de solução de cada síntese em tubos falcon e as mesmas foram centrifugadas a 4000 rpm a fim de separar o sobrenadante dos particulados;
- Usando uma pipeta de pasteur, uma alíquota de 100 µL de solução foi colocada em um vidro de penicilina para posterior adição do ácido nítrico para digestão; para determinação de ferro e selênio foram adicionadas alíquotas de 500 µL e 1 mL, respectivamente;
- Em seguida, 385 µL de ácido nítrico foram adicionados a cada frasco e o volume total foi completado para 5 mL para posterior análise no equipamento.

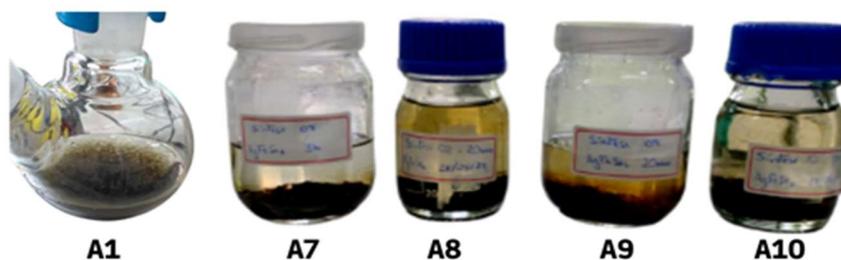
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTUDO 1: SÍNTESES DE A1 A A11

Este estudo preliminar foi baseado na metodologia de síntese do artigo escrito por (CHE, ZHU, *et al.*, 2016) e por estudos anteriores realizados por nosso grupo de pesquisa.

As amostras A1 e A2 precipitaram antes mesmo do ajuste do pH, pois houve a formação de sais de cloreto de prata e por isso o sistema não se apresentou estável do ponto de vista coloidal. A partir da amostra A3, o cloreto de ferro hexahidratado foi substituído pelo nitrato de ferro nonahidratado. Inicialmente, o sistema foi preparado sem a adição do estabilizante (MPA) que seria inserido após o ajuste do pH, mas ao atingir um pH próximo de 5,0, a solução precipitou. Na amostra A4 o estabilizante foi substituído de MPA para MSA. A etapa de ajuste de pH começou sem a adição do estabilizante e, novamente, em torno do pH 5,0, o sistema precipitou. Na amostra A5, além do ajuste nas proporções entre os reagentes, o pH foi ajustado para 8,5 apenas após a adição do MSA. Esse sistema foi posto em aquecimento de acordo com a Tabela 1 e foi armazenado na bancada até atingir a temperatura ambiente. Uma alíquota dessa solução foi colocada na geladeira. Ambos os sistemas estavam precipitados no dia seguinte à síntese. Na amostra A6, as proporções entre os reagentes foram alteradas novamente e o pH foi ajustado até 9,0 após a adição do MPA, porém no dia seguinte à síntese, o sistema havia precipitado. Nas amostras A7, A8, A10 e A11, as razões entre os reagentes foram mantidas e foram realizadas sem o uso de atmosfera inerte. Todos esses últimos sistemas (incluindo o sistema A9) estavam precipitados no dia seguinte após a síntese (Figura 16).

Figura 16 - Fotografia das amostras A1, A7, A8, A9 e A10.



FONTE: A autora (2022)

Após essa série de 11 experimentos terem se mostrado com pouca estabilidade coloidal, seguiu-se para a etapa seguinte (Estudo 2), descrito em seção 3.2.2 da metodologia.

4.2 ESTUDO 2: AMOSTRAS SA1 À SA10 E SS1 À SS10

A Figura 17 mostra a fotografia das amostras Sa4 e Sa7 logo após a finalização da síntese. É possível notar que estas aparecem translúcidas, com coloração alaranjada e não possuem emissão de fluorescência sob a luz ambiente.

Figura 17 – Fotografia das amostras Sa4 e Sa7 com atmosfera logo após a finalização das sínteses.

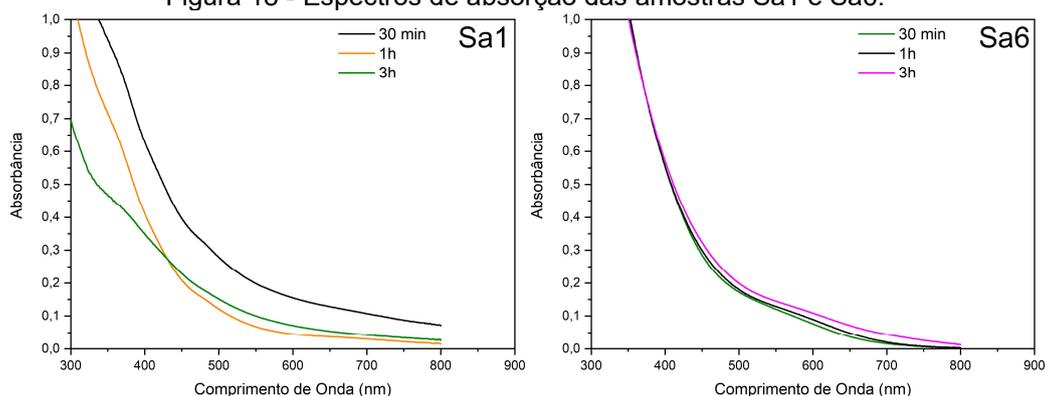


FONTE: A autora (2022)

4.2.1 Espectroscopia de Absorção no Uv-Vis – Sínteses com atmosfera inerte (Sa1 a Sa10)

Os espectros de absorção das amostras sintetizadas com atmosfera inerte apresentam em comum bandas largas de absorção, o que pode significar que existe uma larga distribuição de tamanho das NPs (Figura 18), visto que cada tamanho irá absorver em um comprimento de onda específico, gerando várias contribuições diferentes para o valor do comprimento de onda máximo de absorção.

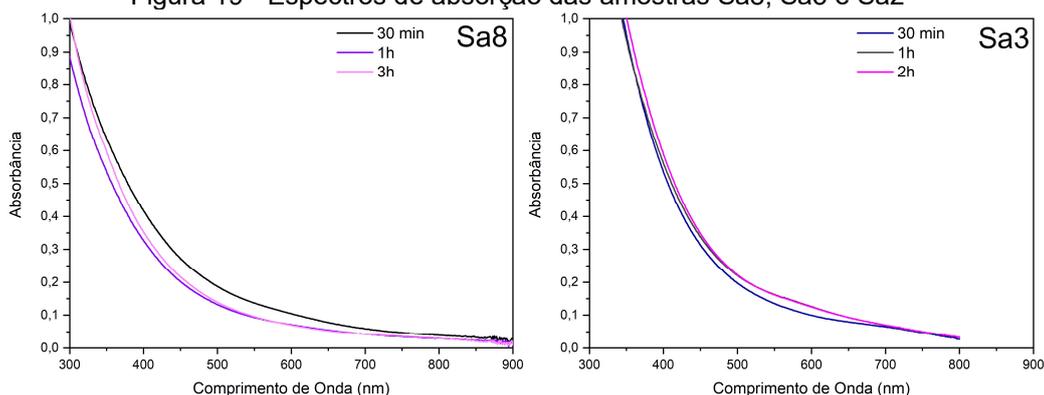
Figura 18 - Espectros de absorção das amostras Sa1 e Sa6.

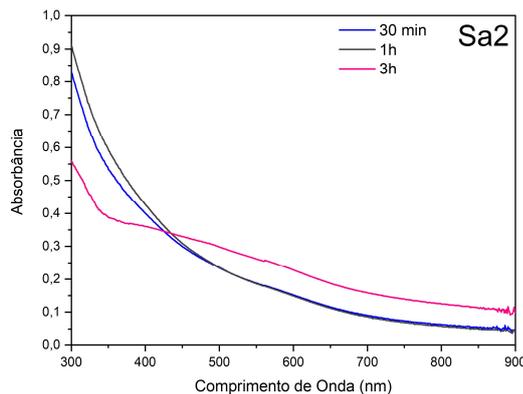


FONTE: A autora (2022)

Alguns espectros como os das amostras Sa8 e Sa3 (Figura 19) não apresentaram nenhuma inflexão no gráfico que pudesse indicar o comprimento de onda máximo de absorção destas amostras, podendo indicar que não houve a formação de nanocristais. O mesmo foi observado para a amostra Sa2 (Figura 19) com 30 min e 1 h de reação. No entanto, foi possível observar que na banda de absorção da amostra coletada com 3 h de síntese houve uma queda no valor da absorbância no comprimento de onda de 300 nm em comparação com as bandas de 30 min e 1 h de síntese, o que pode ser relacionada à uma diminuição da concentração da solução pela ocorrência da precipitação da amostra ou algum erro na leitura pelo equipamento.

Figura 19 - Espectros de absorção das amostras Sa8, Sa3 e Sa2

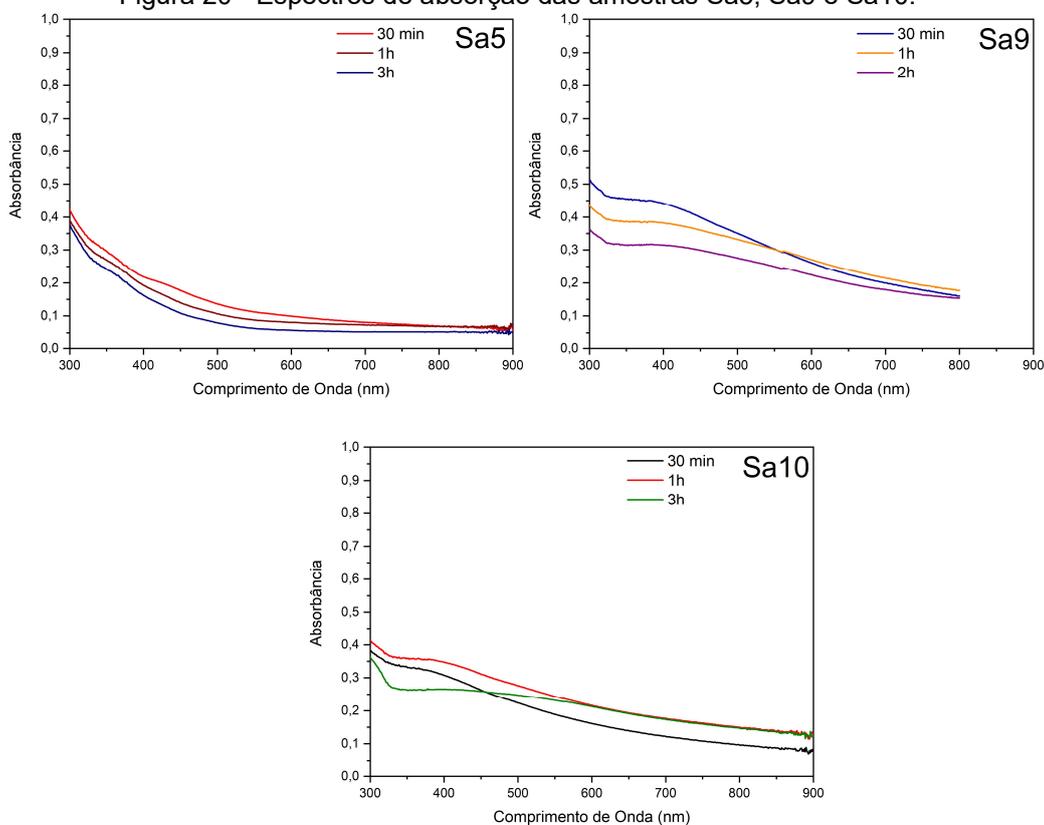




FONTE: A autora (2022)

As amostras Sa5, Sa9 e Sa10 (Figura 20) exibiram bandas bastante alargadas na região entre 350 nm e 450 nm de comprimento de onda, o que torna difícil concluir a posição do máximo de absorção, mas não impede a obtenção de uma estimativa: com exceção da amostra Sa5, é possível observar que os comprimentos de onda máximos de absorção das Sa9 e Sa10 apresentam-se aproximadamente perto de 400 nm.

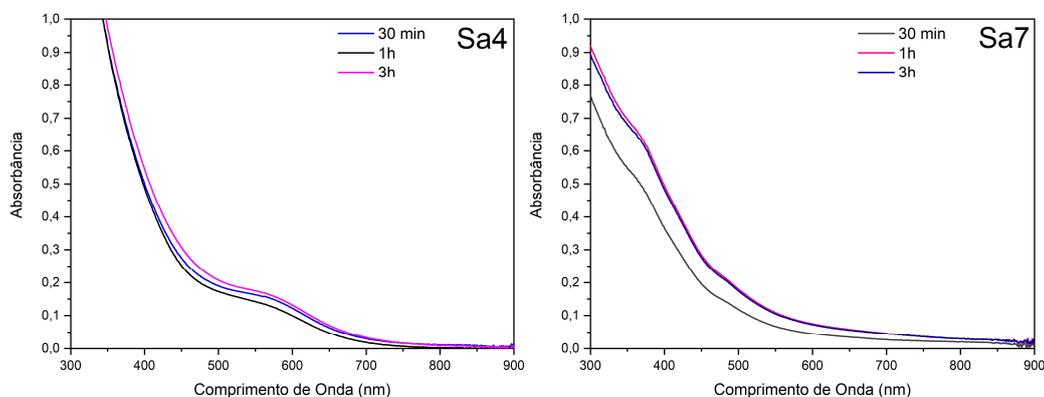
Figura 20 - Espectros de absorção das amostras Sa5, Sa9 e Sa10.



FONTE: A autora (2022)

Os espectros de absorção das amostras Sa4 e Sa7 (Figura 21) foram os que apresentaram melhores resultados. Embora as bandas apresentadas sejam bem largas como mencionado no primeiro parágrafo, é possível estimar mais precisamente o valor do máximo de absorção em comparação com as outras amostras em atmosfera inerte. A amostra Sa4 possui uma banda larga com comprimento de onda máximo em torno de 570 nm. A amostra Sa7 possui duas bandas bem alargadas: a primeira em torno de 366 nm de comprimento de onda e a segunda em torno de 486 nm. As amostras Sa4 e Sa7 apresentaram uma quantidade muito pequena de precipitado somente após cerca de 4 meses depois do dia de sua preparação.

Figura 21 - Espectros de Absorção das amostras Sa4 e Sa7 com atmosfera inerte.



FONTE: A autora (2022)

Considerando que o tempo total de síntese foi o mesmo para todas as amostras, exceto para as amostras Sa3 e Sa9 e que a quantidade de Na_2SeO_3 também, podemos analisar os dados das amostras Sa4 e Sa7, que apresentaram os melhores resultados (Tabela 6).

Tabela 6 - Condições de Síntese dos sistemas Sa4 e Sa7 com atmosfera inerte.

Sistemas	Temperatura (°C)	pH	Massa de MSA (g)	Proporção Metais:Se
Sa4	50	5,0	0,60060	12:1
Sa7	50	10	0,30030	12:1

FONTE: A autora (2022)

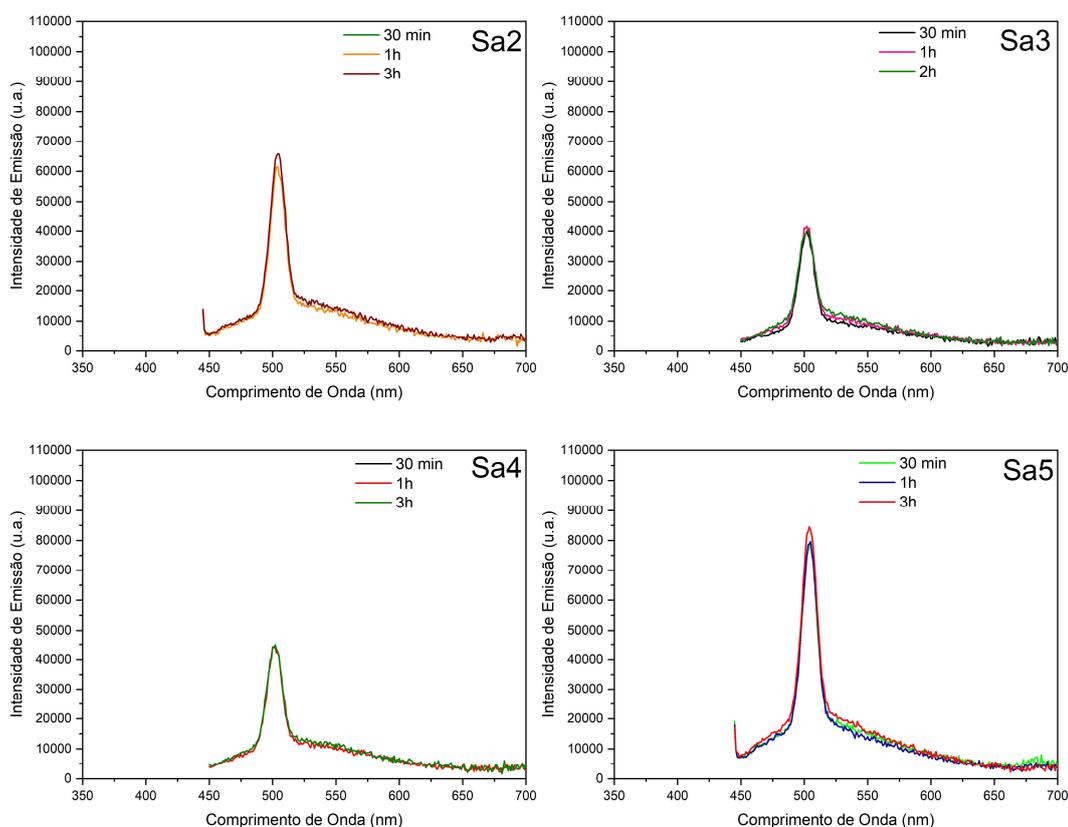
É possível notar que as duas amostras têm em comum o valor da temperatura e da proporção entre os metais e o selênio. Pode-se deduzir que essas duas

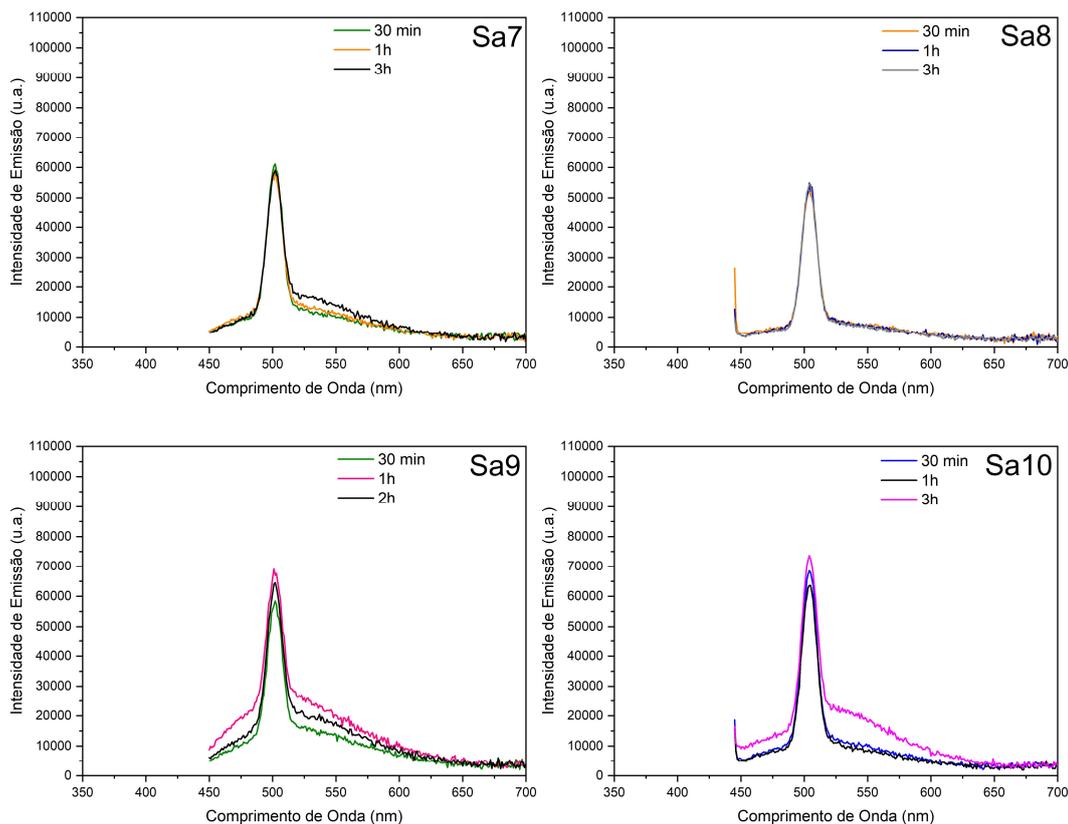
condições, além do ambiente reacional inerte, podem ser mantidas para novas sínteses, pois promoveram maior estabilidade coloidal nas sínteses aquosas de AgFeSe_2 realizadas neste trabalho.

4.2.2 Espectroscopia de Emissão – Sínteses com atmosfera inerte (Sa1 a Sa10)

Os espectros de emissão podem ser avaliados de forma geral, pois todos apresentaram e uma banda referente ao espalhamento Raman da água (AGUIAR JÚNIOR, 2016), utilizada como solvente que, devido aos baixos valores de intensidade de emissão das amostras, foi possível observá-la nos espectros. Os valores de intensidade não ultrapassaram 30.000 u.a. e como os espectros se apresentaram muito semelhantes, é possível inferir que os nanocristais preparados não possuem emissão na região analisada (de 450 nm à 700 nm). Não foi possível obter os espectros de emissão das amostras Sa1 e Sa6, pois no dia da medição, o equipamento estava descalibrado.

Figura 22 - Espectros de emissão das amostras Sa2 à Sa10, exceto Sa6.





FONTE: A autora (2022)

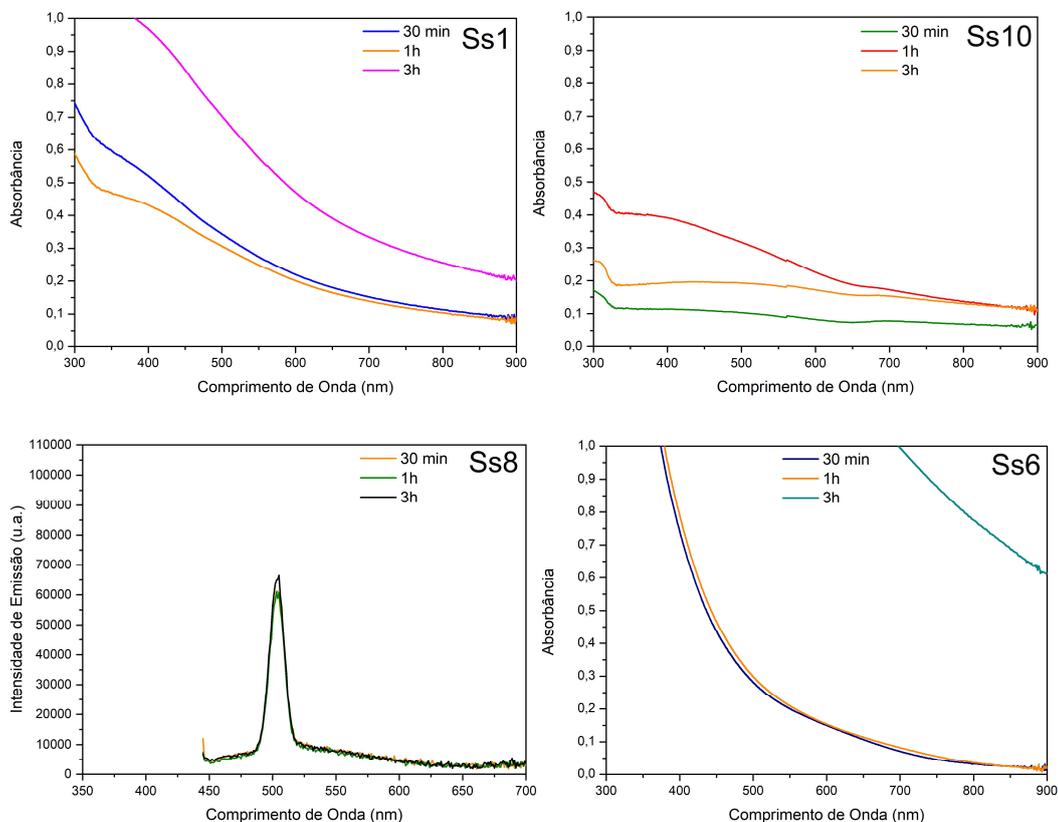
4.2.3 Espectroscopia de Absorção no Uv-Vis – Sínteses sem atmosfera inerte (Ss1 a Ss10)

A amostra Ss1 (Figura 23) apresentou bandas de absorção com os valores mais altos. A banda referente à alíquota retirada com 3 h de reação, possui um valor de absorvância acima de 1,0, ficando acima da escala padronizada para os gráficos de absorção. Essa amostra possui uma banda bastante larga nos perfis de 1 h e de 30 min de reação que apresentam máximos na região de 400 nm. Como mencionado anteriormente, os PQs ternários apresentam bandas largas devido à dispersão de tamanho das partículas. Com as amostras realizadas sem o uso da atmosfera inerte não foi diferente.

A amostra Ss10 (Figura 23) apresentou inflexões na região perto de 300 nm, porém não foi possível concluir à respeito do comprimento de onda máximo de absorção devido ao alargamento das bandas. Tanto a amostra Ss1 como a amostra Ss10 apresentaram precipitado após o arrefecimento da temperatura pós síntese. A partir dos espectros de absorção das amostras Ss6 e Ss8 (Figura 23) não foi possível identificar o comprimento de onda máximo de absorção. Estas também não

permaneceram estáveis como sistemas coloidais, porém a amostra Ss6 apresentou mais partículas precipitadas do que a amostra Ss8.

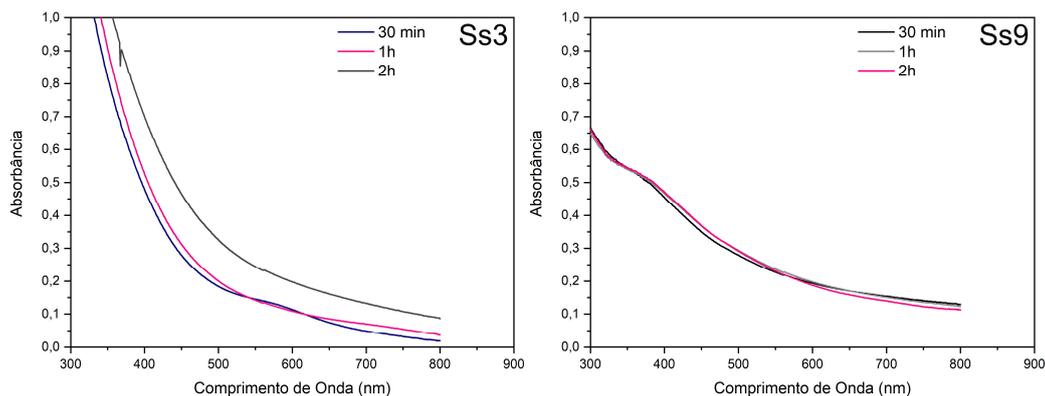
Figura 23 - Espectros de absorção das amostras Ss1, Ss10, Ss8 e Ss6.



FONTE: A autora (2022)

A amostra Ss3 (Figura 24) apresentou uma banda suave no perfil espectral da alíquota retirada com 30 min de reação na região entre 550 e 600 nm. Nos outros dois perfis referentes às alíquotas de 1 e 2 h de reação, não foi possível identificar as bandas de absorção. A amostra Ss9 (Figura 24) também apresentou uma banda de absorção, larga, porém, mais definida perto de 360 nm. Essas duas amostras apresentaram precipitado após 3 dias do dia de síntese, porém a quantidade foi menor do que o precipitado das amostras Ss10 e Ss6.

Figura 24 - Espectros de absorção das amostras Ss3 e Ss9.

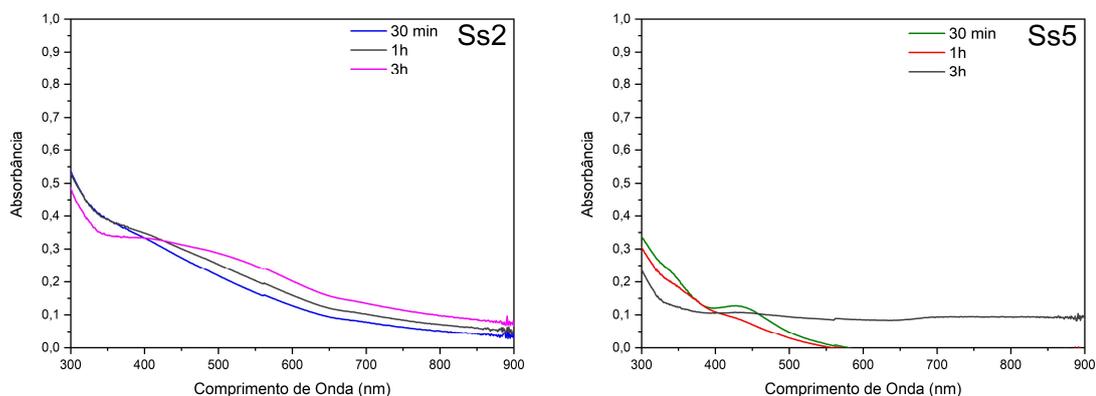


FONTE: A autora (2022)

No espectro de absorção do sistema Ss2 (Figura 25), uma banda extremamente larga é exibida (alíquota retirada com 3 h de reação) e compreendida aproximadamente entre 340 e 650 nm, induzindo o pensamento de que esta foi a amostra, entre as citadas neste tópico, que teve a maior dispersão de tamanho das nanopartículas. Esse sistema também apresentou precipitado após 3 dias de síntese.

Por fim, a amostra Ss5 (Figura 25) apresentou uma banda um pouco mais estreita, comparando-se com as amostras deste tópico, referente à alíquota retirada com 30 min de reação e compreendida aproximadamente entre 400 nm e 500 nm. O comprimento de onda máximo de absorção pode ser estimado perto de 430 nm. Nos outros perfis concernentes às alíquotas de 1 h e 3 h de reação não foi possível verificar bandas de absorção. A Figura 19, apresenta os perfis espectrais de absorção acima discutidos.

Figura 25 - Espectros de absorção das amostras Ss2 e Ss5.

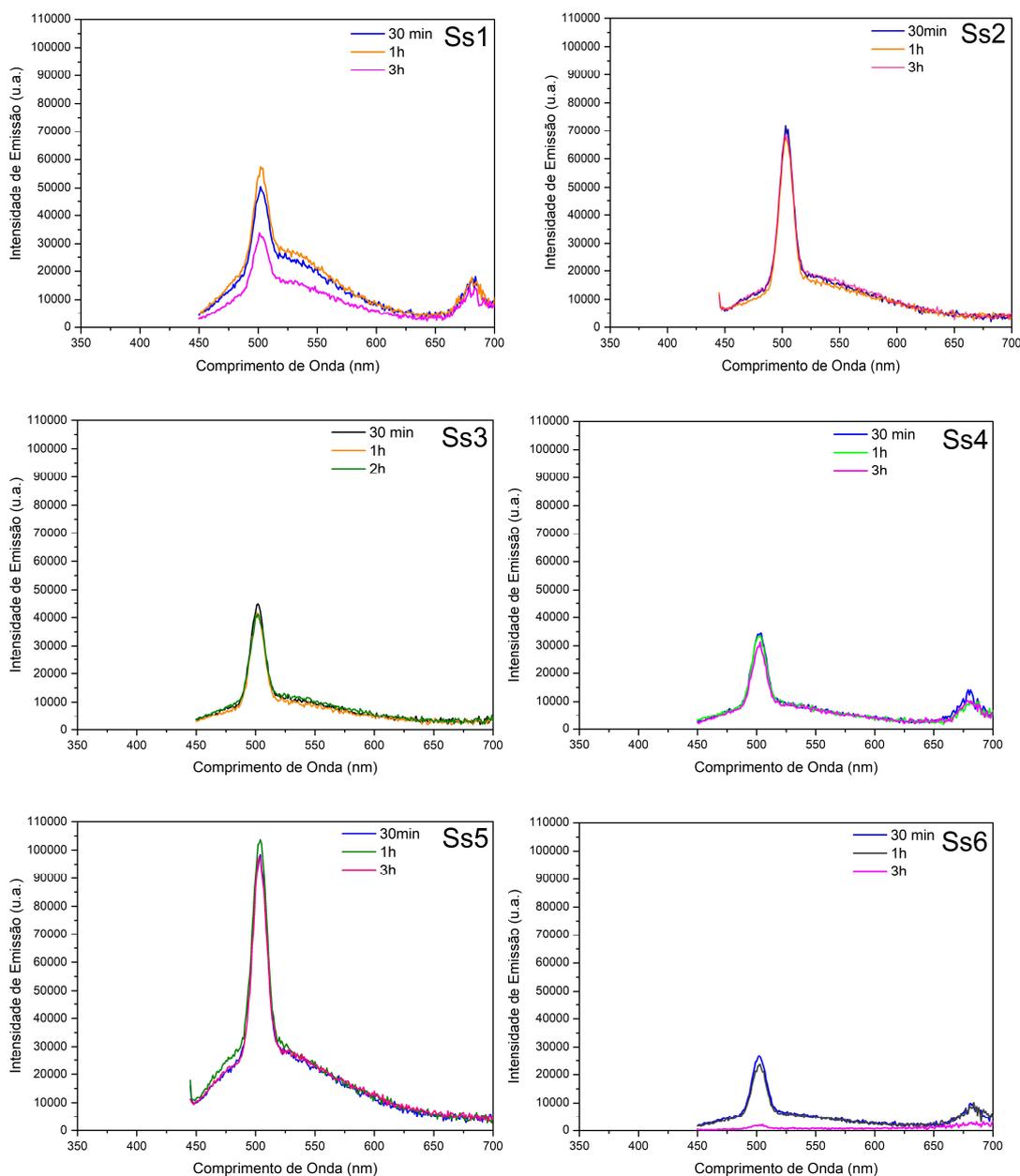


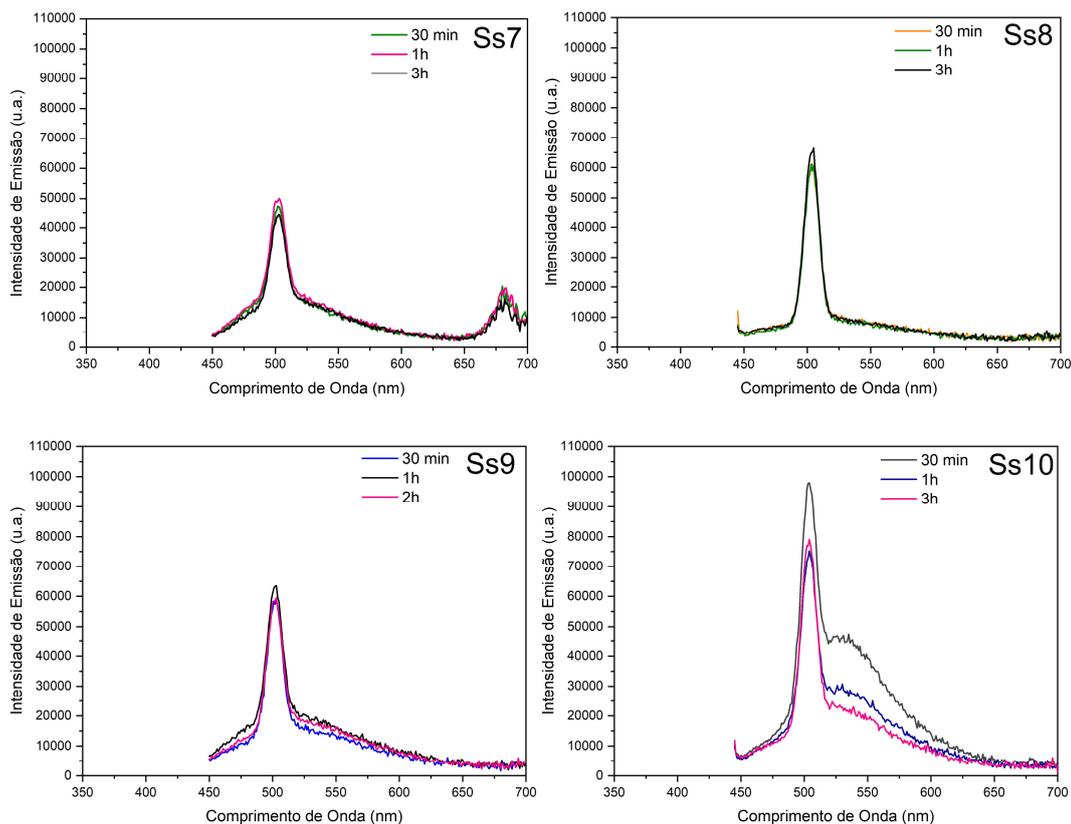
FONTE: A autora (2022)

4.2.4 Espectroscopia de Emissão – Sínteses sem atmosfera inerte (Ss1 a Ss10)

Os espectros de emissão das amostras sem atmosfera inerte não exibiram perfis de emissão, à semelhança das amostras com ambiente inerte. Apenas as amostras Ss1 e Ss10 (Figuras 26) parecem ter uma banda de emissão após o sinal do Raman da água, no entanto a sua intensidade é muito baixa, o que permite concluir que não há emissão dessas amostras na região espectral analisada.

Figura 26 - Espectros de emissão das amostras Ss1 à Ss10.





FONTE: A autora (2022)

Após a observação dos resultados, é possível concluir que as amostras com atmosfera inerte são as que apresentam as melhores características do ponto de vista de estabilidade coloidal. Comparando-se apenas as amostras sem atmosfera inerte, a que exibiu melhor comportamento foi a amostra Ss4, de acordo com os espectros de absorção e emissão. Não foi realizado nenhum tratamento do planejamento para verificação dos fatores que mais influenciam no processo de síntese.

Comparando as amostras com atmosfera inerte e sem atmosfera inerte, todas as amostras realizadas sem ambiente inerte apresentaram-se precipitadas após 1 semana de reação, diferente das amostras Sa4 e Sa7 realizadas com atmosfera inerte que se mantiveram estáveis do ponto de vista coloidal por mais tempo. A amostra Sa4 não apresentou precipitado depois de 4 meses e a Sa7 apresentou-se um pouco turva após 4 meses e exibiu poucas partículas precipitadas. Assim, prosseguiu-se as caracterizações com as amostras Sa4 e Sa7.

4.2.5 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-X permite a análise da estrutura cristalográfica dos cristais presentes na amostra seca e sua composição. Um feixe de raios-x é lançado sobre a amostra e espalhado pelos átomos presentes no meio reacional. Esse processo ocorre porque o feixe de energia contendo elétrons altamente energéticos, atinge a eletrosfera e provoca a saída de um elétron da camada mais próxima do núcleo na forma de fotoelétron gerando uma vacância nessa camada. Outro elétron de uma camada mais externa do átomo passa a ocupar o espaço do elétron ejetado e, durante a sua trajetória, este libera energia na forma de fótons de raios-x (BLEICHER e SASAKI, 2000).

A determinação da estrutura cristalográfica é possível através da interferência entre os espalhamentos dos raios-x e pela utilização da lei de Bragg exibida abaixo:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Onde d é a distância entre planos atômicos, n é um número natural, λ é comprimento de onda da radiação incidente e θ é o ângulo de incidência do feixe em relação ao plano considerado (KRAMAR, 1999).

Através da equação abaixo, também é possível calcular o tamanho médio das nanopartículas a partir de padrões de difratometria de raios-x (DRX) usando a equação de Scherrer dada abaixo:

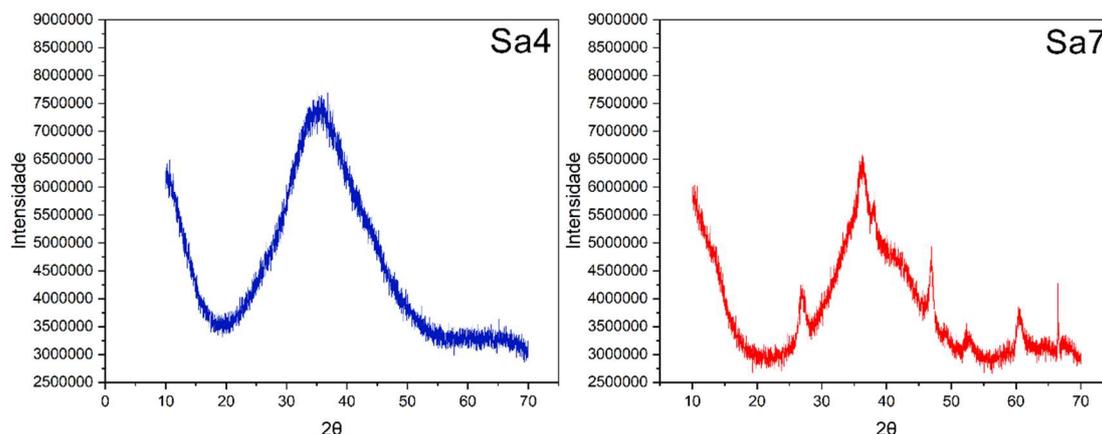
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

onde D é o tamanho do cristalito, K é um fator de forma que possui valor de 0,9 para partículas esféricas, λ é o comprimento de onda dos raios-X, β é a largura à meia altura do pico de difração de raios-X em radianos e θ é o ângulo de Bragg em radianos (OLUWAFEMI, SAHKO, *et al.*, 2021).

A técnica de caracterização por difração de raios-x permitiu a observação da estrutura cristalina dos materiais Sa4 e Sa7 formados (Figura 20). O alargamento da banda referente aos PQs é um indicativo de que as partículas se encontram na escala nanométrica. Foram realizados cálculos para tentar estimar o tamanho das

nanopartículas utilizando os picos apresentados nos difratogramas presentes na Figura 20, porém devido à grande sobreposição dos picos, o erro associado às medidas apresentou-se muito grande. Sendo assim, optou-se por não apresentar esses resultados visto que novas análises de DRX são necessárias e, em outras condições de síntese, para se obter as nanopartículas de interesse.

Figura 27 – Perfis de Difração de raios-X das amostras Sa4 e Sa7.



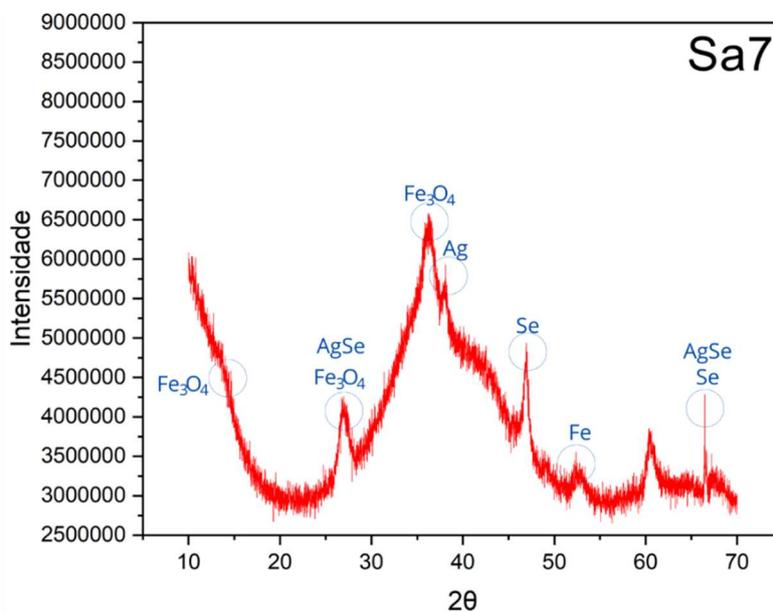
FONTE: A autora (2022)

Devido à escassez de dados na literatura acerca da síntese do AgFeSe_2 , não foi possível encontrar o difratograma deste ternário. Diante deste problema, foi feita uma análise utilizando o programa *Highscore Plus*, com o objetivo de verificar os picos dos elementos e/ou compostos que coincidiam com os picos apresentados no difratograma das amostras em questão (Sa4 e Sa7). Após o ajuste da linha de base, foram selecionados os elementos Ag, Fe e Se para verificar se haviam picos referentes à formação do ternário, porém o programa não encontrou nenhum pico em comum em quaisquer combinações possíveis.

Relativamente ao difratograma da amostra Sa7, ao colocar os elementos Ag e Se, foi encontrado um pico comum referente à formação de seleneto de prata, porém o percentual de semelhança era apenas de 7% (Figura 21a). Quando foi selecionado somente o elemento ferro, apenas um pico de baixa intensidade foi identificado (Figura 21b). O pico de prata, coincidiu apenas com um pico pequeno, porém de maior intensidade (Figura 21c). Para o elemento selênio, os picos semelhantes apresentados encontram-se na Figura 21d. Ao serem selecionados os elementos ferro

e oxigênio, foram encontrados o maior número de picos que coincidem com o difratograma do óxido de ferro Fe_3O_4 (Figura 21e).

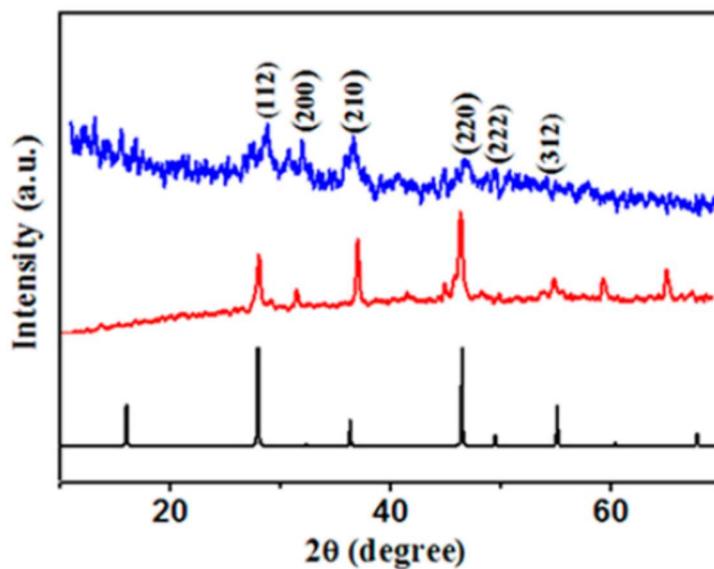
Figura 28 – Difratograma da amostra Sa7 com os picos assinalados no difratograma semelhantes aos difratogramas de seleneto de prata, ferro, prata, selênio, óxido de ferro.



FONTE: A autora (2022)

Para fins de comparação com a figura acima, o difratograma do ternário de CuFeSe_2 foi escolhido por estar também em fase calcopirita.

Figura 29 - Difratograma de nanopartículas de CuFeSe_2 (azul), estrutura do CuFeSe_2 (preto) e o código JPCDS No.81-1959 das NPs de CuFeSe_2 (vermelho).



FONTE: A autora (2022)

É possível perceber que existem semelhanças entre os picos exibidos acima com relação à posição onde se apresentam reforçando que a estrutura observada no DRX da amostra Sa7 apresenta em alguma quantidade cristais em fase calcopirita. Contudo, há claramente uma imprecisão da extensão da formação desses cristais devido a presença de bandas bem alargadas, ruidosas e sobrepostas, podendo-se também inferir que houve a formação de uma mistura de materiais, incluindo estruturas de óxido de ferro.

4.2.6 Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado

Esta técnica de caracterização permite identificar cerca de 70 elementos presentes na tabela periódica, exceto os que fazem parte do plasma, como o argônio, por exemplo. Através da radiação por plasma, átomos e/ou íons são excitados e emitem um tipo de radiação em diferentes comprimentos de onda de acordo com os elementos presentes na amostra. A amostra é nebulizada no plasma à 6000 K de temperatura. A intensidade da luz de resposta está relacionada com a concentração de um determinado elemento no meio reacional. Com essa técnica, é possível determinar quais os elementos presentes, em qual concentração se encontram e quais as propriedades referidas à solução (COLZATO).

Os resultados das análises de ICP-OES realizadas permitiram a determinação das concentrações dos elementos presentes nas soluções. Para comparar os valores obtidos e verificar a proporção entre prata, ferro e selênio, foram realizados cálculos para transformar os valores de mg.L^{-1} para concentração molar. Os resultados da primeira análise de ICP-OES encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 – Concentrações em mg.L^{-1} e mol.L^{-1} dos elementos Ag, Fe e Se das amostras Sa4 e Sa7, determinadas por ICP-OES (1ª análise).

Sa4	concentração		Sa7	concentração	
	mg.L^{-1}	mol.L^{-1}		mg.L^{-1}	mol.L^{-1}
Ag	1,297	$4,00 \times 10^{-4}$	Ag	4,000	$1,24 \times 10^{-3}$
Fe	0,640	$5,73 \times 10^{-5}$	Fe	11,84	$1,06 \times 10^{-3}$

Se	0,950	$3,00 \times 10^{-5}$	Se	8,030	$2,54 \times 10^{-4}$
FONTE: A autora (2022)					

Através dos resultados acima é possível perceber que os menores valores de concentração molar de ambas as amostras são sempre os valores de concentração molar de selênio. Com a finalidade de saber em quais proporções se encontram esses elementos, as concentrações de prata e ferro foram divididas pelo valor da concentração de selênio. As proporções encontradas para as amostras Sa4 e Sa7 foram aproximadamente Ag:Fe:Se – 13:2:1 e Ag:Fe:Se – 5:4:1, respectivamente; em porcentagem para a Sa4 tem-se: 82,08% de Ag, 11,76% de Fe e 6,16% de Se. Para Sa7 tem-se: 48,55% de Ag, 41,50% de Fe e 9,94% de Se. De acordo com a Tabela 4, apresentada na metodologia, a proporção entre os reagentes desse nível deveria ser de Ag:Fe:Se – 9:3:1; em termos percentuais seria 69,44% de Ag, 23,15% de Fe e 7,4% de Se. Assim é possível verificar que na amostra Sa4 houve uma menor incorporação do selênio nas possíveis estruturas cristalinas obtidas, relativamente à amostra Sa7, uma vez que a proporção molar da Ag é bastante mais elevada.

Relativamente à proporção molar Ag:Fe prevista de 3:1, obteve-se uma proporção Ag:Fe de 6,5:1 e 1,25:1 para Sa4 e Sa7, respectivamente.

Devido aos resultados obtidos não terem sido os resultados esperados, a análise por ICP-OES foi realizada novamente, a fim de comprovar os resultados obtidos. Em virtude da mudança na curva de calibração do equipamento, do limite de 16 mg/L para 10 mg/L, os volumes de solução utilizados tiveram que ser modificados. Para determinação de prata o volume foi de 100 μ L. Para a determinação de ferro e selênio, foram necessários 500 μ L e 1 mL, respectivamente. Os resultados dessa análise encontram-se na Tabela 8, abaixo:

Tabela 8 - Concentrações em mg.L^{-1} e mol.L^{-1} dos elementos Ag, Fe e Se das amostras Sa4 e Sa7, determinadas por ICP-OES (2ª análise).

Sa4	Concentração		Sa7	Concentração	
	mg.L^{-1}	mol.L^{-1}		mg.L^{-1}	mol.L^{-1}

Ag	3,925	$1,82 \times 10^{-3}$	Ag	1,919	$8,89 \times 10^{-4}$
Fe	3,495	$6,26 \times 10^{-4}$	Fe	5,096	$9,12 \times 10^{-4}$
Se	2,571	$7,75 \times 10^{-5}$	Se	3,857	$1,16 \times 10^{-4}$

FONTE: A autora (2022)

Novamente, foram feitos os cálculos para saber em quais proporções se encontram esses elementos e as concentrações de prata e ferro foram divididas pelo valor da concentração de selênio. As proporções encontradas para as amostras Sa4 e Sa7 foram aproximadamente Ag:Fe:Se – 23,5:8:1 e Ag:Fe:Se – 7,7:7,9:1, respectivamente. Em porcentagem: 72,12% de Ag, 24,8% de Fe e 3,07% de Se para Sa4; e 46,37% de Ag, 47,57% de Fe e 6,05% de Se para Sa7. Uma vez que os resultados obtidos foram muito dispares, novas análises são necessárias.

5 CONCLUSÃO

Após todas as considerações realizadas no presente trabalho, é possível concluir que: No Estudo 1, todas as amostras apresentaram-se precipitadas ao final do processo de preparação, ou após 1 dia de síntese. Deste modo, essas amostras exibiram pouca estabilidade do ponto de vista coloidal. As amostras do Estudo 2 com atmosfera inerte encontraram-se precipitadas após 3 dias de síntese, exceto Sa4 e Sa7. As amostras exibiram perfis do espectro de absorção bem semelhantes: bandas largas, o que pode significar que existe uma larga distribuição de tamanhos entre as nanopartículas sintetizadas e a não presença de inflexões em alguns espectros, não sendo possível assim identificar os comprimentos de onda máximos de absorção com clareza. As amostras Sa4 e Sa7 exibiram os melhores resultados em termos de estabilidade coloidal, pois se mantiveram com nenhum ou pouco precipitado após cerca de 4 meses da data da síntese. Estas, apresentaram bandas largas de absorção e comprimento de onda máximo em torno de 570 nm para Sa4 e duas bandas largas para a amostra Sa7 com comprimentos de onda máximo em torno de 366 e 486 nm. Em relação aos espectros de emissão das amostras realizadas em ambiente inerte, os valores de intensidade de emissão não passaram de 30.000 u.a. e os espectros apresentaram-se muito semelhantes: todos exibiram uma banda referente ao espalhamento Raman da água e não possuem emissão na região analisada (de 450 a 700 nm). As amostras executadas sem atmosfera inerte também apresentaram bandas de absorção largas, porém todas apresentaram-se precipitadas 3 dias após a síntese. Em comparativo, todas as amostras produzidas com e sem atmosfera inerte precipitaram após 1 semana do dia da síntese, exceto as amostras Sa4 e Sa7 que se mantiveram estáveis do ponto de vista coloidal por mais de 4 meses. Sobre as análises de DRX não foi possível concluir se houve a formação do PQ de AgFeSe_2 , pois, ao realizar a comparação entre os picos do difratograma e o banco de dados, não foram encontrados picos em concordância ao serem inseridos os três elementos de uma vez para amostra Sa7. Porém, pode-se inferir que houve a formação de uma mistura de materiais, incluindo estruturas de óxido de ferro porque a maioria dos picos do difratograma coincidiram com picos dessa estrutura. As análises de ICP-OES realizadas permitiram a determinação das concentrações dos elementos presentes nas soluções e foi possível verificar, a partir da primeira análise, que na amostra Sa4

houve uma menor incorporação de Se nas possíveis estruturas cristalinas obtidas, em comparativo à amostra Sa7, uma vez que a proporção molar da Ag foi bastante mais elevada. As proporções entre prata e ferro na primeira análise foram maiores do que o esperado para a amostra Sa4 e menores do que o esperado para a amostra Sa7. Na segunda análise, a proporção de prata para a amostra Sa4 foi maior do que na primeira análise de ICP-OES, e uma vez que os resultados obtidos foram muito dispare, novas análises são necessárias para chegar à resultados mais concludentes.

5.1 PERSPECTIVAS

De acordo com os resultados obtidos nesse trabalho, mais técnicas de caracterização são necessárias para que possamos identificar quais estruturas cristalinas foram efetivamente obtidas com a metodologia proposta. Para tanto, além de novas medidas de ICP, pretende-se utilizar microscopia eletrônica de transmissão, espalhamento dinâmico de luz e potencial Zeta, a fim de verificar, respectivamente, a morfologia das nanopartículas, a distribuição de tamanhos e a carga de superfície. No entanto, como não foi possível obter nanocristais de seleneto de prata e ferro com elevada luminescência e com boa estabilidade coloidal, adaptações da metodologia sintética proposta serão realizadas para o propósito, incluindo possibilidade de modificação de superfície para obtenção de sistemas núcleo/casca.

REFERÊNCIAS

ABID, N. et al. Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, 300, 2022. 102597.

AGUIAR JÚNIOR, F. S. **Estudo da Correlação no Espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes da água**. Belo Horizonte: [s.n.], 2016. Disponível em: <<https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUBD-AEXPDF/1/mestrado.pdf>>. Acesso em: 21 Agosto 2022.

ALIVISATOS, A. P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. **Science**, 271, 1996. 933-937.

ARQUER, F. P. G. D. et al. Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges. **Science**, v. 373, p. 640, Agosto 2021.

BAIG, N.; KAMMAKAKAM , I.; FALATH, W. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. **Materials Advances**, 2, 23 Fevereiro 2021. 1821-1871.

BEBERWYCK, B. J.; SURENDRANATH, Y.; ALIVISATOS, A. P. Cation Exchange: A Versatile Tool for Nanomaterials Synthesis. **The Journal of Physical Chemistry C**, California, United States, 117, 2013. 19759-19770.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Introdução à Difração de Raios-X em Cristais. [S.l.]: [s.n.], 2000. Acesso em: 16 Setembro 2022.

BURDA, C. et al. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. **Chemical Reviews**, 105, n. 4, 2005. 1025 - 1102.

CAI, et al. Synthesis of AgInS₂ quantum dots with tunable photoluminescence for sensitized solar cells, 341, 2017. 11 - 18.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. Tradução de Sergio Murilo Stamile Soares. 8ª edição. ed. Rio de Janeiro: Diagrama Ação, 2016.

CHE, D. et al. Aqueous synthesis of high bright and tunable near-infrared AgInSe₂–ZnSe quantum dots for bioimaging. **Journal of Colloid and Interface Science**, 463, 2016. 1-7.

DELICES, A. et al. Aqueous Synthesis of DNA-Functionalized Near-Infrared AgInS₂/ZnS Core/Shell Quantum Dots. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 12, n. 39, 25 Agosto 2020. 44026–44038.

DONEGÁ, C. D. M. **Nanoparticles Workhorses of Nanoscience**. Utrecht: Springer, 2014.

GALSTYAN, V. et al. Metal Oxide Nanostructures in Food Applications: Quality Control and Packaging, 6, 12 Abril 2018.

HAN, S.-K. et al. Colloidal Synthesis of Ternary AgFeS₂ Nanocrystals and Their Transformation to Ag₂S-Fe₇S₈ Heterodimers. **Nano, micro, small**, 9, n. 22, 5 Maio 2013.

INFOPÉDIA Dicionários Porto Editora. **Infopédia**, 2022. Disponível em: <[https://www.infopedia.pt/\\$banda-de-energia](https://www.infopedia.pt/$banda-de-energia)>. Acesso em: 15 fev. 2022.

JAIN, et al. I-III-VI core/shell QDs: Synthesis, characterizations and applications. **Journal of Luminescence**, 219, 2020.

KRAMAR, U. X-Ray Fluorescence Spectrometers. **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**, p. 2989-2999, 1999.

LI, P.-N.; GHULE, A. V. G.; CHANG, J.-Y. Direct aqueous synthesis of quantum dots for high-performance. **Journal of Power Sources**, 354, 2017. 100-107.

MI, P. Stimuli-responsive nanocarriers for drug delivery, tumor imaging, therapy and theranostics. **Theranostics**, 10, 2020.

MUÑOZ, R. et al. Ternary Quantum Dots in Chemical Analysis. Synthesis and Detection Mechanisms. **Molecules**, 26, 2021. 2764.

NETO, B. D. B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos**. 4^a. ed. Porto Alegre: Artmed Editora SA, 2010. 165 - 170 p. Acesso em: Setembro 2022.

OLUWAFEMI, O. S. et al. Facile, large scale synthesis of water soluble AgInSe₂/ZnSe quantum dots. **Materials Science & Engineering C**, 106, 2020. 110181.

OLUWAFEMI, S. et al. **TERNARY QUANTUM DOTS Synthesis, Properties, and Applications**. [S.l.]: Elsevier, 2021.

OMEHE, N. N.; NWACHUKU, D. N. Electronic Properties of the Chalcopyrites AgFeS₂, AgFeSe₂ and AgFeTe₂ Compounds. **Adv. Mater. Lett.**, 1, n. 12, 14 Agosto 2021. 21011597.

PENG, X. et al. AgFeS₂ nanoparticles as a novel photothermal platform for effective artery stenosis therapy. **Nanoscale**, 12, Abril 2020. 11288-11296.

PEREIRA, M. G. C. Nanocolloids || Quantum Dots. **Elsevier**, Recife, Brasil, 2016. 131-158.

R. LAKOWICZ, J. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3^a edição. ed. [S.l.]: Springer, 2006.

RANJAN, ; SUROLIA, P. K.; CHAKRABORTY, T. Structure, electronic and optical properties of chalcopyrite-type nano-clusters XFeY₂ (X=Cu, Ag, Au; Y=S, Se, Te): a density functional theory study. **Pure Applied Chemistry**, 2021.

RESHMA, V. G.; MOHANAN, P. V. Quantum dots: Applications and safety consequences. **Journal of Luminescence**, 205, 2019. 287-298.

SWART, J. W. **Semicondutores: fundamentos, técnicas e aplicações**. 1^a. ed. [S.l.]: Unicamp, 2008.

TEIXEIRA, F. Microscopia Óptica, 2013. Disponível em: <<http://fap.if.usp.br/~nandast/mo.html#:~:text=Os%20fluor%C3%B3foros%20s%C3%A3o%20mol%C3%A9culas%20que,possuem%20um%20pico%20de%20intensidade.>>. Acesso em: 05 abr. 2022.

TSOLEKILE, N. et al. Evolution of ternary I–III–VI QDs: Synthesis, characterization and application. **Nano-Structures & Nano-Objects**, 12, 2017. 46-56.

WEGNER, K. D.; HILDEBRANDT, N. Quantum dots: bright and versatile in vitro and in vivo fluorescence imaging biosensors. **Chem. Soc. Rev.**, Orsay Cedex, France, 44, março 2015. 4792-4834.

WU, S. et al. Over 12% efficient low-bandgap CuIn(S, Se)₂ solar cells with the absorber processed from aqueous metal complexes solution in air, 62, 2019. 818 - 822.

YU, Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties**. 4^a edição. ed. [S.l.]: Springer, 2010. 1 p.

ZIKALALA, N. et al. Facile green synthesis of ZnInS quantum dots: Temporal evolution of its optical properties and cell viability against normal and cancerous cells. **Journal of Materials Chemistry C**, janeiro 2020. 1-8.

APÊNDICE A – MATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO

Tabela 9 - Matriz do Planejamento Fatorial Fracionário.

Fatores				
Nº de mols de Metais	Nº de mols de MSA	pH	Tempo de síntese	Temperatura
-1	-1	-1	-1	-1
1	-1	-1	-1	1
-1	1	-1	-1	1
1	1	-1	-1	-1
-1	-1	1	-1	1
1	-1	1	-1	-1
-1	1	1	-1	-1
1	1	1	-1	1
-1	-1	-1	1	-1
1	-1	-1	1	1
-1	1	-1	1	1
1	1	-1	1	-1
-1	-1	1	1	1
1	-1	1	1	-1
-1	1	1	1	-1
1	1	1	1	1
0	0	-1	0	0
0	0	1	0	0

FONTE: A autora (2022)

APÊNDICE B – IMAGENS DAS SÍNTESES

Após as amostras, as amostras se apresentaram com cores em tons escuros, mas tiveram cores diferentes umas das outras de acordo com as Figuras abaixo:

Figura 30 - Coloração das amostras Ss1, Ss4, Ss6 e Ss7, logo após a finalização da síntese



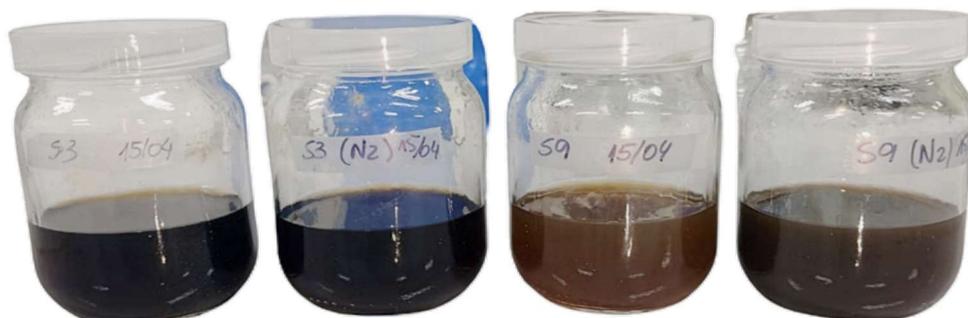
FONTE: A autora (2022)

Figura 31 - Coloração das amostras Sa2, Sa5, Sa8 e Sa10, logo após a finalização da síntese.



FONTE: A autora (2022)

Figura 32 - Coloração das amostras Ss3 e Sa3 (duas primeiras à esquerda) e Ss9 e Ss9 (duas últimas à direita), logo após a finalização da síntese.



FONTE: A autora (2022)