

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Thiago Luís de Souza Esteves

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SOLUÇÕES COLOIDAIS DE PONTOS
QUÂNTICOS DE ZnS, In₂S₃ E Zn-In-S ESTABILIZADOS COM
CARBOXIMETILCELULOSE PARA POTENCIAL APLICAÇÃO EM
NANOFOTOCATÁLISE**

Belo Horizonte,
2025

Thiago Luís de Souza Esteves

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SOLUÇÕES COLOIDAIIS DE PONTOS QUÂNTICOS DE ZnS, In₂S₃ E Zn-In-S ESTABILIZADOS COM CARBOXIMETILCELULOSE PARA POTENCIAL APLICAÇÃO EM NANOFOTOCATÁLISE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Orientador: Prof. Dr. Herman Sander Mansur

Belo Horizonte
2025

E79i

Esteves, Thiago Luís de Souza.

Síntese e caracterização de soluções coloidais de pontos quânticos de ZnS, In₂S₃ E Zn-In-S estabilizados com carboximetilcelulose para potencial aplicação em nanofotocatálise [recurso eletrônico] / Thiago Luís de Souza Esteves. - 2025.

1 recurso online (137 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Herman Sander Mansur.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Inclui bibliografia.

1. Materiais - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses. 3. Pontos quânticos - Teses. 4. Nanomateriais - Teses. 5. Fotocatálise - Teses. I. Mansur, Herman Sander, 1962-. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 620(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ENGENHARIA - COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA MATERIAIS E DE MINAS - SECRETARIA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Às 09h do dia 28 (vinte e oito) de agosto de 2025, sala 2240 - Bloco II, realizou-se a sessão pública para a defesa da Dissertação do aluno Thiago Luis de Souza Esteves, para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, na área de concentração de Ciência e Engenharia de Materiais. O presidente da sessão, Prof. Herman Sander Mansur, orientador do aluno, apresentou a comissão examinadora, composta pela Profa Isadora Cota Carvalho - Dr.ª (UFMG) e Prof. Marco Elísio Marques - Dr. (FUMEC). Na sequência, o candidato realizou a apresentação de sua Dissertação de Mestrado, intitulada "Síntese e Caracterização de Soluções Coloidais de Pontos Quânticos de ZnS, In₂S₃ e Zn-In-S Estabilizados com Carboximetilcelulose para Potencial Aplicação em Nanofotocatalise". Após a apresentação, os examinadores procederam à arguição do candidato. Concluída essa etapa, a comissão reuniu-se em caráter reservado, sem a presença do candidato e do público, e decidiu por APROVAR a Dissertação de Mestrado. O resultado final foi comunicado publicamente ao candidato pelo presidente da sessão. Não havendo mais nada a tratar, o presidente encerrou a sessão e lavrou a presente ata, que, após lida, foi assinada pelos membros da comissão examinadora e pelo coordenador do Programa.

Belo Horizonte, 28 de agosto de 2025.

Assinatura dos membros da banca examinadora:



Documento assinado eletronicamente por Herman Sander Mansur, Membro, em 29/08/2025, às 14:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.



Documento assinado eletronicamente por Marco Elísio Marques, Usuário Externo, em 01/09/2025, às 11:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.



Documento assinado eletronicamente por Isadora Cota Carvalho, Usuário Externo, em 02/09/2025, às 10:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.



Documento assinado eletronicamente por Eduardo Henrique Martins Nunes, Coordenador(a) de curso de pós-graduação, em 02/02/2026, às 11:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 4485289 e o código CRC 21EE3CDA.

A humanidade necessita de homens práticos, que tirem o maior proveito do seu trabalho, sem se esquecerem do interesse geral: salvaguardar os seus próprios interesses. Contudo, a humanidade, também, necessita de sonhadores, para quem o realizar de uma tarefa seja tão cativante, que a impossibilite de dar atenção ao seu próprio benefício.

- Marie Curie

Aos práticos, sejam mais sonhadores! E aos sonhadores, sejam mais práticos!

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, que me motiva, todos os dias, a ser a melhor pessoa que eu consigo. E que me mostra que Seus planos são perfeitos e os melhores para mim. Agradeço também a minha família, principalmente a meus pais, que, com todo amor, se esforçaram para me proporcionar a melhor formação possível. Graças aos valores que recebi, ao apoio e incentivo, me tornei a pessoa que sou hoje.

Agradeço à UFMG que, sem dúvidas é uma das melhores universidades do país, ao PPGEM, um programa de pós-graduação de excelência, a todo o seu corpo docente e discente e, por toda a infraestrutura disponível e pelo conhecimento compartilhado. A todos os meus colegas de LasMat, Alexandra, Álvaro, Beatriz, Ester, Liliane, Maria Cecilia, Nádia, Sandhra, pelos momentos juntos, cafés e almoços, pelo relacionamento que construímos e compartilhamento pessoal e profissional neste período. Agradeço também a Professora Isadora C. Carvalho por todo entusiasmo, dedicação e conhecimento participando ativamente de várias etapas deste trabalho me mostrando o esforço e papel de um professor na academia. Em especial, ao meu orientador Dr. Herman Sander Mansur por me estimular na descoberta profissional e me orientar com sabedoria ao longo de minha vida acadêmica, por acreditar na minha capacidade de desenvolver esta pesquisa, tema que integrou sua tese de doutorado em 1994. Mais do que pelo vasto conhecimento científico, agradeço pelas experiências compartilhadas, momentos que nos inspiraram a ser pessoas melhores. Agradeço também a todos os pesquisadores que se dedicaram ao avanço desta pesquisa e ao desenvolvimento da área de nanomateriais e pontos quânticos, contribuindo para a transformação desse conhecimento em produtos de grande relevância para a sociedade contemporânea.

Por último, um agradecimento especial às instituições de fomento à pesquisa do Brasil, Capes, CNPq, FAPEMIG que acreditam na ciência brasileira e nos cientistas brasileiros e sabem que é a partir disso que o futuro do país pode ser mudado.

Afinal,

O caminho do progresso não é rápido nem fácil.

- Marie Curie

Resumo

A partir do final do século XX a nanotecnologia passou a ser enxergada como uma área revolucionária. Com isso, inúmeras possibilidades dessa ciência estão sendo exploradas para o progresso da vida humana. No campo do meio ambiente, esforços têm sido tomados para modificar legislações vigentes para a introdução dessas novas e promissoras tecnologias que podem ser solução para diversos problemas relacionados a poluição do ar, das águas e do solo. Tendo isso em vista, o trabalho conta com uma síntese nanoestruturas coloidais fluorescentes de Pontos Quânticos (QD's) de ZnS dopados com índio por uma rota sustentável para aplicação ambiental em fotocatalise. Os parâmetros de síntese, do efeito da dopagem com índio, da funcionalização com estabilizantes e biomoléculas nas características morfológicas e óticas dos QD's é essencial para a avaliação da possibilidade de sua aplicação. As técnicas utilizadas para caracterização química, morfológica, estrutural e ótica foram: microscopia eletrônica de transmissão (MET) com espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) e com difração de elétrons em área selecionada (SAED), espalhamento dinâmico de luz (DLS), potencial zeta (ZP), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis) e espectroscopia de fotoluminescência (PL). Dessa forma, essa síntese é um problema multidisciplinar complexo que envolve química, física, engenharia de materiais, entre outros. O sistema analisado de três elementos associado a um biopolímero verificou diferentes bandas proibidas de 4,04 eV para o ZnS, 3,4 eV para o In_2S_3 , 3,27 eV para o Zn-In-S na proporção teórica 1-2-4 e 3,17eV para o Zn-In-S na proporção teórica 1-4-20. Em relação ao comprimento de onda máximo da fotoluminescência para esses quatro sistemas tivemos 424 nm, 450 nm, 355 nm e 380 nm, respectivamente, sendo os ZnS QD's com a maior intensidade. Em relação aos tamanhos, os colóides estiveram entre 24 nm e 188 nm com uma carga superficial negativa representando a CMC envolvendo os pontos quânticos, enquanto o tamanho dos pontos quânticos esteve entre 2,4 nm e 3,3 nm. Em relação as aplicações foram analisadas dois tipos de corantes, o azul de metileno (MB), catiônico, e o alaranjado de metila (MO), aniônico, nos pontos quânticos de ZnS e In_2S_3 . Para o sistema de ZnS, foram avaliados diferentes pH's de 3, 5 e 7, sendo a maior eficiência sendo no pH 5 para os dois corantes, sendo de 65% de degradação para o MB e 72% para o MO. Nos sistemas de Zn-In-S e In_2S_3 ao adicionar os pontos quânticos na solução de MB, observou-se uma diminuição na absorbância resultante da interação do índio com o corante, o que não foi observado para o MO e durante o ensaio de fotocatalise observou ainda uma diminuição, de intensidade associada a um blue-shift da solução. Dessa forma, os pontos quânticos sintetizados por síntese verde se mostraram promissores para uma aplicação ambiental uma vez que além terem baixo potencial de toxicidade, são capazes de degradar dois dos corantes mais comumente utilizados pela indústria.

PALAVRAS-CHAVE: pontos quânticos; nanomateriais; ambiental; fotocatalise; síntese sustentável.

Abstract

Since the end of the 20th century, nanotechnology has been seen as a revolutionary area. As a result, countless possibilities of this science are being explored for the advancement of human life. In the environmental field, efforts have been made to modify current legislation to introduce these new and promising technologies that can be a solution to several problems related to air, water and soil pollution. With this in mind, the work includes a synthesis of fluorescent colloidal nanostructures of ZnS QDs doped with indium by a sustainable route for environmental application in photocatalysis. The synthesis parameters, the effect of indium doping, the functionalization with stabilizers and biomolecules on the morphological and optical characteristics of the QDs are essential for evaluating the possibility of their application. The techniques used for chemical, morphological, structural and optical characterization will be: transmission electron microscopy (TEM) with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and selected area electron diffraction (SAED), dynamic light scattering (DLS), zeta potential (ZP), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) and photoluminescence spectroscopy (PL). Thus, this synthesis is a complex multidisciplinary problem involving chemistry, physics, materials engineering, among others. The analyzed system of three different elements associated with a biopolymer verified different forbidden bands of 4.04 eV for ZnS, 3.4 eV for In₂S₃, 3.27 eV for Zn-In-S in the theoretical proportion 1-2-4 and 3.17 eV for Zn-In-S in the theoretical proportion 1-4-20. Regarding the maximum wavelength of photoluminescence for these 4 systems we had 424 nm, 450 nm, 355 nm and 380 nm, respectively, with the ZnS QDs having the highest intensity. Regarding the sizes, the colloids were between 24 nm and 188 nm with a negative surface charge representing the CMC involving the quantum dots, while the size of the quantum dots was between 2.4 nm and 3.3 nm. Regarding the applications, two types of dyes were analyzed, methylene blue (MB), cationic, and methyl orange (MO), anionic, in the ZnS and In₂S₃ quantum dots. For the ZnS system, different pHs of 3, 5 and 7 were evaluated, with the greatest efficiency being at pH 5 for both dyes, being 65% degradation for MB and 72% for MO. In the Zn-In-S and In₂S₃ systems, when adding the quantum dots to the MB solution, a decrease in absorbance resulting from the interaction of indium with the dye was observed, which was not observed for MO. During the photocatalysis test, a decrease in intensity associated with a blue-shift of the solution, characterized by dye demethylation, was also observed. Thus, the quantum dots synthesized by green synthesis proved to be promising for environmental application since, in addition to having low toxicity potential, they are capable of degrading two of the dyes most commonly used in industry.

KEY-WORDS: quantum dots, nanomaterials, environmental, photocatalysis, green synthesis.

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1.1: Artigos publicados sobre pontos quânticos entre 1987 e 2025. Obtidos por meio da base de dados da Web of Science | 18 |
| Figura 1.1.2: Artigos publicados sobre pontos quânticos de Mansur <i>et al.</i> entre 1994 e 2023. Obtidos por meio da base de dados da Web of Science | 19 |
| Figura 3.1.1: Representação da estrutura de bandas de materiais metálicos, semicondutores e isolantes..... | 23 |
| Figura 3.1.2: Representação do efeito do tamanho das partículas sobre as propriedades óticas do nanomaterial | 24 |
| Figura 3.1.3: Transições de energia entre níveis energéticos e vibracionais de acordo com o princípio de Franck-Condon..... | 26 |
| Figura 3.3.1 ZnS em suas estruturas (a) cúbica de face centrada (b) wurstita..... | 33 |
| Figura 3.3.2: Cálculo da energia da banda proibida pela relação de Tauc para QD's de ZnS..... | 34 |
| Figura 3.3.3: Absorbância e Fotoluminescência dos QD's de ZnS bem como a representação do Stokes Shift..... | 36 |
| Figura 3.3.4: Esquema de funcionamento dos semicondutores extrínsecos do tipo n e das armadilhas neles presentes..... | 37 |
| Figura 3.5.1: Modelos propostos para os mecanismos de dopagem em nanocristais semicondutores | 39 |
| Figura 3.6.1: Diagrama de fases entre os sistemas ZnS e In ₂ S ₃ | 43 |
| Figura 3.7.1: Síntese e funcionamento dos QD's se ligando a célula ou molécula de interesse..... | 45 |
| Figura 3.8.1: Estrutura da carboximetilcelulose. | 47 |
| Figura 3.9.1: Estrutura do azul de metileno | 49 |
| Figura 3.9.2: Estrutura do alaranjado de metila | 49 |
| Figura 3.9.3: Mecanismo de degradação por fotocatalise..... | 50 |
| Figura 4.1.1: Procedimento de Síntese dos Pontos Quânticos. | 53 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.1.1.1: Esquema de síntese dos ZnS QD's..... | 54 |
| Figura 4.1.2.1: Esquema de síntese dos In ₂ S ₃ QD's | 55 |
| Figura 4.1.3.1: Esquema de síntese dos Zn-In-S QD's..... | 56 |
| Figura 4.3.1: Esquema do procedimento de fotocatalise..... | 59 |
| Figura 5.1.1: Pontos quânticos de ZnS sintetizados | 60 |
| Figura 5.1.2: Pontos quânticos de ZnS na câmara escura | 60 |
| Figura 5.1.3: Espectro de UV-Vis dos ZnS QD's | 61 |
| Figura 5.1.4: Tauc Plot ZnS QD's | 62 |
| Figura 5.1.5: Espectro de Fotoluminescência em comparação com o espectro de absorção ZnS QD's em 300nm de excitação | 63 |
| Figura 5.1.6: Espectro de Luminescência 3D ZnS QD's..... | 64 |
| Figura 5.1.7: Volume hidrodinâmico e potencial Zeta do coloide formado | 65 |
| Figura 5.1.8: Imagem TEM e HRTEM dos ZnS QD's..... | 66 |
| Figura 5.1.9: Histograma de distribuição do diâmetro das partículas | 67 |
| Figura 5.1.10: Elementos medidos por EDS semi-quantitativamente..... | 68 |
| Figura 5.1.11: Pico K α do Zn por XRF | 68 |
| Figura 5.1.12: Pico K α do In por XRF | 69 |
| Figura 5.1.13: Pico K α do S por XRF | 69 |
| Figura 5.1.14: Difratoograma de DRX e padrão das estruturas do sulfeto de zinco | 70 |
| Figura 5.1.15: Espectros de FTIR dos pontos quânticos de ZnS e da CMC | 71 |
| Figura 5.2.1: Pontos quânticos de In ₂ S ₃ sintetizados..... | 71 |
| Figura 5.2.2: Pontos quânticos de In ₂ S ₃ na câmara escura | 72 |
| Figura 5.2.3: Espectro de UV-Vis In ₂ S ₃ QD's..... | 73 |
| Figura 5.2.4: Tauc Plot In ₂ S ₃ QD's..... | 73 |
| Figura 5.2.5: Espectro de Fotoluminescência em comparação com o espectro de absorção In ₂ S ₃ em 400nm de excitação..... | 74 |
| Figura 5.2.6: Volume hidrodinâmico e potencial Zeta do coloide formado | 75 |

| | |
|---|----|
| Figura 5.2.7: Imagem TEM e HRTEM dos In ₂ S ₃ QD's..... | 76 |
| Figura 5.2.8: Histograma de distribuição do diâmetro das partículas | 77 |
| Figura 5.2.9: Elementos medidos por EDS semi-quantitativamente..... | 77 |
| Figura 5.2.10: Difratoograma de DRX e padrão das estruturas do sulfeto de índio | 78 |
| Figura 5.2.11: Espectro de FTIR dos pontos quânticos de sulfeto de índio e da CMC..... | 79 |
| Figura 5.3.1: Espectro de UV-Vis Zn-In-S - 1:2:4 QD's | 80 |
| Figura 5.3.2: Tauc Plot Zn-In-S - 1:2:4 QD's..... | 80 |
| Figura 5.3.3: Espectro de UV-Vis Zn-In-S - 1:4:20 QD's | 81 |
| Figura 5.3.4: Tauc Plot Zn-In-S - 1:4:20 QD's..... | 81 |
| Figura 5.3.5: Espectro de Fotoluminescência em comparação com o espectro de absorção Zn-In-S (1:2:4) QD's em 300nm de excitação..... | 82 |
| Figura 5.3.6: Espectro de Fotoluminescência em comparação com o espectro de absorção Zn-In-S (1:4:20) QD's em 300nm de excitação..... | 83 |
| Figura 5.3.7: Volume hidrodinâmico e potencial Zeta do coloide Zn-In-S@CMC formado. Proporção Zn:In:S a. 1:2:4 b. 1:4:20 | 84 |
| Figura 5.3.8: Imagem TEM e HRTEM dos Zn-In-S(1:2:4) QD's..... | 85 |
| Figura 5.3.9: Histograma de distribuição do diâmetro das partículas | 86 |
| Figura 5.3.10: Elementos medidos por EDS semi-quantitativamente..... | 86 |
| Figura 5.3.11: Difratoograma de DRX do Zn-In-S (1:2:4) QD's..... | 87 |
| Figura 5.3.12: Difratoograma de DRX Zn-In-S (1:4:20) QD's..... | 88 |
| Figura 5.3.13: Espectro de FTIR dos pontos quânticos de Zn-In:S e da CMC..... | 89 |
| Figura 5.3.14: Comparativo do UV-Vis entre os diferentes pontos quânticos sintetizados | 90 |
| Figura 5.3.15: Comparativo dos <i>bandgap</i> 's calculados por Tauc dos QD's sintetizados..... | 91 |
| Figura 5.3.16: Comparativo do espectro de fotoluminescência dos pontos quânticos sintetizados..... | 92 |
| Figura 5.4.1.1: Espectro de UV-Vis do controle de azul de metileno antes e após a adição do azul de metileno na solução..... | 94 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5.4.1.2: Controle de azul de metileno sem a presença de pontos quânticos de ZnS@CMC em lâmpada 254 nm..... | 95 |
| Figura 5.4.1.3: Controle de azul de metileno na presença de pontos quânticos de ZnS@CMC na ausência de luz..... | 96 |
| Figura 5.4.1.4: Espectro de UV-Vis do controle de ZnS@CMC em diferentes pH | 97 |
| Figura 5.4.1.5: Espectros de UV-Vis do controle de ZnS@CMC e azul de metileno em pH 3 em diferentes momentos do preparo da solução..... | 98 |
| Figura 5.4.1.6: Espectro de UV-Vis ZnS@CMC : Azul de metileno (Proporção 23:1) pH 3 .. | 99 |
| Figura 5.4.1.7: Espectro de UV-Vis ZnS@CMC : Azul de metileno (Proporção 23:1) pH 7.. | 99 |
| Figura 5.4.1.8: Espectro de UV-Vis ZnS@CMC : Azul de metileno (Proporção 23:1) pH 5..... | 100 |
| Figura 5.4.1.9: Espectro de UV-Vis ZnS@CMC : Azul de metileno (Proporção 45:1) pH 5..... | 100 |
| Figura 5.4.1.10: C/C ₀ Eficiência da degradação do azul de metileno em diferentes concentrações e pH..... | 101 |
| Figura 5.4.1.11: C/C ₀ Eficiência da degradação do azul de metileno em diferentes concentrações e pH..... | 102 |
| Figura 5.4.1.12: Regressão dos modelos cinéticos da degradação do azul de metileno em pH 3 e concentração 23:1 (QD:corante)..... | 105 |
| Figura 5.4.1.13: Regressão dos modelos cinéticos da degradação do azul de metileno em pH 5 e concentração 23:1 (QD:corante)..... | 106 |
| Figura 5.4.1.14: Regressão dos modelos cinéticos da degradação do azul de metileno em pH 5 e concentração 45:1 (QD:corante)..... | 107 |
| Figura 5.4.1.15: Regressão dos modelos cinéticos da degradação do azul de metileno em pH 7 e concentração 23:1 (QD:corante)..... | 108 |
| Figura 5.4.2.1: Controle de alaranjado de metila na presença de pontos quânticos de ZnS@CMC na ausência de luz..... | 111 |
| Figura 5.4.2.2: Controle de alaranjado de metila na ausencia de pontos quânticos sobre a incidência de luz UV-C..... | 112 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5.4.2.3: Espectro de UV-Vis ZnS@CMC : Alaranjado de metila (Proporção 23:1) pH 5..... | 113 |
| Figura 5.4.2.4: Espectro de UV-Vis ZnS@CMC : Alaranjado de metila (Proporção 23:1) pH 7..... | 113 |
| Figura 5.4.2.5: Espectro de UV-Vis ZnS@CMC : Alaranjado de metila (Proporção 23:1) pH 3..... | 114 |
| Figura 5.4.2.6: C/C ₀ Eficiência da degradação do azul de metileno em diferentes concentrações e pH..... | 114 |
| Figura 5.4.2.7 Regressão dos modelos cinéticos da degradação do MO em pH 3 e concentração 23:1 (QD:corante)..... | 116 |
| Figura 5.4.3.1: Espectro de UV-Vis In ₂ S ₃ @CMC : Azul de metileno (Proporção 10:1) pH 5. Antes e após (30 s, 1 min, 2 min e 5 min) da adição do ponto quântico na solução do corante..... | 121 |
| Figura 5.4.3.2: Espectro de UV-Vis In ₂ S ₃ @CMC: Azul de metileno (Proporção 10:1) pH 5. Fotocatálise com LED 6500k. | 122 |
| Figura 5.4.3.3: Estrutura de bandas e de defeitos dos Pontos quânticos de sulfeto de índio .. | 122 |
| Figura 5.4.3.4: Espectro de UV-Vis In ₂ S ₃ @CMC : Azul de metileno (Proporção 10:1) pH 5. Fotocatálise com UV-C..... | 123 |
| Figura 5.4.3.5: Mudança de cor observada a olho nu da solução de azul de metileno antes da adição de In ₂ S ₃ @CMC QD's, após a adição e após 120 min do ensaio de fotocatalise | 124 |
| Figura 5.4.4.1: Espectro de UV-Vis In ₂ S ₃ @CMC : Azul de metileno (Proporção 10:1) pH 5. Fotocatálise com UV-C..... | 125 |
| Figura 5.4.3.2: Mudança de cor observada a olho nu da solução de alaranjado de metile antes e após 120 min do ensaio de fotocatalise | 125 |
| Figura 5.4.5.1: Espectro de UV-Vis Zn-In-S(1:2:4)@CMC : Azul de metileno (Proporção 23:1) pH 5. Fotocatálise com UV-C..... | 126 |
| Figura 5.4.5.2: Espectro de UV-Vis Zn-In-S(1:2:4)@CMC : Azul de metileno (Proporção 23:1) pH 7. Fotocatálise com UV-C..... | 127 |
| Figura 5.4.5.3: C/C ₀ e 1- C/C ₀ de Zn-In-S(1:2:4)@CMC : Azul de metileno (Proporção 23:1) pH 5 e 6.5..... | 127 |

Figura 5.4.5.4: Eficiência de Fotocatálise para os sistemas estudados ZnS:MB/MO, In₂S₃:MB/MO e Zn-In-S:MB. (PC = Fotocatálise, Total = Fotocatálise + Adsorção) 128

Lista de Tabelas

| | |
|---|-----|
| Tabela III.II.1 Substratos, precursores, tamanho, forma, estrutura cristalina e bandgap de nanocristais. Em azul claro, sintetizados a partir de plantas; em azul escuro, a partir de bactérias; em verde claro, a partir de fungos e em verde escuro a partir de biomoléculas..... | 30 |
| Tabela III.IX.1 Degradação fotocatalítica de poluentes por pontos quânticos (QDs) sintetizados via rotas verdes | 50 |
| Tabela V.VIII.1: Resultados dos experimentos de fotocatalise de MB: eficiência em 120min, $t_{1/2}$, Modelo cinético, R^2 , q_e e k e os resultados de outros sistemas da mesma natureza de QD..... | 109 |
| Tabela V.VIII.2: Resultados dos experimentos de fotocatalise de MO: eficiência em 120min, $t_{1/2}$, Modelo cinético, R^2 , q_e e k e os resultados de outros sistemas da mesma natureza de QD..... | 119 |

Lista de Abreviações

QD's: *Quantum Dots* - Pontos Quânticos

FWHM: *Full Width at Half Maximum* – Largura a meia altura

CMC: Carboximetilcelulose

Zn-In-S: Sistema ternário de zinco, índio e enxofre

MB: Azul de Metileno

MO: Alaranjado de Metila

UV-Vis: espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis)

PL: espectroscopia de fotoluminescência

MET: microscopia eletrônica de transmissão

EDS: espectroscopia de raios X por dispersão de energia

SAED: difração de elétrons em área selecionada

DLS: espalhamento dinâmico de luz

ZP: potencial Zeta

FTIR: espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

DRX: difração de raios-X

FRX: fluorescência de raios-X

Sumário

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 17 |
| 2. OBJETIVOS | 21 |
| 2.1. Objetivo Geral | 21 |
| 2.2. Objetivos Específicos | 21 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 22 |
| 3.1. Fundamentos de Pontos Quânticos Semicondutores | 22 |
| 3.2. Síntese de Pontos Quânticos | 27 |
| 3.3. Pontos Quânticos de Sulfeto de Zinco | 32 |
| 3.4. Pontos Quânticos de Sulfeto de Índio | 37 |
| 3.5. Pontos Quânticos Ternários | 38 |
| 3.6. Pontos Quânticos de Zn-In-S | 42 |
| 3.7. Funcionalização de Pontos Quânticos | 44 |
| 3.8. Biopolímeros Estabilizantes | 46 |
| 3.9. Nanofotocatálise | 48 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 52 |
| 4.1. Síntese de Pontos Quânticos | 52 |
| 4.1.1. Pontos Quânticos de Sulfeto de Zinco | 53 |
| 4.1.2. Pontos Quânticos de Sulfeto de Índio | 54 |
| 4.1.3. Pontos Quânticos de Zn-In-S | 55 |
| 4.2. Ensaio de Caracterização | 56 |
| 4.3. Fotocatálise | 57 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 59 |
| 5.1. Pontos Quânticos de Sulfeto de Zinco | 59 |
| 5.2. Pontos Quânticos de Sulfeto de Índio | 71 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 5.3. | Pontos Quânticos de Sulfeto de Zn-In-S | 79 |
| 5.4. | Ensaio de Fotocatálise..... | 92 |
| 5.4.1. | ZnS@CMC e Azul de metileno..... | 92 |
| 5.4.2. | ZnS@CMC e Alaranjado de Metila | 110 |
| 5.4.3. | In ₂ S ₃ @CMC e Azul de Metileno..... | 120 |
| 5.4.4. | In ₂ S ₃ @CMC e Alaranjado de Metila..... | 124 |
| 5.4.5. | Zn-In-S@CMC e Azul de Metileno | 126 |
| 6. | CONCLUSÃO..... | 128 |
| 7. | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 130 |
| 8. | CONTRIBUIÇÕES PARA A LITERATURA | 130 |
| 9. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 131 |

1. INTRODUÇÃO

Os nanomateriais são definidos como “aqueles em que pelo menos uma dimensão externa possui medida de 100nm ou menos ou que suas estruturas internas medem 100nm ou menos”⁽¹⁾. Um nanomaterial pode ser classificado conforme sua dimensão nanométrica em 0D (nanopartículas, *nanoclusters* ou Pontos Quânticos); 1D (nanotubos, nanofibras, nanofios, nanobastões); 2D (nanofilmes, nanoredes, nanoestruturas planas em geral) e 3D (materiais nanocristalinos, filmes nanoestruturados e nanocompósitos). Ainda de acordo com sua composição pode ser classificado em orgânicos; inorgânicos e compósitos ou, até mesmo por sua origem, podendo ser natural, incidental ou fabricado⁽²⁾.

Sendo assim, as partículas nanométricas, ainda que não reconhecidas pela ciência da época, estão presentes desde a pré-história com sua ocorrência natural em animais, plantas, vírus, bactérias e fungos, e incidental em cinzas vulcânicas, na fumaça e fuligem dos incêndios, nos processos de intemperismo em rochas, entre outros. A fabricação, mesmo que acidental, de nanopartículas aconteceu ainda na pré-história, em que algumas pinturas rupestres feitas com tintas produzidas a partir de extratos de plantas e árvores possuíam algumas nanopartículas orgânicas. A partir disso e cada vez mais, os nanomateriais passaram a fazer parte do cotidiano de diversas civilizações antigas e medievais como a egípcia, maia, indiana, chinesa e romana, que utilizavam pigmentos para escrita em papiro e coloração de cabelos com nanopartículas orgânicas, produtos medicinais com nanopartículas de ouro, artefatos de argila e vidro com diversas nanopartículas metálicas, armas brancas de aços nanoestruturados com nanofios de cementita e nanotubos de carbono⁽²⁾.

No entanto, somente a partir do século XIX, foram percebidas alterações das propriedades das nanopartículas em relação aos mesmos materiais do sólido estendido (*bulk*). A partir do século XX, com o desenvolvimento das teorias de mecânica quântica e dos primeiros microscópios eletrônicos tornou-se possível visualizar as nanoestruturas e compreender alguns fenômenos observados no mundo quântico. Ainda assim, foi apenas no final do último século e no início do atual que a nanotecnologia se estabeleceu como uma área revolucionária, abrindo novas perspectivas para o uso dessa ciência e suas aplicações voltadas ao desenvolvimento tecnológico e social da humanidade.

Dessa forma, como observado pelas Figura 1.1.1 e Figura 1.1.2, o interesse pelos Pontos Quânticos (QDs) tem crescido de forma significativa, principalmente a partir deste século,

período em que diversos estudos têm sido feitos tanto para aprimorar as propriedades químicas, morfológicas, óticas e eletrônicas, quanto para a criação de novas metodologias de síntese e até para estudar as possibilidades de aplicação desse nanomaterial em diferentes áreas. Esse interesse culminou com o reconhecimento de três grandes cientistas, Alexei Ekimov, Louis Brus e Mounji Bawendi, pela Academia Real de Ciências da Suécia, agraciados com o Prêmio Nobel de Química de 2023, “pela descoberta e síntese de Pontos Quânticos”. Ekimov foi o primeiro a sintetizar partículas dependentes do tamanho em uma matriz de vidro em 1982. Nos anos seguintes, Brus provou os efeitos do confinamento quântico em partículas de tamanhos diferentes em um fluido, enquanto Bawendi, na década de 90, aprimorou a síntese química de modo que as partículas tivessem qualidade suficiente para serem aplicadas em dispositivos optoeletrônicos como displays, LED's, lasers, entre outros⁽⁶⁾.

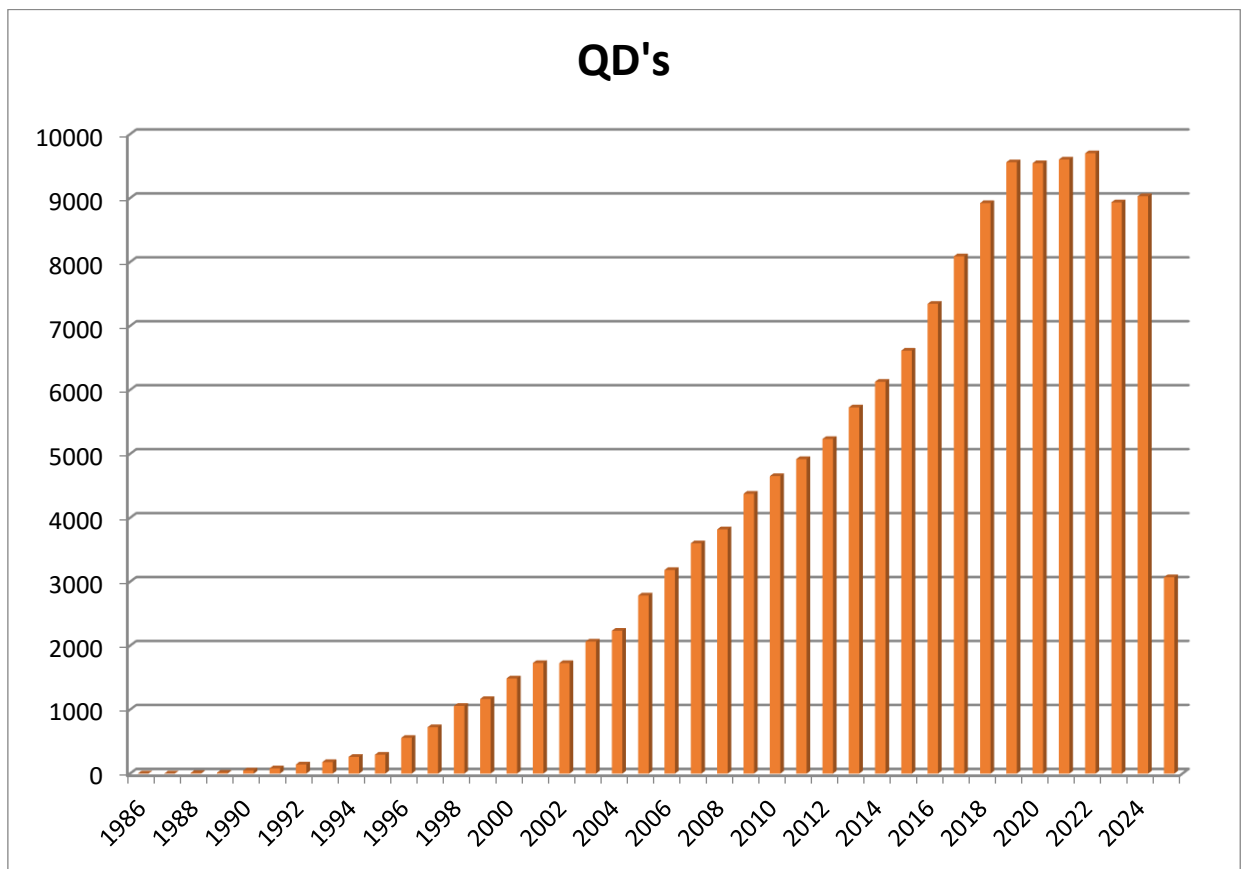


Figura 1.1.1 Artigos publicados sobre pontos quânticos entre 1987 e 2025. Obtidos por meio da base de dados da Web of Science. (Acesso em 27 de maio de 2025)

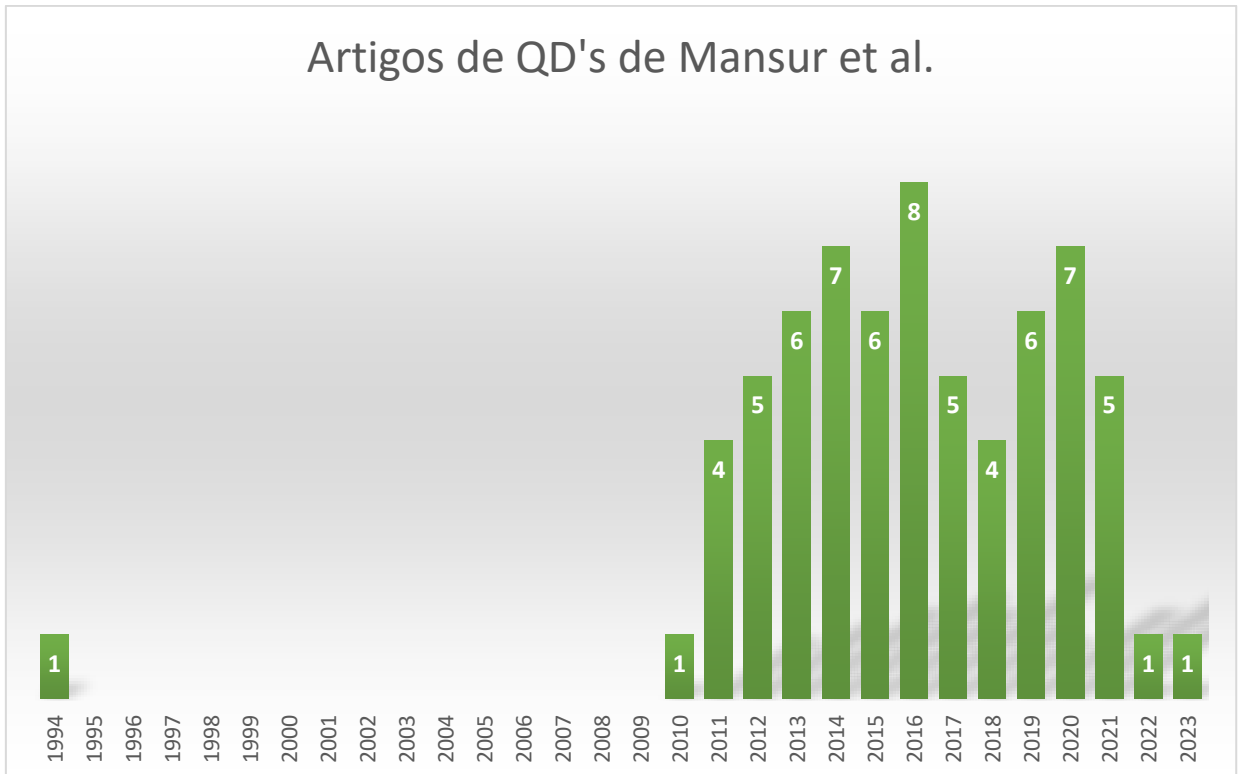


Figura 1.1.2 Artigos publicados sobre pontos quânticos de Mansur *et al.* entre 1994 e 2023. Obtidos por meio da base de dados da Web of Science. (Acesso em 12 de setembro de 2023)

De fato, os números do mercado global da indústria de nanotecnologia mostram o aumento do interesse nesses produtos. A estimativa é que o valor desse mercado, que era de 7,1 bilhões de dólares em 2020 sofrerá um aumento anual de 9,7% alcançando 12,1 bilhões de dólares em 2026. Diversos são e serão os setores contemplados por esse investimento bilionário, como a indústria eletrônica, aeroespacial, militar, têxtil, energética, saúde, de cosméticos, farmacêutica e muitas outras, impulsionadas pelo desenvolvimento da nanotecnologia⁽²⁾.

Uma dessas áreas contempladas é a ambiental, na qual governos de vários países têm concentrado esforços para revisar as regulamentações vigentes e possibilitar a introdução de soluções nanotecnológicas com potencial para promover avanços significativos tanto no setor agrícola quanto em ações de descontaminação e proteção dos ecossistemas⁽³⁾.

Dessa forma, o mercado de global de biotecnologia ambiental é estimado na casa dos milhões de dólares, representando um crescimento anual de 6,62% até 2028⁽⁴⁾. O principal fator que impulsiona o desenvolvimento tão acentuado desse setor é a constante preocupação com a saúde

do planeta, pois nos últimos anos tem-se observado consequências evidentes da falta de cuidado ambiental, acumulado ao longo das últimas décadas e até mesmo do último século.

Assim, é fundamental que sejam propostas soluções para o tratamento de águas a fim de torná-las potáveis, para a descontaminação do solo, a despoluição do ar e a produção e o armazenamento de energias limpas, visando tornar esses processos mais baratos e eficientes. Nesse sentido, os pontos quânticos se destacam como um dos tipos de nanomateriais promissores para contribuir com o processo de despoluição do solo e água. Sua característica semicondutora é responsável por fazer com que os pontos quânticos sejam capazes de quebrar ligações químicas de diversos produtos orgânicos como pesticidas e corantes por meio da fotocatalise ⁽⁵⁾.

Neste trabalho foram sintetizadas nanoestruturas coloidais de pontos quânticos de sulfeto de zinco, sulfeto de índio e sulfeto de zinco e índio, estabilizadas com carboximetilcelulose (ZnS/In₂S₃/Zn-In-S@CMC). O escopo do estudo é avaliar a influência dos diferentes sistemas nas propriedades físico-químicas, morfológicas e óticas dos pontos quânticos resultantes. Em seguida, será avaliado o potencial da utilização dessas nanoestruturas na área ambiental a partir da degradação com a fotocatalise dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Sintetizar nanoestruturas coloidais fluorescentes de pontos quânticos de ZnS de In_2S_3 e de Zn-In-S estabilizados com carboximetilcelulose para avaliar o potencial uso em aplicações ambientais de fotocatalise.

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar os parâmetros de síntese dos pontos quânticos principalmente relacionados a sua composição.
- Analisar as diferenças de propriedades físico-químicas, óticas e eletrônicas de diferentes tipos de pontos quânticos sintetizados.
- Verificar a eficácia da fotocatalise de corantes catiônicos e aniônicos pelo sistema de pontos quânticos estabilizados por carboximetilcelulose.
- Analisar o efeito do pH, da natureza do ponto quântico, da natureza dos corantes e da proporção de pontos quânticos e corantes na eficácia de degradação.
- Avaliar a cinética de degradação dos corantes na fotocatalise.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Fundamentos de Pontos Quânticos Semicondutores

Pontos Quânticos (PQ's ou QD's do inglês, *quantum dots*) são materiais nanométricos zero dimensionais, em que todas as suas dimensões são de escala nanométrica, em geral, entre 1nm e 10nm. Esses materiais são da classe de materiais semicondutores, e, por isso, podem ser chamados de nanocristais semicondutores, que possuem baixa condutividade elétrica, mas ainda assim conseguem, a depender das condições, conduzir eletricidade⁽⁷⁾.

A corrente elétrica é conduzida em um material quando os elétrons são estimulados por uma diferença de potencial e assim ocorre um movimento ordenado desses elétrons em um sentido. Em um nível atômico, os elétrons, que estão confinados em uma pequena região do espaço, possuem níveis discretos, ou quantizados, de energia e só podem ocupar outros níveis caso recebam energia suficiente para alcançar esse outro nível. Entretanto, ao descrever um sólido, a proximidade entre os átomos faz com que eles interajam entre si, o que provoca uma ligeira perturbação nos níveis energéticos. Isso ocorre porque, segundo o princípio de exclusão de Pauli, elétrons próximos não podem ocupar o mesmo nível energético. Assim, essas perturbações criam as bandas, um contínuo de energia, em que os elétrons conseguem ocupar qualquer nível de energia dentro da banda que ele se encontra. Dentro dos átomos, os elétrons se encontram na banda elétrons de valência, que é a banda de maior energia que um elétron ocupa. Contudo, para que um material seja capaz de conduzir eletricidade, seus elétrons devem possuir uma energia maior, ocupando, assim outra banda, a banda de condução⁽⁷⁾.

Para materiais condutores, como é o caso da maioria dos metais, as bandas de valência e de condução estão sobrepostas e, por isso, os elétrons conseguem transicionar facilmente, sendo necessária uma pequena diferença de potencial para que haja movimentação ordenada dos elétrons. Para os materiais isolantes, por sua vez, as bandas de valência e de condução estão tão distantes umas das outras que é muito difícil que um elétron seja excitado por uma energia capaz de tirá-lo da banda de valência até que alcance a de condução. Isso porque, devido à quantização da energia, o elétron não pode ocupar níveis energéticos que estejam fora das bandas permitidas. No caso de materiais semicondutores, como os QD's, a distância entre as bandas de condução e de valência, também chamada de banda proibida, ou *band gap*, não é tão grande. Logo, caso seja fornecida a quantidade necessária de energia, os elétrons saltam essa

banda proibida passando a conduzir eletricidade alta (Figura 3.1.1). Contudo, ao saltarem, os elétrons criam um buraco na banda de valência e como consequência uma quasipartícula, o éxciton. Essa ausência de elétrons na banda de valência faz com que os elétrons tendam a voltar para a banda de valência dando origem ao efeito chamado de recombinação elétron-buraco⁽⁷⁾.

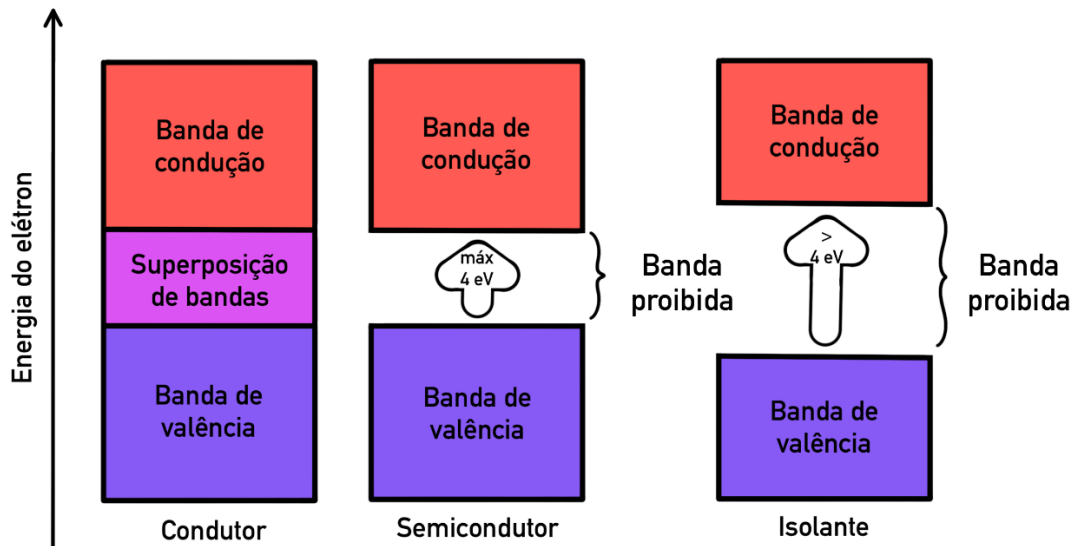


Figura 3.1.1 Representação da estrutura de bandas de materiais metálicos, semicondutores e isolantes. (Fonte: próprio autor)

Os QD's, por serem materiais de escala nanométrica, próximos ao tamanho de átomos, estão sujeitos a fenômenos quânticos e, por isso, algumas de suas propriedades se diferenciam dos semicondutores brutos de tamanho macroscópico. O confinamento quântico é um desses efeitos, que ocorre quando a movimentação do par elétron-buraco em um semicondutor é restrita ao interior de uma partícula muito pequena, em geral menor do que o Raio de Bohr do éxciton (distância física entre o elétron e o buraco)⁽⁷⁾. Esse comportamento dos nanomateriais é explicado pelo modelo de “partícula em uma caixa” como resultado da equação de mecânica quântica de Schrödinger, em que uma partícula presa em um poço de potencial infinito terá sua equação de onda característica dependente da largura desse poço de potencial. No caso do nanocristal, a largura do poço potencial é relativa ao tamanho da nanopartícula⁽⁸⁾. Assim, os elétrons dentro do ponto quântico têm sua energia quantizada, o que torna possível o controle dos seus níveis de energia alterando o tamanho e a forma das nanopartículas. Sendo assim, a

radiação eletromagnética absorvida pelo elétron e a reemitida pela recombinação elétron-buraco passam a depender não somente da banda proibida do material sólido, mas também do tamanho da nanopartícula (Figura 3.1.2).^(7, 8)

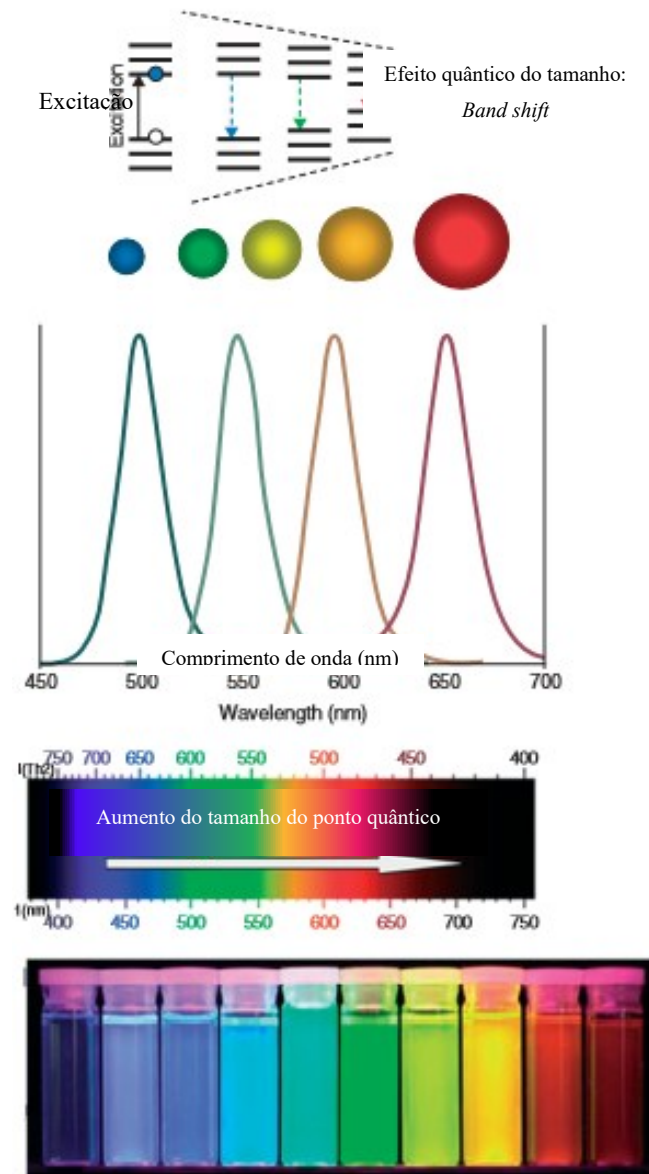


Figura 3.1.2 Representação do efeito do tamanho das partículas sobre as propriedades óticas do nanomaterial⁽⁷⁾. (Adaptado)

Tendo isso em vista, Louis Brus criou uma equação (Equação 3.1.1) para conciliar o efeito do tamanho da nanopartícula com o *bandgap* do material no *bulk* a fim de determinar a energia da radiação eletromagnética que esses nanocristais absorveriam e emitiriam. Nessa equação, “ $E_{g,QD}$ ” é a energia da banda proibida do ponto quântico; “ $E_{g,b}$ ”, a energia da banda proibida do

material bruto; “ h ” é a constante de Plank; “ R ”, o raio da nanopartícula; “ m_e ”, a massa do elétron; “ m_h ”, a massa do buraco; “ e ”, a carga do elétron; “ ϵ_0 ” é a permissividade dielétrica do vácuo e o “ ϵ ”, a permissividade dielétrica do sólido. Percebe-se então que há uma relação inversa entre a energia da banda proibida e o tamanho do ponto quântico, ou seja, para um mesmo nanomaterial, à medida que ele diminui, a energia aumenta⁽⁷⁾.

$$E_{g,QD} = E_{g,b} + \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R} \quad (3.1.1)$$

Apesar desse modelo teórico, os QD's, na prática, sofrem outras influências principalmente relacionadas à sua superfície. Essas nanoestruturas podem apresentar armadilhas dentro das bandas proibidas devido a impurezas e defeitos dos materiais, que se tornam ainda mais evidentes devido à alta razão entre superfície e volume. Como a concentração de defeitos será maior na superfície, ela pode afetar propriedades importantes como a de fotoluminescência, reduzindo, por exemplo, o rendimento quântico. Isso porque os defeitos superficiais atuarão como armadilhas para o elétron que sofre uma relaxação não radiativa, limitando, assim, os fenômenos de luminescência⁽⁷⁾.

A luminescência ocorre pela recombinação elétron-buraco, durante o salto de um elétron da banda de valência para a banda de condução. O elétron absorve certa quantidade de radiação eletromagnética, a recombinação elétron-buraco pode liberar uma quantidade de energia em forma de luz dando origem aos fenômenos de luminescência. Quando a recombinação ocorre rapidamente, ou seja, os elétrons retornam a banda de valência rapidamente (até 10^{-8} s), acontece a fluorescência. Quando os elétrons demoram um tempo para retornar (maior que 10^{-8} s), ocorre fosforescência. Os comprimentos de onda da luz emitida ou a cor visualizada nesses fenômenos, em geral, são maiores que os absorvidos e dependem da banda proibida do material. Quanto maior a energia da banda proibida, menor o comprimento de onda absorvido e, conseqüentemente, o emitido. Essa discrepância entre os espectros de absorção e emissão é conhecida como Stokes Shift e é definida pela diferença do comprimento de onda entre o máximo de intensidade nos picos dos dois espectros. Ela se dá devido a outros tipos de transições, em que ocorrem emissões não radiativas, como relaxamento vibracional. Essas emissões acontecem muito rapidamente no nível de energia do elétron, a fim de que tanto as transições do elétron ocorram de maneira favorável em relação aos estados vibracionais (visto

que há níveis vibracionais preferenciais das transições descritos pelo princípio de Franck-Condon), quanto ele permaneça no estado de energia vibracional mais favorável na banda de condução e de valência (Figura 3.1.3)⁽⁹⁾.

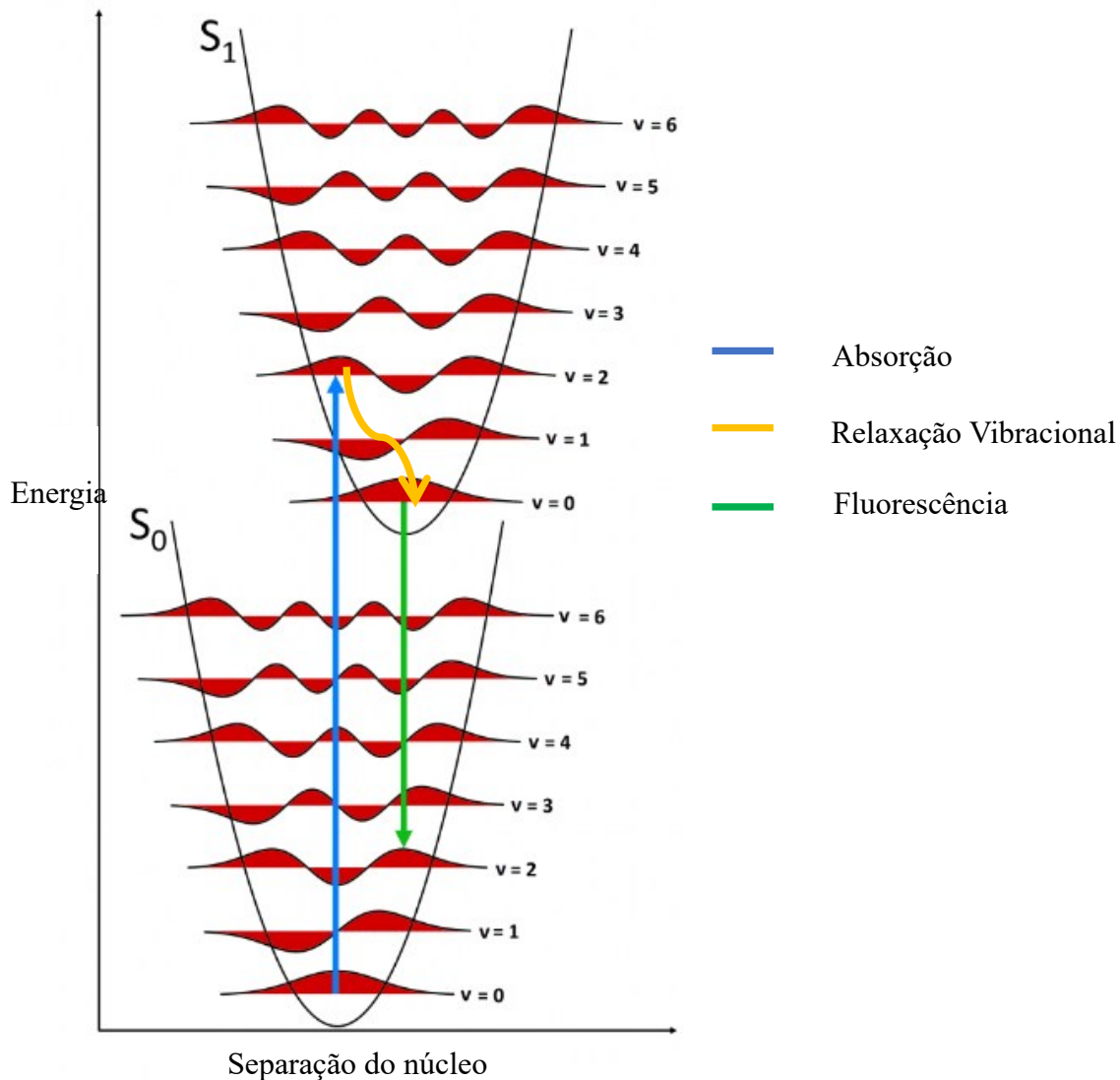


Figura 3.1.3 Transições de energia entre níveis energéticos e vibracionais de acordo com o princípio de Franck-Condon⁽⁹⁾. (Adaptado)

Outra propriedade fundamental de um QD é o rendimento quântico que, no caso da fluorescência, representa a quantidade de fótons emitidos por fótons absorvidos pelo sistema. Em geral, um semiconductor, após absorver uma energia, sofre algum processo para que o elétron saia do estado excitado e volte ao estado fundamental. Esses processos podem, então,

ser radiativos, em que há a emissão de fótons, ou não radiativos. Sendo assim, o rendimento quântico influencia diretamente na capacidade e no potencial de visualização da nanopartícula no sistema desejado. Além disso, nos QD's são observadas variações na intensidade de fluorescência, conhecida como *blinking*, o que pode dificultar a visualização por técnicas ópticas, especialmente em microscopia de alta resolução, ou em aplicações que demandam monitoramento em tempo real⁽¹⁰⁾.

O *blinking* pode ser explicado pela migração de um elétron ou um buraco para armadilhas presentes na superfície do ponto quântico⁽¹⁰⁾. Isso causa uma mudança de carga na rede do cristal e, quando há a formação de um novo par elétron-buraco, um trión é formado. Tríons são quasipartículas que consistem de dois elétrons e um buraco ou de dois buracos e um elétron. Essa formação gera uma colisão entre os elétrons e buracos e como consequência um rápido decaimento não radiativo, efeito conhecido como Auger. Esse processo tem uma probabilidade finita de acontecer e, por isso, as flutuações na intensidade da fluorescência são percebidas⁽¹¹⁾. Portanto, o controle do fenômeno de *blinking* de um ponto quântico é fundamental. Esse fenômeno sofre influências de diversos fatores tais como: o tamanho do ponto quântico, a intensidade da excitação, a temperatura de trabalho e o meio em que se encontram. De fato, a modificação da superfície dos QD's é uma estratégia que se mostrou efetiva para supressão do efeito de *blinking*⁽¹⁰⁾.

Dessa forma, pontos quânticos semicondutores são utilizados associados a outros materiais como polímeros e biomoléculas, tornando-se materiais híbridos e conferindo novas características aos materiais, como por exemplo, a capacidade de interagir com sistemas biológicos. Diante disso, a utilização desses QD's tornou-se essencial em diversas áreas, como na optoeletrônica, em placas fotovoltaicas, em dispositivos LED, na foto catálise, em biossensores e biomarcadores, entre outros^(7, 12).

3.2. Síntese de Pontos Quânticos

A síntese de QD's foi inicialmente proposta por Efros e Ekimov em 1982 e se baseava em uma química coloidal de sólidas bases teóricas. Ainda assim, houve o desenvolvimento de novos métodos de processamento e, atualmente, o procedimento pode acontecer por duas rotas principais conhecidas como *bottom-up* e *top-down*. O processo *top-down*, considerado um método físico, em que não há reações químicas para a síntese, parte de um semicondutor bruto

que é trabalhado litograficamente ou eletroquimicamente até que atinja a escala nanométrica⁽⁷⁾. Em geral, essas metodologias apresentam melhores propriedades óticas se comparados ao *bottom-up*, apesar de requererem equipamentos complexos, uma alta pureza dos reagentes e espaços físicos com um controle rigoroso de impurezas, o que acaba resultando em um alto custo de produção. Em contrapartida, o processo *bottom-up* é um processo com um menor custo, pois consiste em uma rápida adição de reagentes organometálicos, chamados de precursores, em uma solução aquecida e agitada, de solventes orgânicos produzindo os nanocristais semicondutores^(7, 13, 14).

Contudo, a síntese coloidal, considerado como uma rota *bottom-up*, apresenta suas próprias desvantagens como o controle de defeitos e da geometria do material e, por isso, diversas estratégias foram criadas para tentar superar tais desafios. Uma das primeiras estratégias foi a microemulsão reversa, em que um soluto aquoso (micela reversa) é disperso em um solvente orgânico de óleo, visando o ajuste do tamanho e da forma das nanopartículas, que serão influenciados tanto pela concentração quanto pela forma da micela. Em seguida, diversos autores propuseram uma produção a partir de altas temperaturas, em que há uma clara diferenciação dos processos de nucleação e crescimento permitindo a formação de nanopartículas com menos defeitos superficiais e, assim, propriedades óticas mais interessantes^(14, 15). Ainda assim essas metodologias utilizavam-se de precursores orgânicos, o que dificultava sua aplicação em diversas áreas que precisavam de pontos quânticos solúveis em água. Com isso, houve o desenvolvimento de sínteses utilizando água como solvente e com a substituição dos ligantes apolares para os polares. Contudo, essa rota prejudicou novamente as propriedades morfológicas e óticas dessas nanopartículas. Assim, para aprimorar o rendimento quântico e controlar o tamanho das nanopartículas, foi testada a técnica de refluxo. Essa técnica consiste em um tratamento térmico no qual a solução é aquecida até atingir seu ponto de vaporização; em seguida, o vapor é condensado e retorna ao mesmo frasco. Esse processo permite que a reação ocorra continuamente na temperatura máxima suportada pela solução, acelerando sua cinética e promovendo maior uniformidade nas nanopartículas.

Posteriormente, foi empregado o método hidrotérmico, que apresenta conceitos similares aos do refluxo, porém operando com temperaturas ainda mais altas em função do uso de autoclaves. Esse método foi adotado com o objetivo de aprimorar não só o rendimento quântico e o tamanho das nanopartículas, mas também a fotoestabilidade dos QD's. Outra proposta foi a de síntese de

nanopartículas utilizando micro-ondas, que ajuda a sintetizar nanopartículas de alta pureza com uma menor dispersividade⁽¹⁴⁾.

Essas metodologias são capazes de controlar as propriedades como o tamanho dos QD's, tornando-os de alta monodispersividade (tamanho das nanopartículas bem próximos entre si). Assim, as propriedades óticas tornam-se perceptíveis e distintas e a partícula adquire o tamanho necessário para que os efeitos quânticos atuem sobre ela. Além disso, fatores como temperatura, agitação e o uso de solventes orgânicos influenciam a termodinâmica e a cinética de nucleação e crescimento dos cristais⁽⁷⁾. Dessa forma, e também pelo baixo custo, essa rota se tornou a mais interessante de se utilizar em aplicações biológicas. Ainda assim, os primeiros precursores utilizados nessa técnica consistiam de metais pesados como o Cádmio, o que tornava a técnica não sustentável, de baixa biocompatibilidade e cujos produtos e coprodutos eram tóxicos. Nesse sentido, os passos seguintes das pesquisas de síntese de QD's foram de buscar tornar o processo menos agressivo ao meio ambiente e ao homem, sem a utilização de solventes orgânicos e de metais pesados. Dessa forma, as propostas dos trabalhos subsequentes foram em busca de aprimorar a síntese em que a água é usada como o solvente do processo, a fim de facilitar a funcionalização dos QD's com ligantes polares, tornar o processo mais verde e também utilizar menores temperaturas de trabalho^(7, 13).

Além disso, a substituição dos metais pesados nos QD's por outros tipos de semicondutores foi testada. O sulfeto de zinco (ZnS) se mostrou promissor devido a sua biocompatibilidade, uma banda proibida larga, emissão de luz no comprimento do visível e a possibilidade de utilizar diferentes agentes de cobertura de superfície que atuam como estabilizantes dos QDs, exercendo influência significativa nas suas propriedades físicas e óticas^(16, 17).

Nesse contexto, a produção de QDs de ZnS por meio de síntese verde — que pode ocorrer por rotas biológicas, químicas ou físicas — faz uso de diferentes tipos de substratos como estabilizantes ou surfactantes, tais como plantas e seus extratos, bactérias, fungos e biomoléculas. Também é possível realizar a síntese utilizando apenas o solvente, sem a adição desses agentes. Além disso, diferentes precursores dos íons de Zn^{2+} e S^{2-} também podem ser empregados e, por isso, essas distintas metodologias são responsáveis, devido às características particulares de cada reação entre solventes e solutos, pela alteração não apenas pela modificação das propriedades dos QDs — como morfologia, estrutura cristalina, tamanho e forma das

nanopartículas —, mas também pela alteração de parâmetros de síntese, como o tempo de formação dos nanocristais⁽¹⁸⁾ (Tabela III.II.1).

Tabela III.II.1 Substratos, precursores, tamanho, forma, estrutura cristalina e bandgap de nanocristais. Em azul claro, sintetizados a partir de plantas; em azul escuro, a partir de bactérias; em verde claro, a partir de fungos e em verde escuro a partir de biomoléculas⁽¹⁸⁾. (Adaptado)

| Substratos | Precursores e solventes | Tamanho (nm) | Forma | Estrutura de rede | Bandgap (eV) |
|---------------------------------------|--|--------------|---------------------------|--------------------|--------------|
| Syzygium aromaticum (sementes) | ZnSO ₄ e Metanol | 46 | Esférica | Cúbica | - |
| Tridax procumbens (folhas) | ZnSO ₄ e Metanol | 40 | Esférica | Hexagonal | - |
| Phyllanthus emblica (folhas e frutas) | ZnSO ₄ e Metanol | 4,49 | Esférica | Cúbica | - |
| Abrus precatorius (folhas) | ZnSO ₄ e Água | 9,55 | Flocos dendríticos | Cúbica | - |
| Azadirachta indica (folhas) | ZnCl ₂ , Na ₂ S e Água | 2 | Esférica | Cúbica | 3,77 - 4,11 |
| Banana Basrai (casca) | ZnCl ₂ , NH ₂ CSNH ₂ e Água | 9,59 - 12,52 | Flocos, nanoflores, cubos | Cúbica e Hexagonal | 4,36 - 4,59 |
| Jatropha curcas L. (latex) | Zn (CH ₃ COO) ₂ e Água | 10 | Esférica | Cúbica | - |
| Phoenix dactylifera L. (semente) | Zn(NO ₃) ₂ , Na ₂ S e Água | 1 - 70 | Irregular | - | - |
| Rhodobacter sphaeroides | ZnSO ₄ ·7H ₂ O | 8 | Esférica | - | - |
| Pseudomonas aeruginosa BS01 | ZnCl ₂ , Na ₂ S | 15 | Esférica | - | 3,84 |

| | | | | | |
|---------------------------------|---|---|-------------|-------------|--------------------------|
| Pseudomonas aeruginosa MTCC2297 | ZnCl ₂ , Na ₂ S | 1 - 10 | Esférica | - | - |
| Serratia nematodiphila | ZnSO ₄ | 80 | Esférica | - | - |
| Desulfovibrio desulfuricans | Zn(CH ₃ COO) ₂ | 2 - 8 | Esférica | - | - |
| Mixed sulfate reducing bacteria | ZnCl ₂ , Na ₂ SO ₄ | 6,5 | Esférica | - | - |
| Pleurotuss ostratus (extrato) | ZnCl ₂ , Na ₂ S | 50 mL: 4,04 100 mL: 3,12 150 mL: 2,30 | Esférica | Cúbica | 4,68 4,74 4,75 |
| Pleurotus florida (extrato) | ZnCl ₂ , Na ₂ S | 1,72 | Esférica | Cúbica | - |
| Agaricus bisporus (extrato) | ZnCl ₂ , Na ₂ S | 50 mL: 3,5 100 mL: 3,0 150 mL: 2,1 | Esférica | Cúbica | 4,9 5,2 5,3 |
| Aspergillus sp. (biomassa) | ZnSO ₄ ·H ₂ O | 6,3 | Esférica | Romboédrica | - |
| Glucose | Zn(NO ₃) ₂ , Na ₂ S | 5.83 | Esférica | Cúbica | 3,8 |
| D-glucose | Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Na ₂ S | 2-6 | Esférica | Cúbica | 3,95 |
| Starch | ZnCl ₂ , Na ₂ S | 2-8 | Esférica | Cúbica | 4,51 - 4,65 |
| Bovine serum albumin | Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O, Na ₂ S | <10 | Aglomerados | Cúbica | - |
| Chitosan derived ligand | ZnCl ₂ , Na ₂ S | 3.2-4.2 | Esférica | Cúbica | 3,83(pH=4) 4,1(pH=10) |
| Histidine | Zn(CH ₃ COO) ₂ , C ₂ H ₅ NS | 203.1 | Esférica | Wurzita | - |
| L-Histidine | Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Na ₂ S·9H ₂ O | 5 | Esférica | Cúbica | 3,76 - 4,07 |
| L-Histidine | Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Na ₂ S | 7.47 | Esférica | Cúbica | 3,97 |

3.3. Pontos Quânticos de Sulfeto de Zinco

Os QD's de Sulfeto de Zinco (ZnS) produzidos a partir de uma rota aquosa são resultados da reação entre um ácido fraco e uma base fraca⁽¹²⁾. Essa é uma reação espontânea e a combinação desses elementos resulta em um produto de baixa solubilidade ($K_{ps} \sim 10^{-24}$) em meio aquoso, facilitando assim a precipitação e separação entre os componentes de interesse e o solvente (Equação 3.3.1). Como já explorado, os QD's produzidos são dependentes de diversos fatores como seu tamanho, a natureza e a quantidade dos estabilizantes, a proporção dos precursores e até mesmo o pH do meio^(16, 17).



A morfologia do ZnS bruto é dada na forma de wurstita, que é uma forma hexagonal. Contudo, a partir de análises tanto de difração de raios-X (XRD) quanto por microscópio eletrônico de transmissão (TEM), observa-se que os QD's de ZnS estão em forma cúbica de face centrada (Figura 3.3.1)^(16, 17). A distância interplanar (d) medida por TEM é de 2,9Å e o pico principal por XRD está próximo de 3,1Å, enquanto dois outros estão presentes em 1,9Å e 1,6Å. O pico mais proeminente representa o principal plano de formação das nanopartículas de zinco (111) os outros picos de menor intensidade que representam a presença de partículas ligeiramente maiores são o (220) e o (311)⁽¹²⁾.

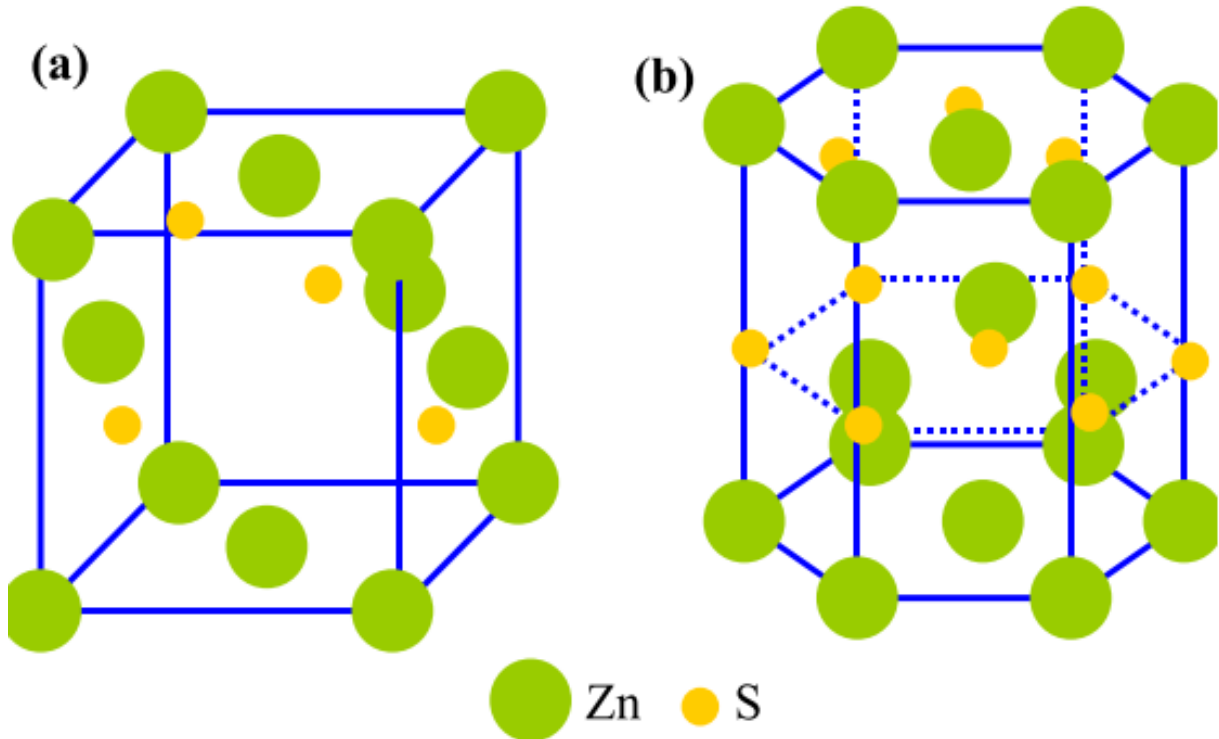


Figura 3.3.1 ZnS em suas estruturas (a) cúbica de face centrada (b) wurstita (Moore e Wang in Labiadh, 2016)⁽¹⁹⁾

A partir do XRD é possível também calcular o tamanho dessas nanopartículas (D) com o auxílio da equação de Debye-Scherrer (Equação 3.3.2).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.3.2)$$

Nessa equação, k é um fator da forma da nanopartícula, λ é o comprimento de onda dos raios-X utilizados no XRD, β representa a largura total na metade do pico observado no XRD (FWHM- Full width at half maximum) e o $\cos \theta$ é obtido pela equação de Bragg^(12;20) (Equação 3.3.3).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.3.3)$$

Essa medição é interessante, pois, devido ao baixo contraste de materiais orgânicos nessa técnica, é possível ter uma dimensão do tamanho das partículas de ZnS sem a influência do ligante polimérico. Afinal, as propriedades óticas e luminescentes dos QD's são determinadas

principalmente pelo semiconductor. Contudo, para uma avaliação do tamanho do ponto quântico associado ao ligante é utilizado o microscópio de força atômica (AFM)^(16,17).

O sulfeto de zinco é um material semiconductor do grupo II-IV, possui uma banda proibida equivalente a 3,6eV no *bulk*, representando uma absorção de radiação eletromagnética no comprimento de 340nm. Entretanto, devido ao efeito de confinamento quântico presente nas nanopartículas de ZnS, essa absorção sofrerá um desvio para o azul entre 270 e 330nm a depender do tamanho e da razão estequiométrica da partícula produzida. Esse desvio é percebido em partículas de sulfeto de zinco com tamanho menor que o raio de Bohr do éxciton, em que o diâmetro das nanopartículas são de 5,5nm, calculado por Caires *et al.*⁽¹⁶⁾ a partir de uma equação semi-empírica (Equação 3.1.1), utilizando a energia da banda proibida calculada pela relação de Tauc (Figura 3.3.2) (Equação 3.3.4)^(16,17).

$$(\epsilon h\nu) = C(h\nu - E_g)^n \quad (3.3.4)$$

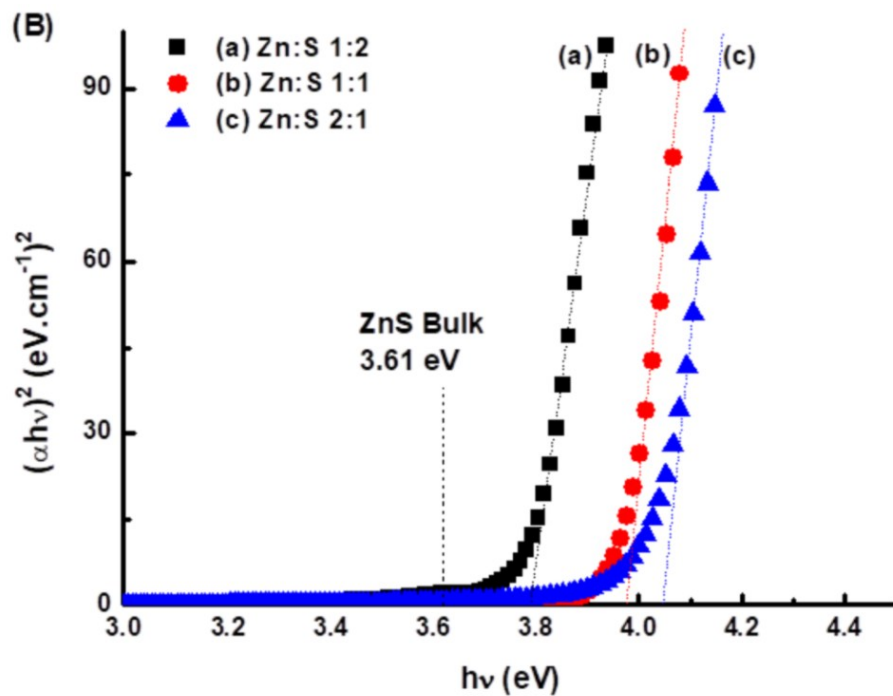


Figura 3.3.2 Cálculo da energia da banda proibida pela relação de Tauc para QD's de ZnS⁽¹⁶⁾.

O raio de Bohr do éxciton define o tamanho máximo de uma nanopartícula para que ela possa ser considerada um ponto quântico. Ele pode ser calculado usando a Equação 3.3.5, em que “ ϵ_r ” é a permissividade relativa do meio, “ \hbar ” é a constante reduzida de Plank, “ ϵ_0 ” é a permissividade

dielétrica no vácuo, “e” é a carga fundamental do elétron ($1,6 \times 10^{-19} \text{C}$) e “ m_e^* ” e “ m_h^* ” as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente, que são específicas para cada material⁽²¹⁾. No caso de nanopartículas de ZnS, de acordo com Opoku *et al.*⁽²²⁾ m_e^* é $1,71m_0$ e m_h^* é $3,04m_0$ sendo m_0 a massa do elétron livre ($9,1 \times 10^{-31} \text{kg}$). Considerando também ϵ_0 $8,85 \times 10^{-12} \text{F/m}$ e $\epsilon_r = 75$, em temperatura ambiente e a 1 kHz, tem-se que o raio dessa nanopartícula para que ela seja considerada um ponto quântico é de aproximadamente $3,64 \text{nm}$ ⁽²³⁾.

$$a_{Bohr} = \frac{4\pi\epsilon_r\hbar^2\epsilon_0}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (3.3.5)$$

Utilizando o valor do raio de Bohr do éxciton na equação de Brus (Equação 3.1.2) calcula-se o bandgap teórico mínimo permitido para um ponto quântico de ZnS, como sendo o $3,62 \text{eV}$, o que de acordo com a equação da energia do fóton (Equação 3.3.6) resulta na necessidade de uma luz de comprimento de onda menor do que 343nm para que um elétron seja excitado. A emissão de luz dos QD's de ZnS, por sua vez, ocorrem na faixa dos 400nm , representando um *Stokes* na ordem de 100nm , como observado por Caires *et al.*⁽¹⁶⁾, que corresponde a cor violeta (Figura 3.3.3). Esse perfil de absorção e emissão corrobora a ideia de que os defeitos pontuais no cristal do sulfeto de zinco, tais quais vacâncias e átomos intersticiais tanto do zinco como do enxofre, criam armadilhas para os elétrons. Isso faz com que a recombinação elétron-buraco ocorra com energias menores^(16, 17).

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.3.6)$$

Em que, “h” é a constante de Plank, “c” a velocidade da luz no vácuo, “ λ ” o comprimento de onda referente à energia do fóton “E”.

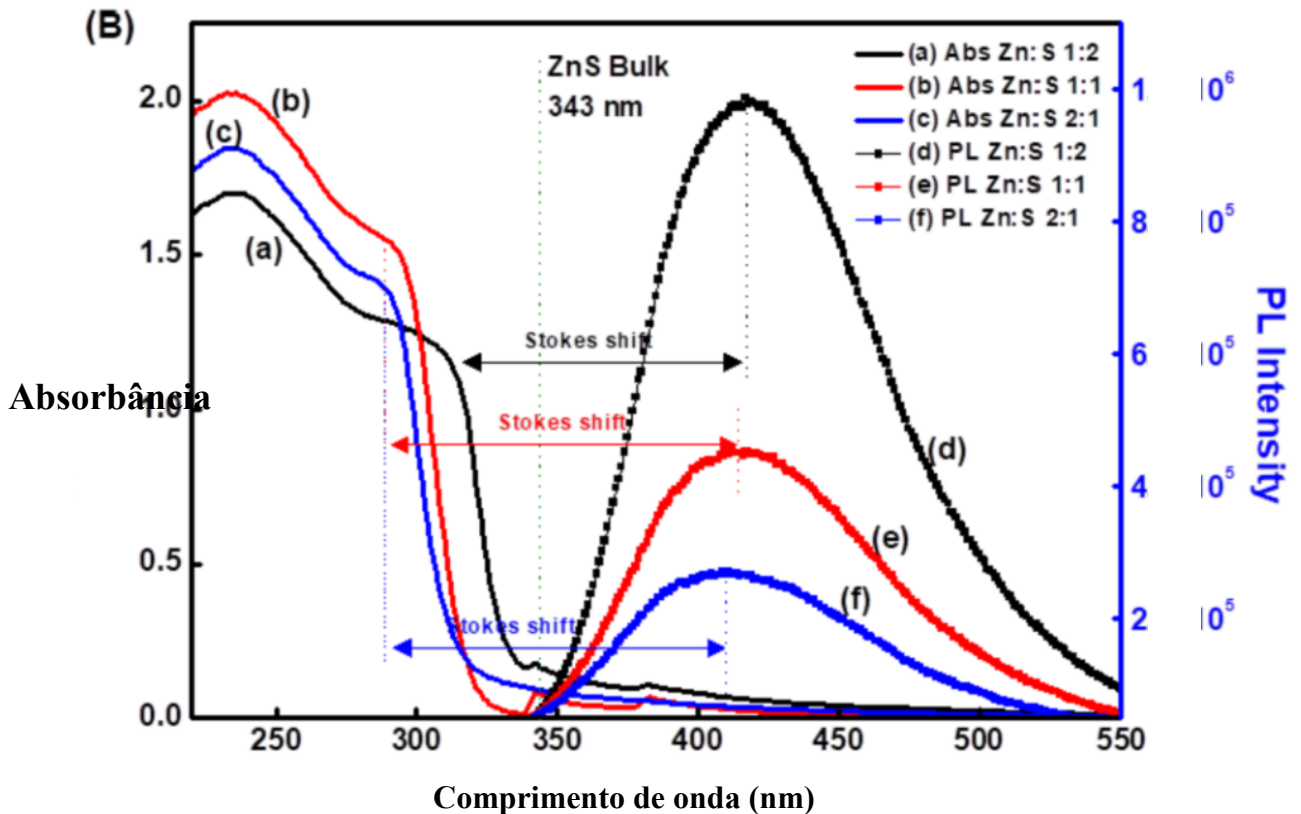


Figura 3.3.3 Absorbância e Fotoluminescência dos QD's de ZnS bem como a representação do Stokes Shift⁽¹⁶⁾.

Esse efeito das armadilhas é percebido também em semicondutores extrínsecos, materiais em que impurezas são inseridas na estrutura de maneira controlada, processo conhecido como dopagem (Figura 3.3.4)⁽²⁴⁾. Átomos de valência diferentes são introduzidos em frações na ordem de partes por milhão, caso seja uma valência maior, é chamado semiconductor do tipo n, e, caso seja uma valência menor, é do tipo p⁽²⁵⁾. Os átomos de impureza tipo n funcionam como doadores de elétrons para a rede, enquanto os do tipo p funcionam como receptores dos elétrons doados. Isso, além de gerar uma deformação na estrutura cristalina do semiconductor, e formar um maior número de pares elétron-buraco por volume. Com isso, esses defeitos modificam propriedades, como a condutividade do semiconductor e criam armadilhas dentro da banda proibida. Assim, o elétron passa a poder ocupar esse local dentro da banda proibida, diminuindo a energia absorvida para que ele suba a banda de condução, ou emitida para que ele volte à banda de valência. Como resultado, os elétrons além de saltarem em degraus, sendo a radiação eletromagnética emitida ou absorvida de menor energia, levarão mais tempo para voltarem à banda de valência⁽²⁴⁾.

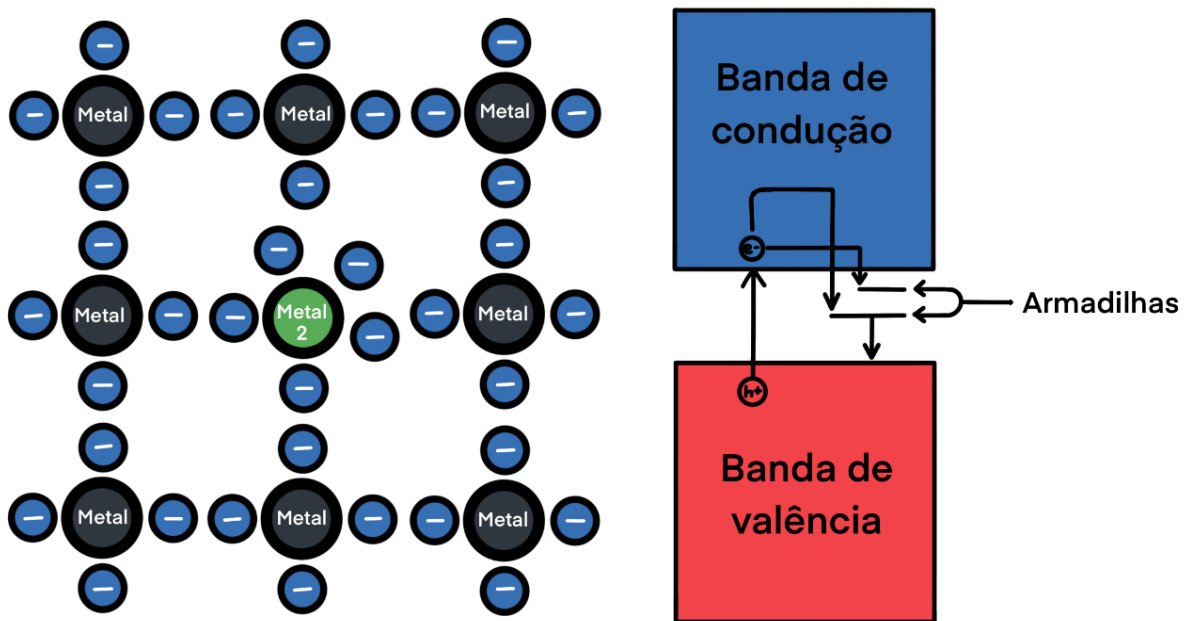


Figura 3.3.4 Esquema de funcionamento dos semicondutores extrínsecos do tipo n e das armadilhas neles presentes. (Fonte: próprio autor)

3.4. Pontos Quânticos de Sulfeto de Índio

Os pontos quânticos de sulfeto de índio (In_2S_3) em meio aquoso são resultado da interação de precursores em uma reação ácido-base. A solução formada pode adquirir coloração amarelada devido a deposição de precipitados, mas na presença de agentes estabilizantes as soluções podem ser estabilizadas em coloides⁽²⁶⁾. O sulfeto de índio é um material interessante em suas múltiplas utilizações devido a diversas características como estabilidade química e baixa toxicidade, bom coeficiente de absorção, boa mobilidade de cargas, entre outros⁽²⁷⁾.

Em relação a sua morfologia, o sulfeto de índio possui três possíveis fases, alfa (α), beta (β) e gama (γ), entretanto a fase mais estável e comum em temperatura ambiente é a β - In_2S_3 que possui estrutura tetragonal⁽²⁸⁾. As distâncias interplanares descritas são 0,271 nm, 0,311 nm e 0,373 nm que correspondem aos planos (4 0 0), (2 2 2) e (2 2 0), respectivamente. Assim, o sulfeto de índio é um semicondutor com seu *bandgap* no *bulk* de 2,3 eV e pode ser considerado um ponto quântico quando o tamanho da sua partícula é inferior a 30 nm, considerando, de

acordo com Li *et al.* m_e^* e m_h^* são $0,25m_0$, sendo m_0 a massa do elétron livre ($9,1 \times 10^{-31}$ kg). Considerando também ϵ_0 $8,85 \times 10^{-12}$ F/m e $\epsilon_r = 11$ ^(26, 29).

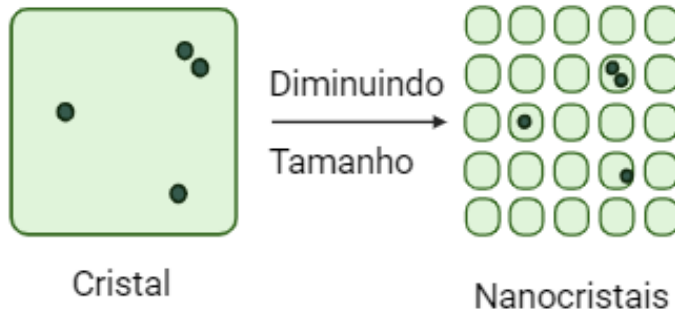
3.5. Pontos Quânticos Ternários

Pontos quânticos ternários são materiais sintetizados com três elementos diferentes, apesar de ainda pouco investigados, eles visam abordar a principal questão dos pontos quânticos tradicionais em relação a toxicidade e uso para aplicações biomédicas e ambientais^(30, 31, 32).

Além disso, as diferentes possibilidades de composição dos nossos pontos quânticos a partir de três elementos permite uma maior alteração das propriedades a fim de aprimorá-las, ao modificar o *bandgap*, a região de emissão e absorção, a intensidade da fotoluminescência e até mesmo o rendimento quântico. Dessa forma, é importante entender o mecanismo de interação dos elementos entre si e das possíveis fases desses elementos para analisar como a incorporação de um elemento em uma matriz pode ser útil para determinada aplicação^(30, 31, 33).

Os processos de incorporação de impurezas em nanopartículas ainda não são bem estabelecidos, sendo que diversos modelos foram propostos na tentativa de explicá-los. O primeiro, proposto por Turnbull considerava que a incorporação de impurezas no *bulk* e em nanoescala não se diferenciava, o processo então seria governado pela estequiometria e estatística. Esse primeiro modelo, no entanto, não explicava a dificuldade de dopagem de nanocristais semicondutores do tipo II-VI pelo manganês, que no *bulk* se mostrava bastante efetivo. Assim, outros autores sugeriram que a solubilidade de impurezas nas nanopartículas era inferior em comparação com os semicondutores *bulk*, visto que as impurezas, por um processo termodinâmico, eram expelidas desses nanocristais por um princípio de *self-purification* da nanopartícula. Contudo, esses átomos de impureza presentes na estrutura devem possuir uma termodinâmica favorável à sua difusão pela rede cristalina, o que não ocorre, pois as temperaturas necessárias para que essa difusão ocorra é muito alta. Sendo assim, o último modelo proposto foi que a dopagem seria controlada por fatores cinéticos e suas energias de ativação em um processo nomeado de *Trapped Dopant* (Figura 3.5.1)⁽³⁴⁾.

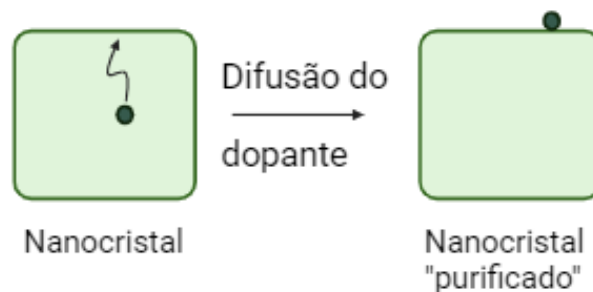
Modelo de Turnbull



Características

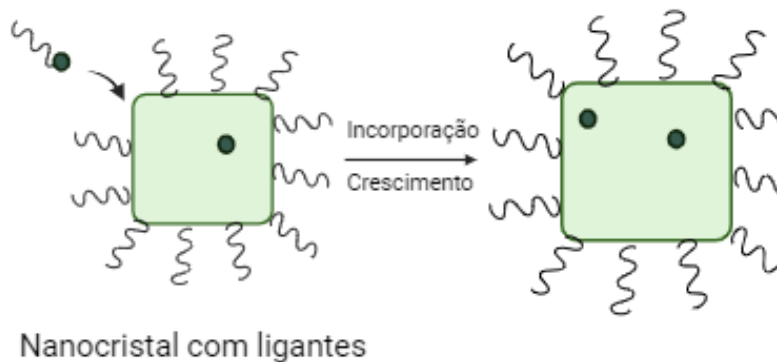
- Determinado por estequiometria e estatística
- Solubilidade do dopante igual ao material *bulk*.

Self-purification



- Determinado pela termodinâmica
- Solubilidade do dopante menor que no *bulk*
- A facilidade da difusão é dependente da alta temperatura do processo

Trapped-dopant



- Determinado pela cinética de crescimento
- Solubilidade do dopante maior ou menor que no *bulk*.
- Difusão é lenta devido às baixas temperaturas do processo

Figura 3.5.1 Modelos propostos para os mecanismos de dopagem em nanocristais semicondutores⁽³⁴⁾. (Adaptado)

Os autores, então, propuseram que existem pelo menos quatro mecanismos responsáveis pela dopagem dos nanocristais semicondutores: a incorporação das impurezas por sua adsorção na superfície dos QD's, sua disposição na rede cristalina, sua difusão pela rede cristalina e a expulsão delas da rede cristalina⁽³⁵⁾. Esses mecanismos também estão presentes em semicondutores extrínsecos no *bulk* e são controlados por fatores termodinâmicos e cinéticos. Contudo, em semicondutores nanométricos, diversas condições são alteradas como o limite de solubilidade dos dopantes na estrutura cristalina e as barreiras de ativações para os processos termodinâmicos. Com isso, as temperaturas para que haja difusão dos íons metálicos pela estrutura cristalina do ponto quântico são significativamente menores se comparadas aos semicondutores no *bulk* e estão na ordem de 100°C a 200°C. Ainda assim, as sínteses desses nanomateriais, em geral, se utilizam de temperaturas ainda menores, o que dificulta o processo de difusão das impurezas pelo nanocristal^(35, 36).

Na maioria dos QD's, as impurezas são incorporadas na superfície durante a nucleação do nanocristal e então após a deposição de outros íons na superfície e conseqüente crescimento de novas camadas da nanopartícula essas impurezas passam a se encontrar no interior da nanopartícula. Dessa forma, a dopagem em um semicondutor nanocristalino tem forte dependência da morfologia da superfície, da forma do nanocristal e do meio que estão inseridos⁽³⁶⁾. Em relação à morfologia e a forma, as impurezas são preferencialmente adsorvidas em estruturas específicas, uma vez que as energias de ligação do dopante na superfície do nanocristal variam de acordo com os planos cristalográficos preferenciais da nanopartícula⁽³⁷⁾. Já em relação ao meio de síntese, surfactantes ou estabilizantes são utilizados para controlar o crescimento do nanomaterial, ao passivar os *dangling bonds* da superfície, que são defeitos superficiais oriundos da reorganização dos átomos da superfície para manter a estabilidade da rede cristalina. Esses surfactantes ou estabilizantes formam ligações com os nanocristais, mas também com impurezas e a partir disso, mediam a introdução destas na superfície das nanopartículas. Portanto, a fim de que a dopagem ocorra, a energia de ativação (E_a) da deposição de uma impureza na superfície do cristal deve ser significativamente menor que a constante de Boltzmann (k) vezes a temperatura (T) para que a deposição não só de uma, mas de várias impurezas na superfície seja cineticamente favorável. Isso porque caso o termo kT , representante da energia média das impurezas, seja ligeiramente superior a grande parte das partículas, a maior parte das partículas não será capaz de superar a energia de ativação. Ou seja, quanto maior a diferença entre E_a e kT , maior a taxa de incorporação de impurezas no sistema.

Além disso, a energia de ligação do dopante com a superfície deve ser superior à energia de ligação do dopante com o estabilizante/surfactante, para que, assim, a impureza seja preferencialmente adsorvida à superfície do cristal. Por último, porque os átomos de impureza devem estar ligados de maneira estável na superfície, a energia de ligação entre superfície e dopante deve ser maior que a energia de ligação da superfície com o estabilizante/surfactante. Com isso, esse processo será metaestável, pois será termodinamicamente favorável ao átomo de impureza sair da superfície para que um surfactante ocupe seu lugar, enquanto ele se ligará a outro surfactante isolado, uma vez que este está em excesso no meio^(36, 37).

Como apresentado, o procedimento de síntese tem influência nas propriedades da nanopartícula, uma vez que os átomos de impureza podem estar presentes dentro da estrutura cristalina ou somente na superfície do nanocristal. Isso é importante principalmente para a dopagem por elementos de terras raras, uma vez que por seus raios atômicos serem maiores em comparação ao Zinco, eles não conseguem substituir com tanta facilidade o Zn na célula. Assim, os íons de elementos de terras raras são, geralmente, adicionados gradualmente durante a síntese para que sejam adsorvidos na superfície das nanopartículas⁽³⁸⁾.

A temperatura de síntese é outro fator que influencia no tamanho médio, na dispersão de tamanho e nas propriedades dos QD's dopados. O aumento da banda proibida dos QD's de ZnS está diretamente relacionado ao aumento da temperatura de síntese, visto que a temperatura influencia a estrutura cristalina, os defeitos e, principalmente, o tamanho das nanopartículas. Os íons de impureza tendem a difundir para a superfície e eventualmente em temperaturas altas e podem até ser expulsos das nanopartículas, perdendo assim o efeito da dopagem^(8, 38).

Em resumo, as propriedades dos nanocristais semicondutores sofrem influência da natureza do terceiro elemento adicionado, da sua concentração e até mesmo da distância das impurezas no cristal. Este efeito foi percebido por Yang *et al.*⁽³⁹⁾ quando utilizou o nanoconjugado CdS/ZnS para dopagem por manganês em diferentes posições dessa nanopartícula. Os autores observaram que tanto a fotoluminescência quanto o rendimento quântico são afetados pela posição do dopante dentro da nanopartícula. Em outro estudo realizado por Pradhan *et al.*⁽⁴⁰⁾, foi avaliado o efeito a partir da dopagem por cobre de um ponto quântico de ZnSe em diferentes momentos, nas etapas de nucleação e de crescimento. No estudo, quando a dopagem ocorreu na etapa de nucleação, os dopantes ficaram concentrados no núcleo do ponto quântico, enquanto

quando essa ocorreu na etapa de crescimento, os dopantes estavam presentes em uma posição intermediária ou somente na superfície. Com isso, percebeu-se que com a presença dos dopantes somente na superfície há uma diminuição da estabilidade térmica e da fotoluminescência, o que corrobora com a teoria de que a posição dos dopantes influencia as propriedades óticas das nanopartículas^(34, 39, 40).

3.6. Pontos Quânticos de Zn-In-S

O Índio é um elemento do grupo III-A da tabela periódica e sua valência mais comum é a trivalente. Em soluções aquosas com baixas concentrações de In^{3+} ele tem a tendência de formação de espécies mononucleares. As propriedades do Índio apresentam grande semelhança com as do zinco, por exemplo, seu raio iônico do Índio trivalente é 0,81Å enquanto do Zn^{2+} é 0,74Å. Dessa forma, a substituição do Zinco pelo Índio não deve ser difícil, pois a rede cristalina da nanoestrutura sofreria apenas uma leve distorção⁽⁴²⁾.

O sistema ternário de zinco, índio e enxofre é um sistema bastante complexo, sendo considerado um reflexo de três sistemas binários: Zn-In, Zn-S, In-S. Como observado na Figura 3.6.1, uma generalização do sistema ternário para o sistema binário de ZnS e In_2S_3 possui diversas fases intermediárias possíveis, resultante de diferentes proporções entre compostos, além de variações sistemas cristalinos e demais características estruturais. Como já discutido cada uma das diferentes fases possui propriedades óticas, eletrônicas diferentes e, por isso, os pontos quânticos sintetizados com diferentes quantidades adicionadas de cada um desses precursores também exibirão características diferentes⁽⁴¹⁾.

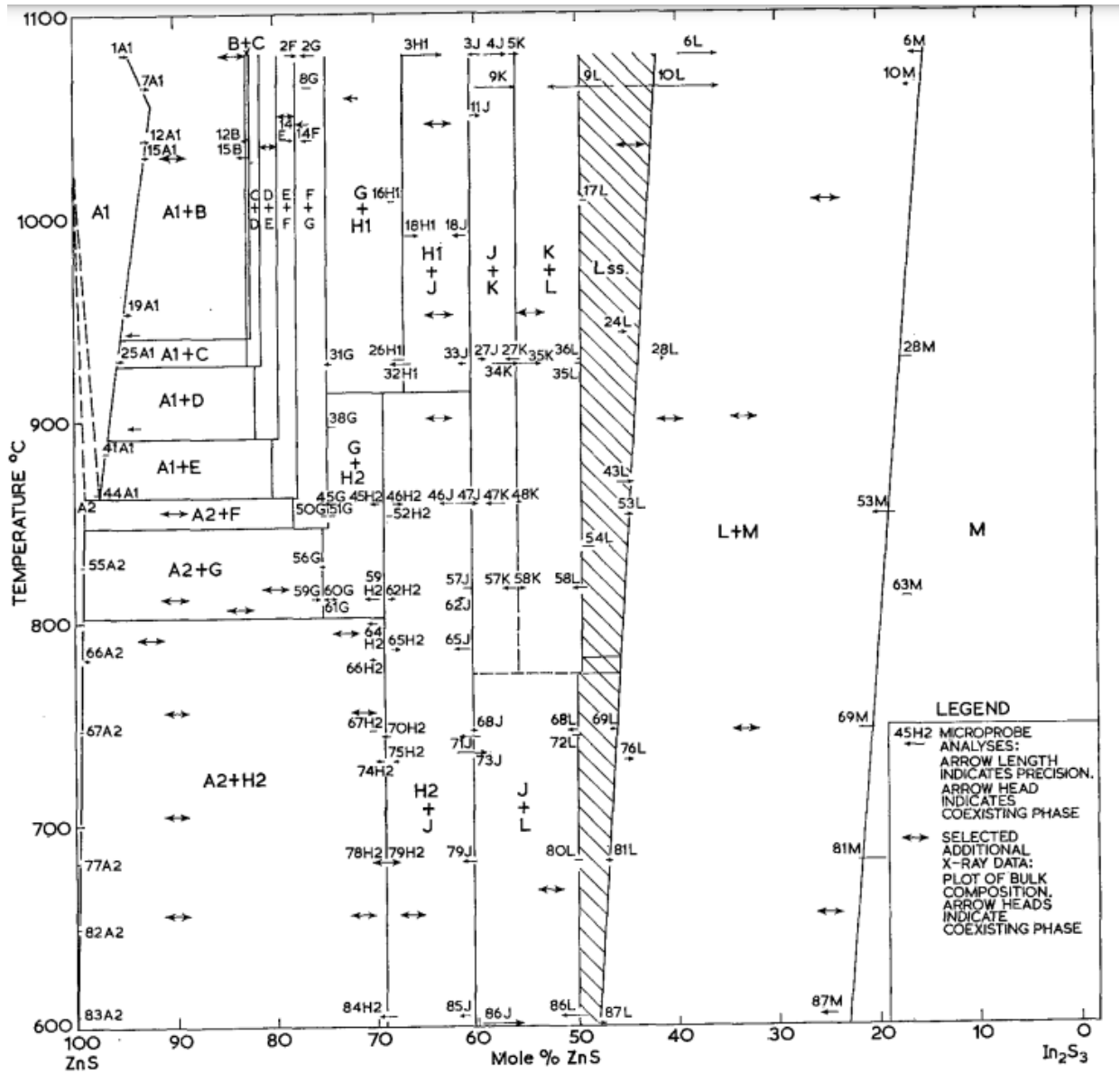


Figura 3.6.1: Diagrama de fases entre os sistemas ZnS e In_2S_3 ⁽⁴¹⁾.

Assim, no sistema Zn-In-S QD's, as principais propriedades que se espera alterar é sobre sua morfologia e, também a fotoluminescência. Segundo Dhupar *et al.* ⁽²⁰⁾ com o acréscimo de índio, há a diminuição da cristalinidade e do tamanho das nanopartículas, além de aumentar a concentração dos defeitos pontuais, devido a diferente valência do índio e do zinco ⁽²⁰⁾. Todas essas mudanças devido aos efeitos quânticos presentes em partículas nanométricas são capazes de ampliar a banda proibida do material e assim modificar as propriedades óticas de absorção e fluorescência dos QD's de ZnS. Com isso, em comparação com os QD's de ZnS, Caires *et al.* ⁽¹⁶⁾ perceberam que na dopagem com índio o espectro de absorção desses QD's foi alterado, passando de próximo aos 300nm de comprimento de onda para cerca de 350nm. Além disso, o

espectro de emissão observado pelos autores sofreu *quenching*, devido a defeitos superficiais e a adição de novos níveis de energia na nanopartícula, não sendo possível observar qual tipo de emissão e nem em qual comprimento de onda os fótons seriam emitidos pelos QD's⁽¹⁶⁾.

3.7. Funcionalização de Pontos Quânticos

A funcionalização consiste na modificação da superfície ou estrutura de um material adicionando agrupamentos químicos que confirmam novas propriedades a ele, facilitando assim a interação deste com outras substâncias. Diversas são as estratégias utilizadas para essa modificação na superfície das nanopartículas. Mas em geral a adsorção química, que acontece quando os átomos, moléculas ou íons formam ligações, principalmente covalentes com a superfície da nanopartícula, é preferível em relação à física (em que predominam forças fracas do tipo Van der Waals) devido a maior força de ligação e maior estabilidade da superfície do ligante⁽⁴³⁾.

As rotas de síntese dos QD's são importantes para facilitar a funcionalização. Para muitas aplicações a solubilidade em água é uma característica essencial para as nanopartículas. Assim, um procedimento com produtos hidrofóbicos torna a funcionalização mais difícil e muitas vezes não efetiva para o objetivo desejado e, por isso, a rota aquosa é preferível. Algumas características são primordiais para a funcionalização de nanopartículas como: boa solubilidade em meio aquoso; impedir sua agregação; manter sua estabilidade em longo prazo; limitar o crescimento da nanopartícula; alterar o mínimo possível das características do nanomaterial e garantir sua biocompatibilidade no meio utilizado^(7, 43). Além disso, é importante também que os produtos não sejam tóxicos para que possam ser utilizados no meio ambiente, pois há possibilidade de o produto entrar em contato direto com organismos vivos. Por isso, os polímeros e as biomoléculas são os principais candidatos para essa utilização⁽⁴⁴⁾.

Dessa forma, a funcionalização dos QD's pode ser dividida em dois grupos baseados no tipo de interação que os QD's estabelecem com os organismos vivos durante o contato: espécies alvo e espécies não-alvo. As espécies não-alvo se utilizam da funcionalização por polímeros de modo a passarem despercebidas no organismo humano. Para isso, o ponto quântico é recoberto com uma camada orgânica que impede que o organismo a reconheça como uma partícula estranha ao organismo e assim a fagocitose não ocorre. As espécies alvo, por sua vez, são funcionalizadas com ligantes, capazes de identificar e se associar com moléculas ou células

específicas. Dessa forma, os QD's se associam e aglomeram nessa parte específica do corpo e ao serem excitados emitem luz diferenciando de outras células ou moléculas, fornecendo informações a respeito da condição desejada⁽⁷⁾. Similarmente a isso, a carga superficial dos ligantes influencia diretamente na sua aplicação ambiental, uma vez que as moléculas de interesse como corantes, pesticidas também possuem cargas superficiais que podem sofrer influências positivas ou negativas na adsorção desses pela superfície do coloide (Figura 3.7.1)⁽⁴⁵⁾.

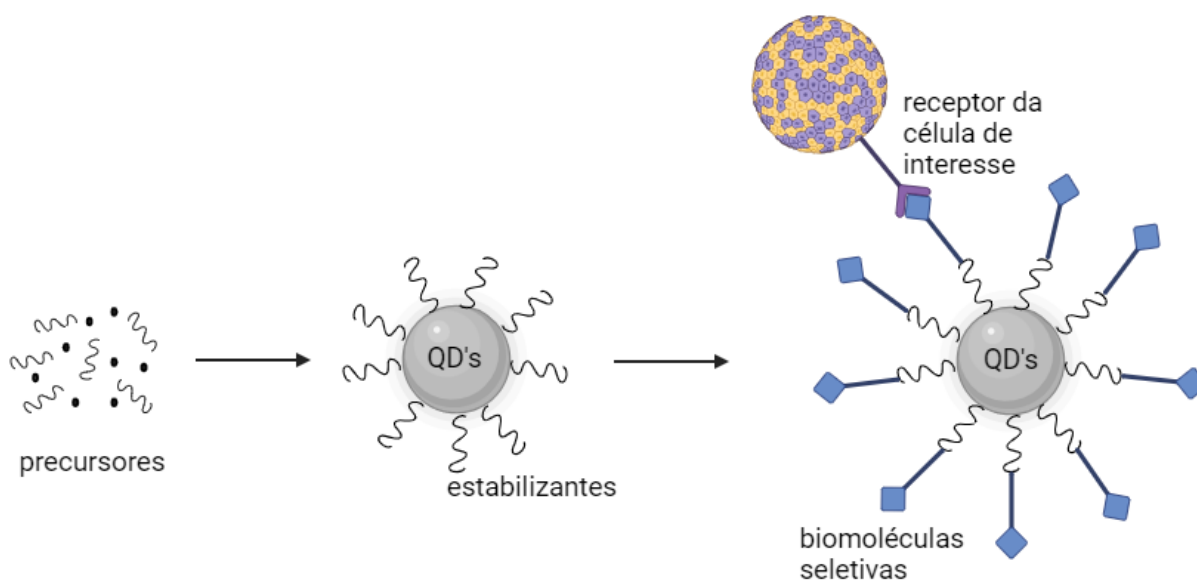


Figura 3.7.1 Síntese e funcionamento dos QD's se ligando a célula ou molécula de interesse⁽⁴⁶⁾. (Adaptado)

Apesar de algumas biomoléculas terem uma característica dual de promover a estabilização das nanopartículas e ao mesmo tempo possuir afinidade em locais específicos do corpo, muitas vezes os QD's devem ser previamente ligados com polímeros, que alteram a superfície dos QD's de modo a facilitar a conexão das biomoléculas bioativas na superfície. Com isso, por estarem presentes na camada externa dos QD's, eles também sofrem influência tanto do meio da síntese quanto da superfície das nanopartículas, assim a capacidade dos polímeros aderirem nos QD's é afetada. Além disso, os polímeros são capazes de estabilizar os QD's, pois dificultam a agregação das partículas, e assim influenciam diretamente em seu diâmetro. Portanto, diversas propriedades óticas como a banda proibida, a intensidade de absorção e emissão de luz e até mesmo o comprimento de luz emitido podem ser alterados^(16, 47, 48).

3.8. Biopolímeros Estabilizantes

Os polímeros utilizados para estabilização de nanoestruturas, de fato, têm grande utilidade na síntese de nanomateriais, entretanto podem apresentar uma grande desvantagem, relacionada ao meio ambiente. Inquestionavelmente, polímeros produzidos a partir de materiais fósseis não são facilmente degradáveis e, por isso, são considerados poluentes. Especialmente quando utilizados em rota aquosa, é ainda mais necessário garantir a eliminação de qualquer resíduo de material que permaneça na solução e não foram reagidos com os nanomateriais. Como os polímeros tradicionais exigem a retirada do excesso de reagentes poliméricos convencionais do meio após a síntese, biopolímeros surgiram como candidatos promissores para utilização em uma rota mais simples e verde por não demandarem dessa etapa adicional⁽⁴⁹⁾.

Biopolímeros são macromoléculas orgânicas que podem ser produzidas naturalmente por organismos vivos, são materiais sustentáveis e biodegradáveis, que não poluem o meio ambiente. Dessa forma, a sua utilização na funcionalização de QD's foi proposta para solucionar a questão da toxicidade daqueles produzidos a partir de metais pesados, visto que acreditava-se que a presença dessas macromoléculas na superfície dos QD's traria mais estabilidade ao material, impedindo que esses metais tóxicos fossem liberados no organismo humano. Porém, ao contrário do que se pensava, os resultados na toxicidade dos QD's não foram satisfatórios⁽⁴⁸⁾.

Os biopolímeros passaram, então, a ser empregados com o objetivo de tornar a síntese mais sustentável, utilizando reagentes e coprodutos menos agressivos ao meio ambiente. Nesse contexto, inúmeros materiais foram utilizados principalmente os da classe dos polissacarídeos, cujos grupos químicos apresentam afinidade pela superfície dos QD's, como a quitosana e a celulose, bem como seus derivados, ricos em grupos tióis, ácidos carboxílicos, ácidos fosfônicos e aminas. É importante ainda, que os biopolímeros utilizados tenham afinidade com as biomoléculas que podem ser posteriormente conjugadas ao sistema⁽⁴⁶⁾.

A celulose é um polissacarídeo presente principalmente na parede celular de plantas. Por suas características como afinidade com água, não toxicidade e biocompatibilidade estruturas derivadas desses biopolímeros têm sido usadas na síntese de QD's como estabilizantes. Um derivado comum é a carboximetilcelulose (CMC) em que uma grande quantidade de grupos carboximetil é adicionada na celulose. Esse polímero é ainda mais interessante por ser pH

sensível: em valores mais baixos de pH, predominam espécies carboxílicas protonadas, enquanto em valores mais elevados de pH as espécies carboxílicas estão majoritariamente desprotonadas (Figura 3.7.1). Essa característica influencia na síntese de semicondutores, visto que em geral eles são produzidos a partir de duas espécies químicas iônicas, sendo um cátion e um ânion e assim suas interações coulombianas e eletrostáticas dependem do meio que estão inseridas⁽¹⁶⁾.

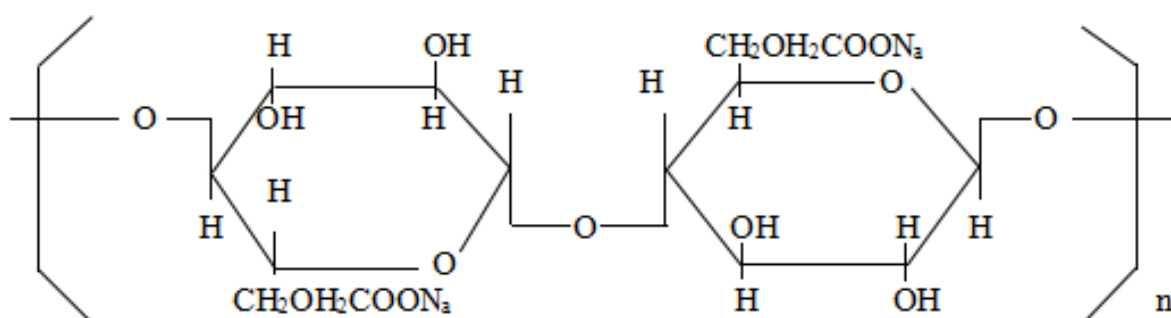


Figura 3.8.1 Estrutura da carboximetilcelulose⁽⁴⁹⁾.

Usualmente, as espécies com cargas negativas da carboximetilcelulose se ligam ao cátion metálico presente na superfície do ponto quântico inorgânico. Além disso, essas espécies atuam como estabilizantes dos coloides por impedimento estérico ou pela própria repulsão eletrostática das cargas negativas presentes no meio. Cabe ressaltar que os grupos hidroxílicos presentes na CMC são importantes para doação de elétrons e consequente passivação da carga superficial dos QD's⁽¹⁶⁾.

Sendo assim, os parâmetros da síntese do nanoconjugado, nanopartícula e biopolímeros, influenciam na utilidade de cada estabilizante. Para os QD's de sulfeto de zinco, por exemplo, diferentes razões estequiométricas dos precursores utilizados interferem na capacidade da carboximetilcelulose de controlar o crescimento dos nanocristais. Em excesso do precursor de Zn²⁺ seu complexo com CMC é mais estável, assim quando o S²⁻ entra na solução, há o favorecimento da nucleação de cristais em detrimento do crescimento. Sendo assim são observadas nanopartículas com menores dimensões, comportamento semelhante ao obtido quando os precursores são utilizados na razão estequiométrica 1:1. Contudo com o excesso do

precursor de S^{2-} há uma competição entre átomos de enxofre e as espécies aniônicas presentes na CMC pelo Zn^{2+} , logo o complexo Zn-CMC é menos estável, o que favorece o crescimento dos cristais, aumentando então a dimensão das nanopartículas⁽¹⁶⁾.

3.9. Nanofotocatálise

As aplicações ambientais de nanomateriais incluem para a despoluição do ar, utilizados em nanofiltros, adsorção de gases poluentes, para despoluição das águas, em nanomembranas capazes de adsorver metais e corantes orgânicos, bem como degradar esses corantes a partir de processos catalíticos e fotocatalíticos. Ainda assim, essas tecnologias dependem da utilização de materiais atóxicos e sínteses verdes para que possam ser aplicadas de forma segura e sustentável⁽⁵¹⁾. Os pontos quânticos, então, são materiais promissores para diversas aplicações ambientais, principalmente em processos de fotocatalise destinados à degradação de poluentes (Tabela III.VIII.1). Como nanomaterial semicondutor são capazes de promover mecanismos que induzem a fotocatalise. Além disso, a alta proporção área-volume, o alto número de sítio ativos, a possibilidade de funcionalização, caminho pequeno para a difusão de cargas, dentre outras características ampliam ainda mais sua eficiência fotocatalítica^(52, 53).

Dessa forma, a degradação dos corantes ocorre por meio da quebra de ligações e da alteração de sua estrutura química tornando os produtos mais simples, e atóxicos. Corantes são moléculas orgânicas aromáticas capazes de absorver luz e emitir em um comprimento de onda visível (Figura 3.8.1 e 3.8.2). Dessa forma, são úteis por conferir coloração a materiais usados na indústria têxtil, de cosméticos, indústrias de base, entre outras e por não descolorirem com facilidade esses materiais. Entretanto o despejo inadequado de resíduos dessas indústrias acaba por contaminar águas e ecossistemas resultando em grave problema ambiental. Dentre os milhares de corantes diferentes, dois dos mais comuns são o azul de metileno corante catiônico caracterizado pela absorção próxima ao comprimento de onda de 664nm e o alaranjado de metila, corante aniônico caracterizado pela sua absorção próxima ao comprimento de onda de 464nm⁽⁵⁶⁾.

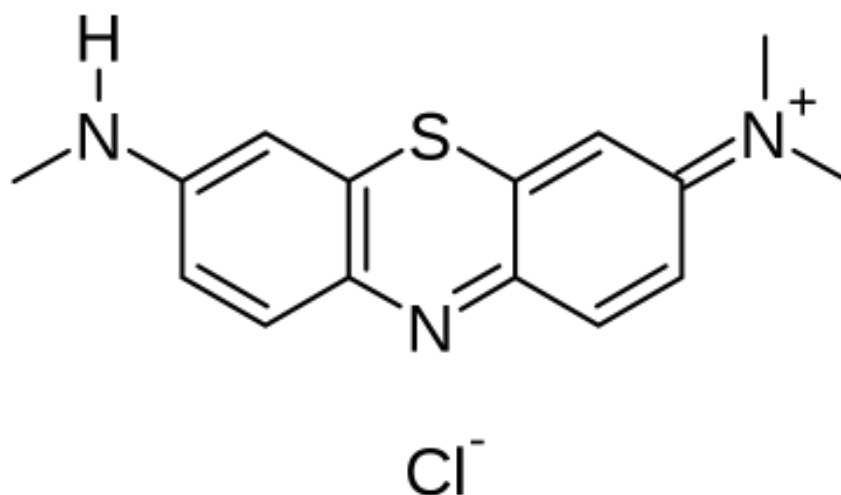


Figura 3.9.1 Estrutura do azul de metileno⁽⁵³⁾

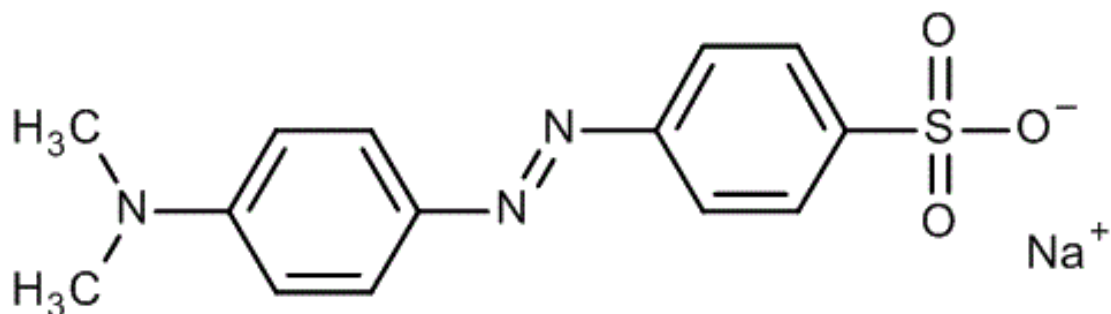


Figura 3.9.2 Estrutura do alaranjado de metila⁽⁵⁵⁾

O mecanismo de degradação desses corantes orgânicos segue a partir de uma excitação dos elétrons da banda de valência até a banda de condução criando lacunas na banda de valência. A partir desse par elétron-buraco gerado, há uma forte tendência à recombinação. Contudo, o elétron excitado também sofre influência de outros fatores do meio como de receptores de elétrons do oxigênio dissolvido na água, enquanto o buraco também interage com outras

moléculas próximas presentes no meio como o OH^- ou a própria água. Assim, essas interações são responsáveis pela produção de radicais superóxidos, ou espécies reativas de oxigênio, que são capazes de oxidar ou decompor os corantes orgânicos próximos a essas espécies ou partículas (Figura 3.8.3)⁽⁵⁷⁾. Além disso, por terem uma grande área em comparação ao seu volume esse processo tende a acontecer mais facilmente em nanopartículas uma vez que é necessário um grande contato do semiconductor com o meio, bem como do semiconductor com os poluentes orgânicos para o aumento da eficiência do processo.

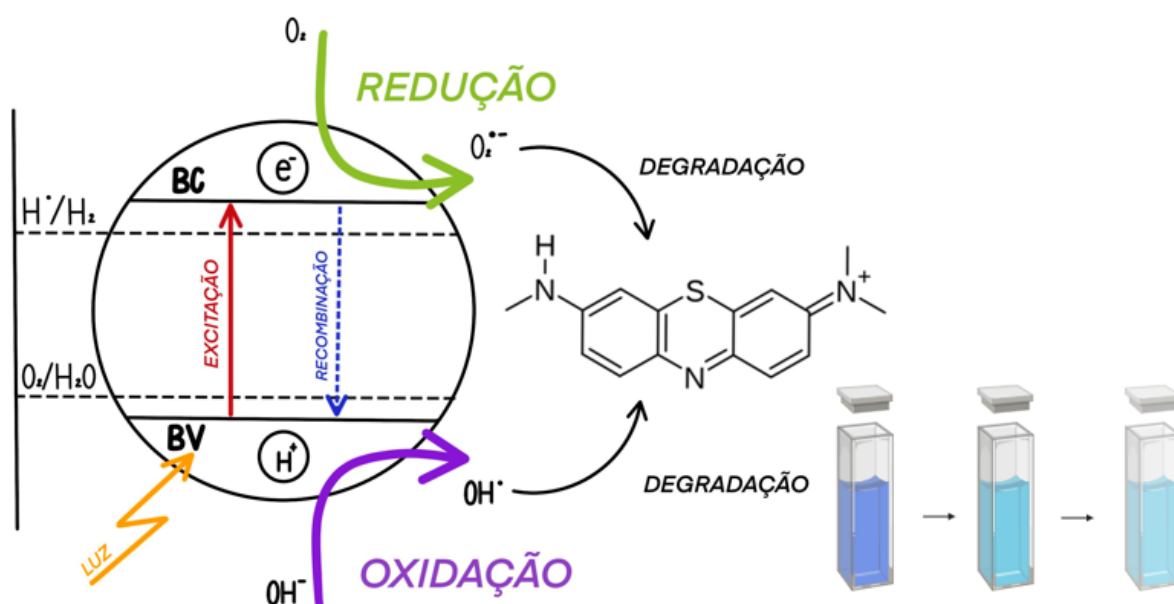


Figura 3.9.3 Mecanismo de degradação por fotocatalise (Fonte: próprio autor)

Tabela III.IX.1 : Degradação fotocatalítica de poluentes por pontos quânticos (QDs) sintetizados via rotas verdes (adaptado de Jouyandeh, M., 2021⁽⁵⁸⁾)

| QDs | Tamanho (nm) | Band gap | Tipo de poluente | Fonte de luz | Eficiência de degradação |
|----------------------------|--------------|----------|--|--------------|--------------------------|
| SnO₂ QDs | 2,5–4,5 | 4,1 eV | Rose Bengal (RB) e azul de metileno (MB) | Luz solar | 99,5% |
| GQDs | 15 | — | Azul de celestina | Luz visível | 80% |

| | | | | | |
|------------------------------------|-----------|---------|------------------------|------------------|---------------------|
| CuSnO₃ QDs | 3,8 ± 0,3 | 2,9 eV | Rabeprazol | Irradiação solar | 87% |
| CQDs dopados com nitrogênio | 3,6 | — | MB e malaquita | Luz visível | 97% |
| CQDs | 3–6 | — | MB | Luz visível | 99,5% |
| CQDs | — | 2,15 eV | Ciprofloxacino | Luz visível | 70% |
| ZnO/CQDs | 124 ± 6 | — | Rodamina B | Luz visível | 94% |
| PAu/Ag@C QDs | — | 2,4 eV | MB | Luz visível | 96% |
| SnO₂ QDs | ~2,6 | 4,33 eV | RB | Luz solar | 99,1% (RB) |
| | ~1,6 | 4,4 eV | Eosina Y | Luz solar | 99,3% (EY) |
| CQDs | — | — | Laranja de metila e MB | Luz visível | 88% |
| ZnS | ~2,5 | 4,08 eV | MB e MO | UV-C | 34% ⁽⁵²⁾ |

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais que foram utilizados para síntese dos Pontos Quânticos de sulfeto de zinco, sulfeto de índio e Zn-In-S estabilizados com CMC foram:

- Água deionizada (Água DI, 18M Ω). Millipore Simplicity, EUA
- Sal de sódio de carboximetilcelulose MM: 250000 g/L GS: 0,77. Sigma Aldrich, EUA. CAS: 9004-32-4
- Ácido clorídrico (Concentração: 37%). Synth, EUA.
- Cloreto de zinco hexahidratado (pureza: 98%). Sigma Aldrich, EUA. CAS: 7646-85-7
- Sulfeto de sódio nona hidratado (pureza: 98%). Sigma Aldrich, EUA. CAS: 1313-82-2
- Nitrato de índio x-hidratado (28,5% de In em peso). Sigma Aldrich, EUA. CAS: 2007398-97-8
- Cloreto de 3,7-bis(dimetilamino)fenazatiônio (16,1% H₂O em massa). Sigma Aldrich, EUA. CAS: 122965-43-9
- Alaranjado de metila. LabSynth, BRA. CAS: 547-58-0

4.1. Síntese de Pontos Quânticos

A Figura 4.1.1 apresenta um esquema de síntese dos pontos quânticos de ZnS, In₂S₃ e Zn-In-S. Em que os precursores são adicionados gradualmente a agitação e temperatura controlada até que os QD's sejam formados. Para verificar a formação e as características físico-químicas dos QD's diversas foram as técnicas empregadas: espectroscopia UV-Vis, DLS, Potencial Zeta, Microscópio Eletrônico de Transmissão, Espectrofluorímetro, Fluorescência de Raios X, Difração de Raios-X e FTIR. A partir dessa extensa caracterização os pontos quânticos foram destinados a destinação de interesse de análise do potencial de fotocatalise.

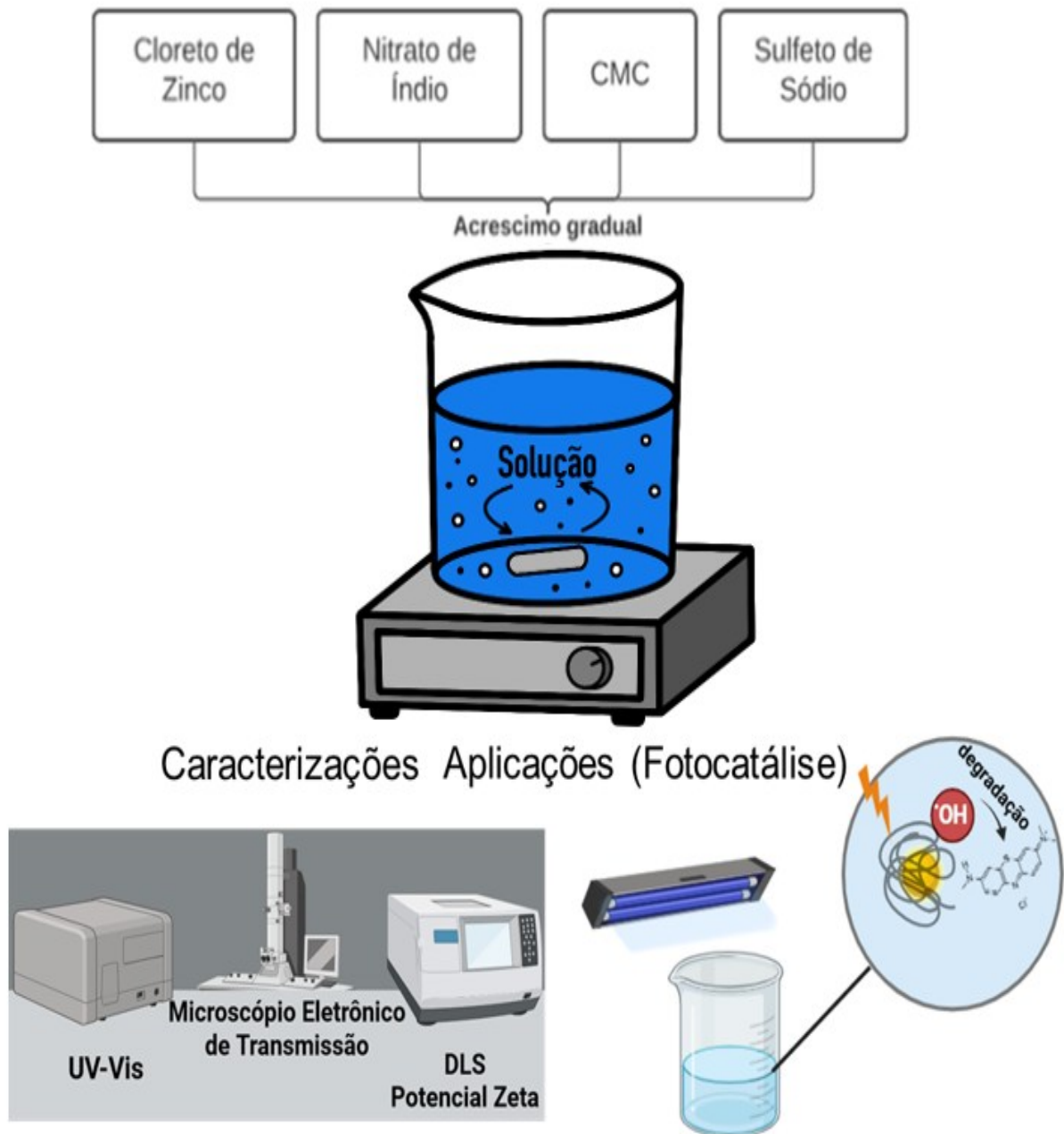


Figura 4.1.1 Procedimento de Síntese dos Pontos Quânticos. (Fonte: Próprio Autor)

4.1.1. Pontos Quânticos de Sulfeto de Zinco

O protocolo de síntese de pontos quânticos de ZnS foi adaptada da metodologia de Caires *et al.* (2020)⁽¹⁶⁾. Inicialmente, foram preparadas soluções precursoras, em temperatura ambiente com água deionizada, de carboximetilcelulose (CMC): 0,2% em peso, três soluções diferentes de ZnCl_2 : 9×10^{-3} mol/L, 9×10^{-4} mol/L e 10^{-4} mol/L e Na_2S : 5×10^{-2} mol/L.

Em um coletor universal, sob agitação moderada foram adicionados 25 mL da solução de CMC e 10 mL de cada uma das soluções de ZnCl_2 . A agitação foi mantida por 10 minutos e a solução foi armazenada em temperatura entre 4°C e 6°C por 24h. Em seguida, sob agitação moderada, adicionou-se 2 mL da solução de Na_2S , gota a gota. A agitação foi mantida por 30 minutos ao final do processo a solução de pontos quânticos formados foi armazenada no escuro em temperatura entre 4°C e 6°C (Figura 4.1.1.1).

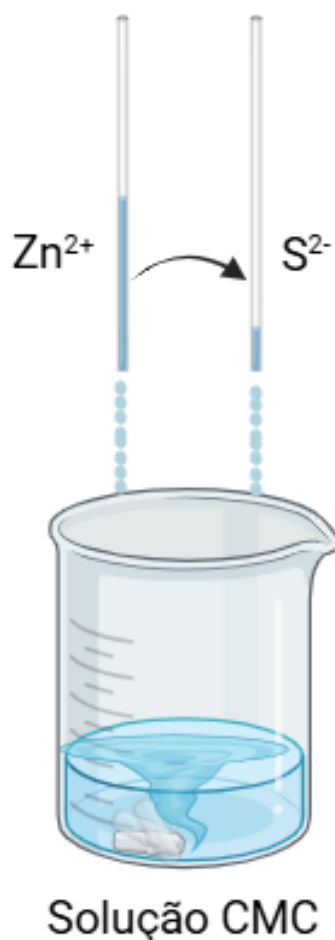


Figura 4.1.1.1: Esquema de síntese dos ZnS QD's. (próprio autor)

4.1.2. Pontos Quânticos de Sulfeto de Índio

O protocolo de síntese de pontos quânticos de In_2S_3 foi adaptada da metodologia de Mansur *et al.* (2019)⁽³³⁾. Inicialmente, foram preparadas soluções precursoras, em temperatura ambiente com água deionizada, de carboximetilcelulose (CMC): 1% em peso, $\text{In}(\text{NO}_3)_3$: 1×10^{-2} mol/L e Na_2S : 1×10^{-2} mol/L.

Em um coletor universal, sob agitação moderada foi adicionado 2 mL da solução de carboximetilcelulose e 45 mL de água deionizada. Em seguida deu-se a adição de 2 mL da solução de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ e 3 mL de Na_2S , ambos gota a gota. A agitação foi mantida por 60 minutos e a solução foi armazenada no escuro em temperatura entre 4°C e 6°C ao fim do processo (Figura 4.1.2.1).



Figura 4.1.2.1: Esquema de síntese dos In_2S_3 QD's (próprio autor)

4.1.3. Pontos Quânticos de Zn-In-S

O protocolo de síntese de pontos quânticos de Zn-In-S foi adaptado da metodologia de Zikala *et al.* (2020)⁽⁵⁹⁾. Inicialmente, foram preparadas soluções precursoras, em temperatura ambiente com água deionizada, de carboximetilcelulose (CMC): 1% em peso, ZnCl_2 : 3×10^{-2} mol/L, $\text{In}(\text{NO}_3)_3$: 3×10^{-2} mol/L e Na_2S : 6×10^{-2} mol/L. Foram preparadas duas proporções diferentes desses pontos quânticos proporção Zn:In:S de 1:2:4 e na proporção de 1:4:20.

Na proporção 1:2:4, sob agitação moderada foi adicionado 2 mL da solução de CMC e 43 mL de água deionizada. Adicionou-se 0,5 mL da solução de $ZnCl_2$, 1 mL da solução de $In(NO_3)_3$ e 1 mL da solução de Na_2S . Enquanto na proporção 1:4:20, seguiu-se o mesmo procedimento, mantendo as quantidades adicionadas de CMC e $ZnCl_2$ mas com a adição de 39 mL de água deionizada, 2 mL da solução de $In(NO_3)_3$ e 5 mL da solução de Na_2S . Por fim, a solução foi levada ao refluxo à $95^\circ C$ com agitação moderada por 60 minutos e após o resfriamento da solução, ela foi armazenada no escuro entre $4^\circ C$ e $6^\circ C$ (Figura 4.1.3.1).

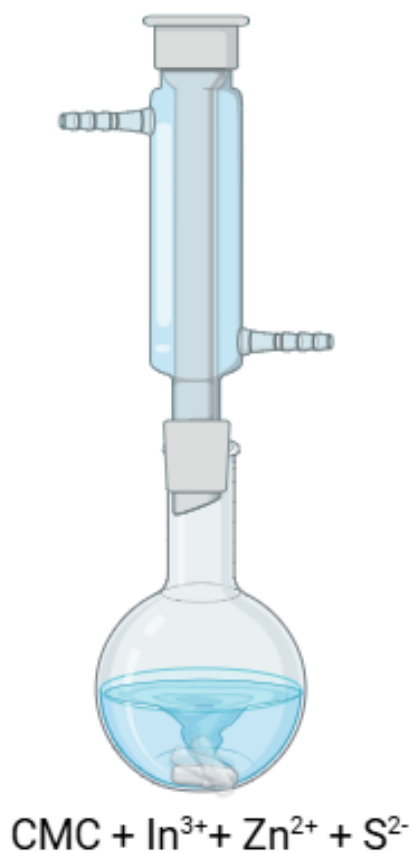


Figura 4.1.3.1: Esquema de síntese dos Zn-In-S QD's. (próprio autor)

4.2. Ensaio de Caracterização

Os pontos quânticos sintetizados foram extensamente caracterizados para determinação de suas propriedades químicas, físicas, óticas e morfológicas. Os equipamentos utilizados foram:

- ❖ Espectrofotômetro UV-Vis: LAMBDA EZ-210 (Perkin-Elmer, EUA). As medidas foram feitas no modo de absorbância entre os comprimentos de onda

190-600 nm. A cubeta utilizada para o armazenamento da amostra e posicionamento no equipamento foi a de quartzo.

- ❖ Espectrofluorímetro de Fotoluminescência: FluoroMax-Plus-CP (Horiba, Japão).
- ❖ Dynamic Light Scattering (DLS) e Potencial Zeta (ZP): ZetaPlus (Brookhaven Instruments Corporation, EUA, laser vermelho de 35 mW, $\lambda = 660$ nm).
- ❖ Fluorescência de Raios-X (XRF): Supermini 200 (Rigaku, Japão, Software ZSX, tensão de 50 kV, corrente de 4 mA e potência de 200 W).
- ❖ Difractômetro de Raios-X (XRD): PANanalytical Empyrean (Reino Unido, radiação Cu-K α com $\lambda = 1.5406$ Å)
- ❖ Microscópio eletrônico de transmissão (TEM) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS): Tecnai-G2-20-FEI (FEI Company, EUA). Tensão de aceleração de 200 kV.
- ❖ Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier: Nicolet 6700 (Thermo Fish, EUA) modo ATR (reflectância total atenuada) 4000-500 cm^{-1} .

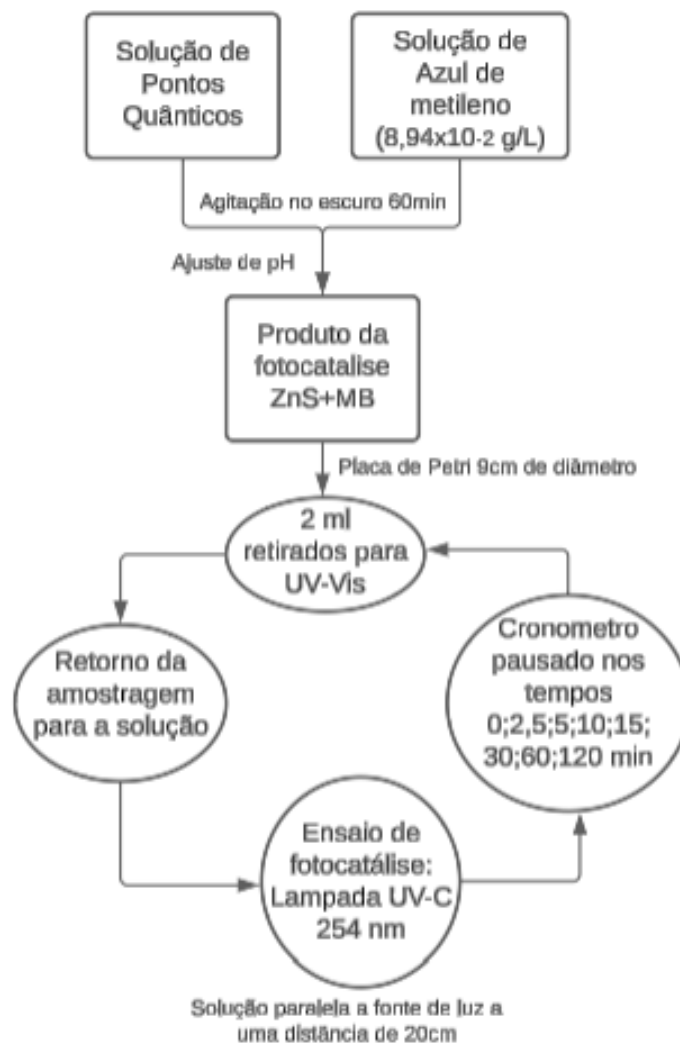
4.3. Fotocatálise

Para o ensaio de fotocatálise foram avaliados os conjugados de pontos quânticos de ZnS e seu potencial de degradação do azul de metileno. Para isso, foram utilizadas as soluções de pontos quânticos sintetizadas neste trabalho e uma solução de azul de metileno x hidratado (16,1% de H₂O) preparada na concentração de $8,94 \times 10^{-2}$ g/L.

Para avaliar a fotocatálise, foram adicionados 5 mL ou 10 mL da solução de pontos quânticos, uma quantidade de 0,5 mL da solução de azul de metileno uma quantidade da solução de HCl 0,01 M necessária para ajustar o pH da solução e o restante do volume foi completado com água deionizada até que se atingisse os 15 mL necessários para a fotocatálise. A solução foi agitada moderadamente no escuro por 60 min. Dessa forma, a fotocatálise foi avaliada em diferentes pH's (3,1; 5,1; 7,1) e também no pH 5,1 em diferentes concentrações dos pontos quânticos em solução. A concentração de pontos quânticos em solução foi de 113 mg/L (quando adicionado 5 mL) e de 56,5 mg/L, enquanto a concentração de azul de metileno foi de 2,5 mg/L para todos os valores. Assim, a proporção de ZnS:MB é de 45:1 e 22,5:1 para os experimentos realizados. Da mesma forma, para os sistemas seguintes ZnS:MO, a proporção usada entre QD/dye foi de 22,5:1 nos pH=3; pH= 5 e pH= 7. Para o sistema de In₂S₃:MB In₂S₃:MO a proporção foi reduzida para 10:1 a fim de que a concentração de MB na solução se mantivesse

a mesma (2,5mg/L) sendo analisado no pH 5. Para o sistema de Zn-In-S:MB a concentração foi de 22,5:1 nos pH= 5 e pH= 7.

Em seguida, a solução foi colocada em uma placa Petri de 9 cm de diâmetro e seguiu-se para o ensaio de fotocatalise em que a placa Petri foi posicionada dentro de uma câmara escura, paralelamente a fonte de luz e a uma distância de 20 cm de uma lâmpada UV-C (UV-C, 280-100 nm) de 254 nm. A fotocatalise do azul de metileno foi avaliada em temperatura ambiente em um período de 120 min em que nos tempos de 0 min, 2 min, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 60 min e 120 min, 2 mL da solução eram retirados e a concentração do azul de metileno era avaliada por meio do UV-Vis ao observar os picos máximos de azul de metileno na região de 664 nm. A amostra retirada da solução era colocada novamente na placa de Petri logo após a análise, e durante esse tempo, a luz era desligada e o cronometro era pausado (Figura 4.3.1).



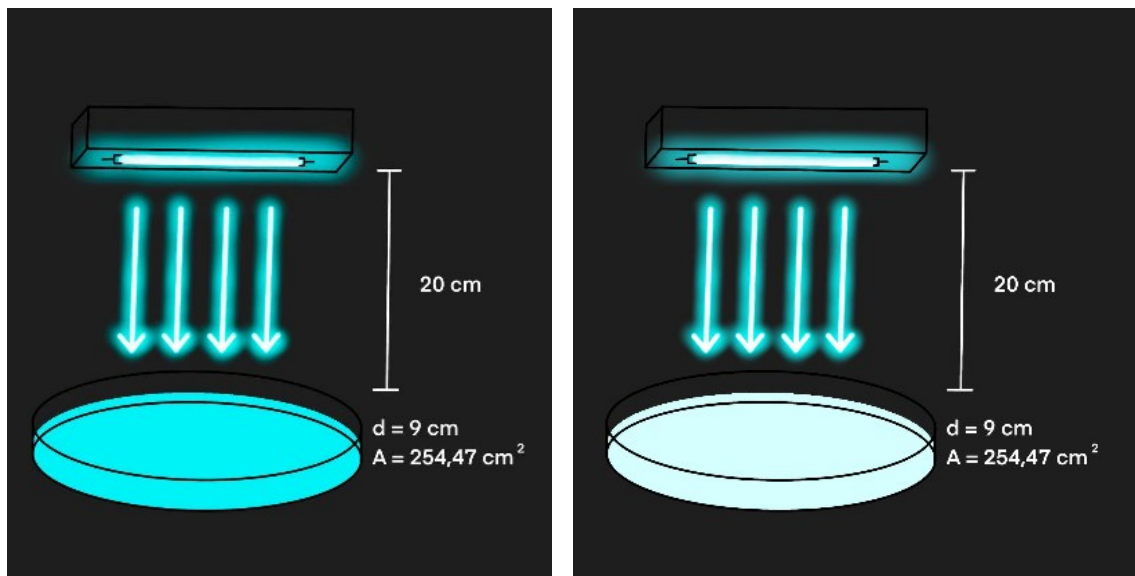


Figura 4.3.1: Esquema do procedimento de fotocatalise. (próprio autor)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Pontos Quânticos de Sulfeto de Zinco

A Figura 5.1.1 apresenta os pontos quânticos sintetizados de sulfeto de zinco em pH 7. Nessa condição, a solução exibiu um aspecto incolor, transparente, sem a presença de precipitados visíveis a olho nu. Além disso, a solução não apresentou nenhum odor caracterizando uma possível reação completa do enxofre adicionado.



Figura 5.1.1: Pontos quânticos de ZnS sintetizados

As amostras também foram colocadas em uma câmara escura sob incidência de luz UV-C de 254 nm para análise da fluorescência das amostras. Sob incidência de luz UV-C (254 nm) em câmara escura, as amostras apresentaram uma leve fluorescência na região do violeta, se comparado à água deionizada (Figura 5.1.2).

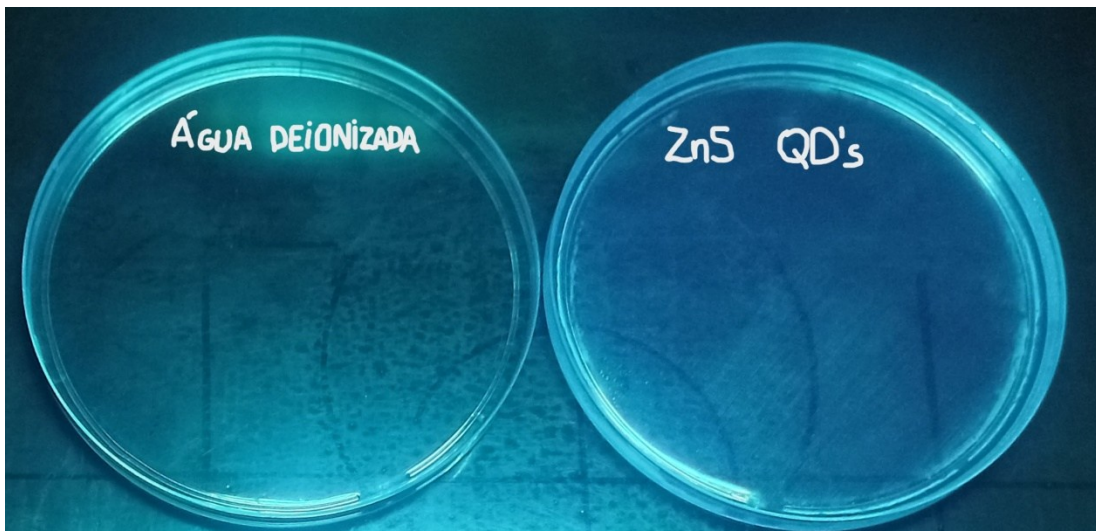


Figura 5.1.2: Pontos quânticos de ZnS na câmara escura

As amostras foram, então, analisadas pela técnica de espectroscopia UV-Vis para avaliar a formação dos pontos quânticos. A análise por espectroscopia UV-Vis revelou perfis de absorvância característicos da formação de pontos quânticos, uma vez que foram observadas a absorvância de radiação eletromagnética em uma região e intensidades diferentes da absorvância dos precursores (Figura 5.1.3). Essa diferença espectral indica a presença de transições eletrônicas modificadas pelo confinamento quântico, evidenciando que a estrutura semicondutora dos pontos quânticos foi efetivamente formada. Isso ocorre devido a característica dos pontos quânticos de semicondutores em que o elétron é excitado da banda de valência para a banda de condução. Assim sendo, é possível estabelecer uma relação direta entre o que é medido nesta técnica com a energia da banda proibida do ponto quântico formado, em uma relação chamada de relação de Tauc. A partir disso, é possível estimar também o tamanho das nanopartículas em função do *bandgap* estabelecido pelo gráfico de Tauc, apresentado na (Figura 5.1.4).

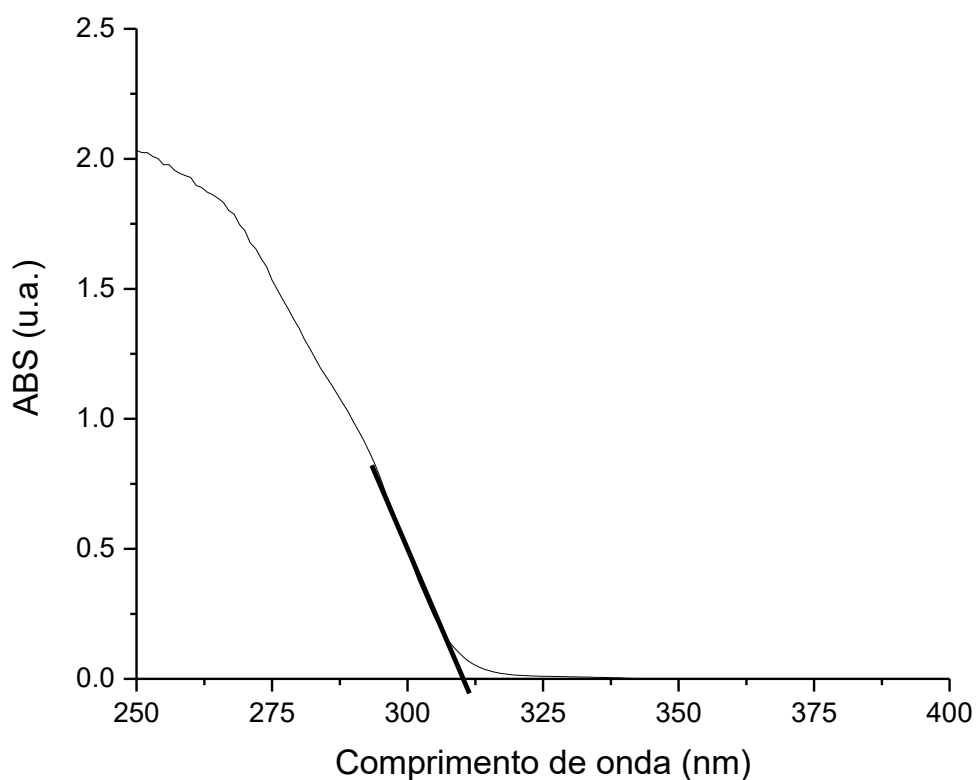


Figura 5.1.3: Espectro de UV-Vis dos ZnS QD's

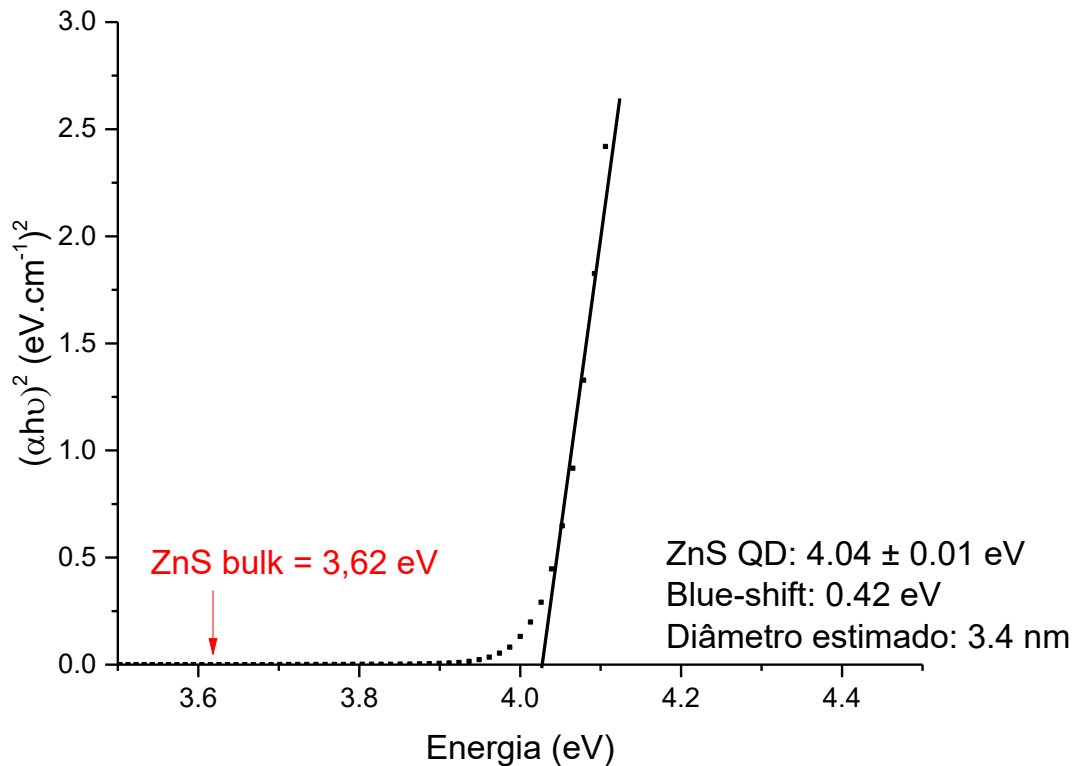


Figura 5.1.4: Tauc Plot ZnS QD's

Para o ponto quântico de sulfeto de zinco, observou-se o *onset* no UV-Vis com um valor próximo à 302 nm, assim o *bandgap* calculado pela relação de Tauc foi de 4,04 eV. Ao compararmos aos valores da literatura para o ZnS bulk, de 3,62 eV, tem-se um blue-shift de 0,42 eV. Esses valores registrados, são compatíveis com a literatura de pontos quânticos de ZnS. Além disso, por meio da equação de Brus e de valores de parâmetros encontrados na literatura ^(21, 22, 23) foi possível estimar o tamanho das nanopartículas a partir do valor de band gap obtido. Conforme esse cálculo, o diâmetro estimado das partículas formadas foi de aproximadamente 2,9 nm. Outro método utilizado para estimar o diâmetro dos pontos quânticos foi o modelo semiempírico desenvolvido por Caires *et al.* (Equação 5.1.1) ^(16, 60). Considerando o *bandgap* calculado pelo gráfico de Tauc como 4.04 eV, o tamanho $2r$ calculado foi de 3.4 ± 0.2 nm, valor similar ao calculado anteriormente pela equação de Brus (Equação 3.1.1).

$$2r = 2 * (0.32 - 2.9 * (E_g - 3.49)^{\frac{1}{2}}) / (2 * (3.5 - E_g)) \quad (5.1.1)$$

Em relação à avaliação da eficácia dos pontos quânticos foi utilizada a técnica da fotoluminescência, a qual permite verificar se os pontos quânticos emitem uma radiação eletromagnética na forma de fótons, característica fundamental para diversas aplicações. Para isso, considera-se o valor da absorbância do Stokes-shift como o *onset* da curva de absorbância. Isso acontece visto que esse é o menor valor de energia permitido para que ocorra a transição eletrônica e esse nível geralmente está relacionado com a emissão em semicondutores.

A Figura 5.1.5 apresenta a fotoluminescência dos pontos quânticos de sulfeto de zinco sintetizados comparado com a sua absorbância. É possível observar que o pico máximo de absorbância está na ordem de grandeza de 500000 contagens na região de comprimento de onda de 424 nm. Isso representa um desvio de Stokes de 110 nm ao comparar com a região do *onset* do gráfico de absorbância. Outro aspecto a se observar é o espectro 3D de luminescência (Figura 5.1.6) que compara a excitação e a emissão em diversos comprimentos de onda. Assim, percebeu-se que a região com maior intensidade de emissão está entre os 400 e 450 nm enquanto a de excitação está ao redor de 300 nm.

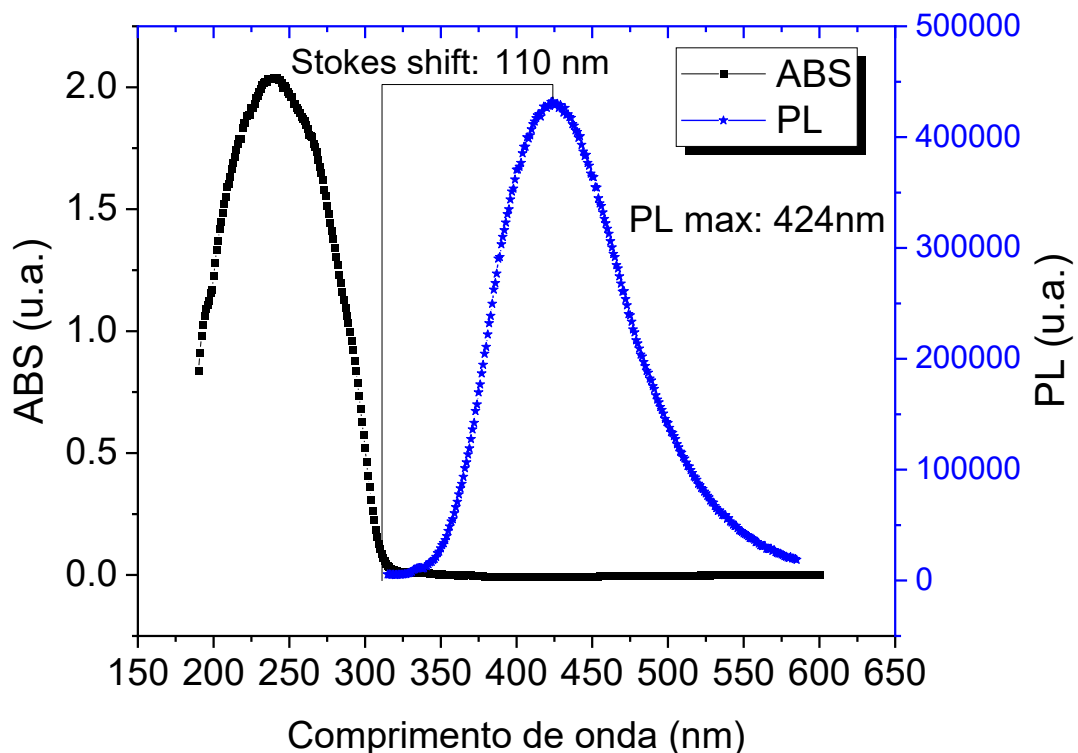


Figura 5.1.5: Espectro de Fotoluminescência em comparação com o espectro de absorção ZnS QD's em 300nm de excitação

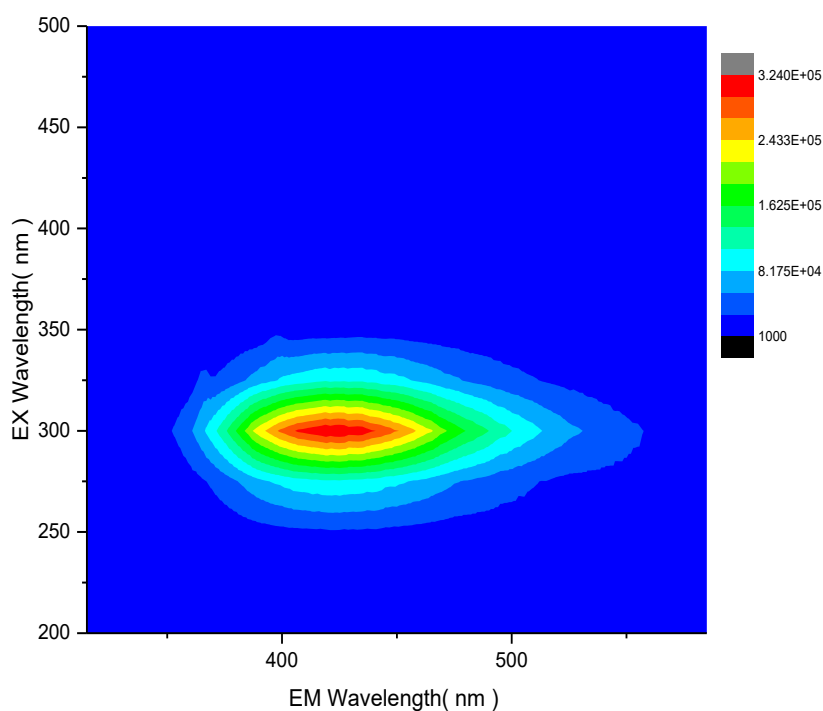


Figura 5.1.6: Espectro de Luminescência 3D ZnS QD's

Para avaliar os coloides formados, foram utilizadas as técnicas de DLS e Potencial Zeta, por sua capacidade de indicar, respectivamente, o volume hidrodinâmico ocupado pelo coloide e sua carga superficial. Dessa forma foi possível entender o papel do estabilizante usado, a carboximetilcelulose.

A Figura 5.1.7 mostra um esquema com os volumes hidrodinâmicos médios medidos pelo DLS bem como os valores obtidos pelo potencial Zeta. Os valores diferiram consideravelmente para os diversos pontos quânticos. Para o ZnS, observou-se que apesar de haver uma maior concentração de carboximetilcelulose na solução, o volume hidrodinâmico foi significativamente inferior aos dos demais, com valor de 24,6 nm. Isso, associado a um valor mais alto em módulo do potencial zeta, -50,1 mV, zeta pareceu indicar que a cadeia de carboximetilcelulose se emaranhou mais, com as moléculas da CMC mais próximas entre si.

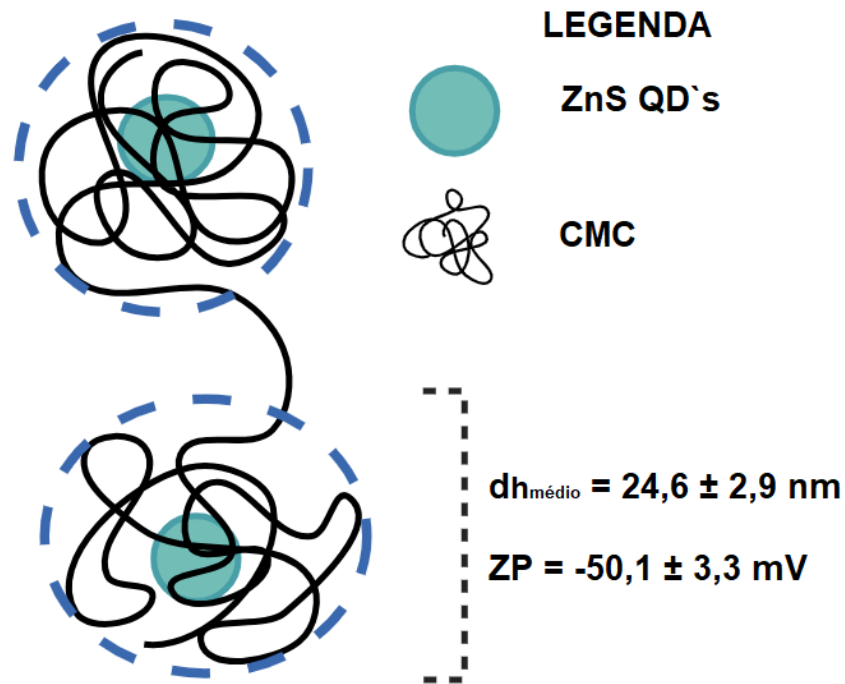


Figura 5.1.7: Volume hidrodinâmico e potencial Zeta do coloide formado

Em seguida, a análise em microscopia eletrônica de transmissão foi essencial para visualizar os pontos quânticos formados, medindo os tamanhos, identificando fases e sua composição. Sendo assim, como observado nas figuras 5.1.8 e 5.1.9, os pontos quânticos formados de ZnS possuíam tamanho de $3,0 \pm 0,3 \text{ nm}$ com uma distribuição que se aproximava da distribuição normal, o plano preferencial observado foi o (111) representado por uma distância interplanar de $0,31 \text{ nm}$ observado por HRTEM.

Por fim, o ponto quântico de Zn-In-S (1:2:4) teve um tamanho ligeiramente menor, com sua média centrada em $2,4 \pm 0,2 \text{ nm}$. A distância interplanar obtida foi de $0,21 \pm 0,05 \text{ nm}$ que corresponde aos planos (1 1 0), (1 1 3) e (0 1 17).

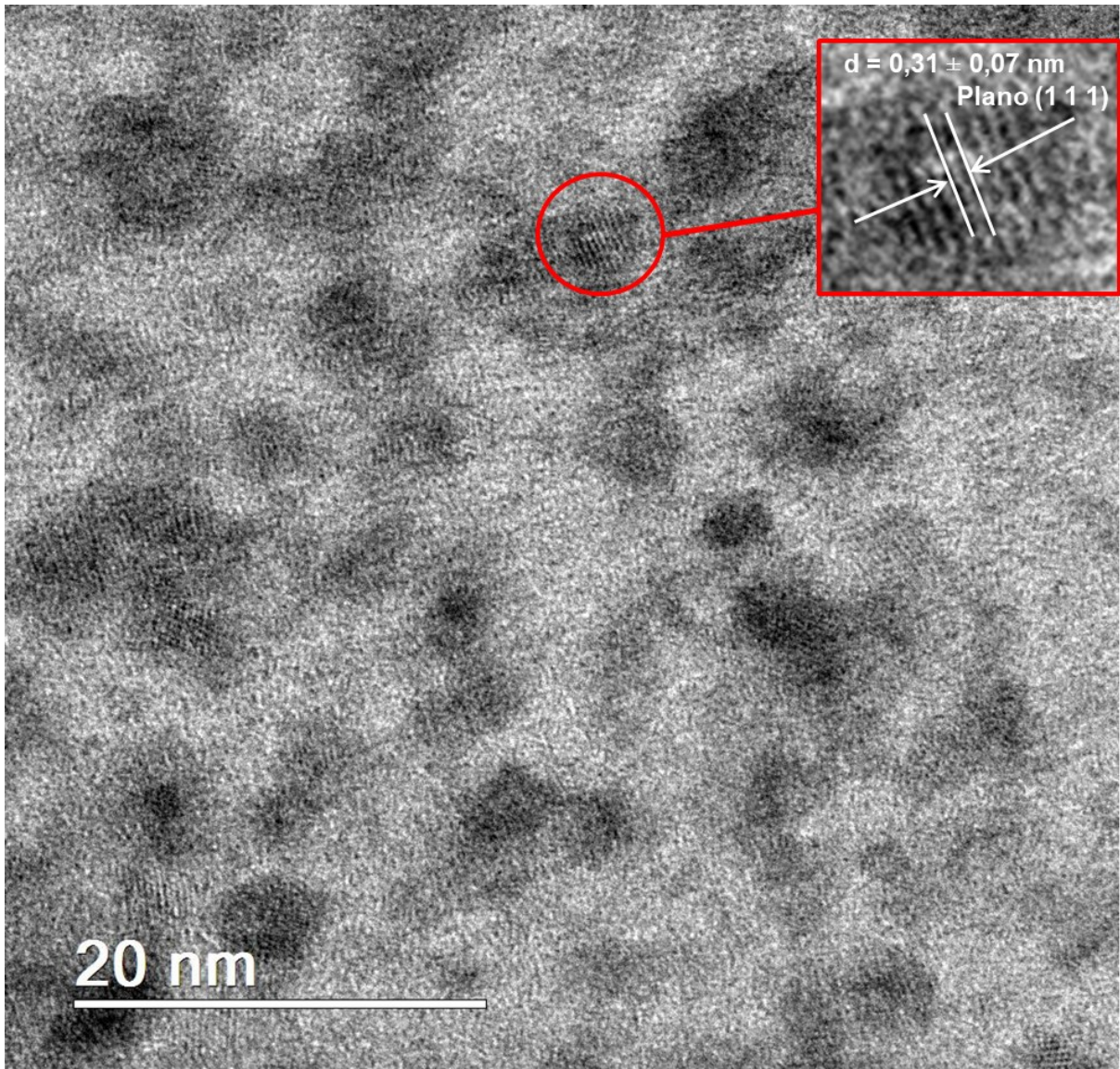


Figura 5.1.8: Imagem TEM e HRTEM dos ZnS QD's

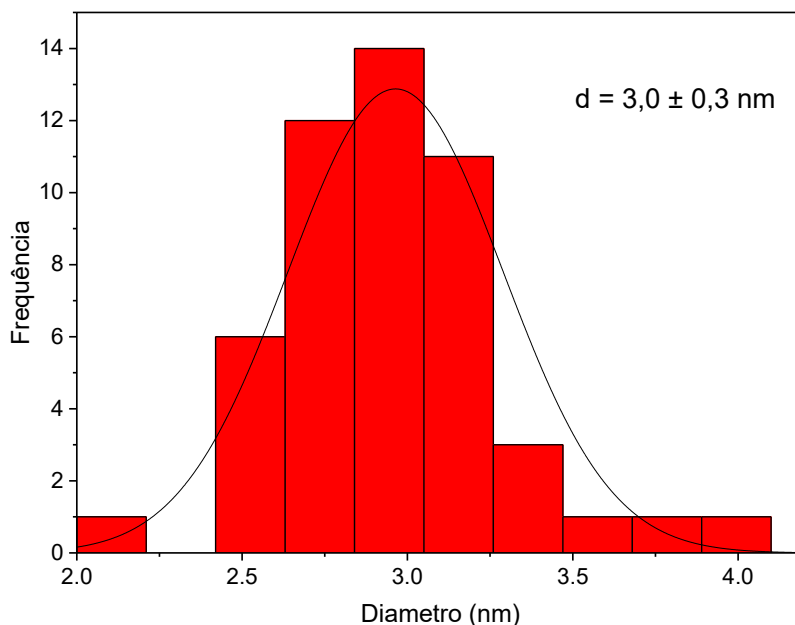


Figura 5.1.9: Histograma de distribuição do diâmetro das partículas

Pela técnica do EDS (Figura 5.1.10) foi possível observar semiquantitativamente a presença dos elementos de Zn e S na amostra o que também foi confirmado por FRX. A fluorescência de raios-X é uma técnica de alta precisão para análise de composição química quantitativa dos elementos presentes em uma amostra. Ela consiste na análise de raios-X fluorescentes característicos, que cada elemento emite após ser excitado por raios-X altamente energético. Assim, para os pontos quânticos de ZnS foi possível observar a presença dos picos $K\alpha$ de Zn em $2\theta = 42^\circ$ e $K\alpha$ do S em $2\theta = 76^\circ$ na proporção molar atômica de 1:1,2 com um desvio padrão de 0,2 mantendo a proporção dentro do que era esperado na teoria que é de 1:1. (Figuras 5.1.11; 5.1.12 e 5.1.13)

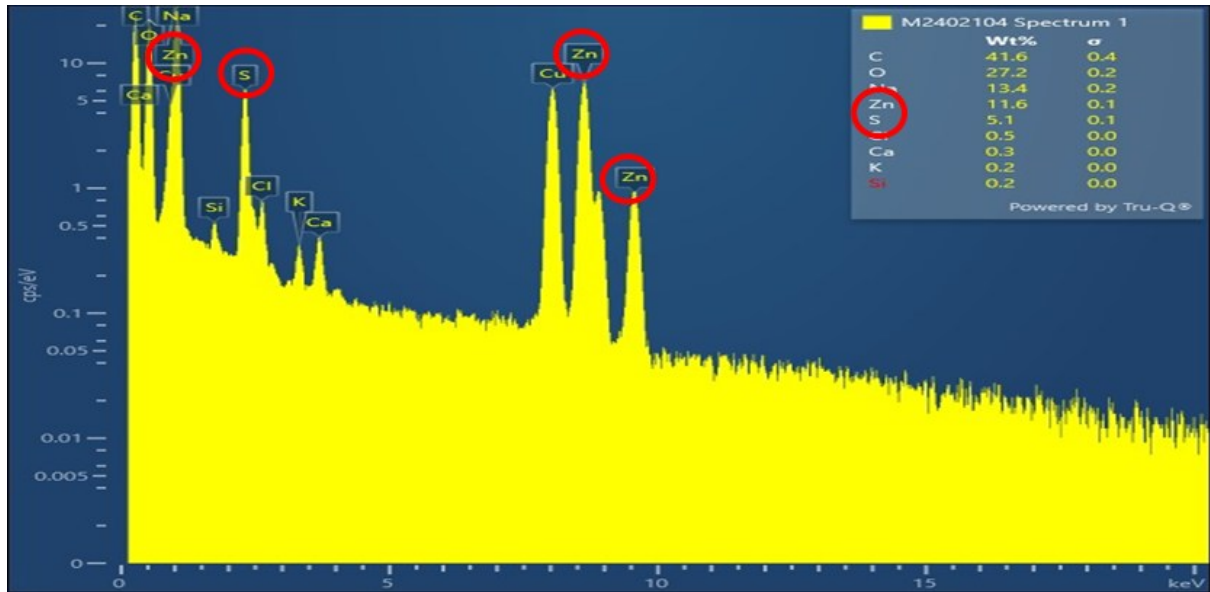


Figura 5.1.10: Elementos medidos por EDS semi-quantitativamente

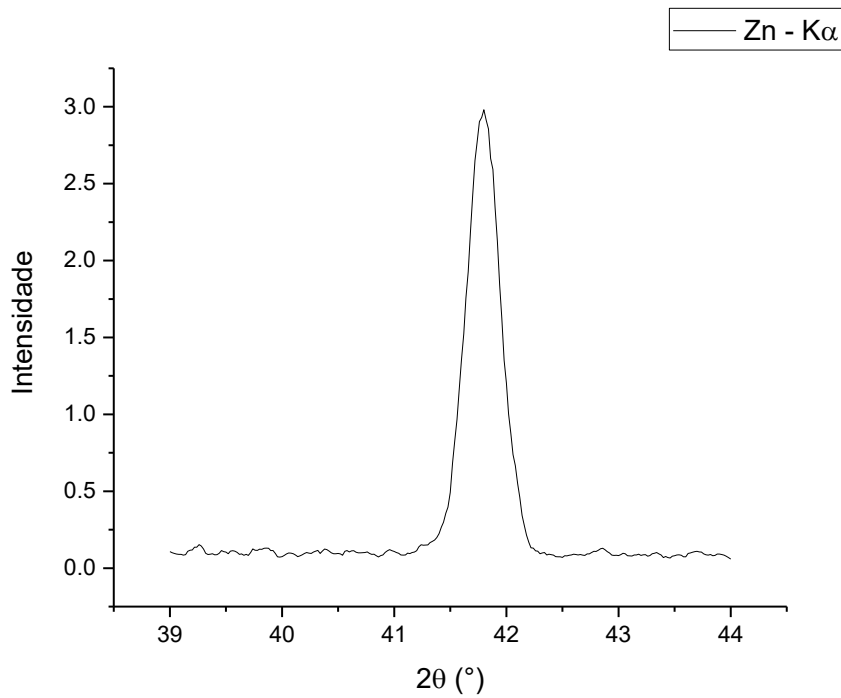
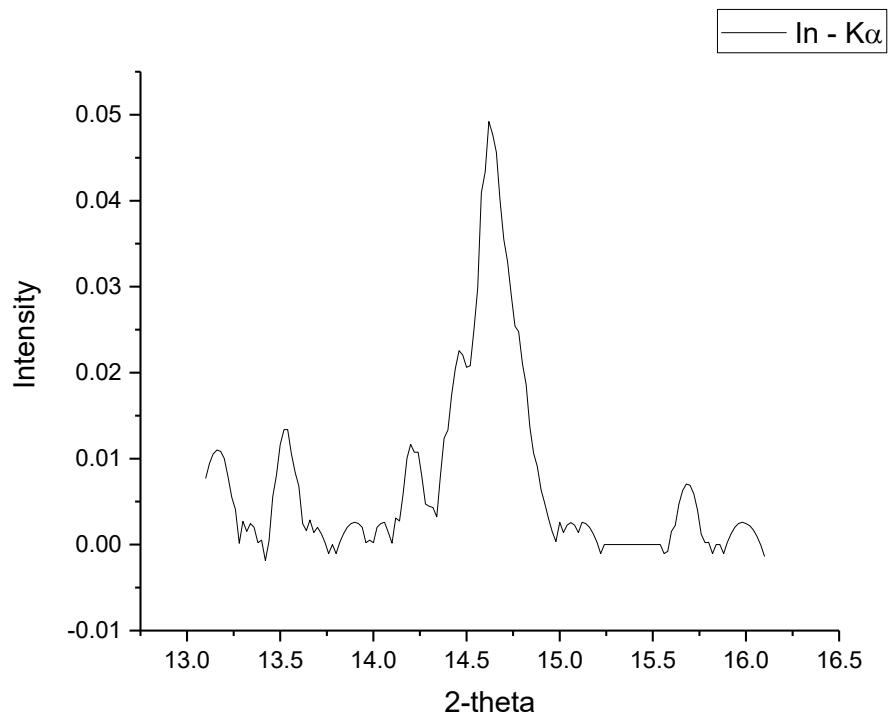
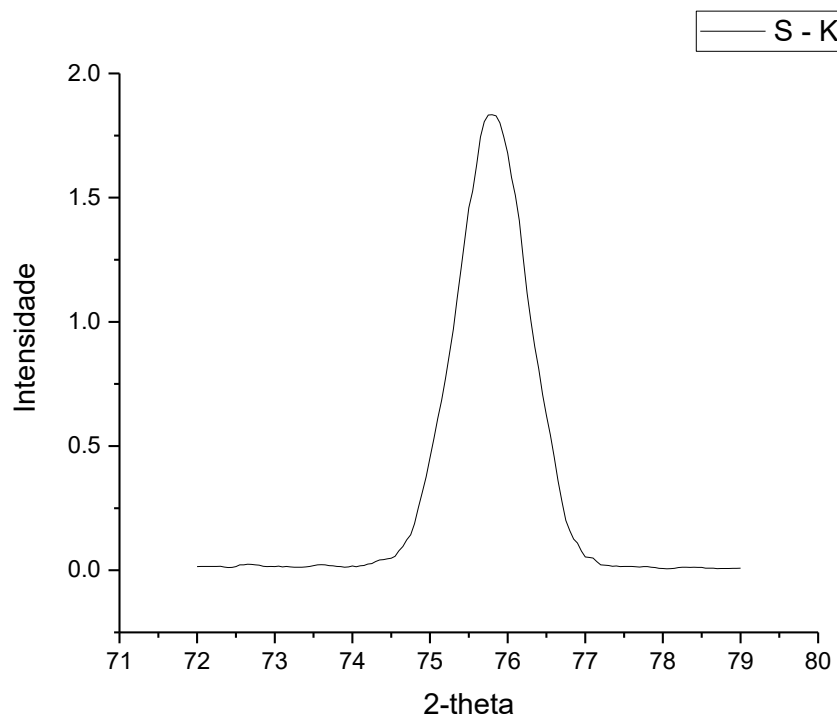


Figura 5.1.11: Pico K α do Zn por XRF

Figura 5.1.12: Pico $K\alpha$ do In por XRFFigura 5.1.13: Pico $K\alpha$ do S por XRF

A difração de raios-X foi utilizada para analisar a composição química e das fases do material. Logo o DRX (Figura 5.1.14) confirma a presença de CMC mostrando uma banda larga entre $2\theta = 15^\circ - 35^\circ$ bem como a estrutura cúbica do ZnS com três planos principais: (111) com distância interplanar de 0,31 nm, o plano (220) com 0,188 nm e o (311) com 0,161 nm.

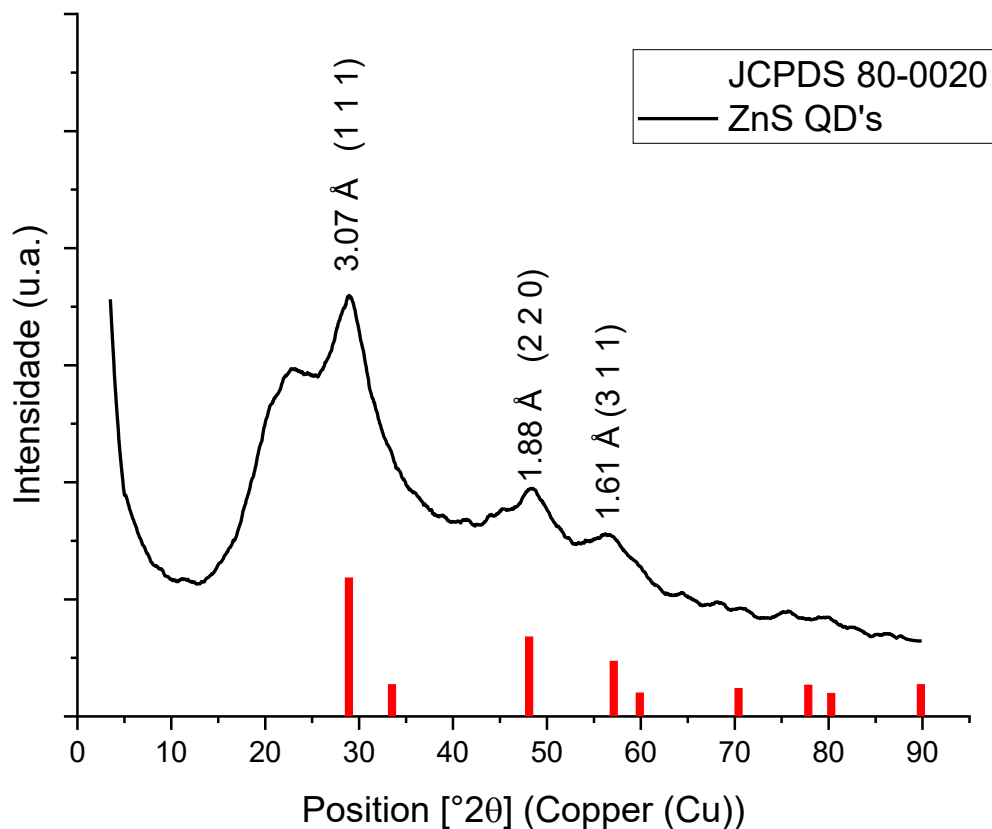


Figura 5.1.14: Difratograma de DRX e padrão das estruturas do sulfeto de zinco

A partir dos espectros de FTIR (Figura 5.1.15) do sulfeto de zinco e da CMC foi possível observar a presença da CMC nos pontos quânticos sintetizados devido a semelhança entre os dois espectros. Essa semelhança é evidenciada pelas bandas vibracionais observadas nos espectros: a região entre $3500-3100\text{ cm}^{-1}$ corresponde ao estiramento das ligações de hidrogênio em grupos OH; entre $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ representa o estiramento das ligações CH; o estiramento do radical COO^- é percebido pelas bandas entre $1650-1590\text{ cm}^{-1}$ e $1417-1324\text{ cm}^{-1}$, que representam, respectivamente, estiramentos assimétricos e simétricos e os estiramentos dos álcoois C-OH são visualizados pelas bandas presentes entre $1120-1000\text{ cm}^{-1}$.

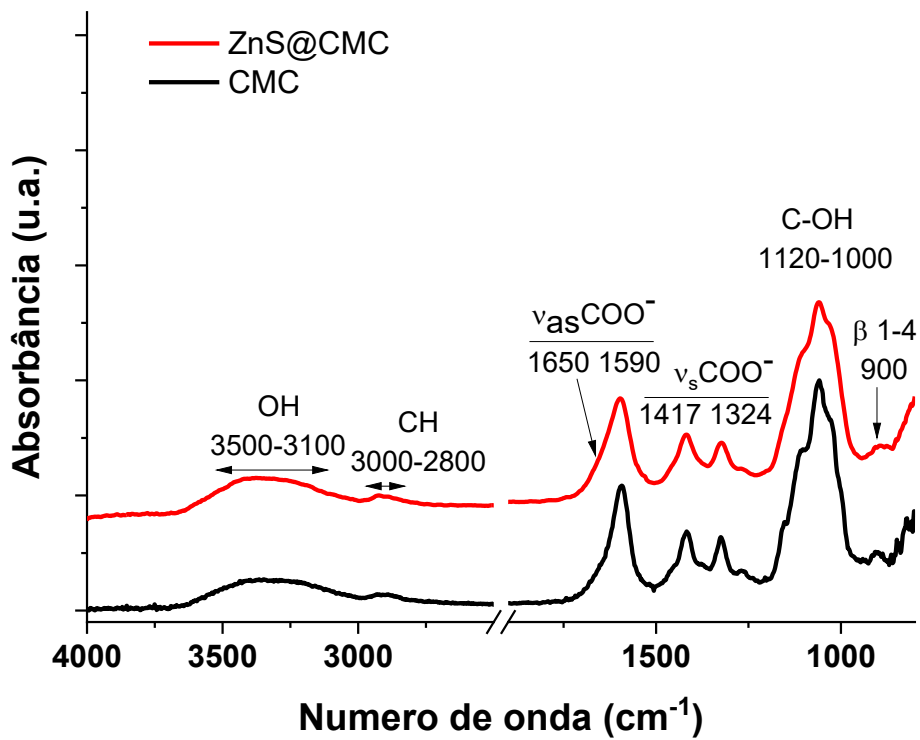


Figura 5.1.15: Espectros de FTIR dos pontos quânticos de ZnS e da CMC

5.2. Pontos Quânticos de Sulfeto de Índio

Em relação aos pontos quânticos de In_2S_3 , apesar da literatura apresentar resultados de uma coloração amarelada, a solução sintetizada neste projeto se mostrou incolor e transparente e sem a presença de precipitados visíveis a olho nu (Figura 5.2.1).

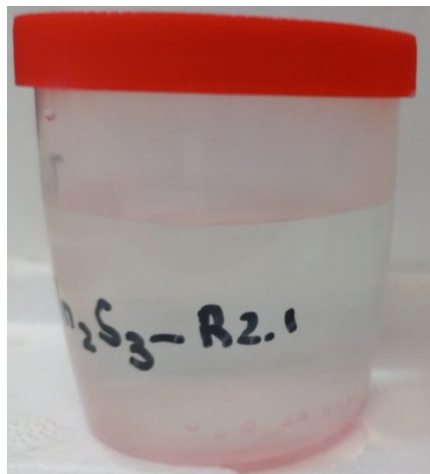


Figura 5.2.1: Pontos quânticos de In_2S_3 sintetizados

As amostras também foram colocadas em uma câmara escura sob incidência de luz UV-C de 254 nm. Nesse comprimento de onda, não foi observada fluorescência do ponto quântico ao comparar com água deionizada (Figura 5.2.2).

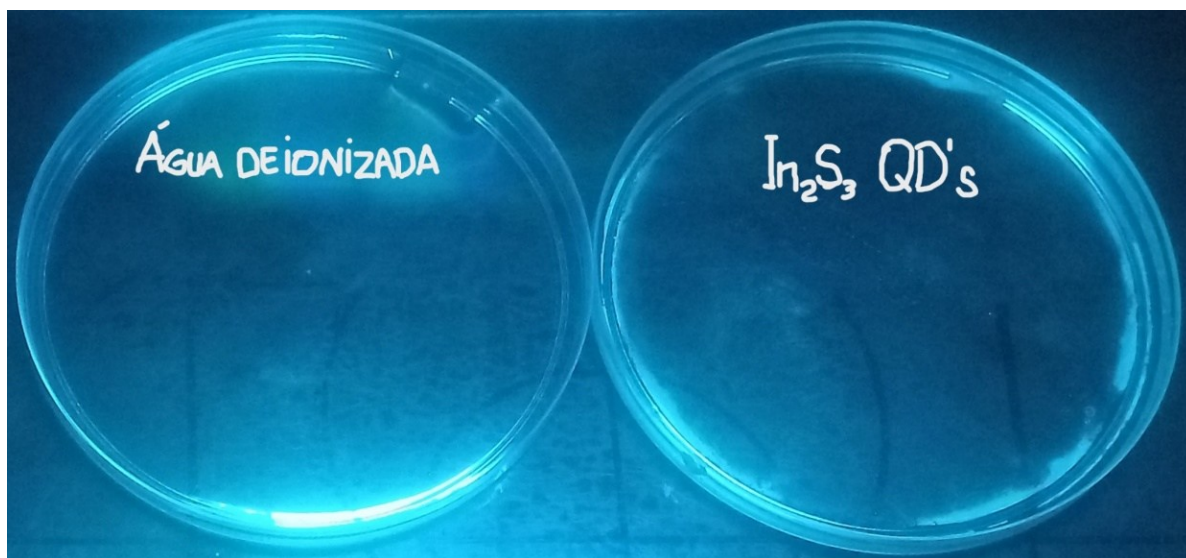


Figura 5.2.2: Pontos quânticos de In₂S₃ na câmara escura

Para o ponto quântico de sulfeto de índio, observou-se o *onset* no UV-Vis com um valor próximo à 358 nm (Figura 5.2.3), assim o *bandgap* calculado pela relação de Tauc foi de 3,40 eV (Figura 5.2.4). Ao compararmos aos valores da literatura para o In₂S₃ bulk, entre 2 eV e 2,3 eV, houve um blue-shift entre 1,1 eV e 1,4 eV. Esses valores registrados, são compatíveis com a literatura de pontos quânticos de In₂S₃. Além disso, por meio de equações semi-empíricas encontradas na literatura foi possível utilizar o valor do *bandgap* obtido para calcular o diâmetro estimado da nanopartícula como 3,1 nm.

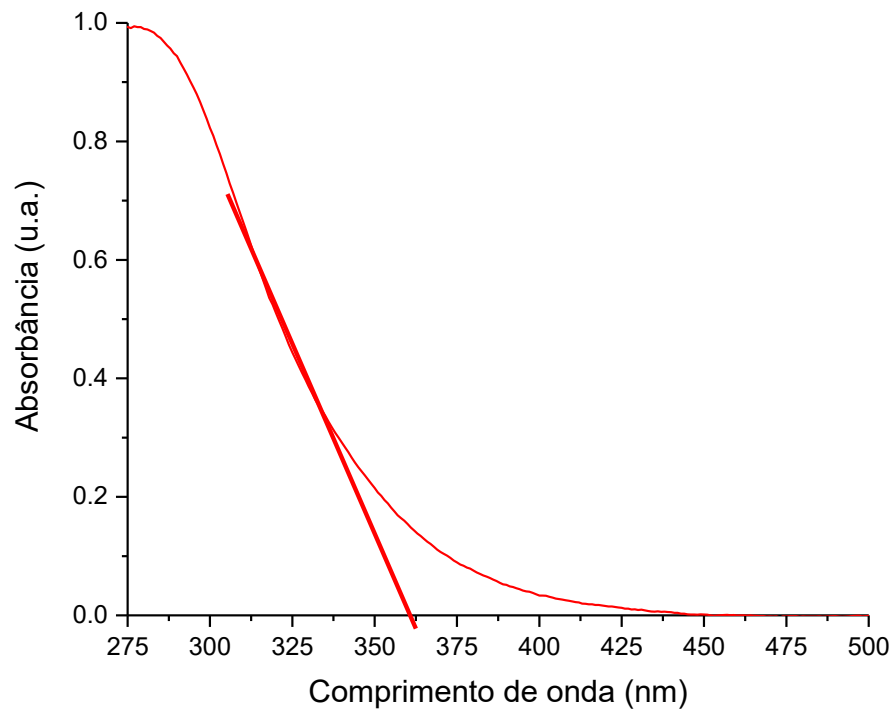


Figura 5.2.3: Espectro de UV-Vis In₂S₃ QD's

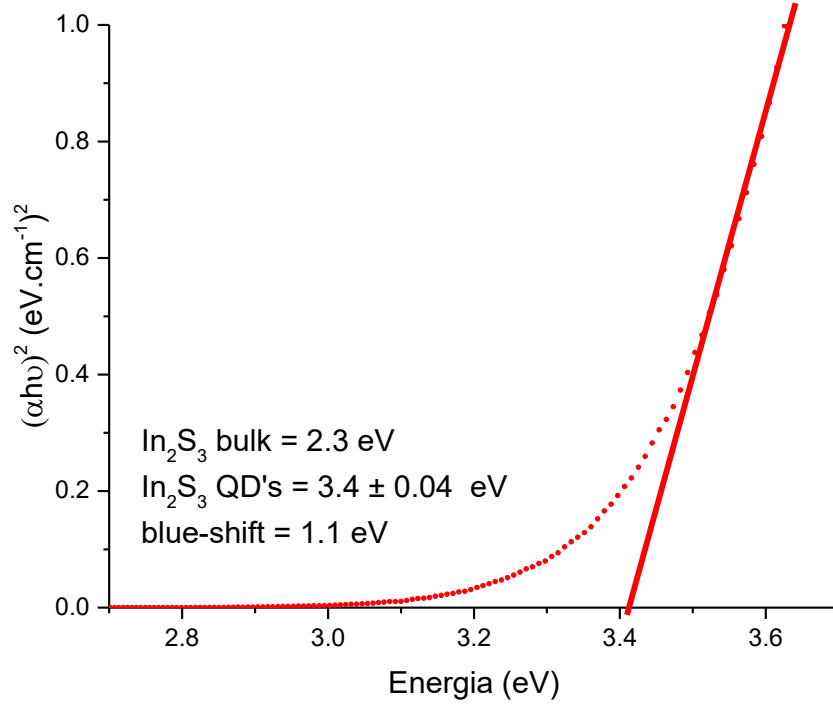


Figura 5.2.4: Tauc Plot In₂S₃ QD's

Para os pontos quânticos de sulfeto de índio, observa-se uma luminescência máxima de 80000 contagens na região de 450 nm, o que representou um desvio de Stokes de 80 nm ao comparar com o *onset* da absorbância do ponto quântico (Figura 5.2.5).

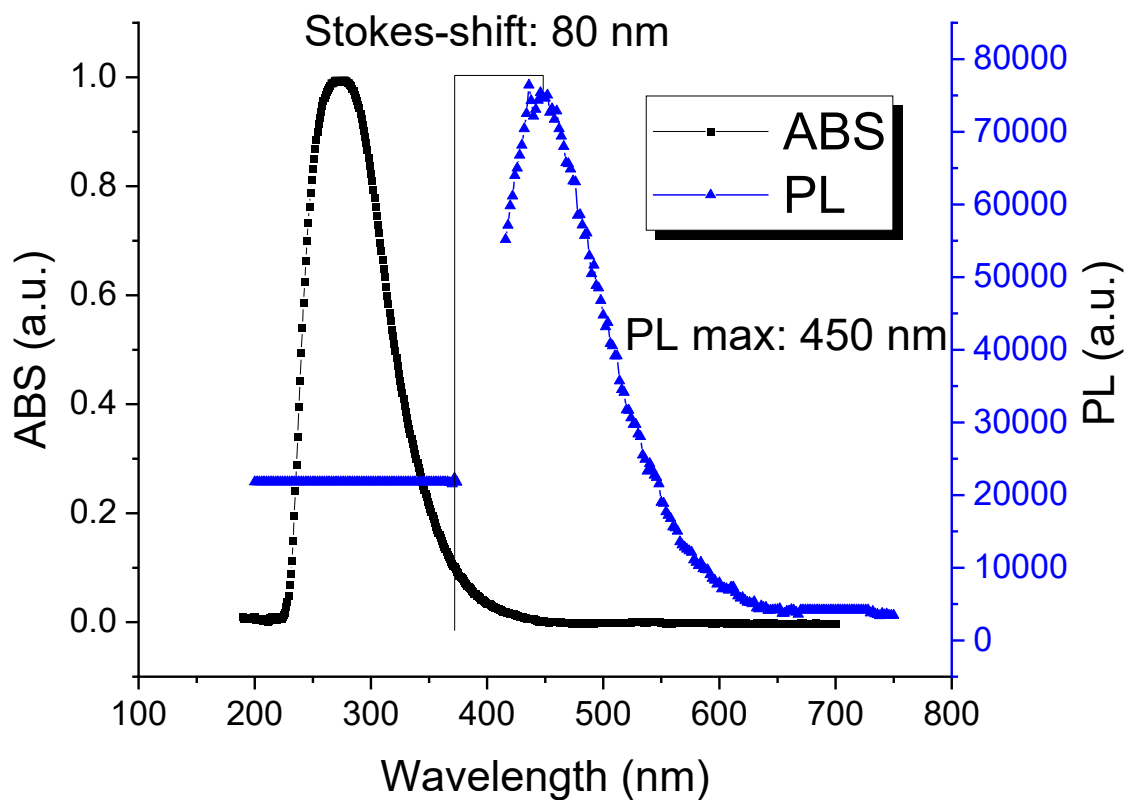


Figura 5.2.5: Espectro de Fotoluminescência em comparação com o espectro de absorção In_2S_3 em 400nm de excitação

Para o In_2S_3 , por outro lado, observou-se um alto valor em módulo do potencial zeta, $-57,1$ mV, associado ao maior valor do diâmetro medido do colóide, $188,2$ nm. A concentração de CMC na solução foi a metade da concentração na solução de ZnS e muito próxima à concentração dos pontos quânticos ternários.

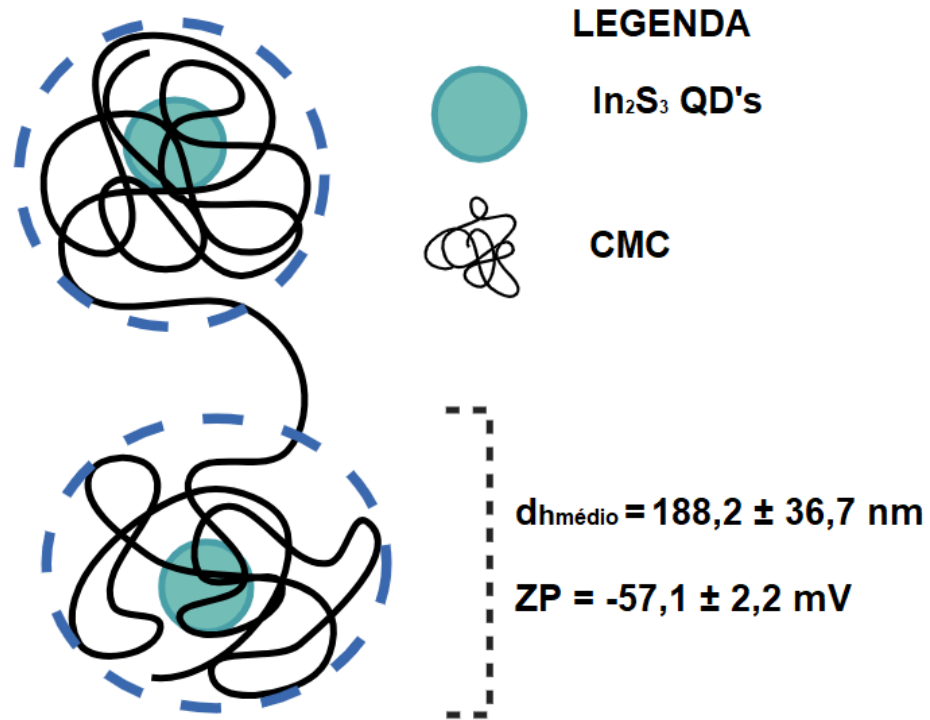


Figura 5.2.6: Volume hidrodinâmico e potencial Zeta do coloide formado

Para o ponto quântico de sulfeto de índio, as partículas se distribuíram normalmente com uma média de $2,9 \pm 0,3 \text{ nm}$. Pela alta resolução foi encontrada a distância interplanar de $0,27 \pm 0,07 \text{ nm}$ como a mais usual e os planos observados pelas incidências das distâncias interplanares foram o (104), (110), (024) e (116) (Figura 5.2.7 e Figura 5.2.8).

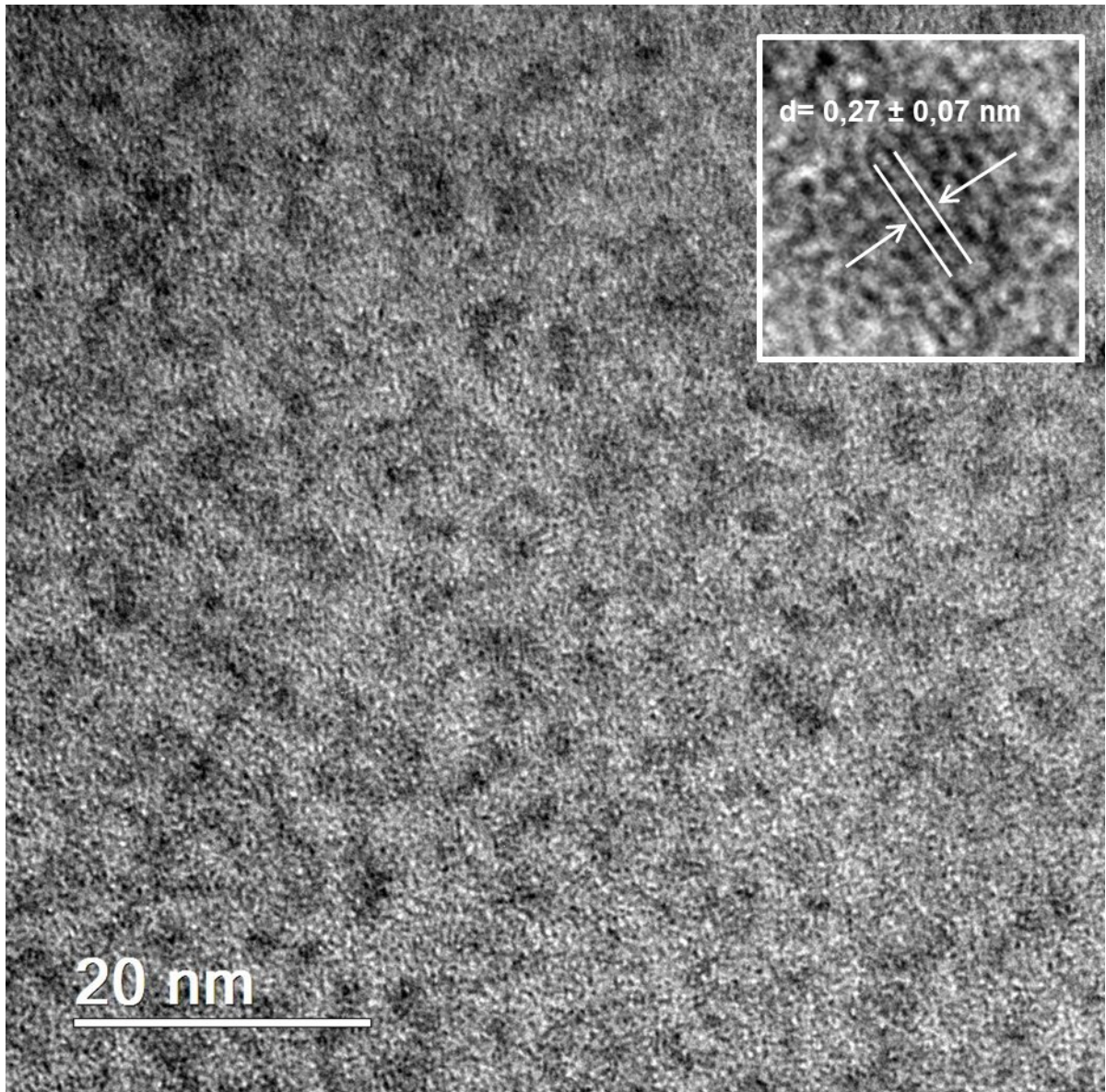


Figura 5.2.7: Imagem TEM e HRTEM dos In_2S_3 QD's

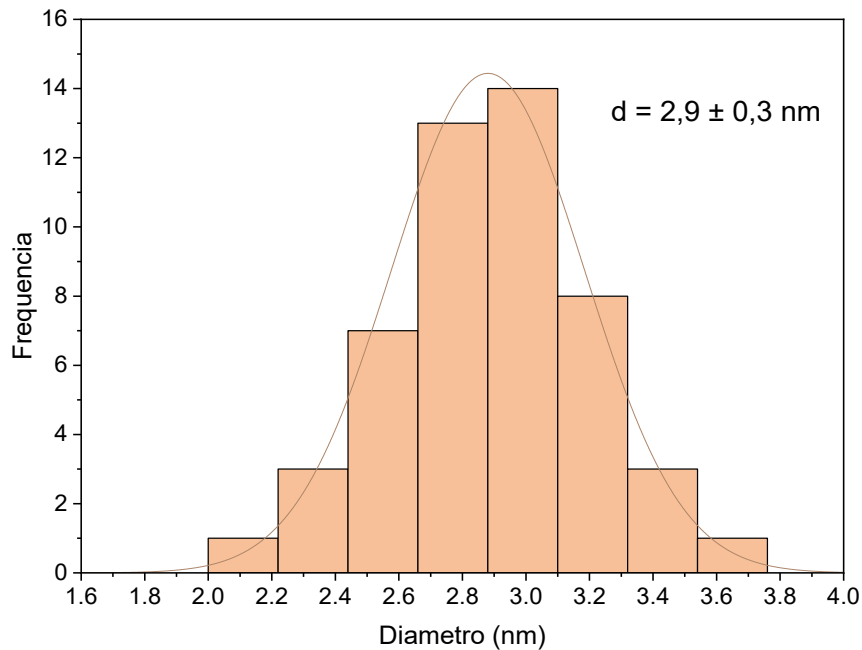


Figura 5.2.8: Histograma de distribuição do diâmetro das partículas

Pela técnica do EDS foi possível observar semi-quantitativamente a presença dos elementos de In e S na amostra o que também foi confirmado por FRX. Assim, para os pontos quânticos de In_2S_3 foi possível observar a presença dos picos $K\alpha$ de In em $2\theta = 14,5^\circ$ e $K\alpha$ do S em $2\theta = 76^\circ$. Para os pontos quânticos de In_2S_3 a proporção molar atômica teórica seria 2:3, enquanto o que foi reagido foi de 2:4,2 com o desvio padrão de 0,4 resultando em uma proporção ligeiramente maior de íons de enxofre reagido em relação ao Índio (Figura 5.2.9).

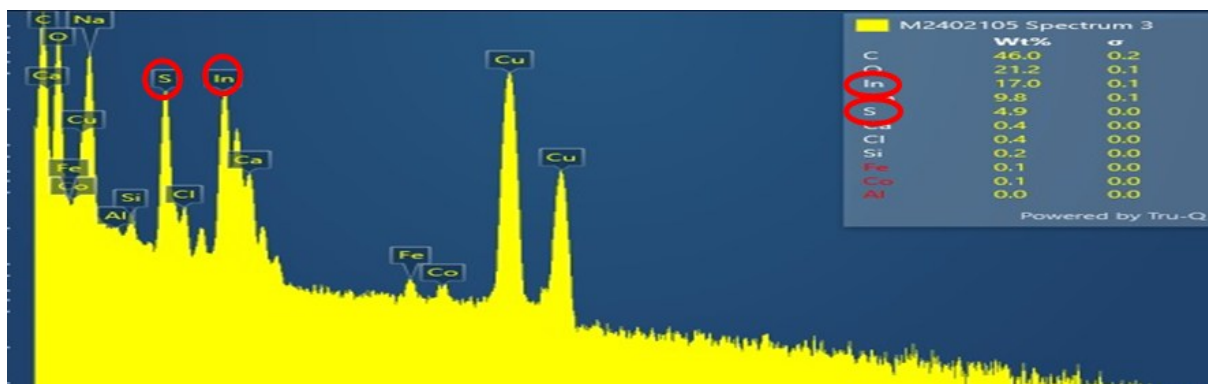


Figura 5.2.9: Elementos medidos por EDS semi-quantitativamente

O DRX confirmou a fase formada como β -In₂S₃ pelos picos principais mostrados nos espectros, em $2\theta = 14^\circ$ o plano (1 0 3) com espaçamento $d = 6,2 \text{ \AA}$; em $2\theta = 27,4^\circ$ o plano (2 1 3) com espaçamento $d = 3,253$; em $2\theta = 28,6^\circ$ o plano (2 0 6) com espaçamento $d = 3,118 \text{ \AA}$; em $2\theta = 43,5^\circ$ o plano (3 0 9) com espaçamento $d = 2,076 \text{ \AA}$ e em $2\theta = 59,2^\circ$ o plano (4 0 12) com espaçamento $d = 1,558 \text{ \AA}$. O DRX também evidenciou a presença de CMC pela banda larga entre $2\theta = 15^\circ$ - 35° (Figura 5.2.10).

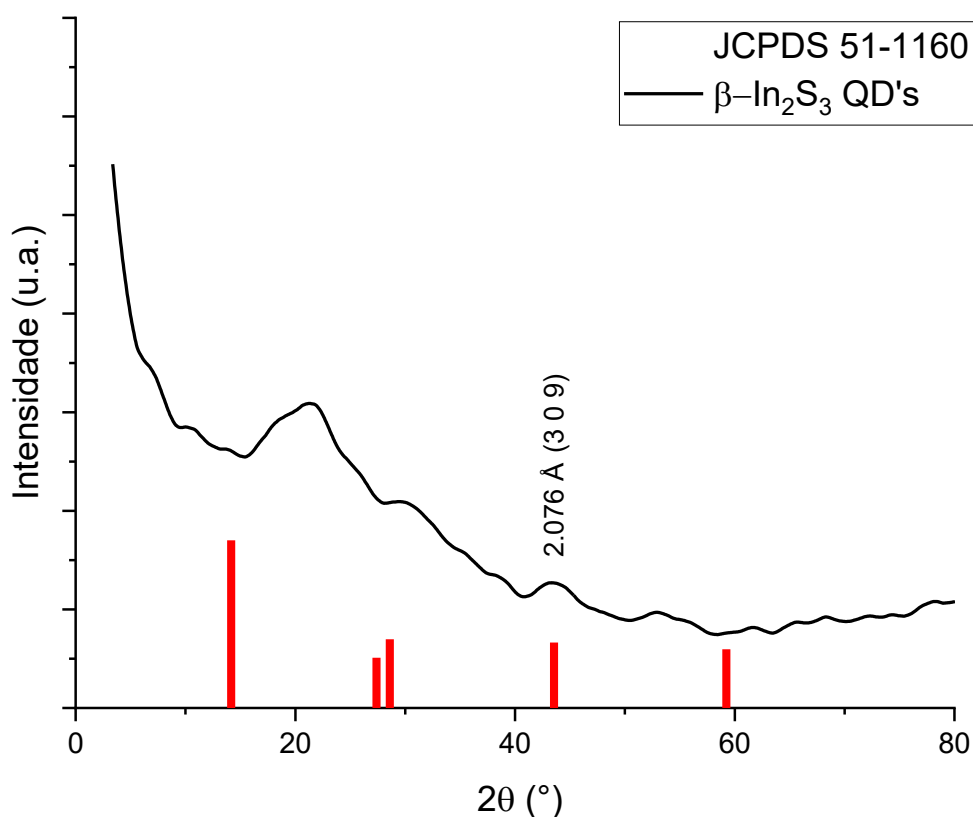


Figura 5.2.10: Difratograma de DRX e padrão das estruturas do sulfeto de índio

A partir da semelhança entre os dois espectros de FTIR, é possível observar a presença da CMC na solução de pontos quânticos de Zn-In-S devido às diferentes bandas de OH entre 3500 - 3100 cm^{-1} , de CH entre 3000 e 2800 cm^{-1} , de COO^- entre 1650 - 1300 cm^{-1} e de C-OH entre 1120 e 1000 cm^{-1} (Figura 5.2.11).

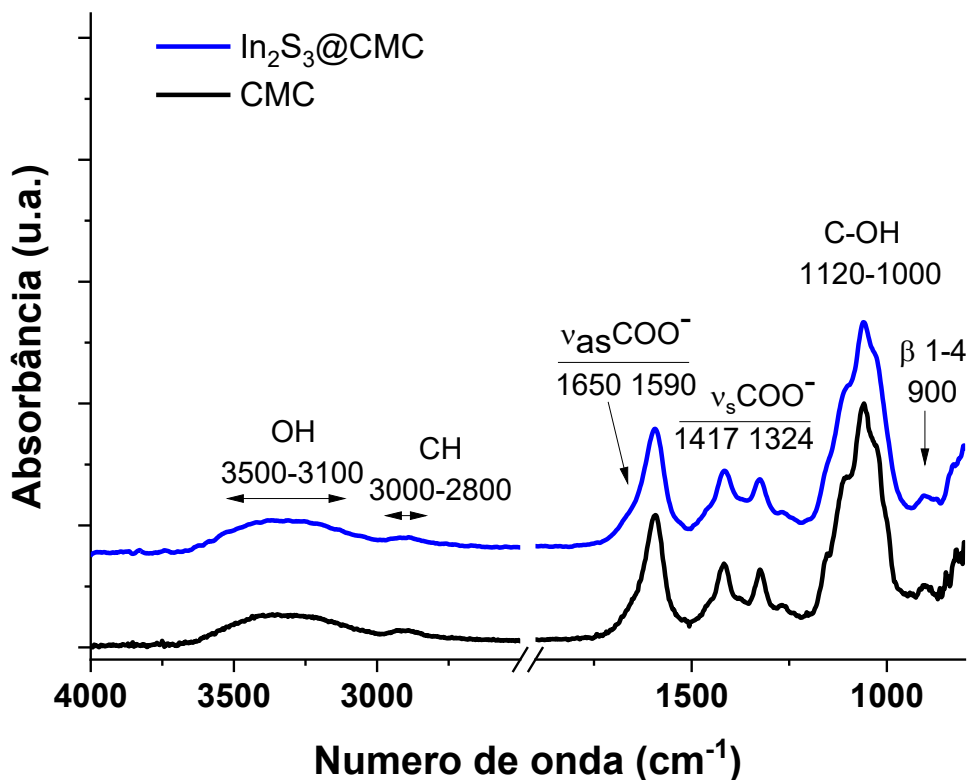


Figura 5.2.11: Espectro de FTIR dos pontos quânticos de sulfeto de índio e da CMC

5.3. Pontos Quânticos de Sulfeto de Zn-In-S

Para os pontos quânticos ternários de zinco, índio e enxofre, observou-se o *onset* no UV-Vis com um valor próximo à 379 nm para a proporção 1:2:4 (Zn:In:S) (Figura 5.3.1) e de 391 nm para a proporção 1:4:20 (Zn:In:S) (Figura 5.3.2), assim o *bandgap* calculado pela relação de Tauc foi de 3,27 eV (Figura 5.3.3) e 3,91 eV (Figura 5.3.4), respectivamente.

Os valores observados na literatura para o Zn-In-S bulk, entre 2,4 eV e 2,8 eV, tem-se um blue-shift entre 0,46 e 0,86 eV e 0,37 e 0,77 eV. Esses valores registrados, são compatíveis com a literatura de pontos quânticos de Zn-In-S.

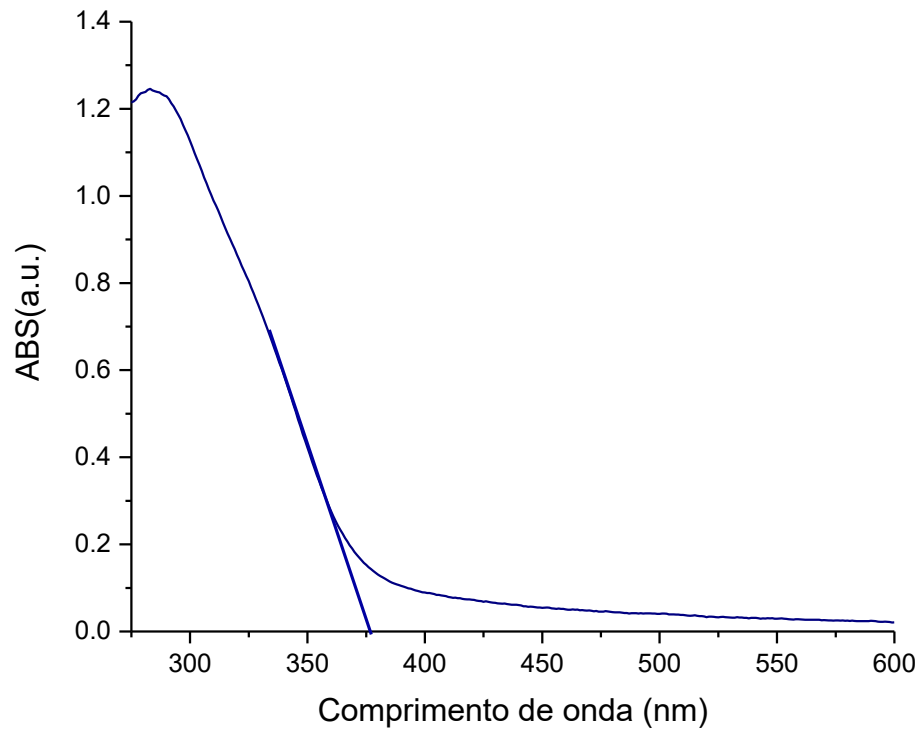


Figura 5.3.1: Espectro de UV-Vis Zn-In-S - 1:2:4 QD's

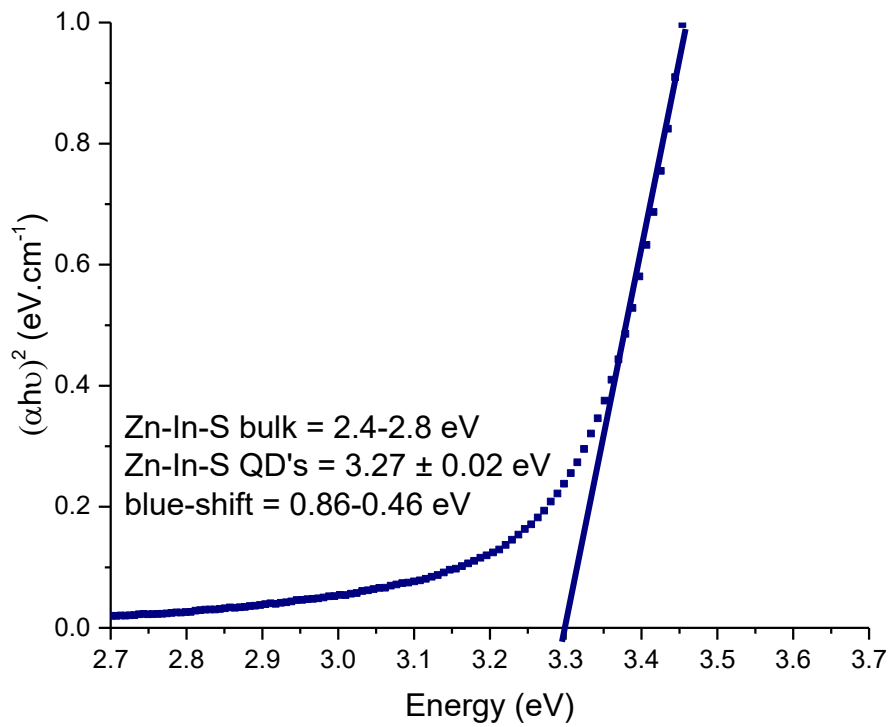


Figura 5.3.2: Tauc Plot Zn-In-S - 1:2:4 QD's

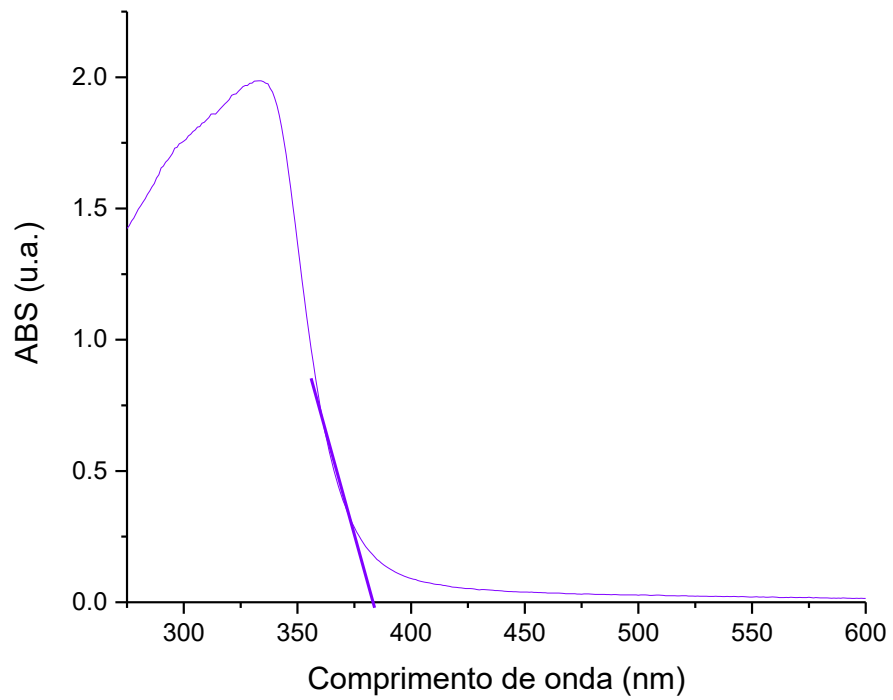


Figura 5.3.3: Espectro de UV-Vis Zn-In-S - 1:4:20 QD's

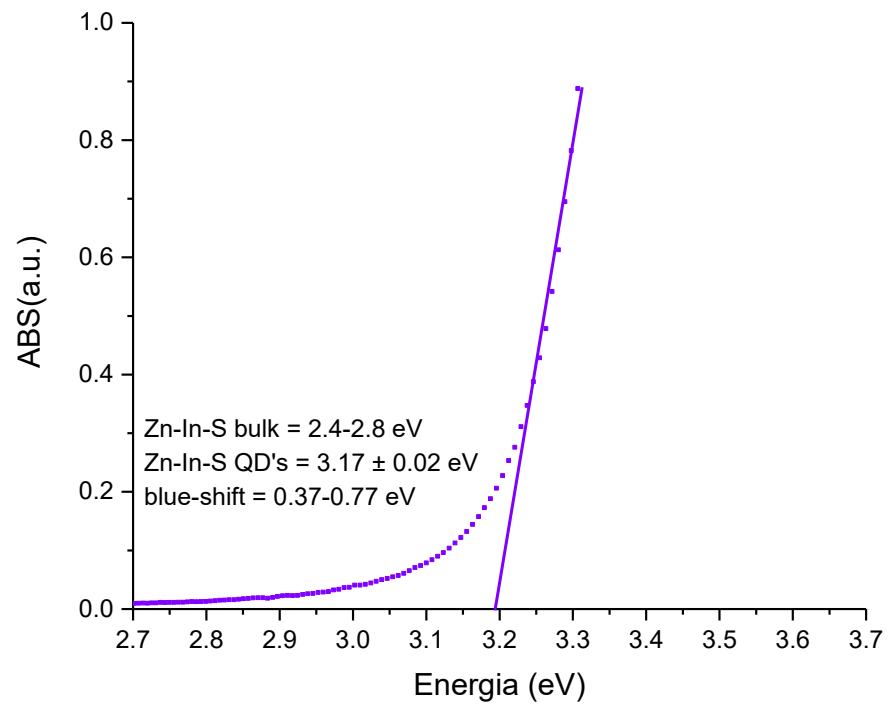


Figura 5.3.4: Tauc Plot Zn-In-S - 1:4:20 QD's

Para os pontos quânticos de Zn-In-S 1:2:4, observou-se uma luminescência máxima de 140000 contagens na região de 355 nm. Assim, teria-se um desvio de Stokes negativo ao comparar ao *onset* da absorbância do ponto quântico (379 nm) (Figura 5.3.5).

Similarmente, acontece com os pontos quânticos de Zn-In-S 1:4:20, em que se observa uma luminescência máxima de 120000 contagens na região de 380 nm (Figura 5.3.6). Assim, teria-se um desvio de Stokes negativo ao comparar ao *onset* da absorbância do ponto quântico (391 nm). Nesses dois casos, é importante salientar a impossibilidade de se emitir uma energia maior do que a energia excitada, pois violaria o princípio de conservação de energia. Então, a energia emitida na forma de fótons deve ser proveniente de valores superiores de estados de energia. Desse modo, enquanto o ZnS sofre uma perda de energia mais significativa que o sulfeto de índio por meio de processos de relaxação molecular, os pontos quânticos ternários também são capazes de sofrer desses processos, mas quando recebem uma energia significativamente superior ao seu *bandgap*.

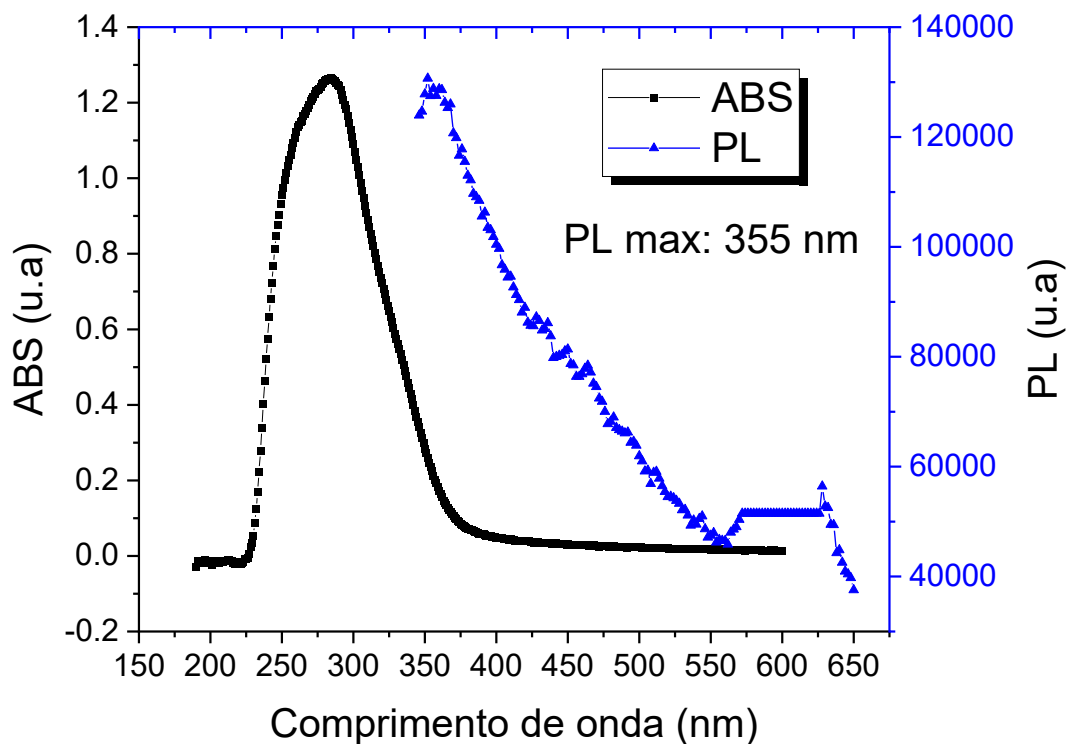


Figura 5.3.5: Espectro de Fotoluminescência em comparação com o espectro de absorção Zn-In-S (1:2:4) QD's em 300nm de excitação

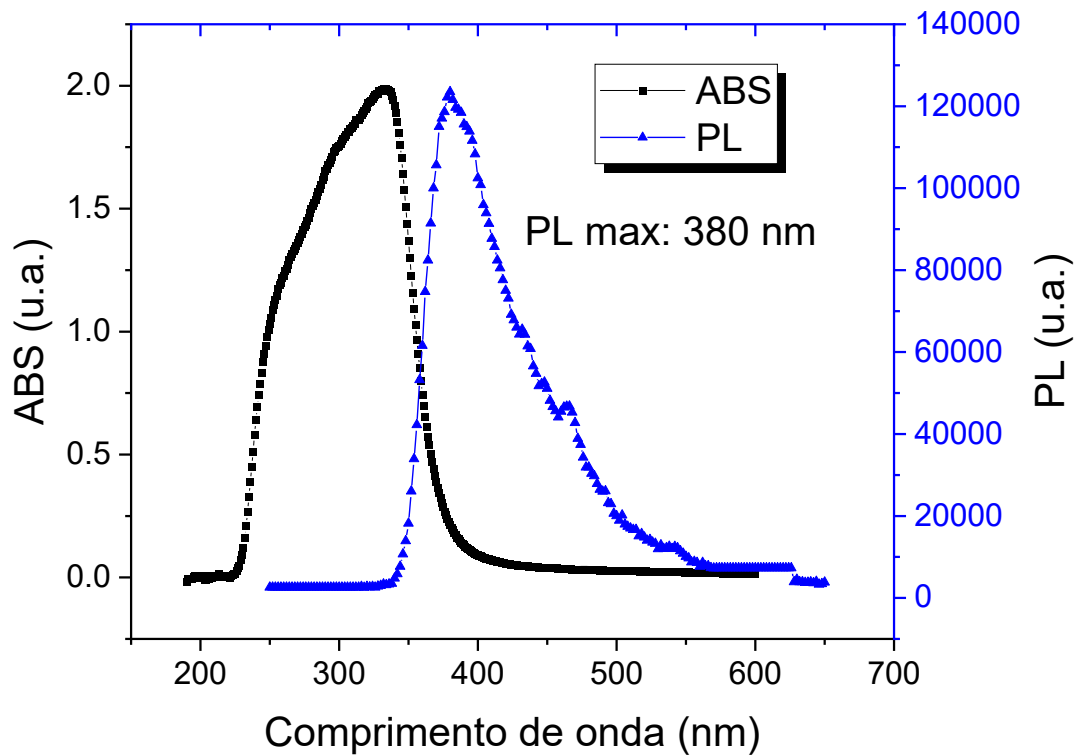


Figura 5.3.6: Espectro de Fotoluminescência em comparação com o espectro de absorção Zn-In-S (1:4:20) QD's em 300nm de excitação

Para os pontos quânticos de Zn-In-S, o valor do potencial zeta medido foi de -35,8 mV e -40,5 mV respectivamente para as proporções 1:2:4 e 1:4:20. O diâmetro medido pelo DLS foi de, respectivamente, 105,3 nm e 66,0 nm, o que corrobora com a hipótese de que cadeias mais aglomeradas terão um maior valor em módulo do potencial zeta (Figura 5.3.7).

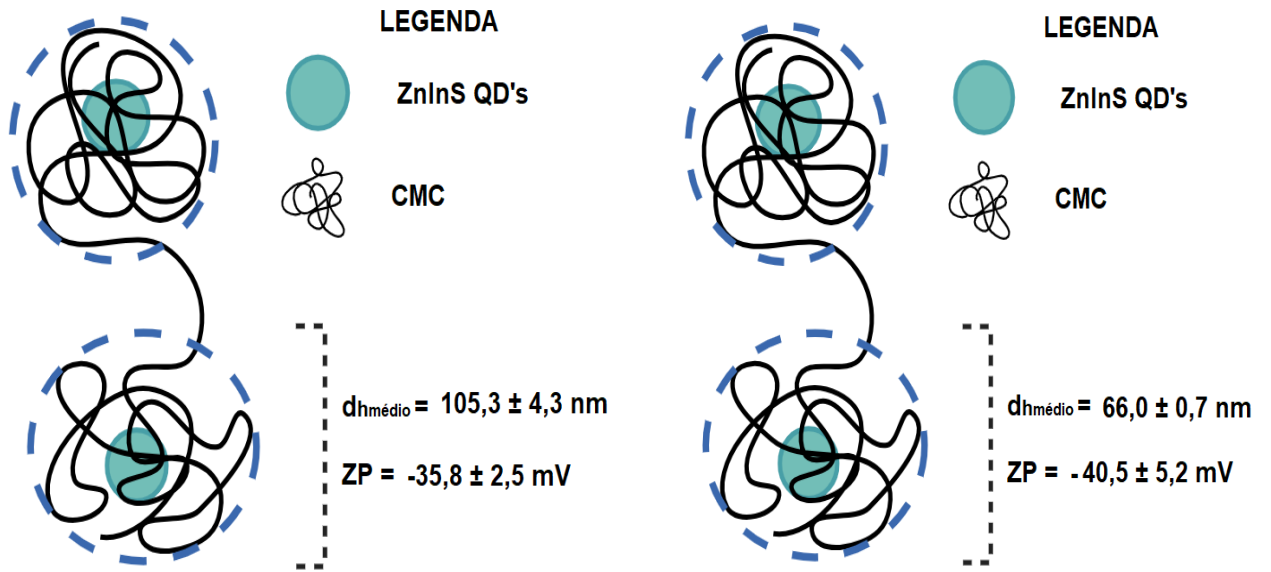


Figura 5.3.7: Volume hidrodinâmico e potencial Zeta do coloide Zn-In-S@CMC formado.

Proporção Zn:In:S a. 1:2:4 b. 1:4:20

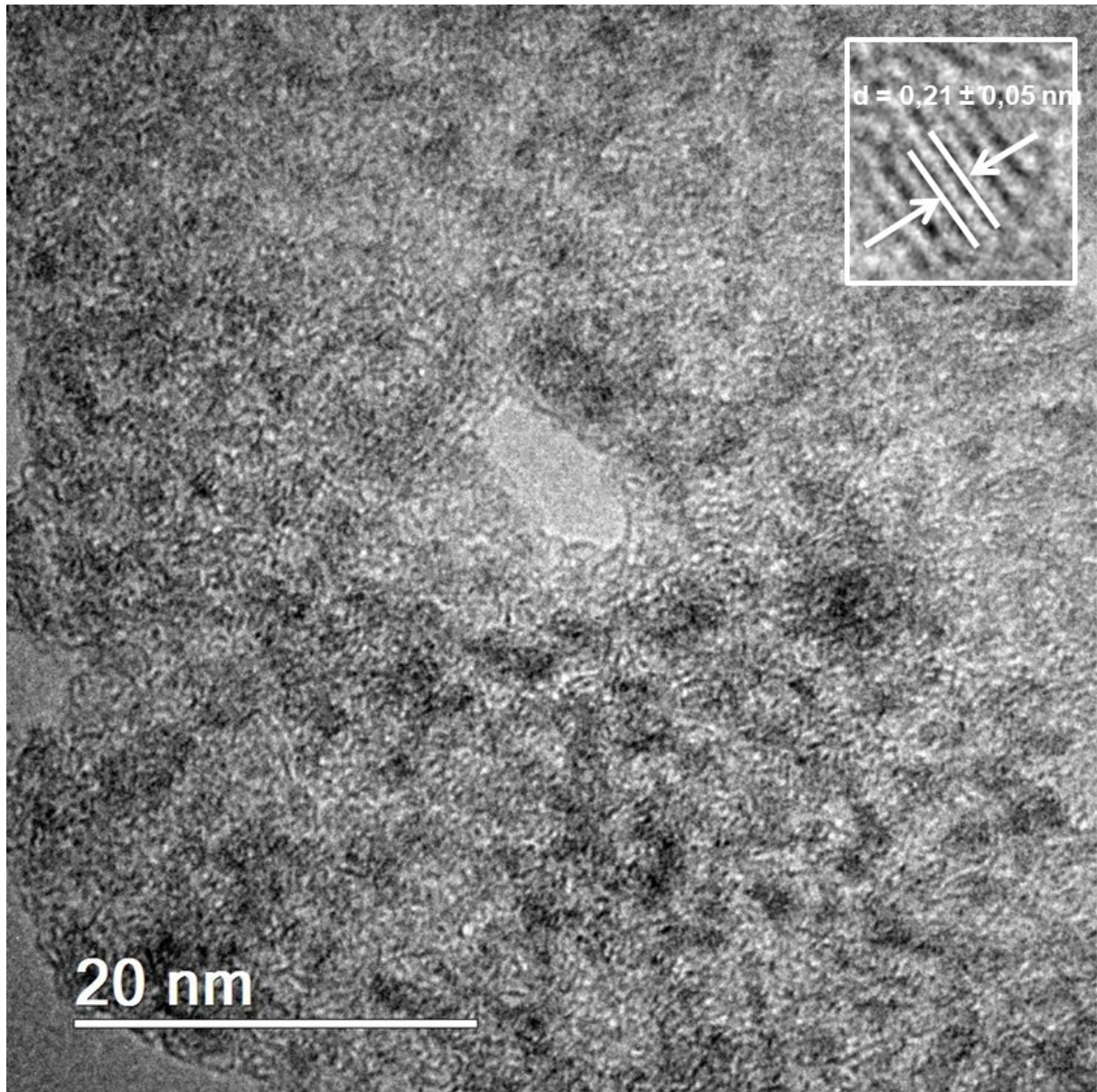


Figura 5.3.8: Imagem TEM e HRTEM dos Zn-In-S(1:2:4) QD's

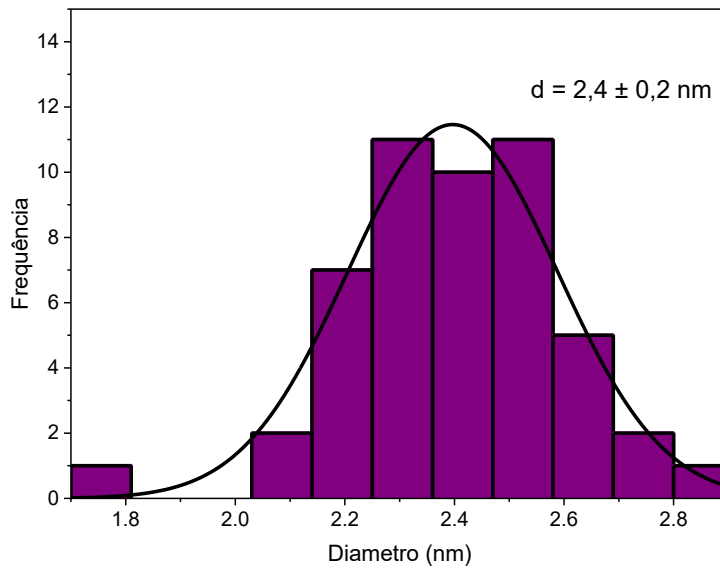


Figura 5.3.9: Histograma de distribuição do diâmetro das partículas

Pela técnica do EDS foi possível observar semiquantitativamente a presença dos elementos de Zn, In e S na amostra o que também foi confirmado por FRX. Assim, para os pontos quânticos de Zn-In-S foi possível observar a presença dos picos $K\alpha$ de Zn em $2\theta = 42^\circ$ $K\alpha$ de In em $2\theta = 14,5^\circ$ e $K\alpha$ do S em $2\theta = 76^\circ$ na proporção de 1:2,6:5,1 e 1:3,4:9,9, respectivamente, ambos com um desvio padrão de 0,4. Para os pontos quânticos ternários de Zn-In-S a proporção esperada seria de 1:2:4 e 1:4:20 indicando excesso de enxofre, indicando que houve uma facilitação do encontro dos cátions e dos ânions permitindo que a proporção de ânions estivessem mais presentes nos pontos quânticos em que foi adicionado um excesso de enxofre (Figura 5.3.10).

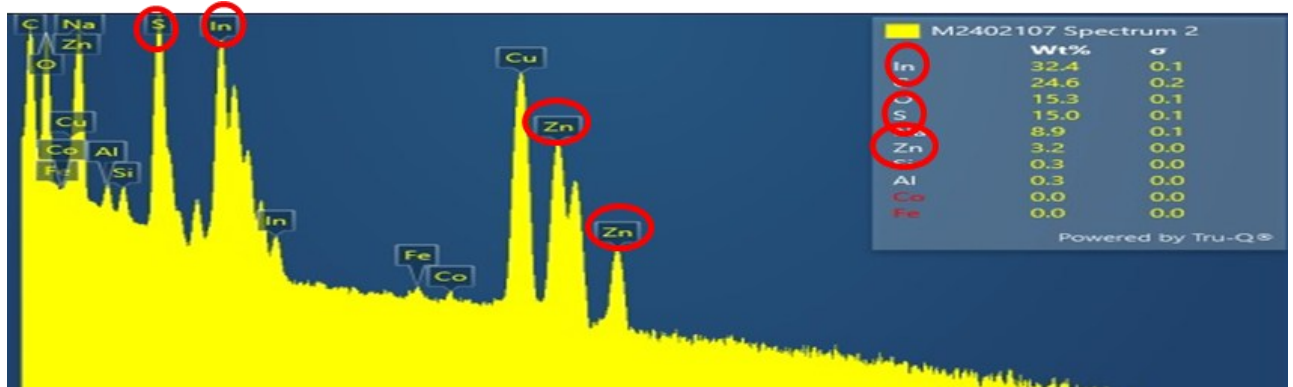


Figura 5.3.10: Elementos medidos por EDS semi-quantitativamente

A análise de DRX confirmou a presença do plano (1 1 0) com picos de baixa intensidade na região de 45°- 55°, juntamente com outros como (0 0 18) (1 0 7) e (1 0 4) que estão na mesma faixa do pico largo do CMC entre 15°- 30° (Figura 5.3.11 e Figura 5.3.12).

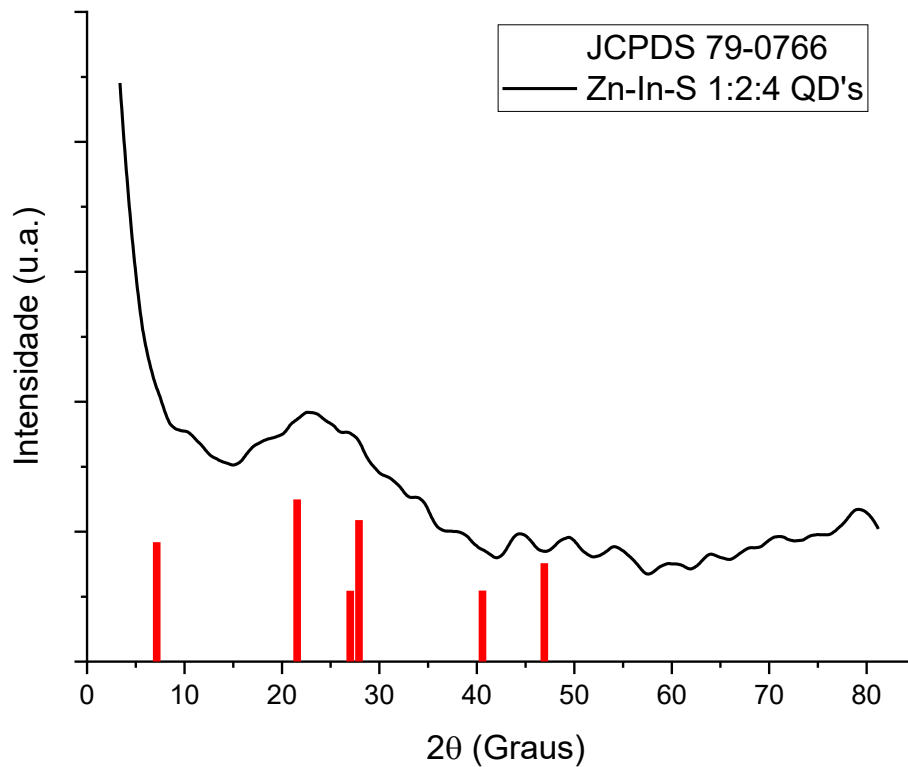


Figura 5.3.11: Difratograma de DRX do Zn-In-S (1:2:4) QD's

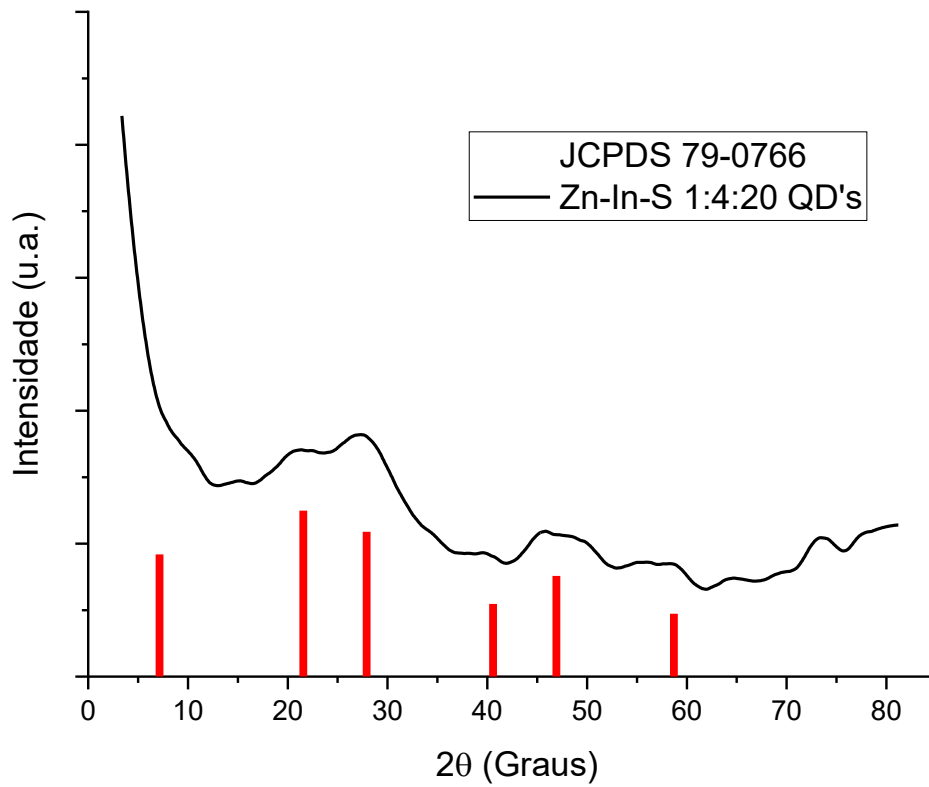


Figura 5.3.12: Difratoograma de DRX Zn-In-S (1:4:20) QD's

Assim como nos pontos quânticos de ZnS e In_2S_3 é possível inferir a presença da CMC na solução de pontos quânticos devido a semelhança nos espectros de FTIR dos pontos quânticos de Zn-In-S com o espectro de FTIR da CMC (Figura 5.3.13).

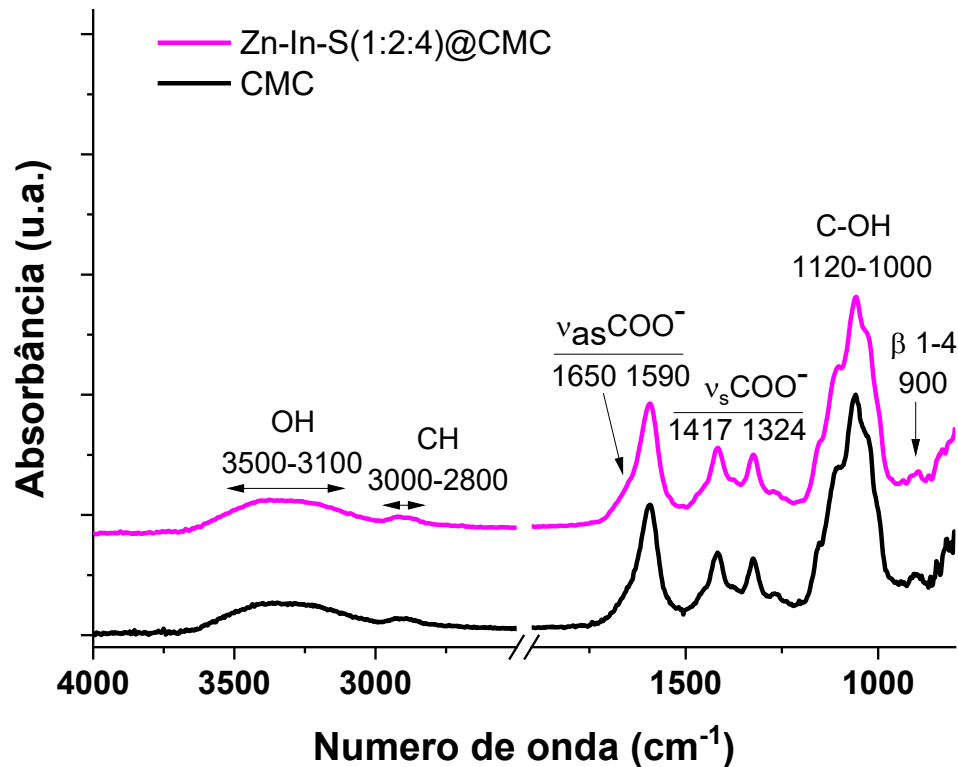


Figura 5.3.13: Espectro de FTIR dos pontos quânticos de Zn-In:S e da CMC

Ao comparar os valores de *onset* e *bandgap* entre esses quatro tipos de pontos quânticos diferentes: ZnS, In₂S₃, Zn-In-S (1:2:4) e Zn-In-S (1:4:20), percebe-se que o maior valor de *bandgap* foi o de sulfeto de índio que esteve bem próximo a transição de classificação de um material de semiconductor para isolante. Os outros três pontos quânticos tiveram valores próximos entre si na faixa de 3,17-3,4 eV. Por mais que os pontos quânticos ternários sejam formados de elementos presentes nos outros dois pontos quânticos, o *bandgap* não esteve em um valor intermediário dos binários. Isso pode ser explicado devido ao elemento adicionado em menor quantidade não funcionar como um elemento substitucional da rede, mas atuar formando um composto ternário em uma fase diferente com parâmetros de rede diferentes dos pontos quânticos binários, como observado na Figura 3.4.2. O sistema ternário possui diversas fases intermediárias a depender da proporção dos elementos formadores do material. Além disso, como observado por Dhupar *et al.* ⁽²⁰⁾ a adição de um elemento em um sistema pode ocasionar a diminuição da cristalinidade e também a diminuição do tamanho da nanopartícula. Com isso, por se tratarem de tamanhos de partículas abaixo do raio de Bohr, o tamanho da

partícula, a natureza de composição e as fases influenciam fortemente no *bandgap* do ponto quântico formado (Figura 5.3.14 e Figura 5.3.15).

Por fim, ao compararmos os quatro pontos quânticos sintetizados, observou-se que o de ZnS teve o maior valor de fluorescência, enquanto o de sulfeto índio foi o que apresentou a menor intensidade. Em relação aos pontos quânticos ternários (Zn-In-S), o valor de sua luminescência pode ter sido influenciado pela temperatura de síntese devido ao refluxo nessas duas amostras possibilitando a diminuição de defeitos superficiais. Assim, como visto no gráfico de fotoluminescência, houve um aumento, quando comparado ao sulfeto de índio devido a diminuição dos estados energéticos de armadilhas (Figura 5.3.16).⁽¹⁷⁾

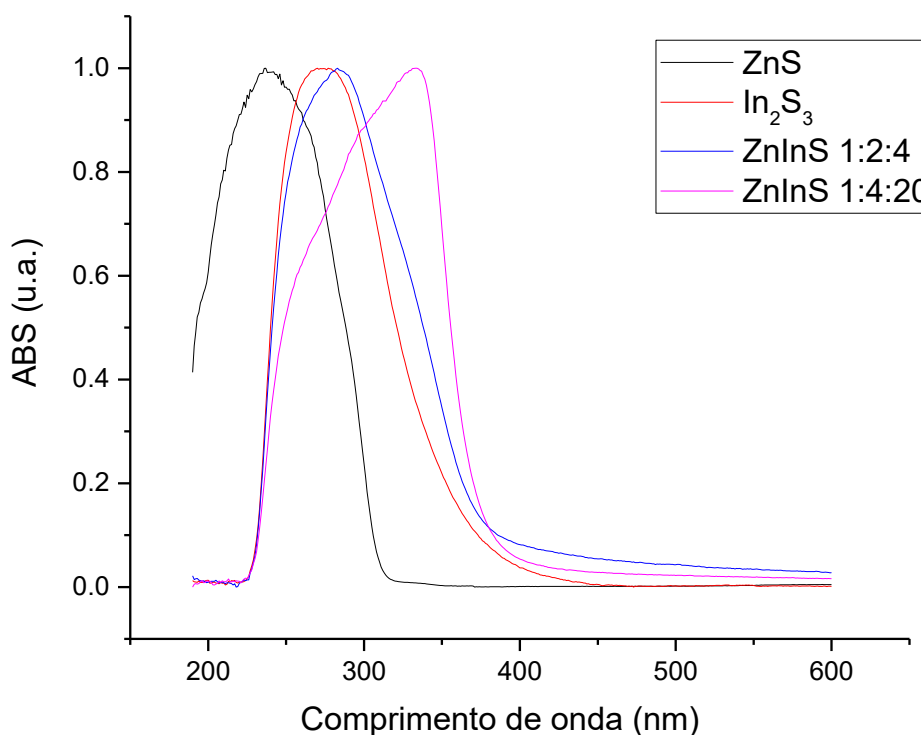


Figura 5.3.14: Comparativo do UV-Vis entre os diferentes pontos quânticos sintetizados

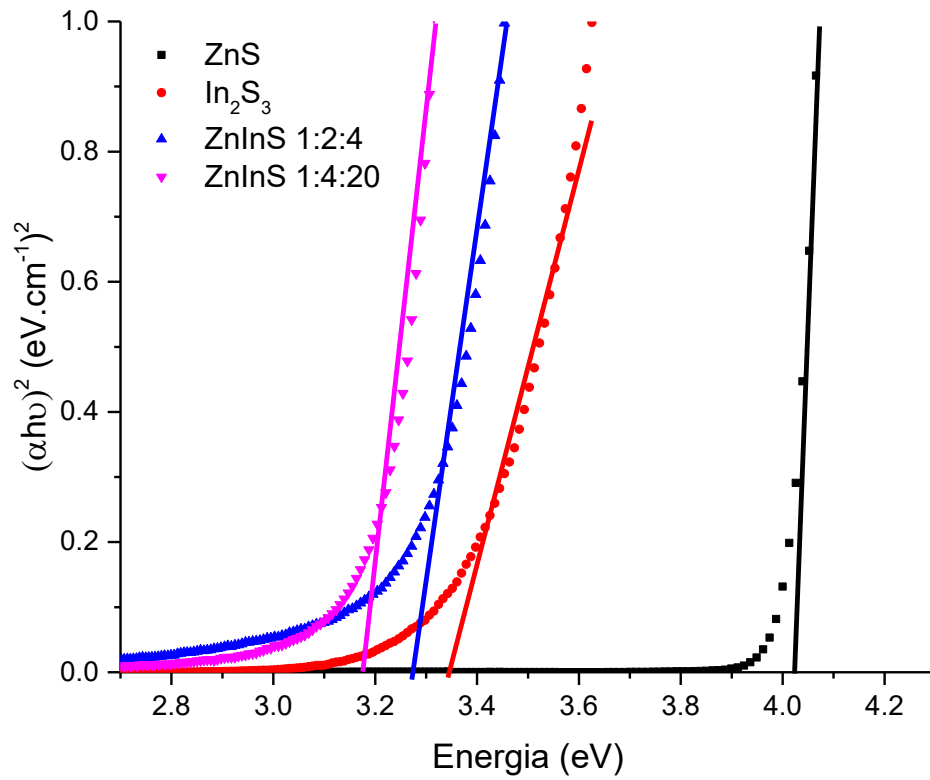


Figura 5.3.15: Comparativo dos *bandgap*'s calculados por Tauc dos QD's sintetizados

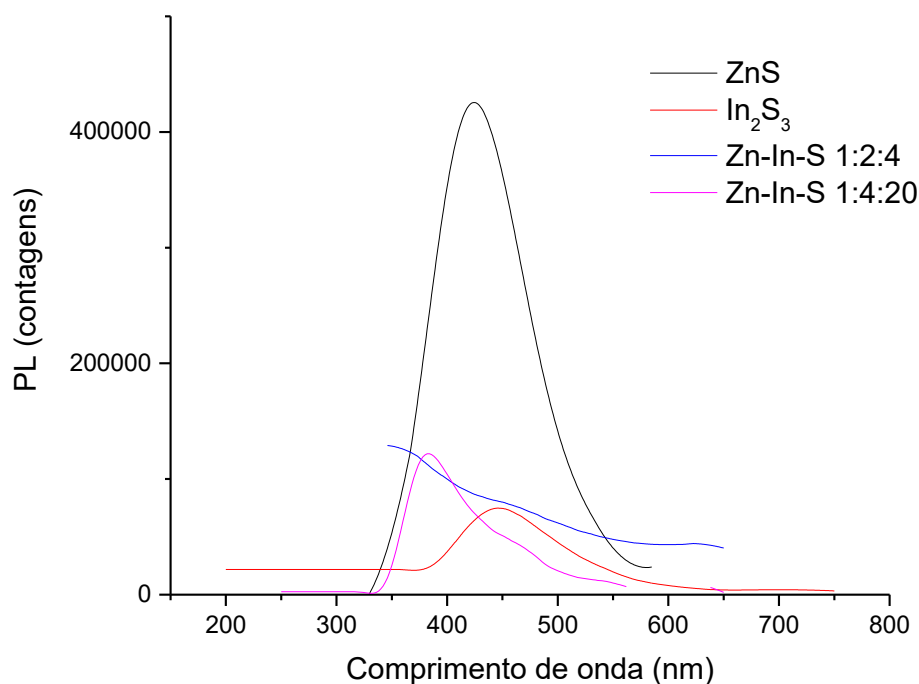


Figura 5.3.16: Comparativo do espectro de fotoluminescência dos pontos quânticos sintetizados

5.4. Ensaio de Fotocatálise

5.4.1. ZnS@CMC e Azul de metileno

Para os ensaios de fotocatalise, analisou-se a degradação do azul de metileno mediada pelos pontos quânticos de ZnS estabilizados por CMC. O azul de metileno possui picos característicos de absorbância na região de 664 nm e um pico, em geral, de menor intensidade em 610 nm. Dessa forma, a eficiência do processo fotocatalítico é determinada pela redução da intensidade desses picos, sendo essa diminuição um indicativo da degradação desse corante

O mecanismo de degradação dos corantes pelos pontos quânticos ocorre a partir do momento em que os elétrons nos pontos quânticos semicondutores são excitados para a banda de condução por meio de luz de determinada energia. O elétron gera um buraco na banda de valência, criando uma diferença de potencial no nosso ponto quântico. Com isso, considerando que o potencial redox de algumas espécies presentes no meio, como $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^*$, OH^-/OH^* e O_2/O_2^* , são menores que o *bandgap* do ponto quântico, ocorre a geração de radicais

superóxidos aniônicos que são capturados pelo elétron na banda de condução. Paralelamente, os buracos formados na banda de valência são capazes de aprisionar e produzir radicais hidroxilas que também são responsáveis pela degradação do corante.

Assim, é interessante retardar o processo de recombinação do elétron-buraco, visto que a separação de cargas é a responsável pela produção das espécies reativas a oxigênio (ROS) que, por sua vez, atuam no mecanismo pelo qual o corante é degradado. Contudo, cabe ainda pontuar o importante papel da adsorção das moléculas do corante pela nanopartícula, uma vez que, de acordo com a literatura, a depender dos radicais produzidos, do meio, do tamanho do coloide e do ponto quântico, elas não seriam capazes de degradar o corante por ter um efeito de curto alcance - entre alguns angstroms a poucas dezenas de micrometros.

Dessa forma, foram realizados ensaios-controle para avaliar o efeito da introdução do azul de metileno numa solução de ZnS@CMC, a fotoestabilidade do azul de metileno, o comportamento da solução de ZnS e MB na ausência da radiação ultravioleta (Figura 5.4.1.1, Figura 5.4.1.2, Figura 5.4.1.3, Figura 5.4.1.4, Figura 5.4.1.5).

Como foi possível observar, com a adição do azul de metileno na solução de pontos quânticos, os picos característicos do azul de metileno aparecem na região próxima a 600 nm. Além disso, aparentemente houve uma pequena interação com a adição do corante pois um pico na região de 290-300 nm também aparece no espectro com uma intensidade maior (Figura 5.4.1.1).

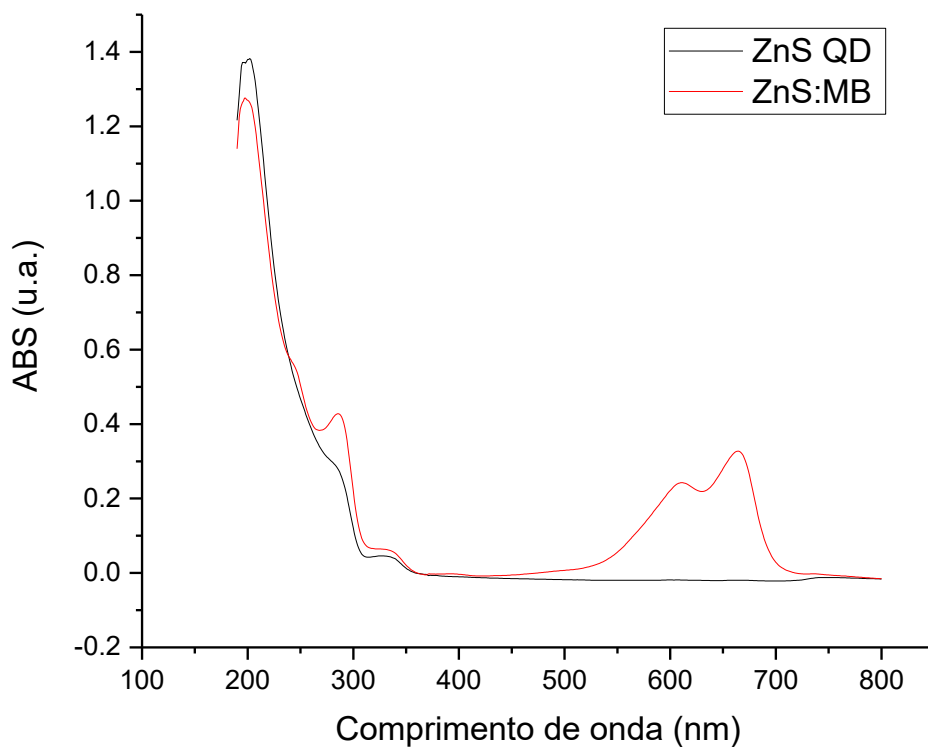


Figura 5.4.1.1: Espectro de UV-Vis do controle de azul de metileno antes e após a adição do azul de metileno na solução

No controle para avaliar a fotoestabilidade do azul de metileno sob incidência de luz ultravioleta do tipo C (254 nm), observou-se uma leve diminuição da intensidade do pico de 664 nm de azul de metileno alcançando valores próximos a 9% de redução em 60 min. Contudo, em 120 min houve um aumento para 5% de redução de intensidade do pico. Esses valores representam, uma diminuição pouco significativa do corante e uma relativa boa fotoestabilidade sobre essas condições (Figura 5.4.1.2).

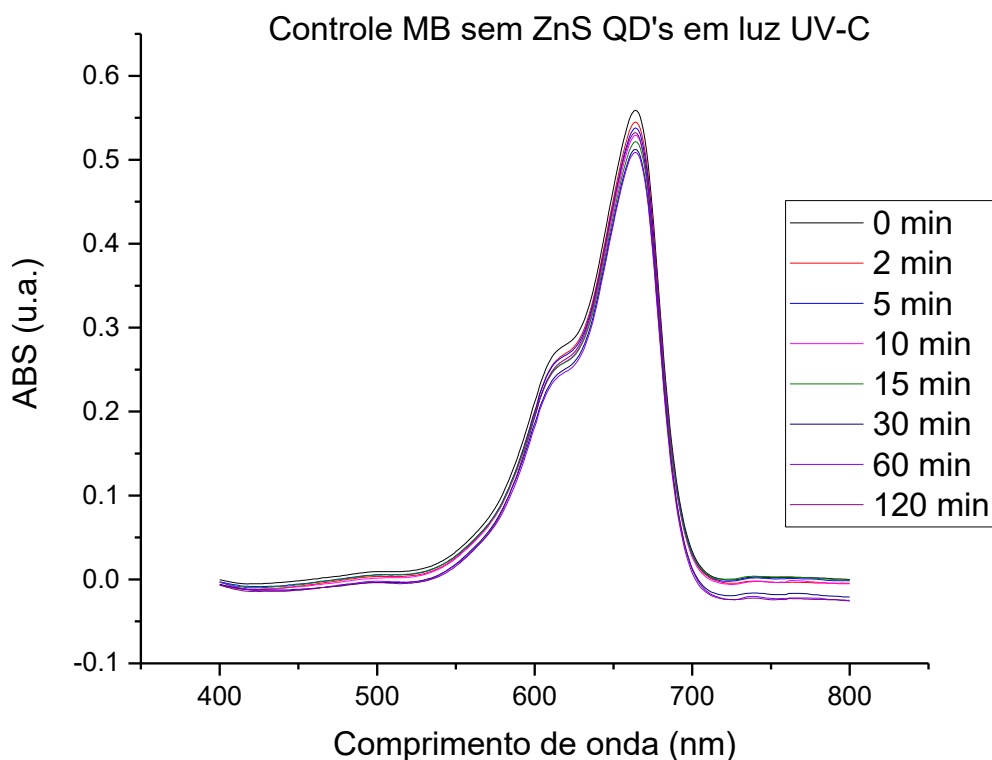


Figura 5.4.1.2: Controle de azul de metileno sem a presença de pontos quânticos de ZnS@CMC em lâmpada 254 nm

No controle para avaliar o comportamento da solução de pontos quânticos com corante sem a incidência de luz, houve ainda menor redução da intensidade do pico, em que ela sempre menor do que 5%. Essa variação também é considerada insignificante e pode estar relacionada a possíveis imprecisões experimentais como pequenas diferenças de concentração nas amostragens ao longo do tempo, que não necessariamente refletem na solução como um todo (Figura 5.4.1.3).

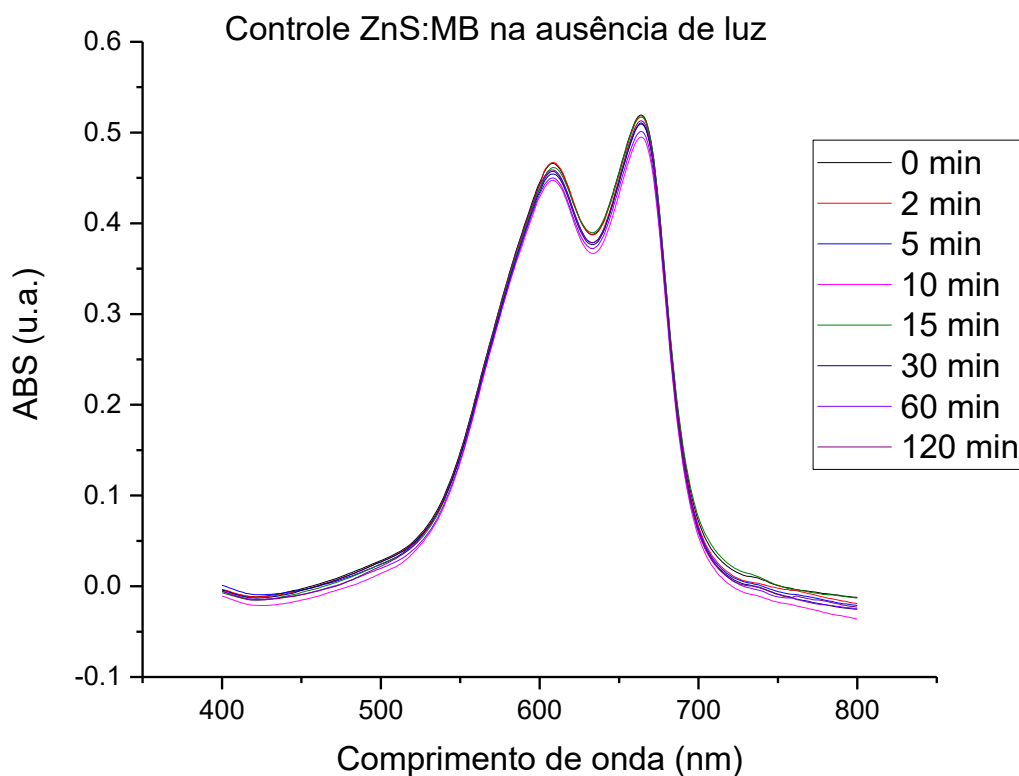


Figura 5.4.1.3: Controle de azul de metileno na presença de pontos quânticos de ZnS@CMC na ausência de luz.

Posteriormente, foi adicionado gradativamente à solução selecionada, o HCl para reduzir o pH do meio e avaliar o efeito do pH e da concentração de pontos quânticos na eficiência de degradação do azul de metileno. A solução inicial apresentou pH 7,1 com o espectro dos pontos quânticos bem definidos. Em seguida reduziu-se o pH para 5,1 e o espectro observado não diferiu do espectro da solução inicial do pH 7. Entretanto, ao reduzir o pH da solução para 3,1 observou-se uma redução da intensidade associada a um empescoamento da curva na região próxima aos 250 nm (Figura 5.4.1.4)

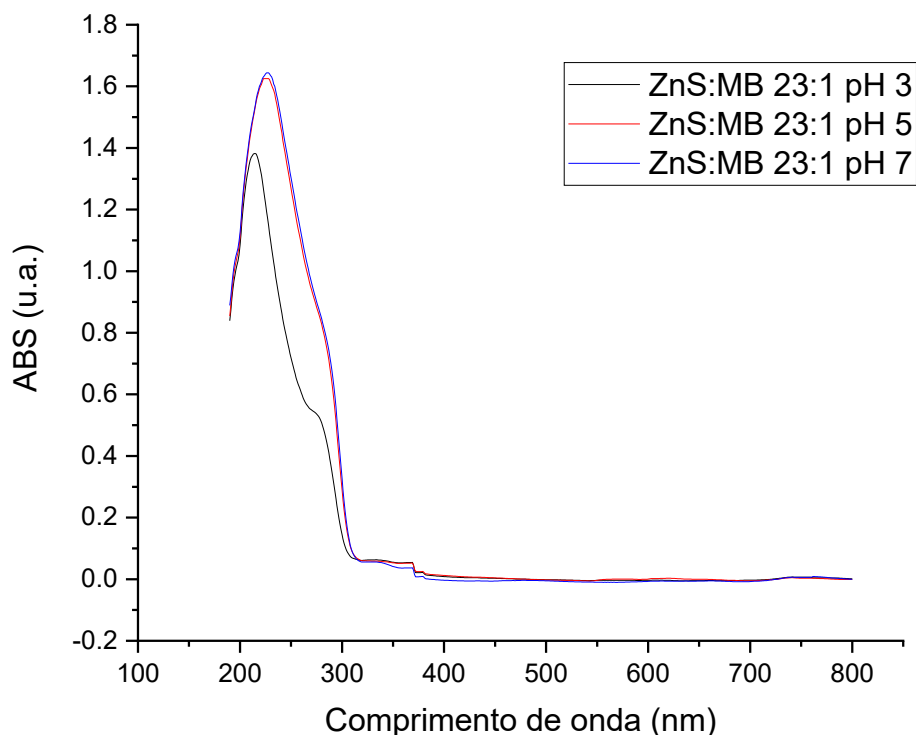


Figura 5.4.1.4: Espectro de UV-Vis do controle de ZnS@CMC em diferentes pH

Sendo assim, analisou-se também o efeito da adição do azul de metileno em pH 3,1. Com a adição do corante o “pescoço” formado próximo aos 250 nm se transformou em um pico, e após a agitação por 60min no escuro, esse pico se tornou mais pronunciado. Isso evidencia a interação do azul de metileno com o coloide de ZnS@CMC, resultante de uma forte atração eletrostática, visto que as cadeias de CMC possuem um potencial negativo, como visualizado pelo potencial zeta, enquanto o azul de metileno como um corante catiônico possui cargas superficiais positivas. Desse modo, a adsorção do corante pelo coloide e a difusão do corante pela cadeia polimérica são facilitados e conseqüentemente, como discutido nos mecanismos da fotocatalise, a degradação do azul de metileno é favorecida (Figura 5.4.1.5).

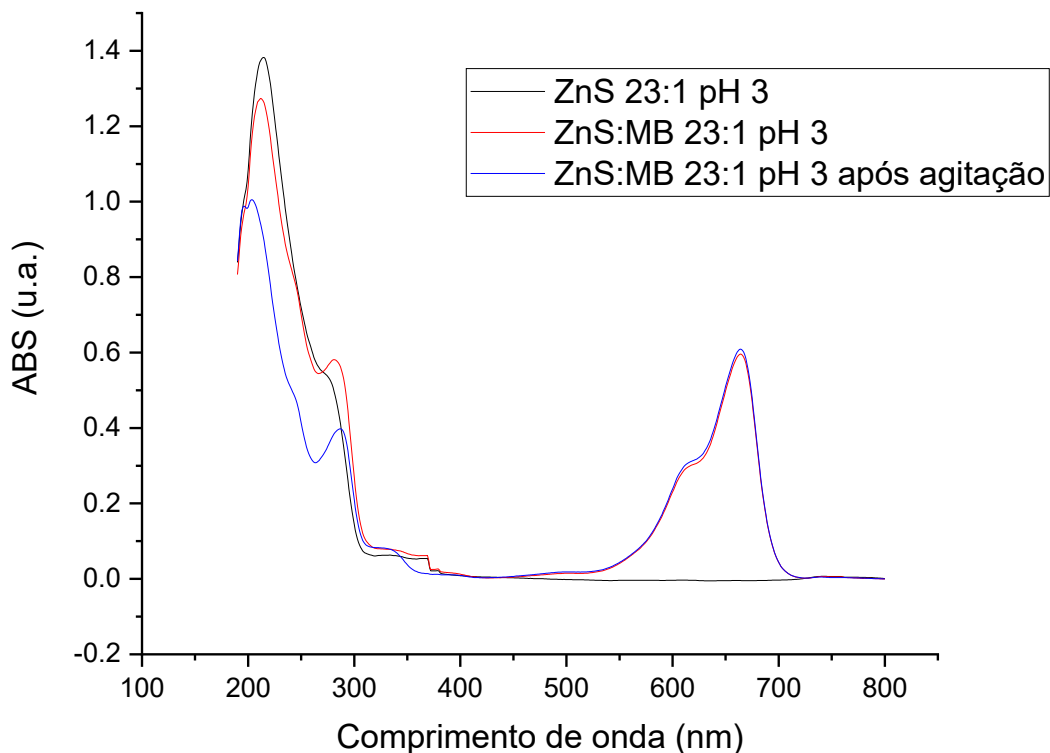


Figura 5.4.1.5: Espectros de UV-Vis do controle de ZnS@CMC e azul de metileno em pH 3 em diferentes momentos do preparo da solução

Como visto nas Figuras 5.4.1.6 – 5.4.1.9, no decorrer do tempo, o espectro da solução de pontos quânticos de ZnS com MB, para diferentes pH e em diferentes proporções apresentaram comportamentos similares. A absorvância máxima na região entre 600 e 700 nm, que corresponde ao azul de metileno, diminuiu progressivamente com o tempo, indicando a degradação do corante. Similarmente, o pico correspondente à absorvância dos pontos quânticos que também foram diminuindo ao longo do experimento, que pode ser explicado pelo processo de recombinação elétron-buraco devido a fotocatalise (Figura 5.4.1.6).

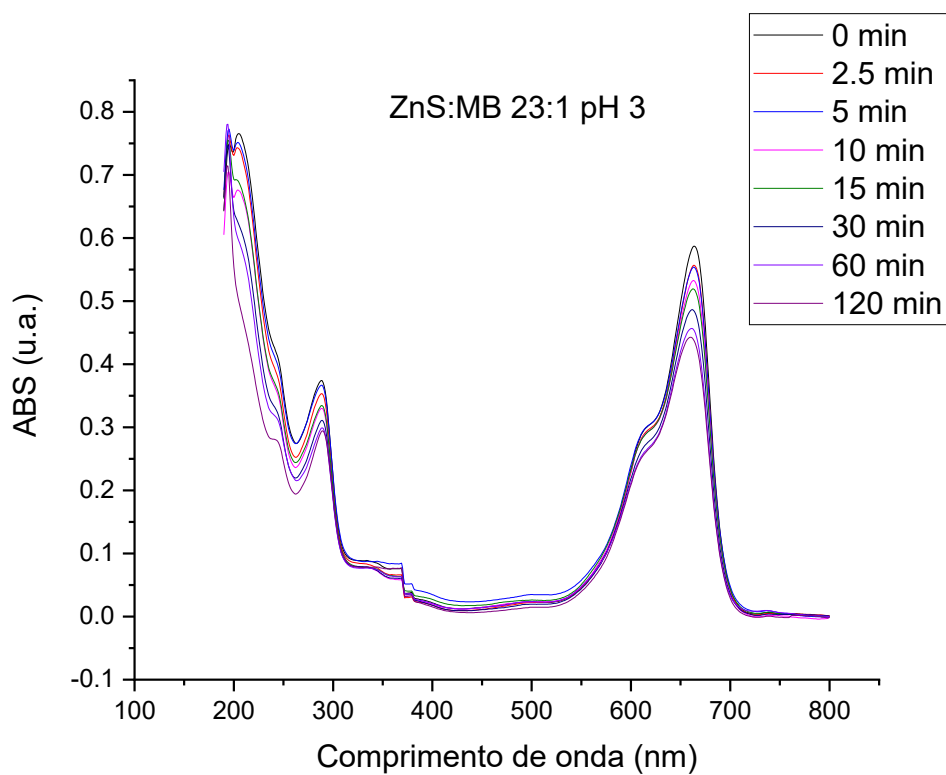


Figura 5.4.1.6: Espectro de UV-Vis ZnS@CMC : Azul de metileno (Proporção 23:1) pH 3

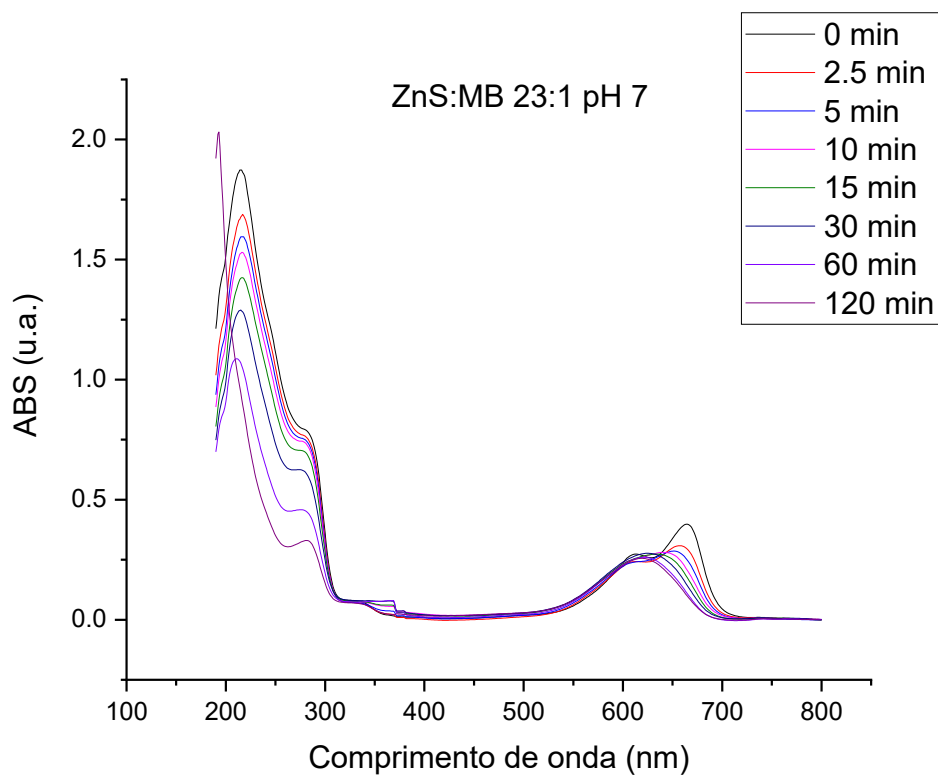


Figura 5.4.1.7: Espectro de UV-Vis ZnS@CMC : Azul de metileno (Proporção 23:1) pH 7

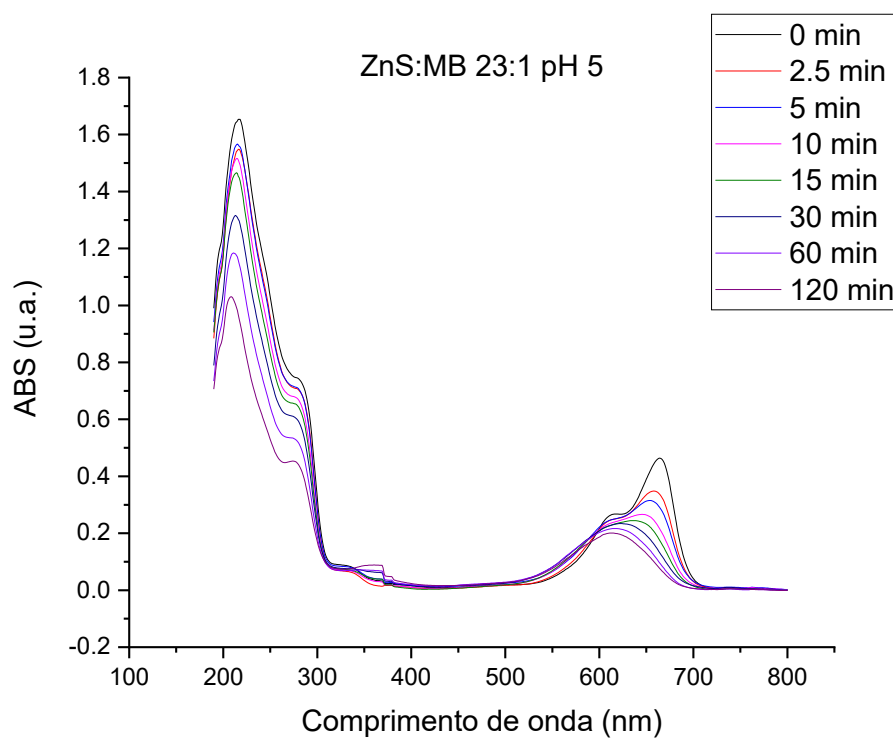


Figura 5.4.1.8: Espectro de UV-Vis ZnS@CMC : Azul de metileno (Proporção 23:1) pH 5

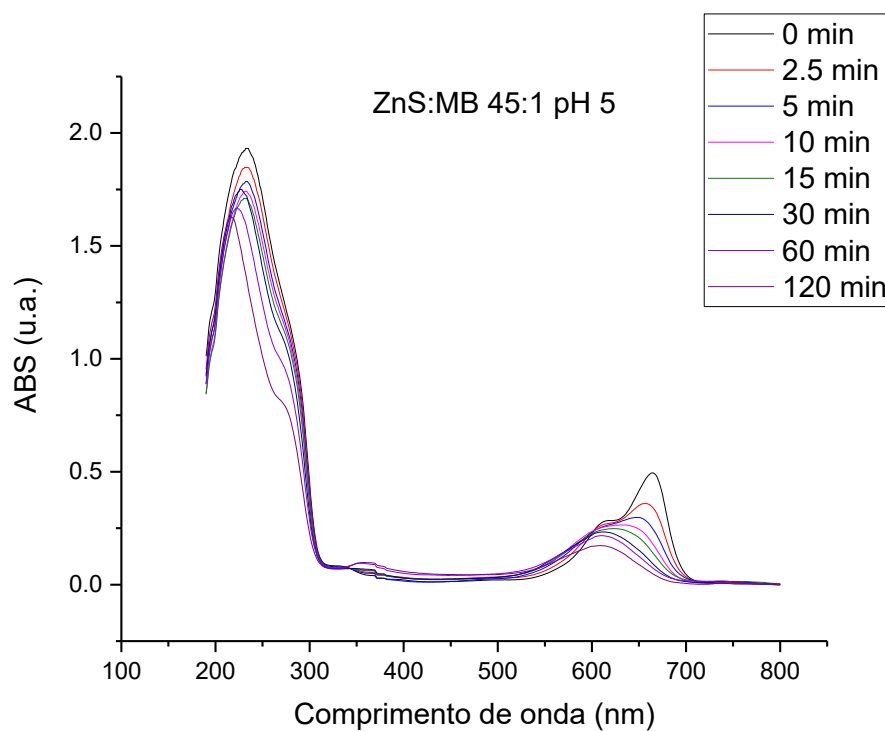


Figura 5.4.1.9: Espectro de UV-Vis ZnS@CMC : Azul de metileno (Proporção 45:1) pH 5

Por fim, analisando a eficiência da degradação do corante azul de metileno nos diferentes cenários estudados, percebeu-se que, em relação ao pH, a maior degradação ocorreu em pH 5,1, com a degradação chegando a ultrapassar 60% após os 60 minutos. Por outro lado, o pH 3,1 se mostrou com a pior eficiência, com a degradação próxima à 20%.

Em relação a proporção de pontos quânticos para azul de metileno, como era de se esperar, houve uma maior degradação com o aumento da concentração dos pontos quânticos em solução. Ainda assim, essa diferença não se mostrou tão significativa quanto a diferença entre os pH's 7,1 e 3,1 para o pH 5,1. Em termos numéricos, a maior concentração de pontos quânticos degradou 65% dos pigmentos enquanto a menor quantidade degradou 57% deles, uma diferença de 8%. Já em relação aos diferentes pH a diferença foi próxima à 35% de degradação (Figura 5.4.1.10 e Figura 5.4.1.11).

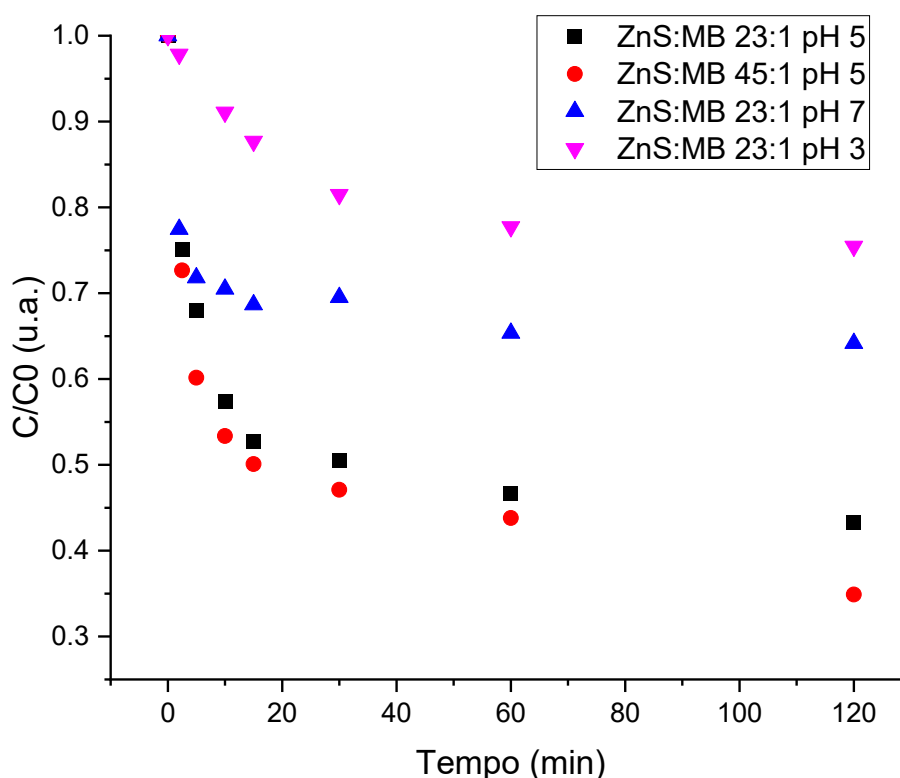


Figura 5.4.1.10: C/C_0 Eficiência da degradação do azul de metileno em diferentes concentrações e pH

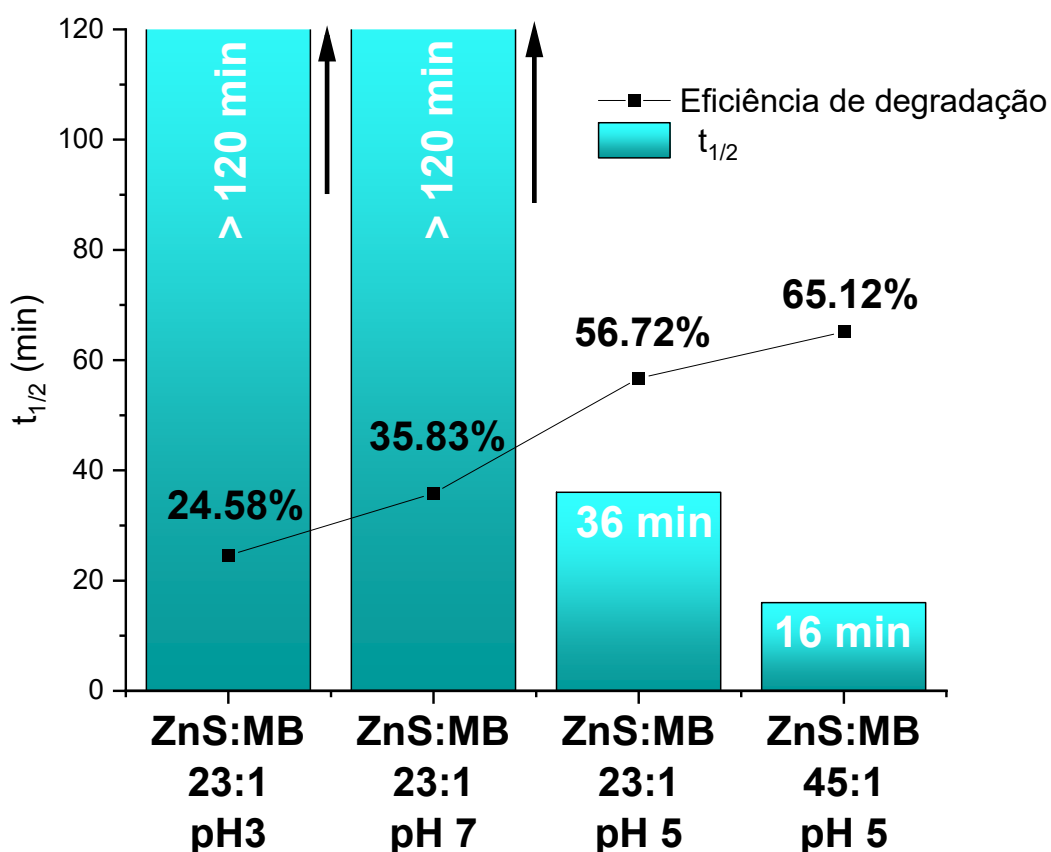


Figura 5.4.1.11: C/C_0 Eficiência da degradação do azul de metileno em diferentes concentrações e pH

A análise cinética dos sistemas estudados permitiu identificar o modelo que melhor descreve o comportamento de degradação do azul de metileno, bem como estimar o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), definido como o tempo necessário para a degradação de 50% do corante. Os resultados mostraram que, para os sistemas em pH 3 e pH 7, o tempo de meia-vida tende ao infinito, indicando ausência de degradação significativa nessas condições. Em contraste, no pH 5 observou-se uma redução expressiva do tempo de meia vida, sendo 36 minutos para a menor proporção ponto quântico:corante e 16 minutos para a maior proporção, evidenciando maior eficiência fotocatalítica nesse pH intermediário.

Além disso, para a análise cinética dois modelos foram considerados para o estudo dos sistemas avaliados no trabalho: o modelo de pseudo-primeira ordem e o modelo de pseudo-segunda ordem. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem representa que a degradação é limitada pela etapa da adsorção física pelas nanopartículas do sistema, enquanto no modelo de pseudo-

segunda ordem, o controle acontece pela quimiossorção do corante pelas nanopartículas (Figura 5.4.1.12, Figura 5.4.1.13 e Figura 5.4.1.14).

Nesses modelos, algumas considerações foram feitas: a primeira delas é que tanto azul de metileno quanto alaranjado de metila nessas concentrações seguem a lei de Beer-Lambert e tem relação linear com as absorvâncias medidas pelo UV-Vis e que C_0 é 2,5 mg/L que foi a concentração de azul de metileno calculada na solução de pontos quânticos, ou seja, em $t=0$, $C_t=C_0= 2,5$ mg/L. SS

Para o modelo de pseudo primeira ordem, a equação referente é

$$C_t = C_e e^{-k_1 t} \quad (5.4.1.1)$$

Ao reescrever a equação para o formato linear

$$\ln(C_t) = \ln(C_e) - k_1 t \quad (5.4.1.2)$$

Onde: C_t é a concentração medida no tempo t , C_e é a concentração de equilíbrio da solução e k_1 é a constante de equilíbrio de primeira ordem.

Assim, o gráfico plotado deve ser $\ln(C_t)$ x t , e os parâmetros k_1 e C_e são calculados pela inclinação e intercepto do gráfico.

Para o modelo de pseudo segunda ordem, a equação referente é:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5.4.1.3)$$

Para transformar essa equação para valores de concentração que foram as obtidas pelos ensaios, substitui-se:

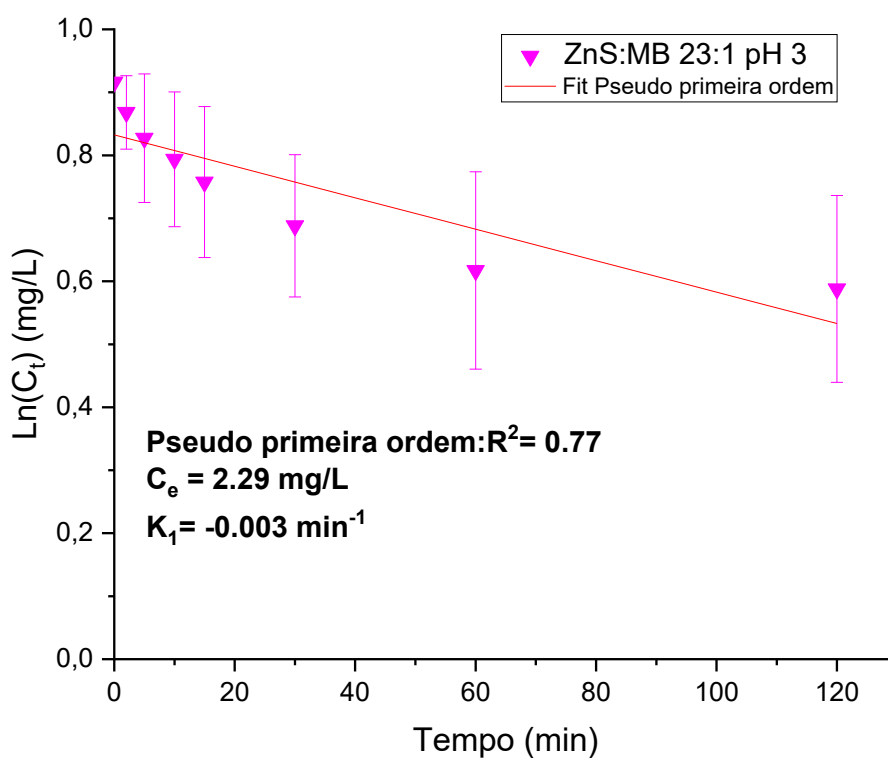
$q_e=(C_0-C_e)*V/m$; $q_t=(C_0-C_t)*V/m$; $C_d=C_0-C_t$ e $C_{ed} =C_0-C_e$, com C_d sendo a concentração degradada e C_{ed} a concentração de equilíbrio de degradação. V nesse caso é o volume da solução enquanto m é a massa do adsorbato na solução (no caso de uma adsorção), mas para efeitos

práticos de degradação, foi considerada a massa adicionada dos nossos pontos quânticos, que é o agente que degrada os pigmentos. Assim sendo, m/V foi considerado como a concentração de pontos quânticos na solução degradada (C_{QD}).

$$\frac{t}{C_d} = \frac{C_{QD}}{k_2 C_{ed}^2} + \frac{t}{C_{ed}} \quad (5.4.1.4)$$

Onde: C_d é a concentração degradada no tempo t , C_{QD} é a concentração de QD's na solução C_{ed} é a concentração de equilíbrio degradada da solução e k_2 é a constante de equilíbrio de segunda ordem.

Assim, o gráfico plotado deve ser t/C_d x t e os parâmetros k_2 e C_{ed} são calculados pela inclinação e intercepto do gráfico.



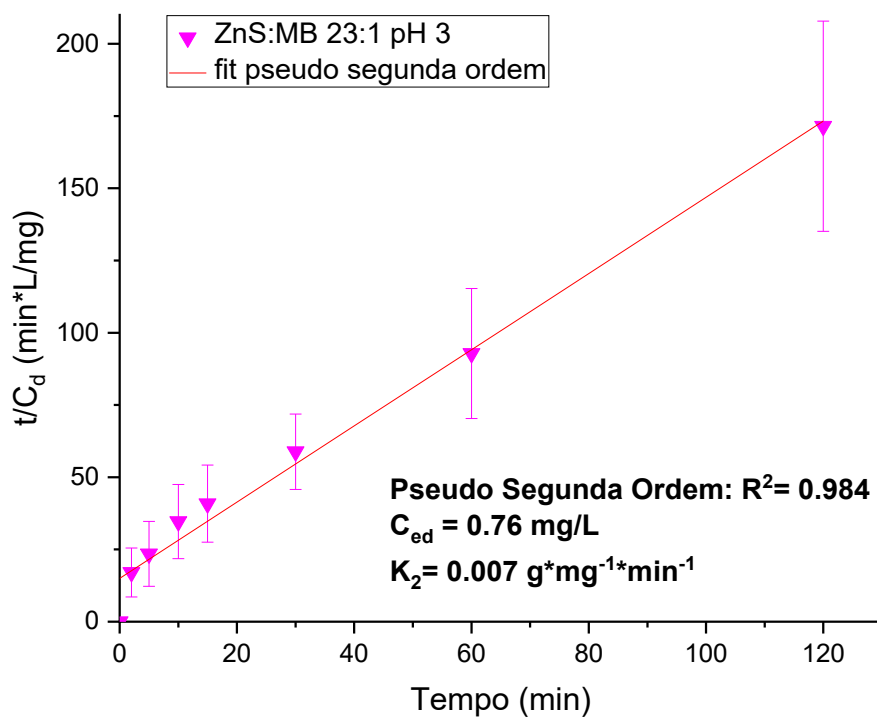
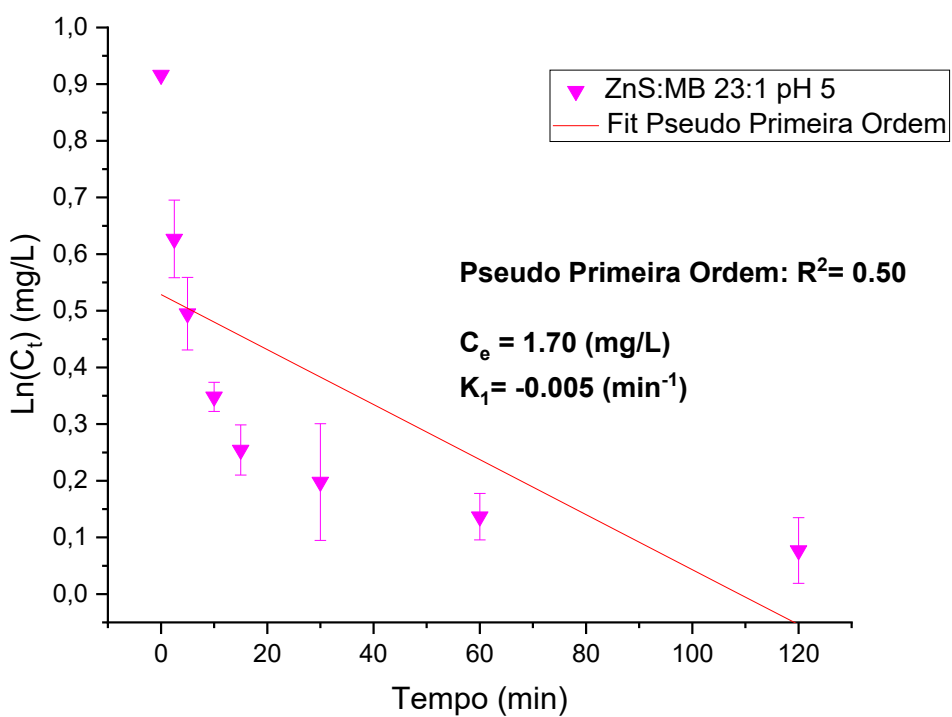


Figura 5.4.1.12: Regressão dos modelos cinéticos da degradação do azul de metileno em pH 3 e concentração 23:1 (QD:corante)



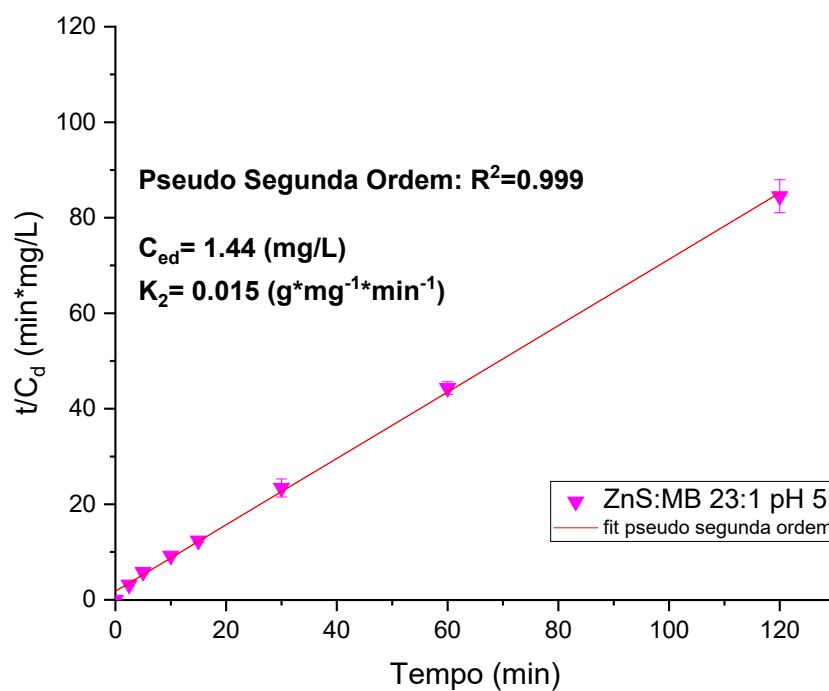


Figura 5.4.1.13: Regressão dos modelos cinéticos da degradação do azul de metileno em pH 5 e concentração 23:1 (QD:corante)

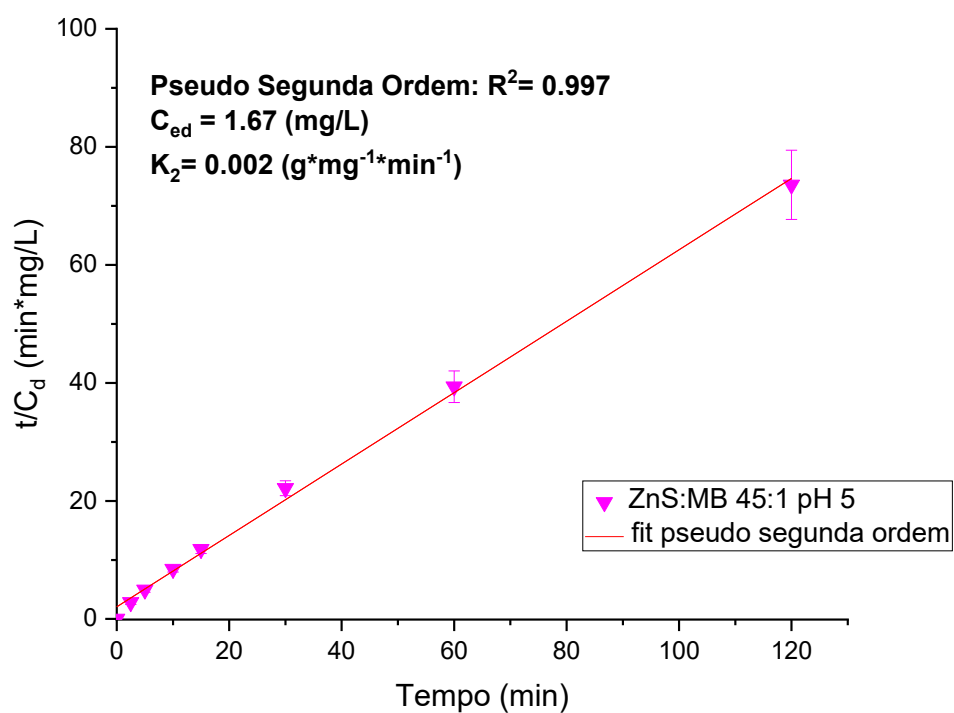
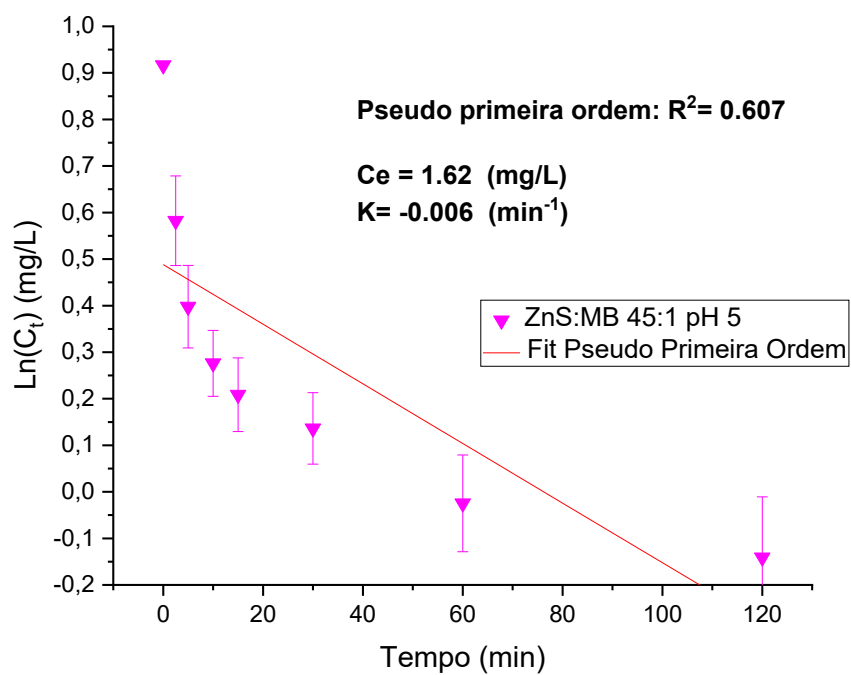


Figura 5.4.1.14: Regressão dos modelos cinéticos da degradação do azul de metileno em pH 5 e concentração 45:1 (QD:corante)

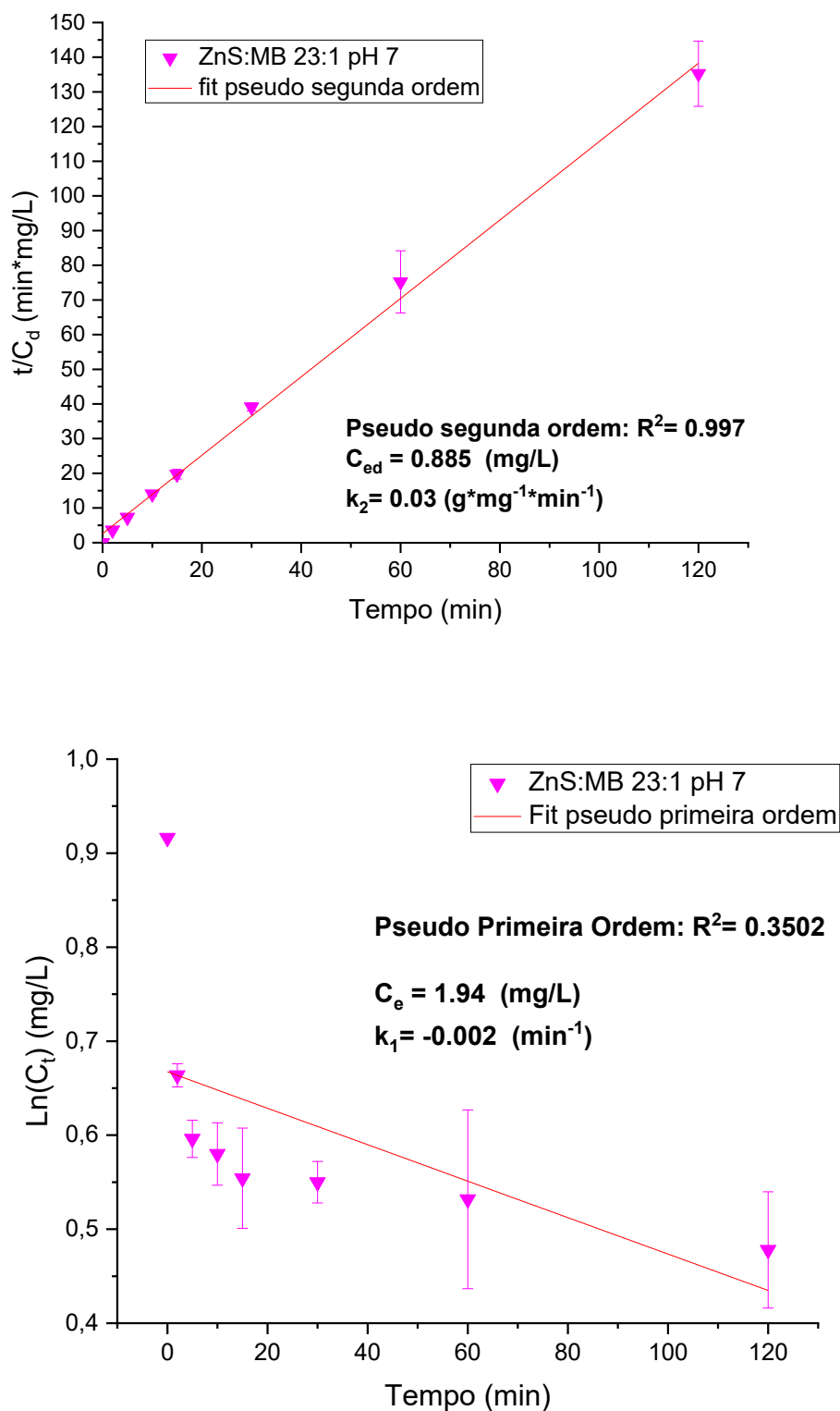


Figura 5.4.1.15: Regressão dos modelos cinéticos da degradação do azul de metileno em pH 7 e concentração 23:1 (QD:corante)

A Tabela V.VIII.1 mostra o comparativo de sistemas utilizados para a fotocatalise de MB com diferentes variáveis e parâmetros: tipo de ligante, comprimento de onda de absorção, *bandgap*, proporção de pontos quânticos para corantes, pH, eficiência em 120 minutos, tempo de meia vida, modelo cinético, coeficiente de determinação R^2 , concentração de equilíbrio e constante de equilíbrio do sistema para os sistemas estudados neste trabalho e outros vistos na literatura. Assim, foi percebido que diversos fatores influenciam na eficiência da degradação dos sistemas de fotocatalise em não só a proporção do ligante e o pH influenciam na capacidade de degradação, mas também o tipo de ligante.

Tabela V.VIII.1: Resultados dos experimentos de fotocatalise de MB: eficiência em 120min, $t_{1/2}$, Modelo cinético, R^2 , q_e e k e os resultados de outros sistemas da mesma natureza de QD.

| Sistema | Ligante | Lâmpada | E_{QB} (eV) | Concentração ZnS:Dye (mg/L:mg/L) | pH | Eficiência em 120m (1-C/C ₀) | $t_{1/2}$ |
|---------|------------|---------|---------------|----------------------------------|----------|--|---------------|
| ZnS:MB | CMC | 254 nm | 4.04 | 23:1 | 3 | 28% ± 6% | >120 min |
| ZnS:MB | CMC | 254 nm | 4.04 | 23:1 | 5 | 57% ± 2% | 36 min |
| ZnS:MB | CMC | 254 nm | 4.04 | 23:1 | 7 | 36% ± 3% | >120 min |
| ZnS:MB | CMC | 254 nm | 4.04 | 45:1 | 5 | 65% ± 6% | 16 min |
| ZnS:MB | CHI | 254 nm | 3.92 | 1,5:1 | 6 | 16% | >120 min |
| ZnS:MB | CHI | 254 nm | 3.92 | 6:1 | 6 | 52% | 60 min |
| ZnS:MB | CHI | 254 nm | 3.92 | 12:1 | 6 | 87% | 7 min |
| ZnS:MB | εPL | 254 nm | 4.08 | 45:1 | 5.6 | 34% ± 2% | >120 min |

| Sistema | Cinética: pseudo primeira / segunda ordem | R ² | C _{ed} | K | Ref. |
|---------|---|----------------|------------------|-----------------------|---------------|
| ZnS:MB | segunda | 0,984 | 0,76 mg/L | 0,007 g/mg*min | Este trabalho |
| ZnS:MB | segunda | 0,999 | 1,44 mg/L | 0,015 g/mg*min | Este trabalho |
| ZnS:MB | segunda | 0,997 | 0,885 mg/L | 0,03 g/mg*min | Este trabalho |
| ZnS:MB | segunda | 0,997 | 1,67 g/L | 0,002 g/mg*min | Este trabalho |
| ZnS:MB | segunda | 0.998 | | 0.016 | (59) |
| ZnS:MB | segunda | 0.999 | | 0.048 | (59) |
| ZnS:MB | segunda | 0.999 | | 0.083 | (59) |
| ZnS:MB | primeira | | | | (51) |

5.4.2. ZnS@CMC e Alaranjado de Metila

Como contraponto ao modelo envolvendo um corante catiônico para estabilizante aniônico, analisou-se também a fotocatalise do corante alaranjado de metila (MO) pelos pontos quânticos de ZnS estabilizados por CMC. Como o MO possui carga superficial negativa, sua interação com a nanopartícula ocorre de forma distinta daquela observada para o azul de metileno, permitindo comparar o comportamento fotocatalítico em função da natureza da carga do corante. Assim, analisou-se o pico característico de absorvância do alaranjado de metila na região de 464 nm. A análise da eficiência da fotocatalise é avaliada por meio da intensidade desses picos, em que a diminuição desse parâmetro, é um indicativo da degradação do corante (Figura 5.4.2.1).

De forma similar ao procedimento adotado para o azul de metileno, foram avaliadas soluções controle do sistema contendo MO, tanto na ausência de luz quanto na ausência de pontos

quânticos, a fim de assegurar que a degradação observada decorreu exclusivamente da fotocatalise e não por fatores externos, como a fotossensibilidade do corante a luz. Os controles mostraram que não houve degradação significativa em nenhuma das condições testadas, mantendo-se os valores de absorbância próximos ao inicial, com uma variação máxima de 5% (Figura 5.4.2.1 e Figura 5.4.2.2).

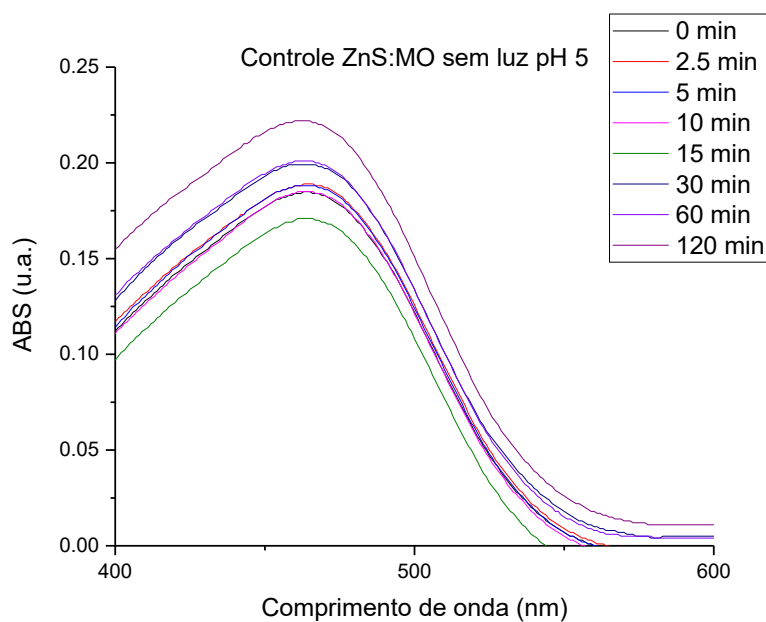


Figura 5.4.2.1: Controle de alaranjado de metila na presença de pontos quânticos de ZnS@CMC na ausência de luz

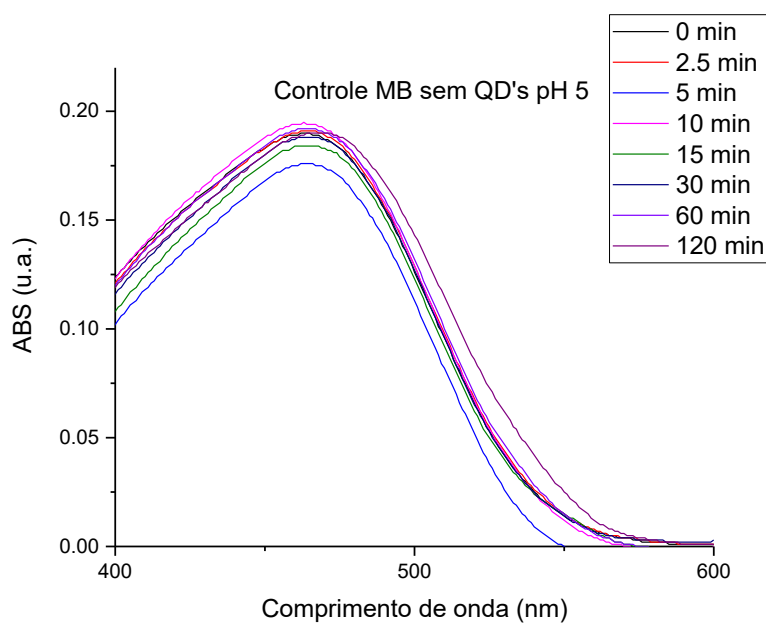


Figura 5.4.2.2: Controle de alaranjado de metila na ausência de pontos quânticos sobre a incidência de luz UV-C

A análise da eficiência da degradação do corante alaranjado de metila nos diferentes cenários estudados evidenciou que, em pH 5, após os 120 minutos de degradação chegou a ultrapassar 70% (Figura 5.4.2.3). Por outro lado, em pH 7 apresentou a pior eficiência, com a degradação próxima aos 25% (Figura 5.4.2.4). Já com o pH 3 a eficiência ficou entre as duas, próxima aos 50% ao final do procedimento de fotocatalise (Figura 5.4.2.5). Dessa forma, observou-se a diferença entre os dois corantes, apesar da maior eficiência de degradação de ambos ocorrer em pH 5, para o azul de metileno a pior eficiência foi no pH 3, enquanto o alaranjado de metila no pH 7 (Figura 5.4.2.6).

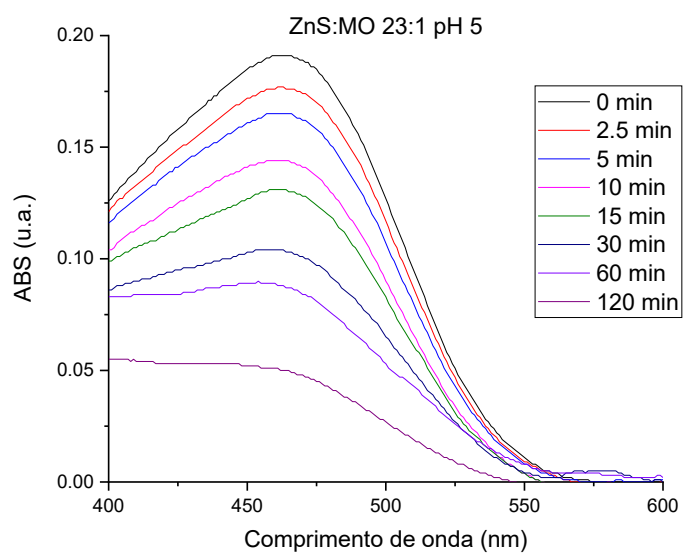


Figura 5.4.2.3: Espectro de UV-Vis ZnS@CMC : Alaranjado de metila (Proporção 23:1) pH 5

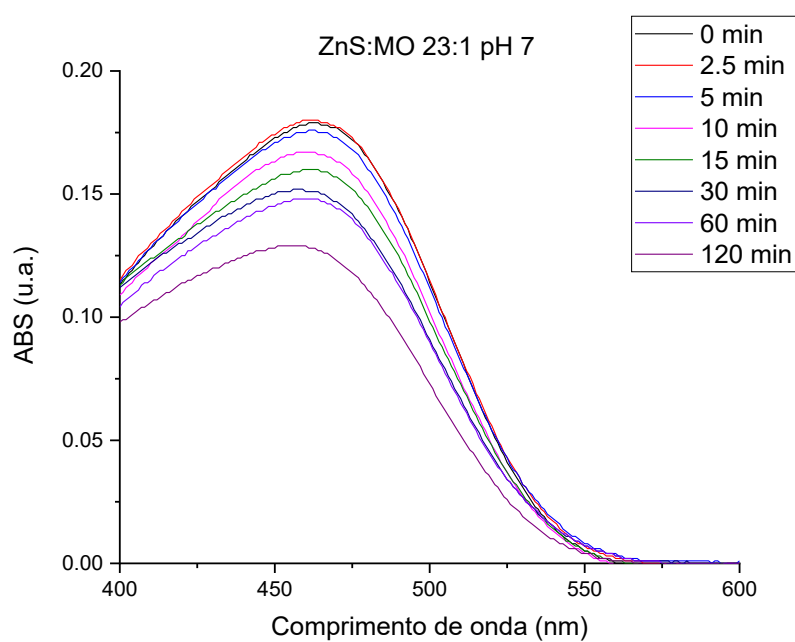


Figura 5.4.2.4: Espectro de UV-Vis ZnS@CMC : Alaranjado de metila (Proporção 23:1) pH 7

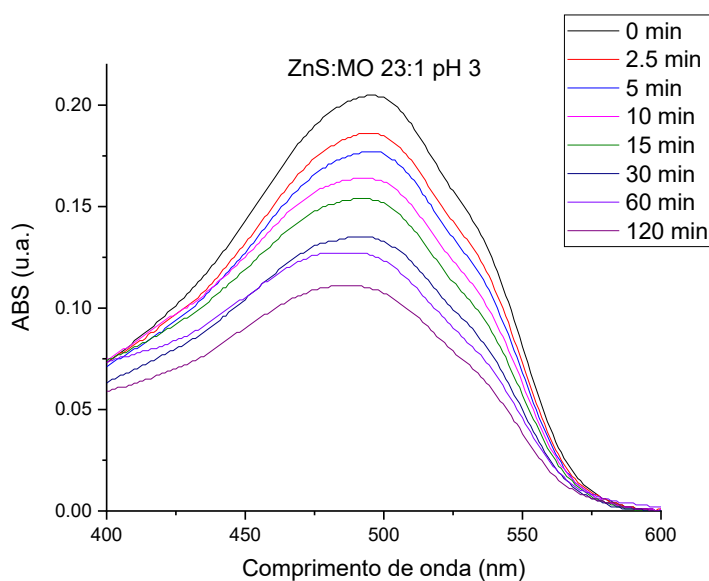


Figura 5.4.2.5: Espectro de UV-Vis ZnS@CMC : Alaranjado de metila (Proporção 23:1) pH 3

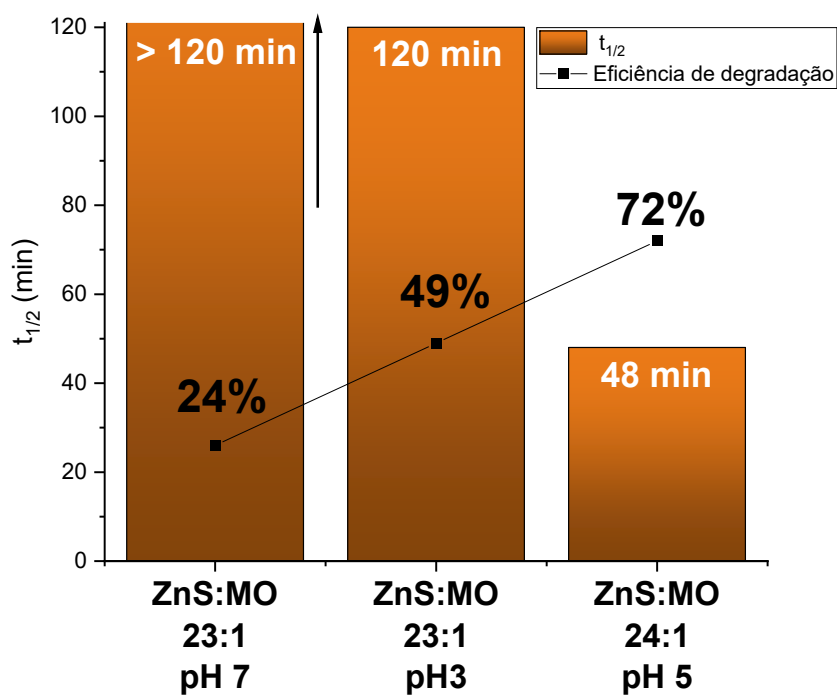
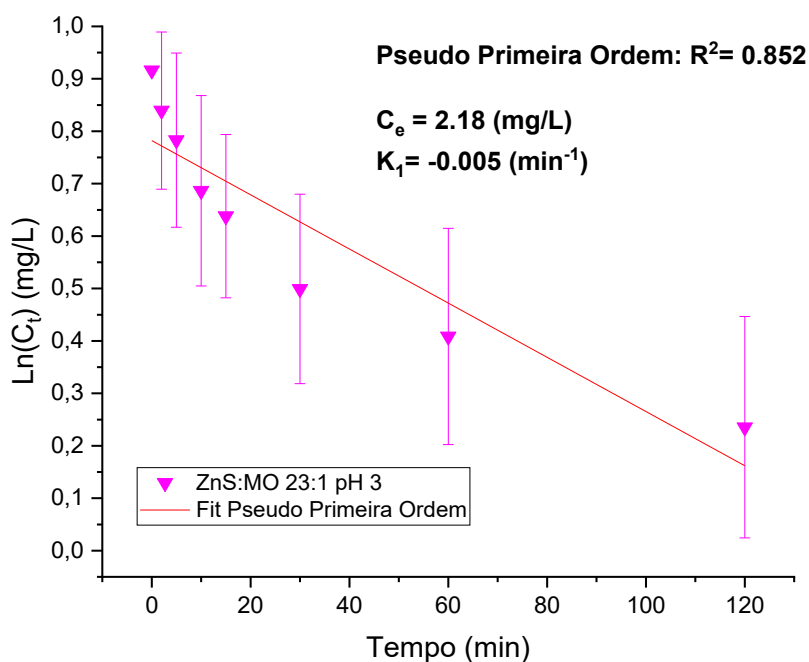


Figura 5.4.2.6: C/C_0 Eficiência da degradação do azul de metileno em diferentes concentrações e pH

A análise cinética realizada no sistema ZnS:MO, evidenciou que o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) que as soluções com pH 3 e 7 foram maiores ou iguais a 120min, enquanto em pH 5 o tempo foi de 48 min. Em relação aos modelos cinéticos, observou-se que em condições ácidas, os

sistemas ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem que representa um controle cinético pela adsorção química, enquanto em pH neutro o sistema não se ajustou a nenhum dos dois modelos (Figura 5.4.2.7, Figura 5.4.2.8 e Figura 5.4.2.9). Ao compararmos as características dos sistemas com o corante catiônico (azul de metileno) e o aniônico (alaranjado de metila) observou-se que em relação a eficiência de degradação o melhor resultado obtido foi para o alaranjado de metila. Por outro lado, ao analisar os $t_{1/2}$ observa-se que esse processo aconteceu de maneira significativamente mais lenta. Isso pode se justificar pelo caráter da CMC de se protonar em meio ácido diminuindo sua carga superficial negativa típica o que dá espaço para que outras forças intermoleculares controlem a reação e conseqüentemente influenciem na eficiência da fotocatalise. Ainda assim, essa protonação da CMC acontece gradativamente o que explica o fator de velocidade da reação visto que as forças iônicas distintas entre a CMC e o corante costumam ter interações mais fortes e rápidas do que outros tipos de interações como a covalente.



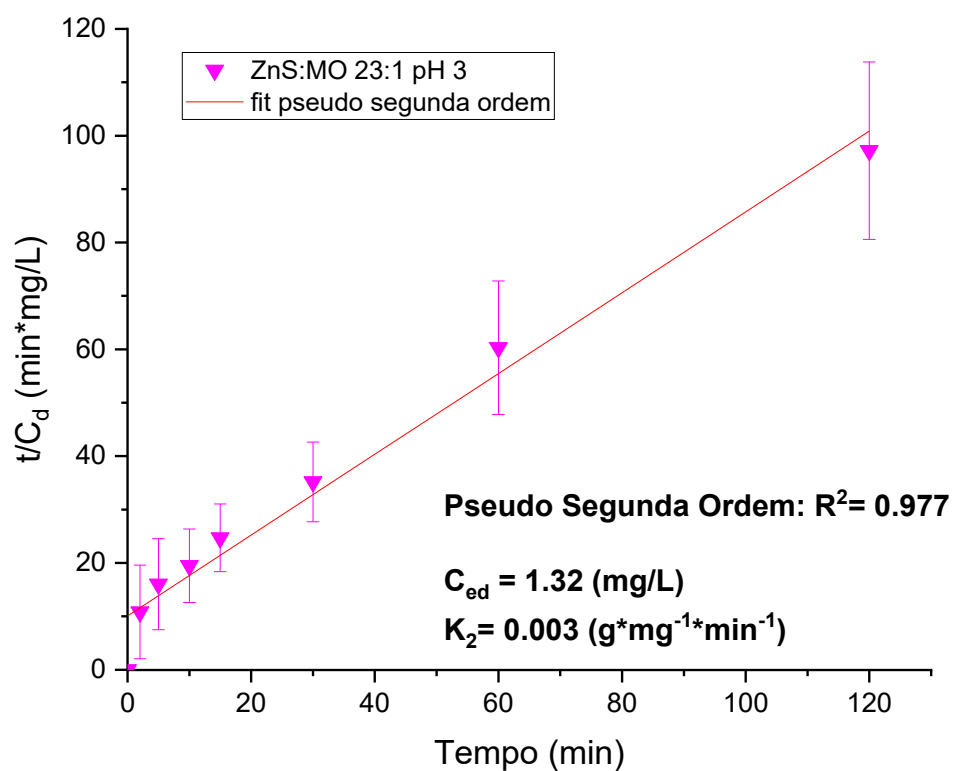
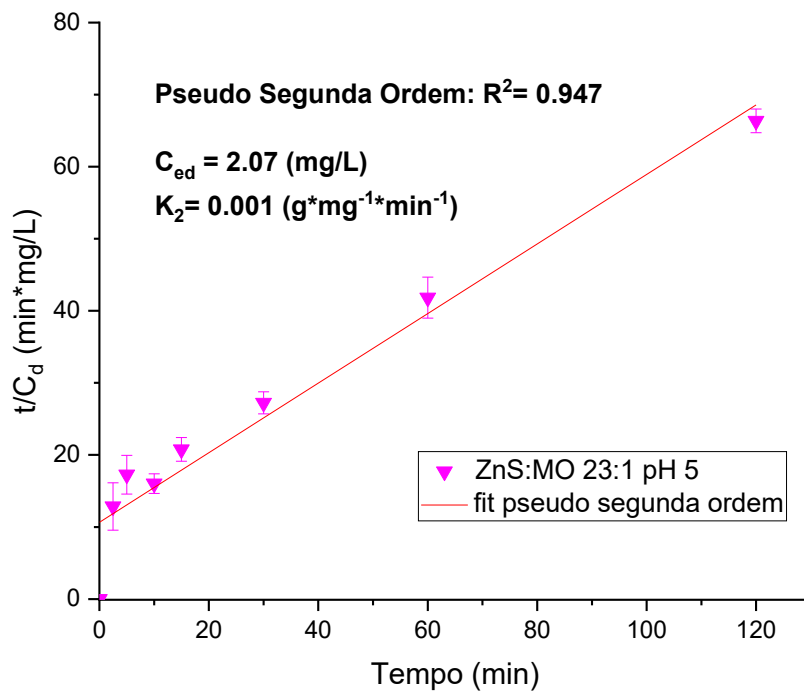
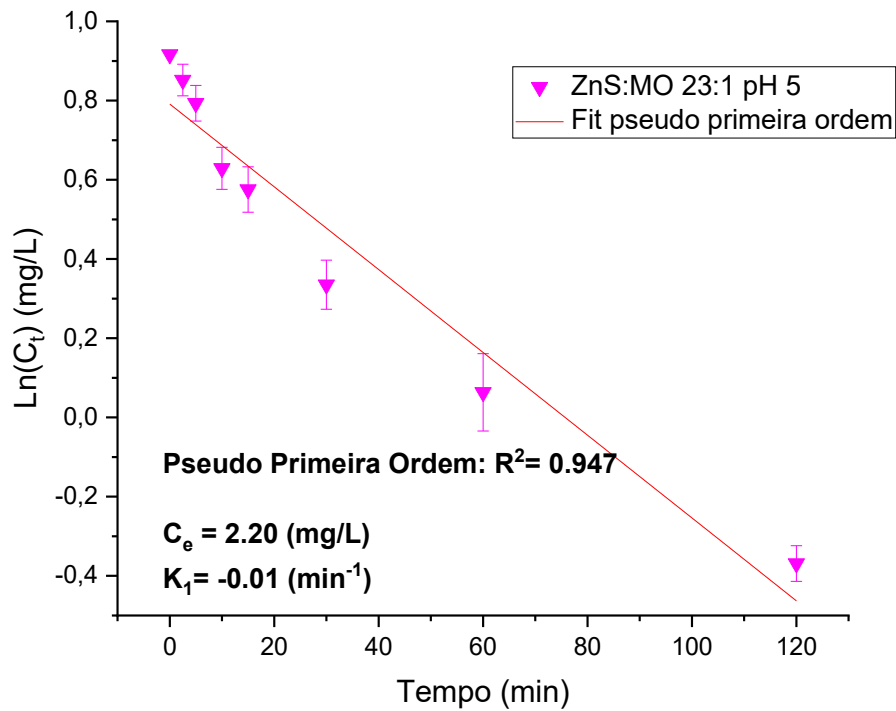
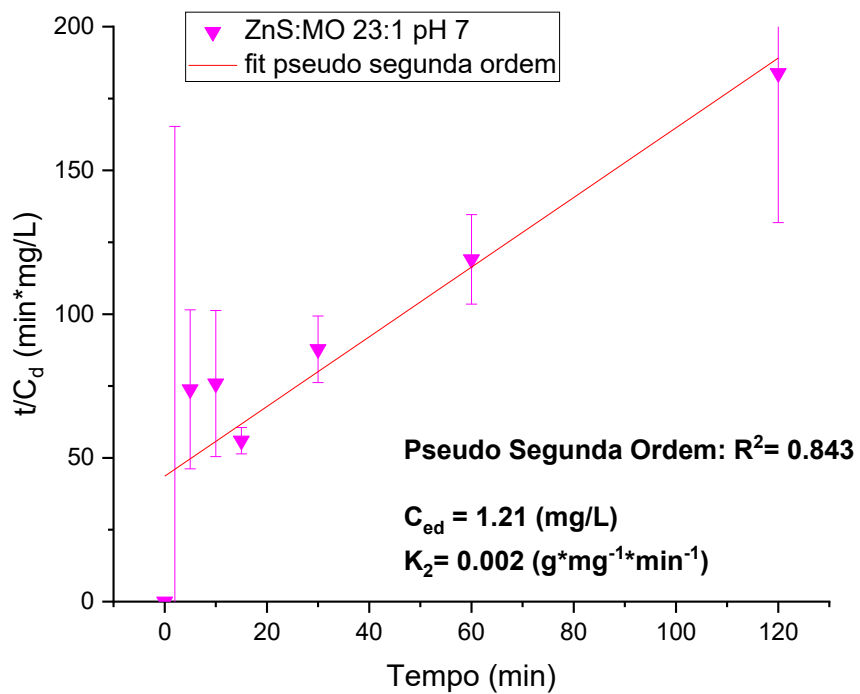
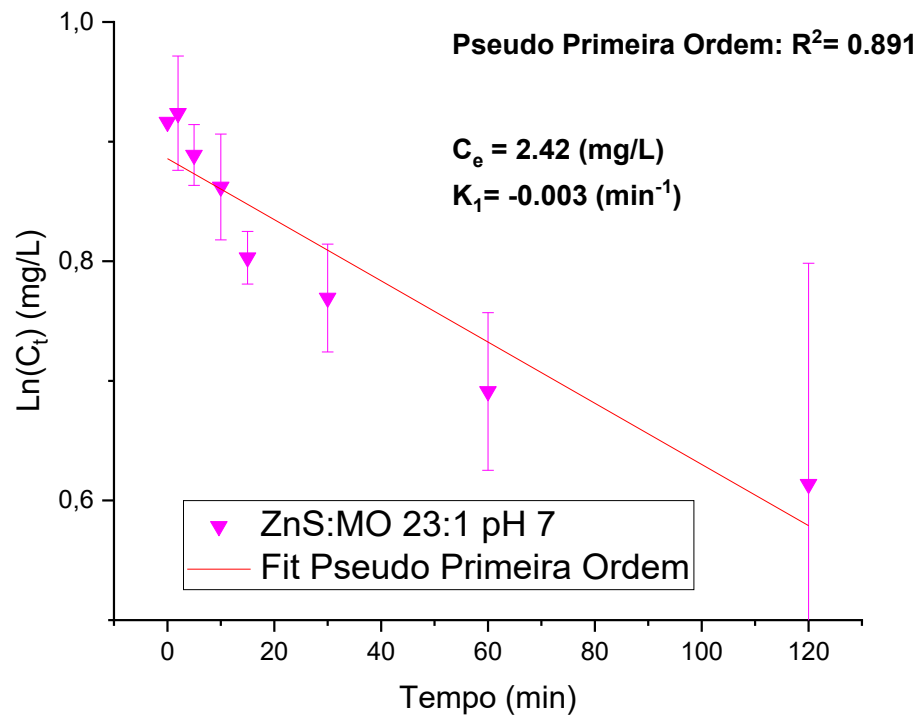


Figura 5.4.2.7 Regressão dos modelos cinéticos da degradação do MO em pH 3 e concentração 23:1 (QD:corante)



Figura

5.4.2.8: Regressão dos modelos cinéticos da degradação do MO em pH 5 e concentração 23:1 (QD:corante)



Figura

5.4.2.9: Regressão dos modelos cinéticos da degradação do MO em pH 7 e concentração 23:1 (QD:corante)

A Tabela V.VIII.2 mostra o comparativo de sistemas utilizados para a fotocatalise de MO com diferentes variáveis e parâmetros: tipo de ligante, comprimento de onda de absorção, *bandgap*, proporção de pontos quânticos para corantes, pH, eficiência em 120 minutos, tempo de meia vida, modelo cinético, coeficiente de determinação R^2 , concentração de equilíbrio e constante de equilíbrio do sistema para os sistemas estudados neste trabalho e outros vistos na literatura. Para o sistema de pontos quânticos com MO observou-se a tendência de uma alta degradação entretanto essa degradação ocorreu de maneira mais lenta quando comparada com outros sistemas de ligantes catiônico, como a quitosana devido a interação mais forte com o corante aniônico MO.

Tabela V.VIII.2: Resultados dos experimentos de fotocatalise de MO: eficiência em 120min, $t_{1/2}$, Modelo cinético, R^2 , q_e e k e os resultados de outros sistemas da mesma natureza de QD.

| Sistema | Ligante | Lâmpada | E_{QD} (eV) | Concentração ZnS:Dye (mg/L:mg/L) | pH | Eficiência em 120m (1-C/C ₀) | $t_{1/2}$ |
|---------|---|---------|---------------|----------------------------------|---------------|--|-----------|
| ZnS:MO | CMC | 254 nm | 4.04 | 23:1 | 3 | 49% ± 8% | 120 min |
| ZnS:MO | CMC | 254 nm | 4.04 | 23:1 | 5 | 72% ± 2% | 48 min |
| ZnS:MO | CMC | 254 nm | 4.04 | 23:1 | 7 | 26% ± 7% | >120 min |
| ZnS:MO | CHI | 254 nm | 3.92 | 1,5:1 | 6 | 12% | >120 min |
| ZnS:MO | CHI | 254 nm | 3.92 | 12:1 | 6 | 68% | 17 min |
| ZnS:MO | εPL | 254 nm | 4.08 | 45:1 | 5.6 | 85% ± 5% | - |
| Sistema | Cinética: pseudo primeira / segunda ordem | R^2 | C_{ed} | K | Ref. | | |
| ZnS:MO | segunda | 0,977 | 1,32 mg/L | 0,003 g/mg*min | Este trabalho | | |
| ZnS:MO | segunda | 0,947 | 2,07 mg/L | 0,001 g/mg*min | Este trabalho | | |

| | | | | | |
|--------|---------------------|----------------|---|-------|---------------|
| ZnS:MO | Primeira Segunda | 0,891 0,843 | - | - | Este trabalho |
| ZnS:MO | segunda | 0.999 | - | 0.03 | (59) |
| ZnS:MO | segunda | 0.998 | - | 0.085 | (59) |
| ZnS:MO | - | - | - | 0.085 | (51) |

5.4.3. In₂S₃@CMC e Azul de Metileno

Neste estudo, realizou-se também a análise de um sistema distinto, na qual a natureza dos pontos quânticos foi modificada, a fim de verificar a eficiência do QD de sulfeto de índio na degradação do azul de metileno. Nesse sistema, quando o QD e o corante entram em contato, observou-se uma interação da nanopartícula de In₂S₃@CMC com o azul de metileno, que sofre uma diminuição da sua coloração. Esse efeito também foi reportado por Ük, N. *et al.* (2024)⁽⁶¹⁾ que o associou ao potencial de adsorção de materiais à base de índio. As características estruturais do índio, como sua valência 3⁺ gera sítios ácidos de Lewis e os disponibiliza são responsáveis por interagir por ligação covalente coordenada e assim capturar moléculas orgânicas^(61; 62).

Entretanto, diferentemente do observado por Ük, N. *et al.* (2024)⁽⁶¹⁾ a solução não se tornou incolor, tendo apenas sua intensidade diminuída como observado no gráfico de UV-Vis da solução antes e após a adição dos pontos quânticos de In₂S₃ (Figura 5.4.3.1). Com isso, analisou-se a possibilidade de associar o potencial de adsorção do índio a uma fotocatalise com os pontos quânticos.

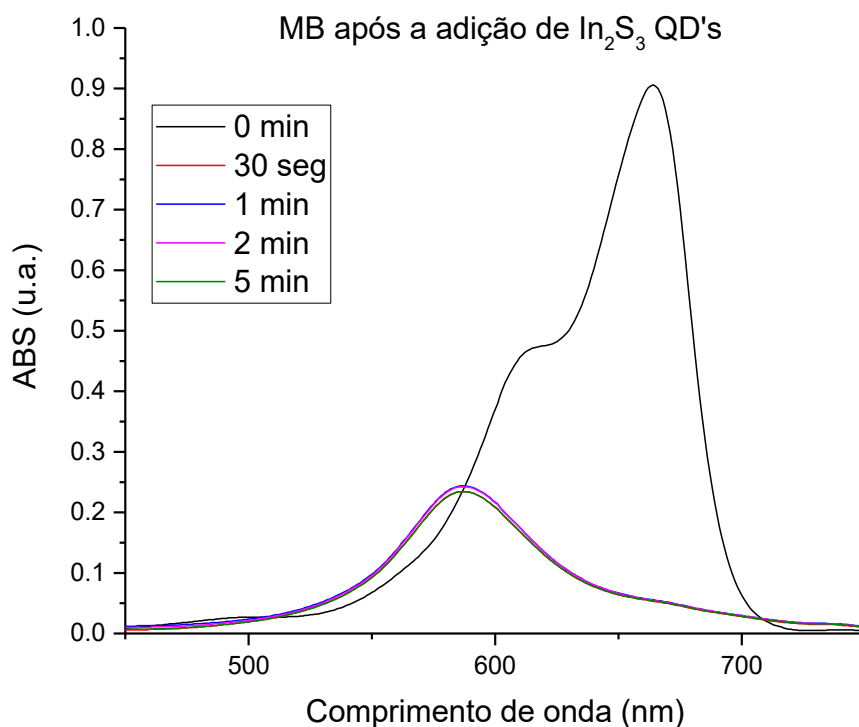


Figura 5.4.3.1: Espectro de UV-Vis $\text{In}_2\text{S}_3@$ CMC : Azul de metileno (Proporção 10:1) pH 5. Antes e após (30 s, 1 min, 2 min e 5 min) da adição do ponto quântico na solução do corante.

Inicialmente, em LED de luz visível 6500k observou-se que não houve efeito fotocatalítico na solução. Isso pode ter ocorrido provavelmente pelo sistema de defeitos característico para pontos quânticos de sulfeto de índio (Figura 5.4.3.2). Warier A. et al. (2015)⁽⁶³⁾ propuseram que a presença de defeitos em estruturas de sulfeto de índio responsáveis por diferentes perfis de absorção e emissão⁽⁶²⁾. Assim, ao excitar os pontos quânticos com uma energia superior a energia do *bandgap* a transição de emissão será em uma energia menor em razão da estrutura de defeitos do material. Por outro lado, quando a excitação é realizada com uma radiação de menor energia, grande parte das transições ocorre de forma não radiativa ou sem energia suficiente para promover a fotocatalise (Figura 5.4.3.3).

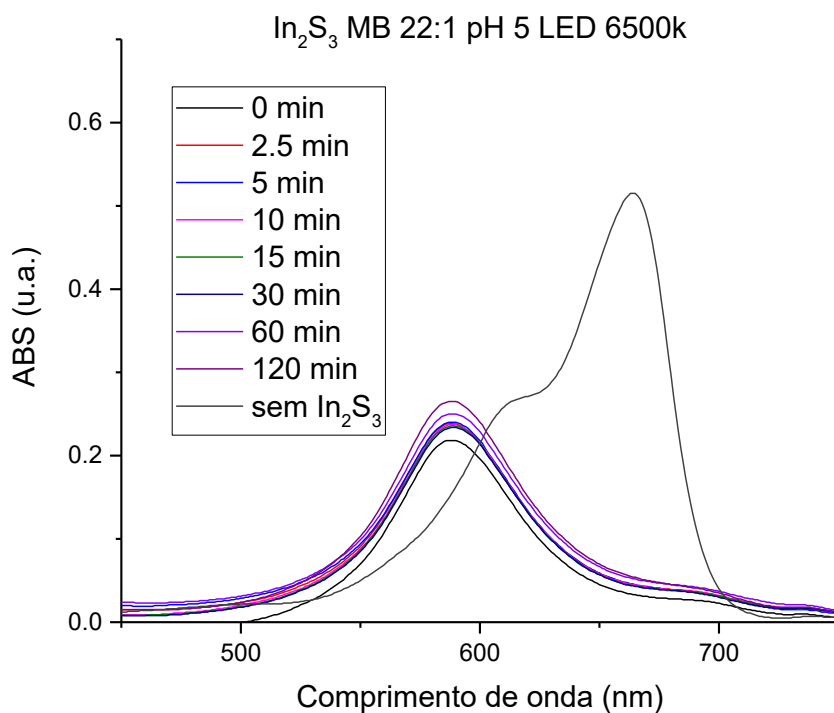


Figura 5.4.3.2: Espectro de UV-Vis In_2S_3 @CMC: Azul de metileno (Proporção 10:1) pH 5. Fotocatálise com LED 6500k.

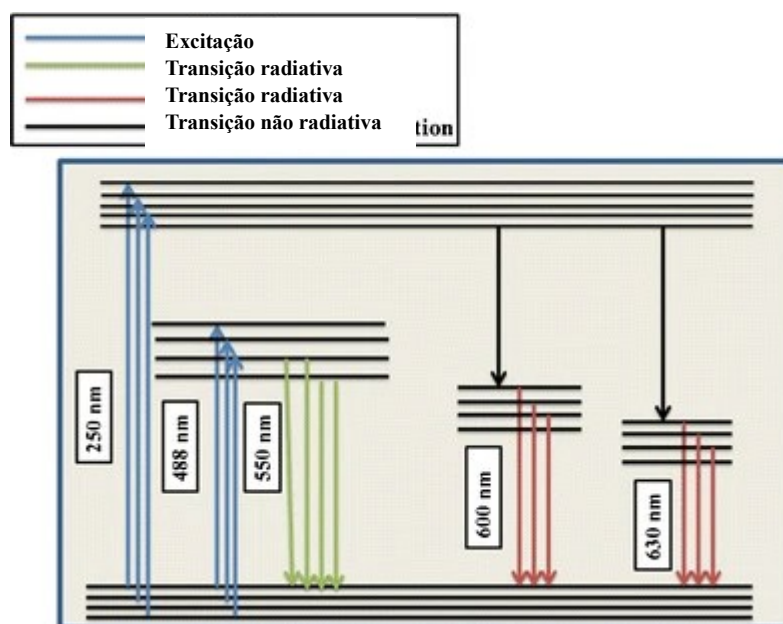


Figura 5.4.3.3: Estrutura de bandas e de defeitos dos Pontos quânticos de sulfeto de índio⁽⁶³⁾

Com isso, optou-se pela excitação utilizando a lâmpada UV-C 254nm onde foi observada uma pequena alteração na intensidade da absorção: de cerca de 20% se comparado com o tempo inicial após a adição dos pontos quânticos (Figura 5.4.3.4). Outra característica observada foi um blueshift da solução que também foi verificado a olho nu, mudando sua cor do azul para um violeta ou roxo (Figura 5..4.3.5).

Essa característica é observada devido a demetilação do corante durante o processo de fotocatalise, em que ocorre a quebra de ligações e grupos metil saem da molécula formando subprodutos e outros tipos de moléculas como o Azure A, Azure B, Azure C e Thionina. Cada um desses compostos apresenta picos específicos de UV-Vis e o pico final em aproximadamente 560 nm, juntamente com a coloração violeta característica indica concordância com o composto thionina⁽⁵⁶⁾.

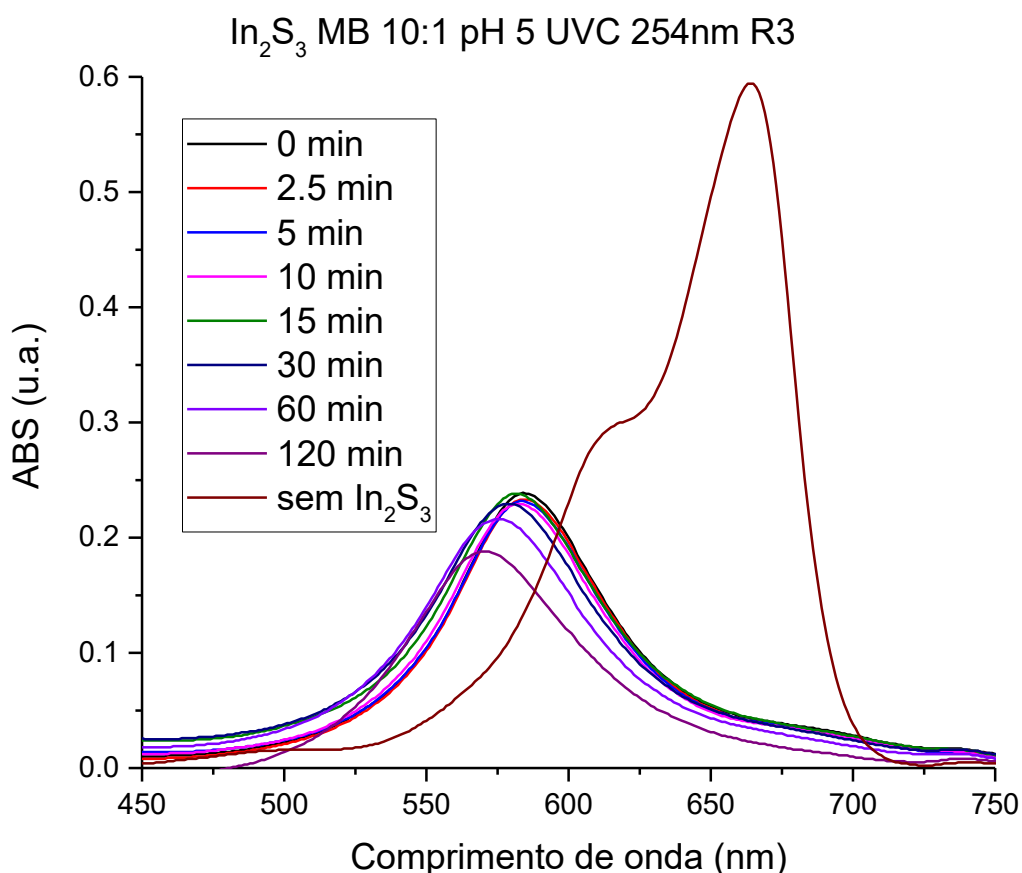


Figura 5.4.3.4: Espectro de UV-Vis In₂S₃@CMC : Azul de metileno (Proporção 10:1) pH 5. Fotocatalise com UV-C.

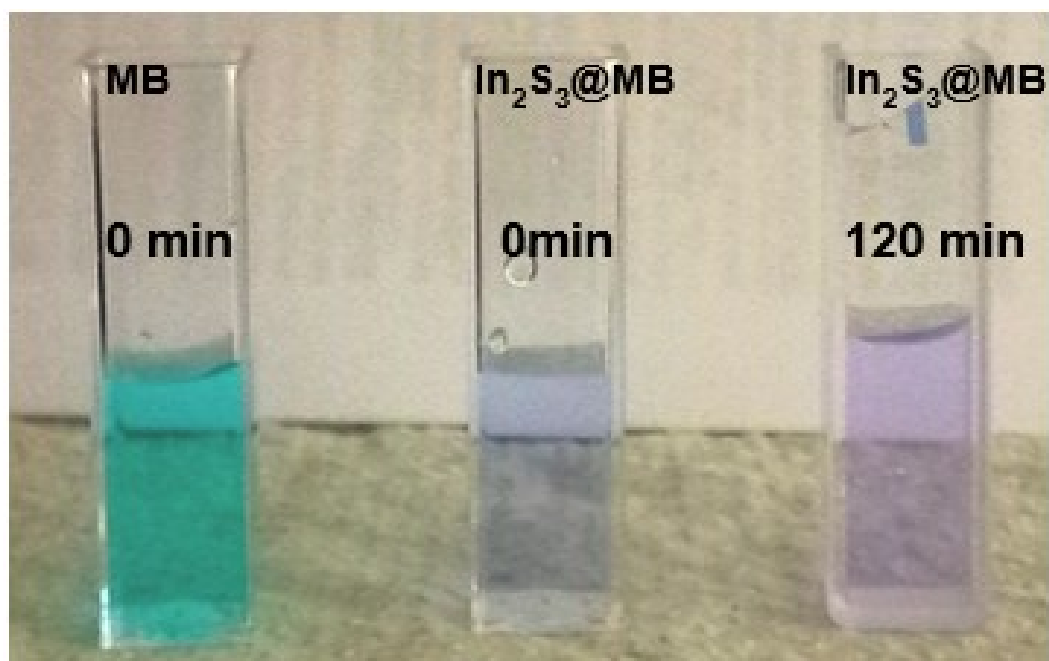


Figura 5.4.3.5: Mudança de cor observada a olho nu da solução de azul de metileno antes da adição de $\text{In}_2\text{S}_3@\text{CMC}$ QD's, após a adição e após 120 min do ensaio de fotocatalise

5.4.4. $\text{In}_2\text{S}_3@\text{CMC}$ e Alaranjado de Metila

O sistema de pontos quânticos de sulfeto de índio também foi analisado com o alaranjado de metila, onde foi observado que a adição de índio não influenciou a absorbância do alaranjado de metila, Ainda assim, como no sistema com o MB, houve uma redução de 30% da intensidade da absorbância do UV-Vis no pico característico do MO, representando o potencial de degradação do corante orgânico por meio da fotocatalise em lâmpada UV-C 254nm (Figura 5.4.4.1 e Figura 5.4.4.2).

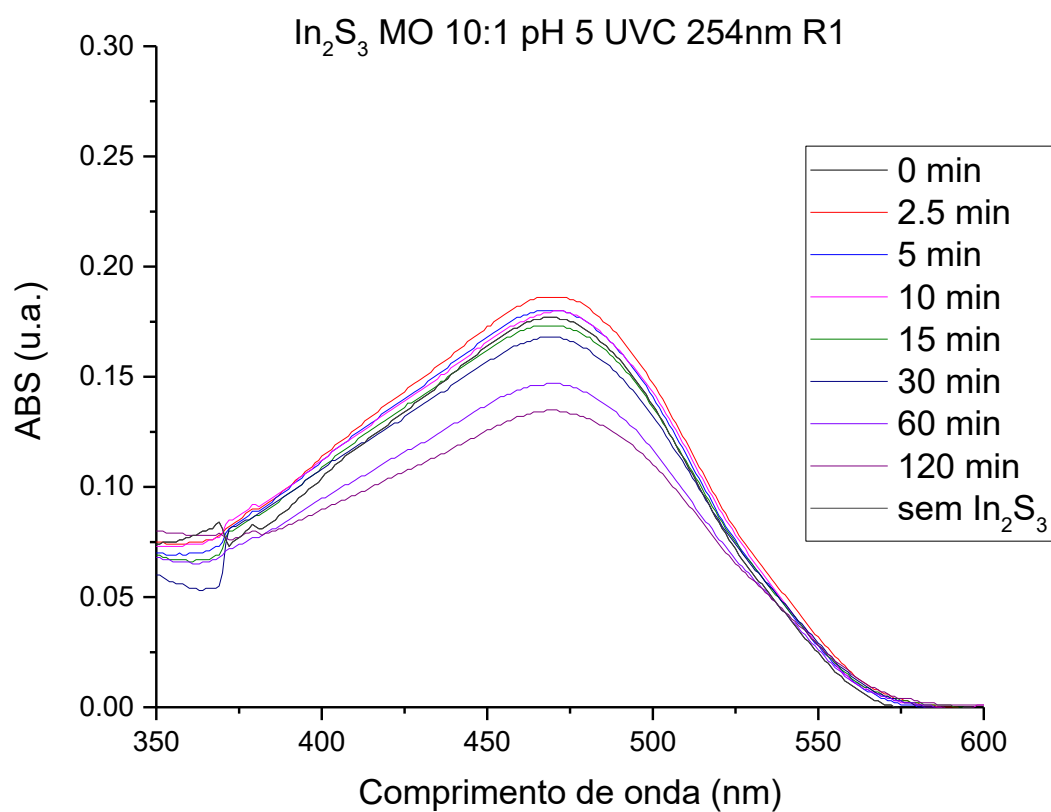


Figura 5.4.4.1: Espectro de UV-Vis In_2S_3 @CMC : Azul de metileno (Proporção 10:1) pH 5. Fotocatálise com UV-C.

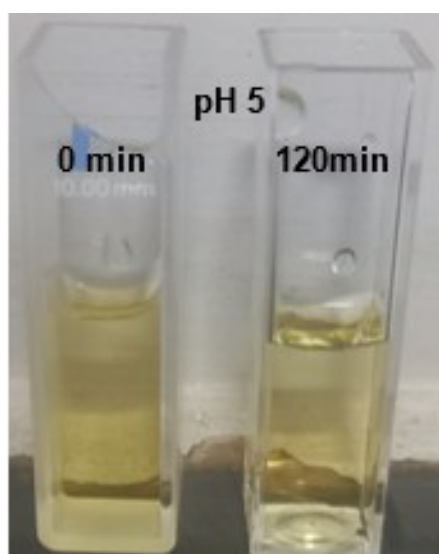


Figura 5.4.3.2: Mudança de cor observada a olho nu da solução de alaranjado de metile antes e após 120 min do ensaio de fotocatalise

5.4.5. Zn-In-S@CMC e Azul de Metileno

O sistema Zn-In-S@CMC também foi analisado com o corante azul de metileno, para verificar a eficiência de degradação desse corante. O comportamento desse sistema foi similar ao observado com o sulfeto de índio, em que há uma interação da nanopartícula de In_2S_3 @CMC com o corante azul de metileno. Ao entrarem em contato, a solução de azul de metileno sofre uma diminuição da sua coloração como também descrito por Ük, N. *et al.* (2024).^(61, 62) Para esse último sistema analisado, não foi possível observar diferenças significativas entre os diferentes pH. Tanto a redução do pico do azul de metileno devido a presença do índio quanto a redução após a fotocatalise foram semelhantes, sendo respectivamente próximas a 70% e 40% (Figura 5.4.5.1, Figura 5.4.5.2 e Figura 5.4.5.3).

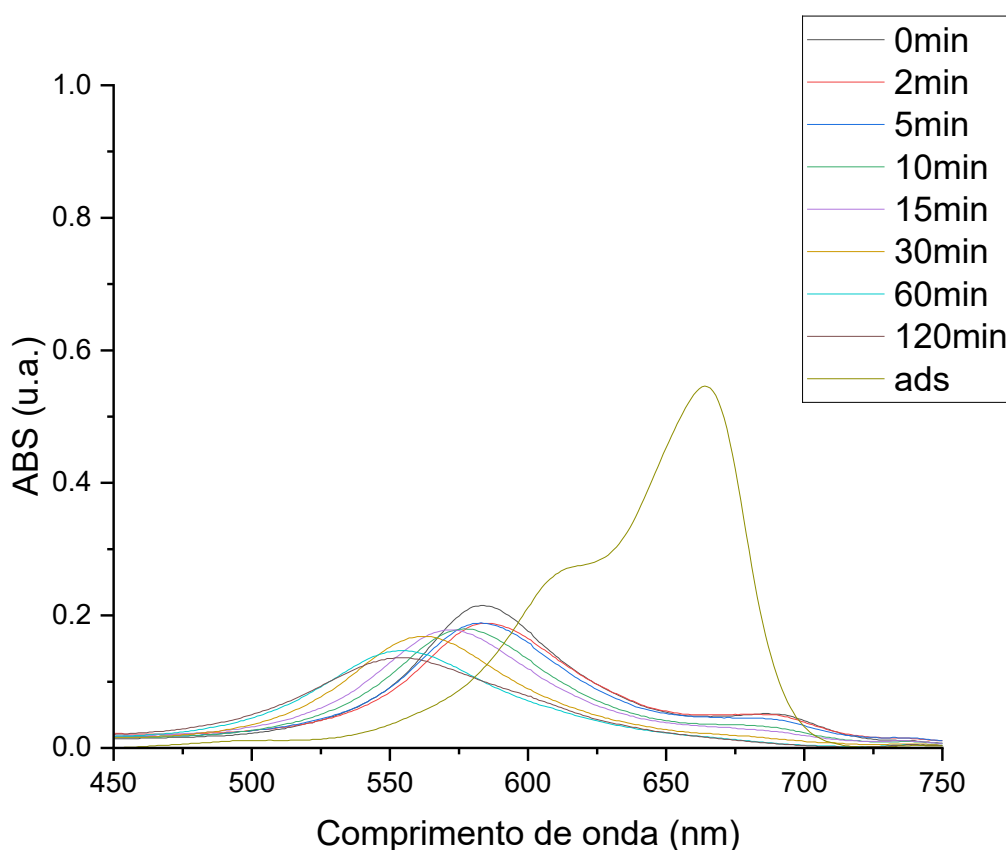


Figura 5.4.5.1: Espectro de UV-Vis Zn-In-S(1:2:4)@CMC : Azul de metileno (Proporção 23:1) pH 5. Fotocatalise com UV-C.

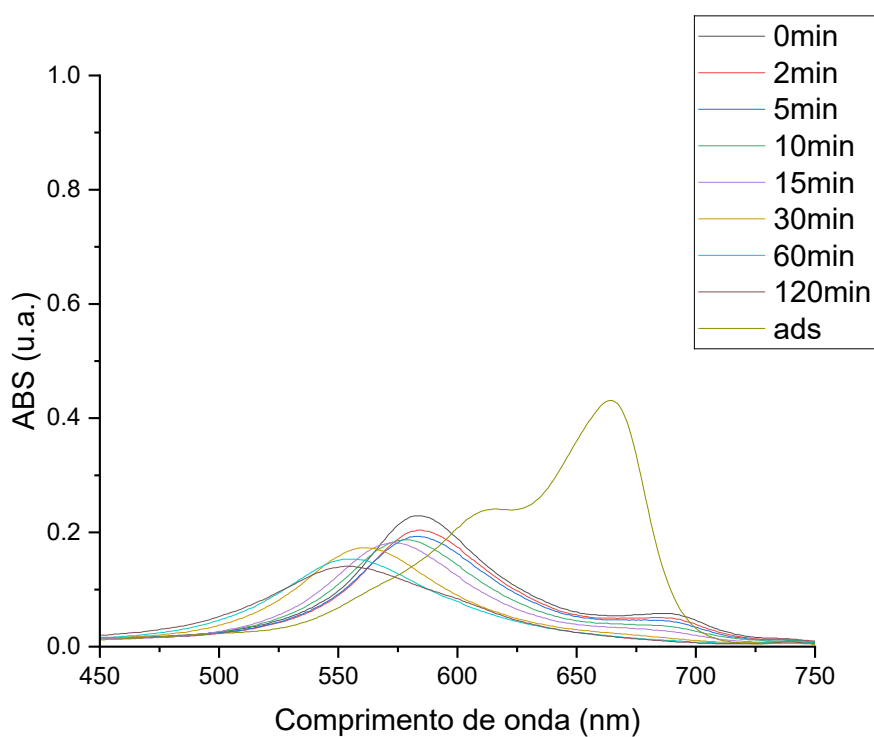


Figura 5.4.5.2: Espectro de UV-Vis Zn-In-S(1:2:4)@CMC : Azul de metileno (Proporção 23:1) pH 7. Fotocatálise com UV-C.

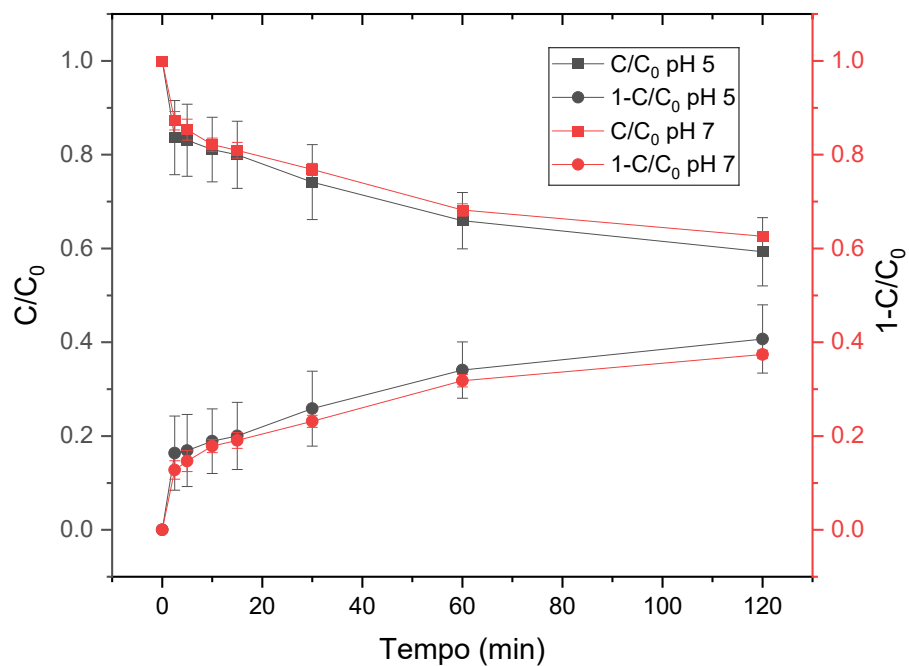


Figura 5.4.5.3: C/C_0 e $1 - C/C_0$ de Zn-In-S(1:2:4)@CMC : Azul de metileno (Proporção 23:1) pH 5 e 6.5.

Ao comparar os resultados com o sulfeto de índio, observou-se que o ponto quântico ternário teve um resultado ligeiramente superior em relação a fotocatalise, enquanto quando comparado o total de redução da intensidade do pico, devido a adsorção e devido a fotocatalise os resultados foram similares. Ainda assim, ao comparar os três tipos de pontos quânticos estudados, os ZnS QD's obtiveram resultados superiores quando observado somente a fotocatalise, mas inferiores quando considerados o efeito da adsorção associada a fotocatalise do sistema. Isso indica que os pontos quânticos que contém índio em sua composição tem o potencial de atuar em duas frentes para a remoção de poluentes (adsorção e fotocatalise), apesar de que a eficiência da fotocatalise não é tão significativa devido tanto a sua estrutura de defeitos quanto a solução atingir a sua concentração de equilíbrio de degradação (Figura 5.4.5.4).

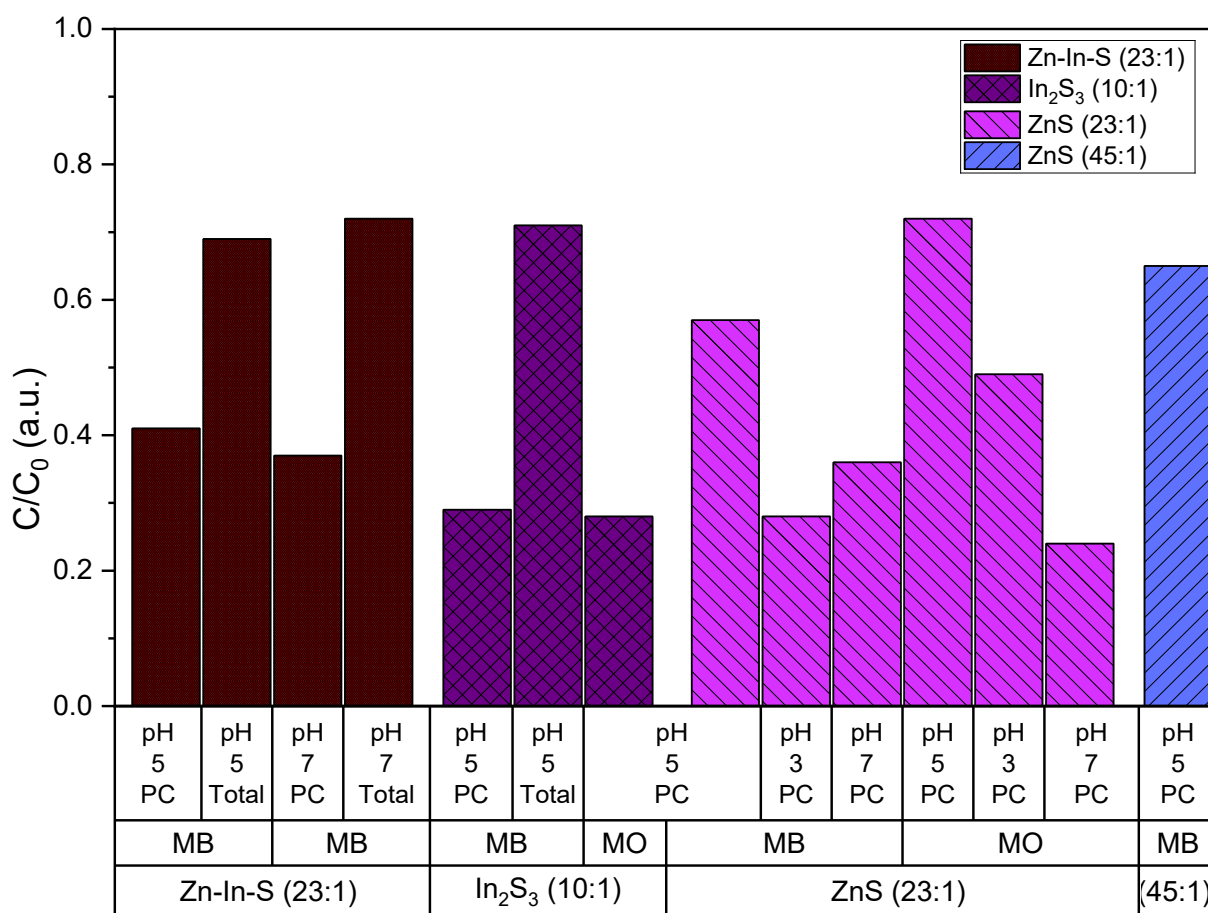


Figura 5.4.5.4: Eficiência de Fotocatalise para os sistemas estudados ZnS:MB/MO, In₂S₃:MB/MO e Zn-In-S:MB. (PC = Fotocatalise, Total = Fotocatalise + Adsorção)

6. CONCLUSÃO

Dessa forma, foi possível observar que foram formados pontos quânticos de ZnS, In₂S₃, ZnInS 1:2:4 e 1:4:20 apresentaram, respectivamente bandgap de 4,08 eV, 3,35 eV, 3,26 eV e 3,17 eV.. O diâmetro médio calculado de todas as amostras foi próximo a 3 nm. Em relação ao volume hidrodinâmico dos coloides, o ZnS obteve os menores valores enquanto obteve-se valores altos entre 100-200 nm para In₂S₃ e ZnInS 1:2:4 o que pode indicar que as cadeias de CMC estão menos aglomeradas nesses sistemas. O Potencial Zeta analisado obteve-se alto valores em módulo negativo, o que indica que a carga superficial dos coloides formados é influenciada pela carboximetilcelulose adicionada.

Em relação aos ensaios de fotocatalise, observou-se que os pontos quânticos de ZnS degradam corantes orgânicos de maneira eficiente em pH 5 tanto corantes aniônicos quanto catiônicos. Por outro lado, em pH 7 essa degradação não foi tão efetiva para o azul de metileno e para o alaranjado de metila. Em pH 3 por outro lado, o azul de metileno também não degradou bem, enquanto o alaranjado de metila degradou 50% nos 120 min ensaiados. Em relação a cinética, exceto o sistema de alaranjado de metila em pH 7, os sistemas apresentaram um melhor ajuste ao modelo de pseudo segunda ordem, que representa um controle por adsorção química. Os parâmetros C_e e $t_{1/2}$ auxiliam a tentar explicar a diferença de interação entre os corantes aniônicos e catiônicos com a carboximetilcelulose. Em pH's ácido a CMC encontra-se protonada diminuindo sua carga superficial negativa e, conseqüentemente, diminuindo interações iônicas com os corantes principalmente o azul de metileno (catiônico) reduzindo a velocidade da reação. Nos sistemas com a presença do elemento índio observou-se a característica distinta, em que houve uma diminuição da intensidade do pico referente ao azul de metileno mesmo antes da fotocatalise, isso foi associado a uma adsorção das moléculas de azul de metileno. Ainda assim, houve a degradação dos pigmentos orgânicos devido a fotocatalise sendo o sistema ternário o que apresentou uma maior eficiência de fotocatalise em comparação com o sistema de sulfeto de índio.

Sendo assim, foram sintetizados diversos sistemas de pontos quânticos com carboximetilcelulose avaliando seu potencial para utilização no tratamento de águas. Diferentes características foram analisadas como o potencial fotocatalítico do ZnS em diferentes pH's e a característica de adsorção dos corantes pelo ponto quântico de índio, além do sistema ternário de sulfeto de índio e zinco. Constatou-se que esses tipos de pontos quânticos são úteis para fotocatalise de pigmentos orgânicos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Estudar as diferentes fases do sistema ternário Zn-In-S na formação de pontos quânticos.
- ❖ Aprofundar o conhecimento das propriedades do sistema Zn-In-S, principalmente relacionado a tamanho de partícula, níveis energéticos e absorção e emissão de radiação.
- ❖ Entender o mecanismo de adsorção dos corantes em pontos quânticos com a presença do índio.
- ❖ Aprofundar nos mecanismos de adsorção e fotodegradação de corantes aniônicos e catiônicos.

8. CONTRIBUIÇÕES PARA A LITERATURA

Artigo completo: Thiago L. S. Esteves, Alexandra Ancelmo Piscitelli Mansur, Herman Sander Mansur, **“Eco-Friendly Polysaccharide-Functionalized Binary and Ternary Quantum Dot Nanophotocatalysts for Degradation of Dyes for Environmental Remediation Applications”**, submitted to **the International Journal of Environmental Research**, under review, 18-Aug-2025.

Resumo extendido: **“Synthesis and Characterization of In₂S₃ Semiconductor Quantum Dots for Potential Photocatalytic Applications in Water Pollution Remediation”**, Herman Sander Mansur, Thiago L. S. Esteves, Alexandra Ancelmo Piscitelli Mansur, submetido ao **“30th Meeting of the Brazilian Society for Microscopy and Microanalysis (30th CSBMM)**, taking place in Maceió, Alagoas, from November 16th to 19th, 2025. Organized by the Brazilian Society of Microscopy and Microanalysis (SBMM)”.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. EUROPEAN PARLIAMENT. REGULATION (EC) No 1223/2009 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2009/1223/2023-08-16>>. Acesso em: 23 out. 2023.
2. BARHOUM, Ahmed; GARCÍA-BETANCOURT, María Luisa; JEEVANANDAM, Jaison; *et al.* Review on Natural, Incidental, Bioinspired, and Engineered Nanomaterials: History, Definitions, Classifications, Synthesis, Properties, Market, Toxicities, Risks, and Regulations. **Nanomaterials**, v. 12, n. 2, 2022. DOI: 10.3390/nano12020177.
3. LAXMI, Vijaya; THAKRE, Chaitanya; BISARYA, Abhishek; *et al.* An innovative approach for the development of sound absorbing material using industrial wastes. **Construction and Building Materials**, v. 369, p. 130523, 2023. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.130523.
4. SAKSHI BAJAAL. **Environmental Biotechnology Market - Global Industry Size, Share, Trends, Opportunity, and Forecast, 2018-2028 Segmented By Product (Microbial Blends, Nutrients, Enzymes, Microbes), By Application (Wastewater Treatment, Bioremediation, Other Applications), By Technology (Tissue engineering and regeneration, Cell-based Assays, Nanobiotechnology, Fermentation, Chromatography, DNA Sequencing, PCR Technology, Others) Region and Competition 2018-2028**. Noida: [s.n.], 2023.
5. LAXMI, Vijya; SINGHVI, Nirjara; AHMAD, Nabeel; *et al.* Emerging Field of Nanotechnology in Environment. **Indian Journal of Microbiology**, v. 63, n. 3, p. 244–252, 2023. DOI: 10.1007/s12088-023-01092-7.
6. THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES. The Nobel Prize in Chemistry 2023. **The Royal Swedish Academy of Sciences**, 2023. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2023/press-release/>>. Acesso em: 24 out. 2023.
7. MANSUR, Herman Sander. Quantum dots and nanocomposites. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology**, v. 2, n. 2, p. 113–129, 2010. DOI: 10.1002/wnan.78.
8. EFROS, Alexander L.; BRUS, Louis E. Nanocrystal Quantum Dots: From Discovery to Modern Development. **ACS Nano**, v. 15, n. 4, p. 6192–6210, 2021. DOI: 10.1021/acsnano.1c01399.
9. BARROW, G. M. **Introduction to molecular spectroscopy**. International Studen. [s.l.]: McHill, 1962.

10. FOMENTO, Vasiliy; NESBITT, David J. Solution control of radiative and nonradiative lifetimes: A novel contribution to quantum dot blinking suppression. **Nano Letters**, v. 8, n. 1, p. 287–293, 2008. DOI: 10.1021/nl0726609.
11. BEATTIE, A. R.; LANDSBERG, P. T. Auger effect in semiconductors. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 249, n. 1256, p. 16–29, 1959. DOI: 10.1098/rspa.1959.0003.
12. BARUAH, Jejiron Maheswari; KALITA, Sanjeeb; NARAYAN, Jyoti. Green chemistry synthesis of biocompatible ZnS quantum dots (QDs): their application as potential thin films and antibacterial agent. **International Nano Letters**, v. 9, n. 2, p. 149–159, 2019. DOI: 10.1007/s40089-019-0270-x.
13. PU, Yuan; CAI, Fuhong; WANG, Dan; *et al.* Colloidal Synthesis of Semiconductor Quantum Dots toward Large-Scale Production: A Review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 6, p. 1790–1802, 2018. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b04836.
14. BRICHKIN, S B; RAZUMOV, V F. Colloidal quantum dots: synthesis, properties and applications. **Russian Chemical Reviews**, v. 85, n. 12, p. 1297–1312, 2016. DOI: 10.1070/rcr4656.
15. TOVSTUN, Sergey A; RAZUMOV, Vladimir F. Preparation of nanoparticles in reverse microemulsions. **Russian Chemical Reviews**, v. 80, n. 10, p. 953–969, 2011. DOI: 10.1070/rc2011v080n10abeh004154.
16. CAIRES, Anderson J.; MANSUR, Alexandra A.P.; CARVALHO, Isadora C.; *et al.* Green synthesis of ZnS quantum dot/biopolymer photoluminescent nanoprobe for bioimaging brain cancer cells. **Materials Chemistry and Physics**, v. 244, 2020. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.122716.
17. CAIRES, Anderson de Jesus. **Nucleação e crescimento de nanohíbridos núcleo/casca Au@ZnS por rota coloidal aquosa mediada por carboximetilcelulose e estudo de propriedades nanofotônicas.** 2020. Disponível em: <https://ppgem.eng.ufmg.br/tese_listagem.php>. Acesso em: 9 out. 2023.
18. SARANGI, Biswaprakash; MISHRA, Sneha Prabha; BEHERA, Nabakrushna. Advances in green synthesis of ZnS nanoparticles: An overview. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 147, 2022. DOI: 10.1016/j.mssp.2022.106723.
19. LABIADH, Houcine; HIDOURI, Slah. ZnS quantum dots and their derivatives: Overview on identity, synthesis and challenge into surface modifications for restricted applications ZnS

- quantum dots and their derivatives. **Journal of King Saud University - Science**, v. 29, n. 4, p. 444–450, 2017. DOI: 10.1016/j.jksus.2016.12.001.
20. DHUPAR, Anu; KUMAR, Suresh; TULI, Hardeep Singh; *et al.* In-doped ZnS nanoparticles: structural, morphological, optical and antibacterial properties. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 127, n. 4, 2021. DOI: 10.1007/s00339-021-04425-9.
21. RAMANERY, Fábio Pereira; MANSUR, Herman Sander; MANSUR, A. P. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Semicondutoras com Estrutura tipo “Núcleo/Casca” CdSe/CdS obtidas por Rota Coloidal Aquosa**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/BUOS-967HPQ?locale=pt_BR>. Acesso em: 15 out. 2023.
22. OPOKU, Francis; GOVENDER, Krishna Kuben; VAN SITTERT, Cornelia Gertina Catharina Elizabeth; *et al.* Understanding the mechanism of enhanced charge separation and visible light photocatalytic activity of modified wurtzite ZnO with nanoclusters of ZnS and graphene oxide: From a hybrid density functional study. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 16, p. 8140–8155, 2017. DOI: 10.1039/c7nj01942d.
23. MEHMOOD, Raja Yasir; AFSAR, M. F.; JAMIL, A.; *et al.* Study of electric conduction mechanisms, dielectric relaxation behaviour and density of states in zinc sulphide nanoparticles. **Journal of Taibah University for Science**, v. 15, n. 1, p. 1144–1155, 2021. DOI: 10.1080/16583655.2021.2011595.
24. YU, Peter Y; CARDONA, Manuel. **Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties, 4th Edition**. [s.l.: s.n.], 2010. Disponível em: <<https://sites.ifi.unicamp.br/brum/files/2014/01/Semiconductors-Yu-Cardona.pdf>>. Acesso em: 24 out. 2023.
25. KAMAT, Prashant V. Semiconductor nanocrystals: To dope or not to dope. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 21, p. 2832–2833, 2011. DOI: 10.1021/jz201345y.
26. IVANCHENKO, Mariia V.; RAYEVSKA, Oleksandra E.; STROYUK, Oleksandr L.; *et al.* Colloidal indium sulfide quantum dots in water: synthesis and optical properties. **MRS Proceedings**, v. 1617, p. 163–169, 2013. DOI: 10.1557/opl.2013.1180.
27. HELISO DOLLA, Tarekegn; MATTHEWS, Thabo; WENDY MAXAKATO, Nobanathi; *et al.* Recent advances in transition metal sulfide-based electrocatalysts and photocatalysts for nitrogen fixation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 928, p. 117049, 2023. DOI: 10.1016/j.jelechem.2022.117049.

28. ALI, Ahmed I.; IBRAHIM, Medhat; HASSEN, A. New fabrication method for di-indium tri-sulfuric (In₂S₃) thin films. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 7033, 2022. DOI: 10.1038/s41598-022-11107-w.
29. LI, Rujie; TANG, Libin; ZHAO, Qing; *et al.* In₂S₃ Quantum Dots: Preparation, Properties and Optoelectronic Application. **Nanoscale Research Letters**, v. 14, n. 1, p. 161, 2019. DOI: 10.1186/s11671-019-2992-0.
30. MAY, Bambesiwe M.; BAMBO, Mokae F.; HOSSEINI, Seyed Saeid; *et al.* A review on I–III–VI ternary quantum dots for fluorescence detection of heavy metals ions in water: optical properties, synthesis and application. **RSC Advances**, v. 12, n. 18, p. 11216–11232, 2022. DOI: 10.1039/D1RA08660J.
31. AMARAL-JÚNIOR, Josué C.; MANSUR, Alexandra A.P.; CARVALHO, Isadora C.; *et al.* Tunable luminescence of Cu-In-S/ZnS quantum dots-polysaccharide nanohybrids by environmentally friendly synthesis for potential solar energy photoconversion applications. **Applied Surface Science**, v. 542, p. 148701, 2021. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148701.
32. CARVALHO, Isadora C.; MANSUR, Alexandra A.P.; CARVALHO, Sandhra M.; *et al.* L-cysteine and poly-L-arginine grafted carboxymethyl cellulose/Ag-In-S quantum dot fluorescent nanohybrids for in vitro bioimaging of brain cancer cells. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 133, p. 739–753, 2019. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.04.140.
33. MANSUR, Alexandra A. P.; MANSUR, Herman S.; TABARE, Camila; *et al.* Eco-friendly AgInS₂/ZnS quantum dot nanohybrids with tunable luminescent properties modulated by pH-sensitive biopolymer for potential solar energy harvesting applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 18, p. 16702–16717, 2019. DOI: 10.1007/s10854-019-00719-0.
34. NORRIS, David J; EFROS, Alexander L; ERWIN, Steven C. **Doped Nanocrystals**. [s.l.: s.n.], 2001. Disponível em: <<https://www.science.org>>.
35. CHEN, Dingan; VISWANATHA, Ranjani; ONG, Grace L.; *et al.* Temperature dependence of “elementary processes” in doping semiconductor nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 26, p. 9333–9339, 2009. DOI: 10.1021/ja9018644.
36. DU, Mao Hua; ERWIN, Steven C.; EFROS, Al L. Trapped-dopant model of doping in semiconductor nanocrystals. **Nano Letters**, v. 8, n. 9, p. 2878–2882, 2008. DOI: 10.1021/nl8016169.
37. ERWIN, Steven C.; ZU, Lijun; HAFTEL, Michael I.; *et al.* Doping semiconductor nanocrystals. **Nature**, v. 436, n. 7047, p. 91–94, 2005. DOI: 10.1038/nature03832.

38. WANG, Yongbo; LIANG, Xuhua; LIU, Enzhou; *et al.* Incorporation of lanthanide (Eu³⁺) ions in ZnS semiconductor quantum dots with a trapped-dopant model and their photoluminescence spectroscopy study. **Nanotechnology**, v. 26, n. 37, 2015. DOI: 10.1088/0957-4484/26/37/375601.
39. YANG, Yongan; CHEN, Ou; ANGERHOFER, Alexander; *et al.* Radial-position-controlled doping in CdS/ZnS core/shell nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 38, p. 12428–12429, 2006. DOI: 10.1021/ja064818h.
40. PRADHAN, Narayan; GOORSKEY, David; THESSING, Jason; *et al.* An alternative of CdSe nanocrystal emitters: Pure and tunable impurity emissions in ZnSe nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 50, p. 17586–17587, 2005. DOI: 10.1021/ja055557z.
41. BOORMAN, R. S.; SUTHERLAND, J. K. Subsolidus phase relations in the ZnS-In₂S₃ system: 600 to 1080 °C. **Journal of Materials Science**, v. 4, n. 8, p. 658–671, 1969. DOI: 10.1007/BF00742421.
42. FERREIRA, Elizabeth de Magalhães Massena. **Uso de Espuma de Poliuretano na Extração de Índio de Meio Iodeto**. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2003. DOI: 10.17771/PUCRio.acad.4774. Disponível em: <<https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=4774@1>>. Acesso em: 1 out. 2023.
43. ERATHODIYIL, Nandan; YING, Jackie Y. Functionalization of inorganic nanoparticles for bioimaging applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 44, n. 10, p. 925–935, 2011. DOI: 10.1021/ar2000327.
44. VNT KUCHIBHATLA, Satyanarayana; KARAKOTI, As; SEAL, S. **Colloidal Stability by Surface Modification**. [s.l.: s.n., s.d.].
45. ANAND, Kalaiselvi Velayutham *et al.* A Review on the Removal of Dye, Pesticide and Pathogens from Waste Water Using Quantum Dots. **European Journal of Advanced Chemistry Research**, [S. l.], v. 1, n. 5, 2020. DOI: 10.24018/ejchem.2020.1.5.14.
46. BANERJEE, Anusuya; PONS, Thomas; LEQUEUX, Nicolas; *et al.* Quantum dots-DNA bioconjugates: Synthesis to applications. **Interface Focus**, v. 6, n. 6, 2016. DOI: 10.1098/rsfs.2016.0064.
47. SINGHAL, Manju; SHARMA, J. K.; KUMAR, Sunil. Effect of biocompatible glutathione capping on core-shell ZnS quantum dots. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 23, n. 7, p. 1387–1392, 2012. DOI: 10.1007/s10854-011-0603-7.

48. MANSUR, Alexandra A.P.; MANSUR, Herman S.; DE CARVALHO, Sandhra M.; *et al.* Surface biofunctionalized CdS and ZnS quantum dot nanoconjugates for nanomedicine and oncology: to be or not to be nanotoxic? **International Journal of Nanomedicine**, v. 11, p. 4669–4690, 2016. DOI: 10.2147/IJN.S115208.
49. SCHNEPP, Zoe. Biopolymers as a flexible resource for nanochemistry. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 4, p. 1096–1108, 2013. DOI: 10.1002/anie.201206943.
50. HUAWEICHEM. CMC. <https://www.huawei-chem.com/pt/products/cmc/>.
51. AGHABABAI BENI, Ali; JABBARI, Hadi. Nanomaterials for Environmental Applications. **Results in Engineering**, v. 15, p. 100467, 2022. DOI: 10.1016/j.rineng.2022.100467.
52. MANSUR, Alexandra A.P.; CUSTÓDIO, Dircéia A.C.; DORNELES, Elaine M.S.; *et al.* Nanoplexes of ZnS quantum dot-poly-l-lysine/iron oxide nanoparticle-carboxymethylcellulose for photocatalytic degradation of dyes and antibacterial activity in wastewater treatment. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 231, p. 123363, 2023. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123363.
53. SUN, Peng; XING, Zipeng; LI, Zhenzi; *et al.* Recent advances in quantum dots photocatalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 458, p. 141399, 2023. DOI: 10.1016/j.cej.2023.141399.
54. SINERGIA CIENTÍFICA. **Azul de Metileno (CI. 52015)**. <https://www.sinergiacientifica.com.br/produto/azul-de-metileno/>.
55. MERCK. **Alaranjado de metilo**. https://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Methyl-orange-solution-0.10-0,MDA_CHEM-101323.
56. KHAN, Idrees; SAEED, Khalid; ZEKKER, Ivar; *et al.* Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. **Water**, v. 14, n. 2, p. 242, 2022. DOI: 10.3390/w14020242.
57. SHOKRI, Aref; SANAVI FARD, Mahdi. A critical review in the features and application of photocatalysts in wastewater treatment. **Chemical Papers**, v. 76, n. 9, p. 5309–5339, 2022. DOI: 10.1007/s11696-022-02256-3.
58. JOUYANDEH, Maryam; MOUSAVI KHADEM, Seyed Soroush; HABIBZADEH, Sajjad; *et al.* Quantum dots for photocatalysis: synthesis and environmental applications. **Green Chemistry**, v. 23, n. 14, p. 4931–4954, 2021. DOI: 10.1039/D1GC00639H.

59. ZIKALALA, Nkosingiphile; PARANI, Sundararajan; TSOLEKILE, Ncediwe; *et al.* Facile green synthesis of ZnInS quantum dots: temporal evolution of their optical properties and cell viability against normal and cancerous cells. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 27, p. 9329–9336, 2020. DOI: 10.1039/D0TC02098B.
60. MANSUR, Alexandra A.P.; MANSUR, Herman S.; RAMANERY, Fábio P.; *et al.* “Green” colloidal ZnS quantum dots/chitosan nano-photocatalysts for advanced oxidation processes: Study of the photodegradation of organic dye pollutants. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 158–159, p. 269–279, 2014. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.04.026.
61. ÜK, Nida; AYKUT, Sümeyye; JAHANGIRI, Hadi; *et al.* Indium-based quantum dots trapped in solid-state matrices: a one-pot synthesis, thermoresponsive properties, and enhanced micropollutant removal. **New Journal of Chemistry**, v. 48, n. 22, p. 10074–10086, 2024. DOI: 10.1039/D4NJ01219D.
62. KHALED, Rabab K.; WAHBA, Mohammed A.; BADRY, Magda D.; *et al.* Highly ordered pure and indium-incorporated MCM-41 mesoporous adsorbents: synthesis, characterization and evaluation for dye removal. **Journal of Materials Science**, v. 57, n. 7, p. 4504–4527, 2022. DOI: 10.1007/s10853-022-06877-7.
63. WARRIER, Anita R; BINGI, Jayachandra; VIJAYAN, C. Plasmon-Assisted Enhancement and Tuning of Optical Properties in β -In₂S₃ Quantum Dots. **Plasmonics**, v. 11, n. 4, p. 953–961, 2016. DOI: 10.1007/s11468-015-0129-6.