

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS**

YAGO CAMPOS DE LIMA LANGER

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS LUMINESCENTES PARA CONVERSÃO
DE ENERGIA SOLAR**

**POÇOS DE CALDAS/MG
2025**

YAGO CAMPOS DE LIMA LANGER

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS LUMINESCENTES PARA CONVERSÃO
DE ENERGIA SOLAR**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas.

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Gael Yves Poirier

POÇOS DE CALDAS/MG

2025

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Langer, Yago Campos de Lima.

Desenvolvimento de materiais luminescentes para conversão de energia solar / Yago Campos de Lima Langer. - Poços de Caldas, MG, 2025.

88 f. : il. -

Orientador(a): Gael Yves Poirier.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2025.

Bibliografia.

1. Coacervatos. 2. Polifosfato de sódio. 3. Pontos quânticos. 4.
Luminescência. 5. Dispositivos fotovoltaicos. I. Poirier, Gael Yves, orient. II.
Título.

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS LUMINESCENTES PARA CONVERSÃO DE ENERGIA SOLAR

O Presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação da Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Aprovada em: 14 de fevereiro de 2025.

Prof. Dr. Gael Yves Poirier
Presidente da Banca Examinadora
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Camila Pereira
Instituição: Instituto Federal de São Paulo

Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas
Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Documento assinado eletronicamente por **Gael Yves Poirier, Professor do Magistério Superior**, em 19/02/2025, às 18:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1432887** e o código CRC **F24C4950**.

Dedico este trabalho, principalmente ao meu pai (in memoriam). Infelizmente, você não está mais fisicamente presente para testemunhar este marco em minha vida, mas sua influência e amor continuam a guiar meu caminho. Esta dissertação é uma homenagem ao seu legado, uma expressão da gratidão profunda que sinto por tudo o que fez por mim.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Luciano e Aline, pelo amor e apoio incondicional em todos os momentos da minha vida, e por desde pequeno me incentivarem a trilhar o caminho dos estudos, me deixando a maior herança que alguém pode receber, que é amor e conhecimento;

À minha esposa, Tatiane, por todo amor e apoio que me dá todos os dias, por sempre ver o melhor de mim e, principalmente, por acreditar em mim, mesmo quando eu mesmo não acredito. Agradeço também pelo companheirismo e por estar ao meu lado no pior momento da minha vida. Sem você este trabalho não existiria;

Ao meu irmão Breno pelo amor e companheirismo, mesmo que de longe;

Aos meus avós Nadir, Leila e Arthur, por todo amor e apoio que sempre me deram e por ajudarem a formar meu caráter e ser a pessoa que sou hoje;

À minha sogra Valmira por todo amor e por ser como uma segunda mãe para mim;

Ao meu orientador Gael Yves Poirier, pelo qual sou imensamente grato por todos os ensinamentos, pela paciência, compreensão e pela oportunidade que me deu de trabalhar consigo;

Aos amigos e colegas do laboratório Gislene, Raphael, Ana Flávia, Patrícia, Guto, Pedro, Rafael, Victor, Otávio, Louise, Yasmin, Victoria, Mariana e Vanessa pelo conhecimento e apoio, além das conversas e risadas que tornavam o ambiente mais leve e agradável;

Ao professor Dr. Roni Antonio Mendes por todo ensinamento e parceria durante a pesquisa;

À UNIFAL pela oportunidade de realizar o curso;

Aos funcionários da UNIFAL, em especial ao Cristiano e a Ju, por todo ensinamento e pelas conversas;

À Profa. Dra. Camila Pereira por me apresentar o mundo da pesquisa e me ensinar toda a base que tenho sobre vidros.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil CAPES pela bolsa de mestrado;

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

"Nada na vida deve ser temido, apenas compreendido. Agora é hora de compreender mais, para que possamos temer menos."

Marie Curie

RESUMO

Esse trabalho teve por meta desenvolver novos materiais amorfos transparentes que possam ser utilizados para revestimento de células solares para conversão de luz ultravioleta em luz visível, visando aumento de eficiência de conversão. Para conversão da radiação UV em visível, foram desenvolvidos pontos quânticos (PQ) de CdS puros e dopados. Esses PQs foram caracterizados quanto às propriedades ópticas e morfológicas. Como suporte transparente e de baixo custo para esses PQs, foi investigada a formação de coacervatos a partir de polifosfato de sódio (NaPO_3) e cátions metálicos. O objetivo principal foi desenvolver materiais com propriedades ópticas ajustáveis para aplicações em dispositivos fotovoltaicos e luminescentes. A metodologia envolveu a preparação de coacervatos utilizando diferentes cátions (Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}) e dois precursores de NaPO_3 , seguido pela caracterização desses coacervatos e das nanopartículas de CdS puro e dopados sintetizados. Os resultados mostram que o AlCl_3 é o cátion mais eficaz para formar coacervatos transparentes e sólidos, especialmente quando combinado com NaPO_3 sintetizado a partir de NaH_2PO_4 fundido a 800°C . Além disso, a espectroscopia de absorção Uv-vis e a espectroscopia de luminescência revelam que os pontos quânticos de CdS apresentam deslocamentos significativos na banda de absorção e emissão, confirmando o efeito de confinamento quântico. A viabilidade dos coacervatos de AlCl_3 como matrizes para a dispersão de nanopartículas luminescentes que possam converter a radiação UV em luz visível está sendo verificada, além da necessidade de otimização dos métodos de secagem para evitar a cristalização dos coacervatos.

Palavras-chave: coacervatos; polifosfato de sódio; pontos quânticos; luminescência; dispositivos fotovoltaicos.

ABSTRACT

This work aims to develop new transparent amorphous materials that can be used as coatings for solar cells to convert ultraviolet light into visible light, thereby increasing conversion efficiency. To achieve UV-to-visible light conversion, pure and doped CdS quantum dots (QDs) were developed. These QDs were characterized in terms of their optical and morphological properties. As a transparent and low-cost support for these QDs, the formation of coacervates from sodium polyphosphate (NaPO_3) and metal cations was investigated. The main objective is to develop materials with tunable optical properties for applications in photovoltaic and luminescent devices.

The methodology involved preparing coacervates using different cations (Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}) and two NaPO_3 precursors, followed by the characterization of these coacervates and the synthesized pure and doped CdS nanoparticles. The results show that AlCl_3 is the most effective cation for forming transparent and solid coacervates, particularly when combined with NaPO_3 synthesized from NaH_2PO_4 melted at 800°C . Furthermore, UV-Vis absorption spectroscopy and luminescence spectroscopy reveal that CdS quantum dots exhibit significant shifts in absorption and emission bands, confirming the quantum confinement effect.

The viability of AlCl_3 coacervates as matrices for dispersing luminescent nanoparticles capable of converting UV radiation into visible light is being assessed, along with the need to optimize drying methods to prevent coacervate crystallization.

Keywords: coacervates; sodium polyphosphate; quantum dots; luminescence; photovoltaic devices.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Ilustração dos componentes de um sistema fotovoltaico	18
Figura 2 -	Porcentagem das técnicas utilizadas na produção dos painéis fotovoltaicos.....	19
Figura 3 -	Representação do efeito fotovoltaico num painel solar.....	21
Figura 4 -	Banda de absorção de alguns semicondutores	22
Figura 5 -	Banda de absorção do Silício (Si).....	22
Figura 6 -	Espectro solar com a representação da absorção de uma célula de c-Si e regiões espectrais onde ocorre conversão ascendente e descendente.	23
Figura 7 -	Representação das densidades de estados acessíveis em função dos espaços limitados dos elétrons em a) bulk (3d), b) poço quântico, c) fio quântico, d) ponto quântico.	25
Figura 8 -	Ilustração do efeito do confinamento quântico no gap de energia, conforme a diminuição do tamanho das nanopartículas semicondutoras.....	26
Figura 9 -	Cores emitidas por pontos quânticos com tamanhos crescentes, dispostos em sequência da esquerda para a direita (parte superior). Espectros de emissão de fluorescência do mesmo tipo de ponto quântico, variando de acordo com o tamanho.	27
Figura 10 -	Cadeia linear de polifosfato.....	30
Figura 11 -	Esquema ilustrativo de um forno DSC.	35
Figura 12 -	Exemplo de curva DSC de um material vítreo.	36
Figura 13 -	Exemplo de um difratograma característico do ferro.	39
Figura 14 -	Diagrama do funcionamento da técnica de espectroscopia de absorção.	42
Figura 15 -	Esquema ilustrativo do espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e anti-Stokes.	43
Figura 16 -	Rota de decomposição do NaH_2PO_4 para formar as cadeias de NaPO_3	46
Figura 17 -	Esquema sobre a síntese dos fosfatos pela fusão e resfriamento de precursores.	47
Figura 18 -	Esquema do representativo do estudo de solubilização dos fosfatos.	48

Figura 19 -	Esquema da síntese dos coacervatos.	51
Figura 20 -	Fórmula estrutural do MPA.	52
Figura 21 -	Esquema de síntese dos pontos quânticos.....	53
Figura 22 -	Teste CPPs com 1 mol.L ⁻¹ / 0,665 mol.L ⁻¹ do cátion	57
Figura 23 -	Teste CPPs com 2mol.L ⁻¹ /1,333mol.L ⁻¹ do cátion	58
Figura 24 -	Teste CPPs com 4mol.L ⁻¹ / 2,666mol.L ⁻¹ do cátion.....	59
Figura 25 -	Teste CPPs com Precursor 1 + 2mol.L ⁻¹ / 1,333mol.L ⁻¹ do cátion	60
Figura 26 -	Teste CPPs com Precursor 2 + 2mol.L ⁻¹ / 1,333mol.L ⁻¹ do cátion.....	61
Figura 27 -	Coacervatos de AlCl ₃ apresentando cristalização.....	62
Figura 28 -	Antes e depois da secagem no dessecador	63
Figura 29 -	Antes e depois da secagem na estufa.	63
Figura 30 -	Solução saturada de NaPO ₃	64
Figura 31 -	Coacervatos preparados a partir de diferentes tempos de fusão do NaH ₂ PO ₄	66
Figura 32 -	Curva DSC das amostras fosfatos fundidos por diferentes tempos de fusão.	68
Figura 33 -	Proposta de decomposição do NaH ₂ PO ₄	69
Figura 34 -	Análise DSC-tga do coacervato de AlCl ₃	70
Figura 35 -	Difratogramas das amostras de CdS e CdS dopado nas proporções de 1:2:1, 1:2:1:0,1Cu e 1:2:1:0,1Mn.....	71
Figura 36 -	Espectros Raman obtidos dos QDs de CdS e CdS dopado nas proporções: 1:2:1, 1:2:1:0,1Cu e 1:2:1:0,1Mn.....	72
Figura 37 -	Espectro de absorção no uv-vis do CdS bulk.	74
Figura 38 -	Espectro de absorção no uv-vis das amostras de CdS.....	75
Figura 39 -	Espectros de emissão dos pontos quânticos de CdS.	76
Figura 40 -	Imagem de MET dos PQs de CdS.	78
Figura 41 -	Histograma da distribuição de tamanho dos PQs	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Alguns dos tipos de medidas e técnicas de análises térmicas possíveis	34
Tabela 2 -	Parâmetros para cada teste inicial de coacervato	50
Tabela 3 -	Resultados do teste de solubilidade dos fosfatos preparados por diferentes tempos de fusão	67
Tabela 4 -	Atribuição de bandas do espectro Raman obtido para os pontos quânticos de CdS e CdS dopados nas proporções: 1:2:1, 1:2:1:0,1Cu e 1:2:1:0,1Mn	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

0D	sem dimensão
1D	1 dimensão
3D	3 dimensões
A	Ampére
Ag	Prata
Al	Alumínio
AlCl ₃	Cloreto de alumínio
ASTM	Sociedade Americana de Testes de Materiais
Bulk	Monólito
c-CdS	Sulfeto de cádmio cúbico
Ca	Cálcio
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
Cd	Cádmio
CdCl ₂	Cloreto de Cádmio
CdS	Sulfeto de Cádmio
CdSe	Seleneto de Cádmio
CdS:Cu	Sulfeto de cádmio dopado com cobre
CdS:Mn	Sulfeto de cádmio dopado com manganês
CH ₃ COO ₂	Acetato
cm	Centímetros
Co	Cobalto
CPPs	Coacervatos de polifosfatos
Cu	Cobre
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
E _g	Bandas Proibidas
Eu	Európio
eV	ElétronVolt
Fe	Ferro
g	gramas
h	Horas
h-CdS	Sulfeto de cádmio hexagonal

ICTA	Confederação Internacional de Análises Térmicas
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada
IIA	Alcalinos terrosos
L	Litros
Ln	Lantanídeos
LO	Modo óptico longitudinal
M	Molar
MgCl ₂	Cloreto de Magnésio
Min	Minutos
mL	Mililitro
Mn	Manganês
MPA	Ácido 3-mercaptopropiônico
N ₂	Gás Nitrogênio
Nº	Número
N (E)	Densidade de estados eletrônicos
Na ₂ CO ₃	Carbonato de sódio
Na ₂ S	Sulfeto de sódio
NaH ₂ PO ₄	Dihidrogenofosfato de sódio
NaPO ₃	Fosfato de sódio
NH ₄ H ₂ PO ₄	Fosfato de amônio
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio
Ni	Níquel
Nm	Nanômetros
O	Oxigênio
P	Fósforo
PQ	Ponto Quântico
PO ₄ ³⁻	Íon fosfato
QD	Quantum Dots
S	Enxofre
T _c	Temperatura de cristalização
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _x	Temperatura de início de cristalização
T _x – T _g	Estabilidade frente a cristalização
Tb	Térbio

TGA	Análise Termogravimétrica
TMA	Análise Termomecânica
TO	Modo óptico transversal
TR ³⁺	Íons Terras raras ³⁺
UNESP	Universidade Estadual Paulista
UNIFAL-MG	Universidade Federal de Alfenas
Uv	Ultravioleta
Uv-vis-ivp	Ultravioleta-visível-infravermelho próximo
W	Watts
XRD	Difração de raios x
ZnCl ₂	Cloreto de zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	<i>PAINÉIS FOTOVOLTAICOS</i>	18
2.1.1	Efeito Fotovoltaico	20
2.1.2	Banda de absorção dos painéis fotovoltaicos	21
2.2	<i>PONTOS QUÂNTICOS</i>	24
2.2.1	Pontos quânticos dopados com metais de transição	28
2.3	<i>FOSFATOS</i>	29
2.4	<i>COACERVATOS</i>	31
2.4.1	Coacervatos de polifosfato	32
3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO – FUNDAMENTOS TEÓRICOS	34
3.1	<i>PROPRIEDADES TÉRMICAS</i>	34
3.1.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	35
3.1.2	Análise termogravimétrica	37
3.2	<i>DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)</i>	37
3.3	<i>ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA</i>	40
3.3.1	Espectroscopia de absorção UV-Vis	40
3.3.2	Espectroscopia Raman	42
3.3.3	Espectroscopia de luminescência	43
3.4	<i>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)</i>	44
4	MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1	<i>PREPARAÇÃO DE NaPO_3 ATRAVÉS DE PRECURSORES</i>	46
4.1.1	Precursor 1: NaH_2PO_4	46
4.1.1.1	Estudo da solubilidade dos hexametáfosfatos de sódio	48
4.1.2	Precursor 2: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e Na_2CO_3	49
4.2	<i>PREPARAÇÃO DOS COACERVATOS</i>	49
4.3	<i>PONTOS QUÂNTICOS</i>	51

4.4	<i>CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL</i>	53
4.5	<i>DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)</i>	54
4.6	<i>ESPECTROSCOPIA RAMAN</i>	54
4.7	<i>ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VISÍVEL</i>	54
4.8	<i>ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA</i>	55
4.9	<i>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA</i>	55
4.10	<i>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)</i>	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1	<i>NAPO₃ C1</i>	57
5.2	<i>NAPO₃ C2</i>	58
5.3	<i>NAPO₃ C3</i>	59
5.4	<i>NAPO₃ F1</i>	60
5.5	<i>NAPO₃ F2</i>	60
5.6	<i>CRISTALIZAÇÃO NO COACERVATO</i>	61
5.7	<i>ALTERNATIVAS DE SECAGEM TESTADAS</i>	62
5.8	<i>VARIAÇÕES NO TEMPO DE FUSÃO DO NAH₂PO₄</i>	64
5.9	<i>ANÁLISES TÉRMICAS DOS FOSFATOS SINTETIZADOS</i>	68
5.10	<i>DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS PONTOS QUÂNTICOS</i>	70
5.11	<i>ESPECTROSCOPIA RAMAN DOS PONTOS QUÂNTICOS</i>	71
5.12	<i>ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS</i>	73
5.13	<i>ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA</i>	76
5.14	<i>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)</i>	77
6	CONCLUSÕES	80
	REFERÊNCIAS	81

1 INTRODUÇÃO

O Brasil, devido à sua vasta gama de recursos naturais, oferece várias possibilidades para ampliar a variedade de fontes de energia em uso. A considerável quantidade de radiação solar que incide no território nacional é a razão para que ocorra o progresso tecnológico nessa área e a intensificação dos estímulos e apoios (Almeida *et al.* 2015).

Conforme Pinho e Galdino (2014), quando se trata da fabricação dos painéis solares, é essencial destacar que a produção dos módulos fotovoltaicos tem sido significativamente influenciada pelas ações do governo, que oferece incentivos tanto fiscais quanto ambientais. Como resultado disso, o incremento na produção desses elementos tem conduzido à diminuição dos gastos associados à implementação dos sistemas.

A situação global referente à geração de energia por meio dos painéis solares fotovoltaicos revela que em 2015, há quase 10 anos, era possível atingir uma capacidade instalada de 100 GW por ano, o que resultava na redução da liberação de aproximadamente 70 milhões de toneladas de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera. Parece um número muito alto, porém, corresponde a apenas 0,17% de todo CO₂ emitido anualmente na atmosfera global, que foi estimado em 40,9 bilhões de toneladas no ano de 2023 (Global Carbon Budget, 2023). Esses números ilustram a importância dos projetos de energia solar fotovoltaica, de modo a possibilitar o aumento dessa redução, contribuindo com o desenvolvimento de uma energia mais limpa (German Solar Industry Association, 2015 *apud* Almeida *et al.*, 2015).

Sob condições laboratoriais ou testes em situações padrão (CTP) - os quais envolvem radiação solar de 1000W/m², temperatura de 25°C e espectro solar AM=1,5 - com a tecnologia atual, é viável produzir células individuais de silício cristalino com uma eficiência superior a 26%. No entanto, devido ao constante progresso nas pesquisas relacionadas às células solares, o limite teórico de eficiência se projeta em direção a 30% (Limite de Schokley-Queiser). Em termos comerciais, a eficiência varia entre 15% e 20% (Green, 2022).

Conforme Pinho e Galdino (2014), existem diversas fontes de perdas envolvidas no funcionamento das células solares, como é possível perceber pela eficiência de cerca de 25% nas células a base de silício. Isso inclui perdas devido à

reflexão da luz incidente, a baixa absorção e conversão de radiação na região do ultravioleta e infravermelho, à recombinação de portadores de carga minoritários e à redução de eficiência causada pela sombra gerada pela malha metálica frontal, dentre diversas outras formas em que a energia solar acaba sendo não aproveitada pela célula fotovoltaica.

Tendo em vista a baixa eficiência de conversão da radiação UV e infravermelha das células solares comerciais, entende-se como uma alternativa promissora para esta limitação, o uso de um revestimento transparente que possa converter essas partes do espectro eletromagnético não aproveitado – possibilitando a absorção de uma faixa maior do espectro, conseqüentemente levando ao aumento da eficiência das células solares.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho consiste em preparar pontos quânticos estáveis de sulfeto de cádmio (CdS) e CdS dopados com metais de transição que possam apresentar alta absorção no ultravioleta e larga emissão no visível e dispersar estes pontos quânticos em matrizes amorfas transparentes, como polímeros ou fosfato (pelo método do coacervato). E então, caracterizar os materiais obtidos, termicamente por calorimetria exploratória diferencial, estruturalmente por espectroscopia Raman, morfologicamente por microscopia eletrônica e avaliar as propriedades ópticas de absorção e emissão na região uv-vis-ivp (ultravioleta-visível-infravermelho próximo).

A justificativa deste trabalho se dá por meio do contexto citado acima, onde a energia solar se apresenta como uma fonte de energia promissora, principalmente no Brasil, devido ao clima do país, e onde muitos investimentos têm sido feitos para desenvolver materiais mais eficientes para este fim, levando ao avanço de uma tecnologia energética que seja sustentável, diminuindo assim a agressão ao meio ambiente.

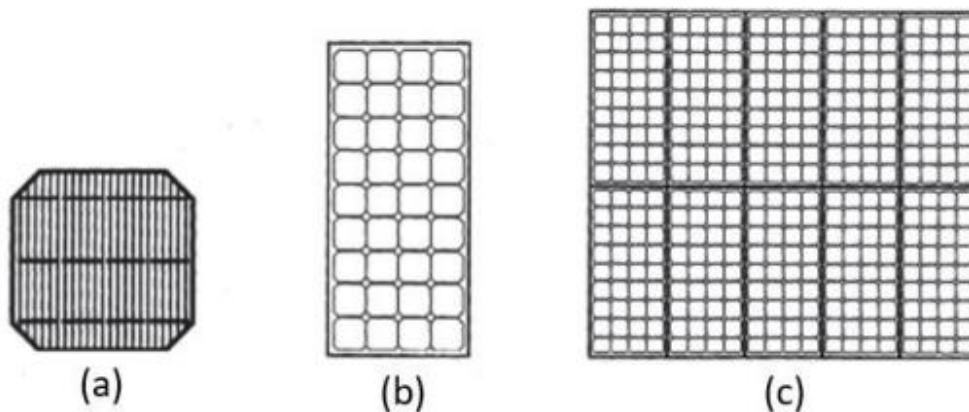
A utilização de materiais dopados com pontos quânticos, por sua vez, se justifica em razão de suas interessantes propriedades ópticas, que permitem a absorção e emissão de luz em comprimentos de onda específicos característicos do material. Além de ser uma tecnologia relativamente recente e promissora em diversas áreas, tais quais a fotônica, biomedicina, iluminação, entre outras.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PAINÉIS FOTOVOLTAICOS

De acordo com Zilles *et al.* (2012), um sistema fotovoltaico consiste na conversão da energia que provêm dos raios solares, em energia elétrica. Isso acontece por meio de módulos fotovoltaicos, compostos por diversas células fotovoltaicas que são capazes de “ler” a radiação solar e fazer então a conversão para energia elétrica. A representação do esquema está ilustrada pela Figura 1.

Figura 1 - Ilustração dos componentes de um sistema fotovoltaico



Fonte: Lima (2017, *apud* Silva, 2023, p.17).

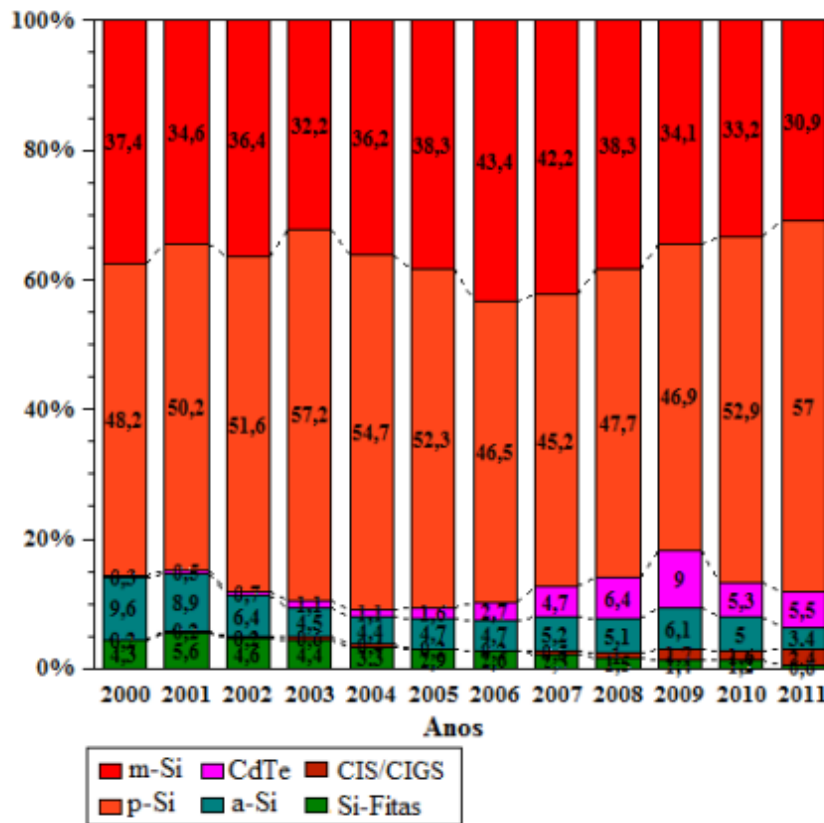
Legenda: a) célula fotovoltaica;
 b) módulo fotovoltaico;
 c) painel fotovoltaico.

Nas últimas sete décadas, várias técnicas de produção de células solares foram criadas, e atualmente, as células produzidas a partir de painéis de silício cristalino (seja monocristalino ou policristalino) são as predominantes no mercado global, com cerca de 87% da produção total, como é constatado pela Figura 2.

Algumas outras tecnologias empregadas para este fim são à base de filmes finos de telureto de cádmio (CdTe), disseleneto de cobre, índio e gálio (CIGS), além de células multijunção de alta eficiência, dentre outras tecnologias existentes (Pinho; Galdino, 2014).

Em relação aos componentes desses painéis, além dos módulos fotovoltaicos, existem outros elementos essenciais que compõem o sistema, garantindo seu funcionamento adequado. Como o inversor, que tem o objetivo de converter a corrente contínua (CC) para corrente alternada (CA) quando se fizer necessário. Dispositivos de desligamento também são utilizados nos condutores de CC e CA, para que seja permitida a interrupção de energia em casos de manutenção pela concessionária de energia elétrica. Dispositivos de proteção são usados para salvaguardar o sistema contra curtos-circuitos e sobretensão (Pereira, 2017).

Figura 2 - Porcentagem das técnicas utilizadas na produção dos painéis fotovoltaicos



Fonte: Hering (2012, *apud* Pinho; Galdino, 2014, p. 104).

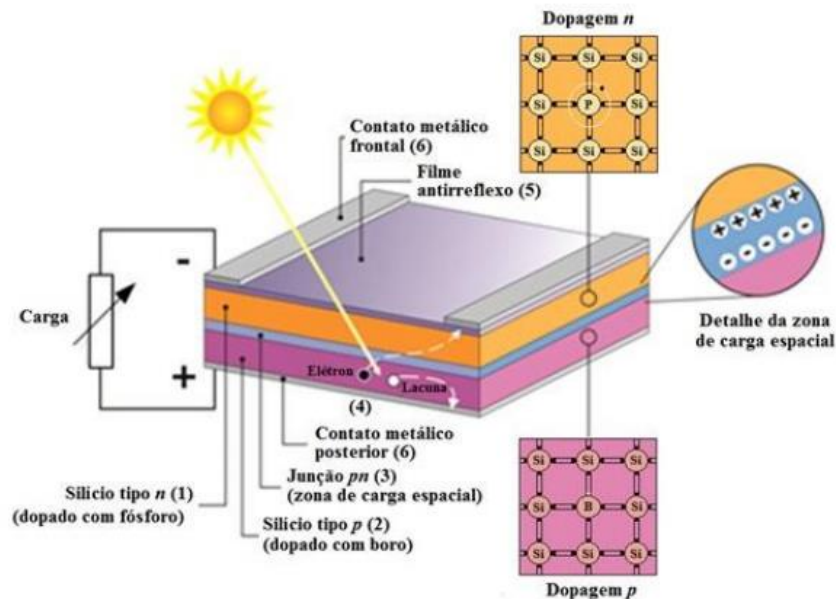
2.1.1 Efeito Fotovoltaico

O efeito fotovoltaico é um fenômeno físico pelo qual a luz incidente em determinados materiais é convertida diretamente em energia elétrica. Foi descoberto por Edmond Becquerel, em 1839, e pode ser explicado, resumidamente, da seguinte forma:

Os painéis solares, com o objetivo de realizar o efeito fotovoltaico, são compostos principalmente por materiais semicondutores, geralmente silício, como visto no tópico anterior. Esses semicondutores são dopados de forma específica para criar uma camada *p-n junction* (junção p-n). A camada n é dopada com impurezas que fornecem elétrons extras, enquanto a camada p é dopada com impurezas que criam buracos (falta de elétrons). No caso do semicondutor ser o silício (átomo tetravalente), a camada n muitas vezes é dopada com fósforo (pentavalente), resultando em um elétron “sobrando”. Arsênio e antimônio também podem ser usados como dopantes doadores de carga, como são conhecidos. Enquanto a camada p é comumente dopada com boro (trivalente), isso faz com que fique faltando um elétron para que as ligações com o silício sejam completadas, esses elétrons faltando são os buracos (Pinho; Galdino, 2014; Zilles *et al.*, 2012).

Ainda segundo os autores, quando a luz solar incide sobre o painel, a parte dessa luz que é absorvida transfere a energia de seus fótons para os elétrons dos átomos do material semicondutor. A energia dos fótons absorvidos é suficiente para liberar elétrons na camada n e preencher os buracos na camada p, criando portadores de carga (elétrons livres na camada n e buracos na camada p). A junção p-n cria uma barreira de potencial elétrico que faz com que os elétrons se movam da camada n para a camada p, enquanto os buracos se movem na direção oposta. Esse movimento gera uma diferença de potencial elétrico entre as camadas, criando uma tensão elétrica. Quando um circuito externo é conectado ao painel solar, a tensão gerada faz com que os elétrons e os buracos se movam através do circuito, criando então corrente elétrica. O processo do efeito fotovoltaico é representado pela Figura 3.

Figura 3 - Representação do efeito fotovoltaico num painel solar



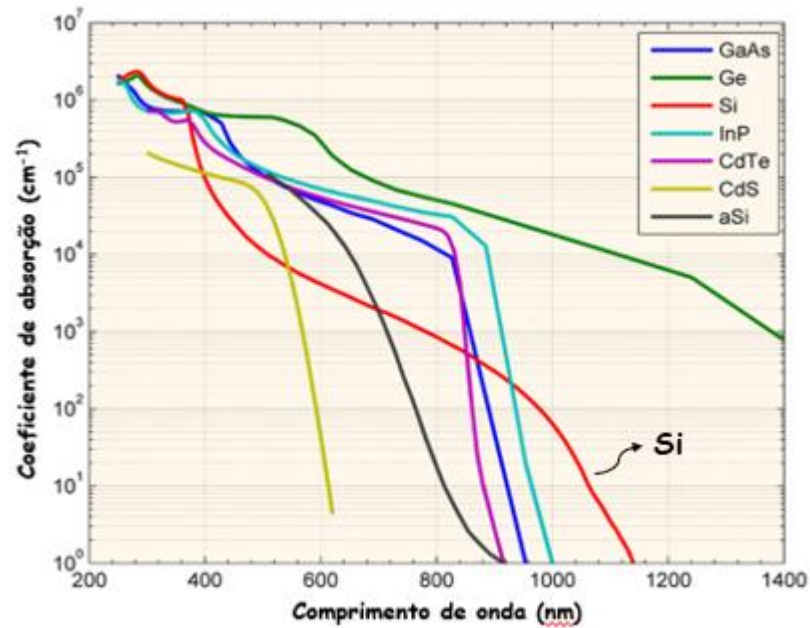
Fonte: Pinho e Galdino (2014, p.112).

2.1.2 Banda de absorção dos painéis fotovoltaicos

Nem toda luz que incide nos painéis solares é absorvida e convertida em energia elétrica. Uma parte dela (inclusive, a maior parte) é perdida (transmitida, refletida, dissipada em calor...). Para que a luz seja absorvida pelo material, seus fótons precisam ter uma energia igual ou maior ao gap de energia do semiconductor, excitando assim seus elétrons e levando-os até a banda de condução, para que ocorra o processo fotovoltaico (Honsberg; Bowden, 2019).

Ainda de acordo com Honsberg e Bowden (2019), na literatura, constam as bandas de absorção de diversos semicondutores (Figura 4), de modo que os engenheiros e pesquisadores possam se basear na hora de escolherem o material que irão utilizar, no caso dos painéis fotovoltaicos.

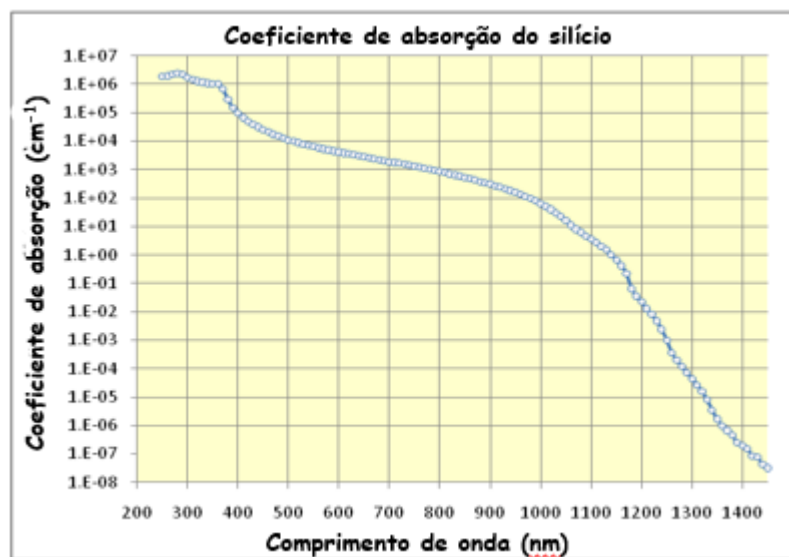
Figura 4 - Banda de absorção de alguns semicondutores



Fonte: Adaptado de Honsberg e Bowden (2019).

A Figura 4 mostra que a banda de absorção do silício (Si), que é o material usado em abundância no âmbito dos painéis solares comerciais, vai de cerca de 400nm a aproximadamente 1.100nm, uma faixa que abrange o espectro visível e um pouco do infravermelho próximo (NIR), sendo melhor representada pela Figura 5.

Figura 5 - Banda de absorção do Silício (Si)

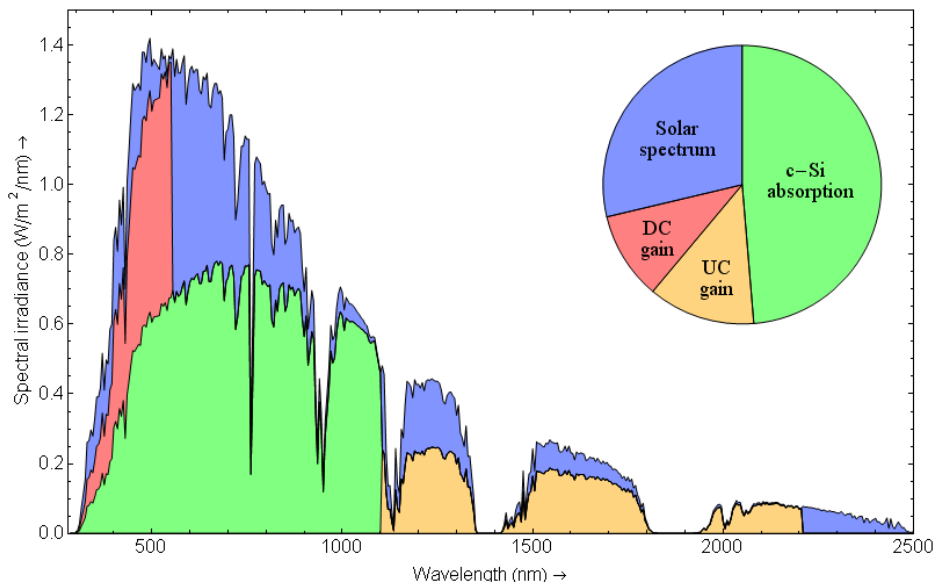


Fonte: Adaptado de Honsberg e Bowden (2019).

Apesar da radiação na região UV possuir fótons com energia maiores que o gap do silício, a absorção é pouco eficiente, pois a energia dos fótons é muito mais alta, fazendo com que toda essa energia em excesso seja perdida, pois os elétrons se termalizam de volta para a banda de condução, tornando o material pouco eficiente nessa faixa do espectro (Honsberg; Bowden, 2019).

Uma célula de silício cristalino (c-Si) consegue absorver a radiação solar no espectro visível e parte do Infravermelho próximo, como mencionado anteriormente, na faixa de 400 a 1.100nm. A partir disso, entra a zona proibida, onde a célula já não consegue absorver, enquanto de 400nm para baixo, a conversão não é eficiente. Além desse intervalo em que os painéis não são capazes de absorver eficientemente, existe também uma limitação acerca da capacidade máxima de radiação que as células são capazes de absorver, mesmo na região do visível. É possível perceber pela Figura 6 que as placas solares podem absorver no máximo 0,8 W/m²/nm de irradiância espectral, sendo que o espectro solar é quase o dobro dessa intensidade.

Figura 6 - Espectro solar com a representação da absorção de uma célula de c-Si e regiões espectrais onde ocorre conversão ascendente e descendente



Fonte: Sousa (2021, p.6).

2.2 PONTOS QUÂNTICOS

Os pontos quânticos – *Quantum Dots (QDs)* –, considerados uma das áreas de estudo de maior potencial na nanotecnologia por Klimov (2003), são semicondutores de tamanho nanométrico (tipicamente entre 1 a 10nm). Nessa escala de tamanho, tanto elétrons quanto buracos passam por um confinamento quântico intenso em todas as três dimensões, resultando em uma alteração completa das características ópticas do cristal, se comparados com o cristal em tamanho “macrométrico”. Essas propriedades podem ser manipuladas de forma controlada controlando o tamanho dos PQs (Alivisatos, 1996). Em razão do seu tamanho reduzido, os pontos quânticos exibem propriedades ópticas distintas, transformando-os em objeto de intensos estudos atualmente. Algumas dessas propriedades incluem:

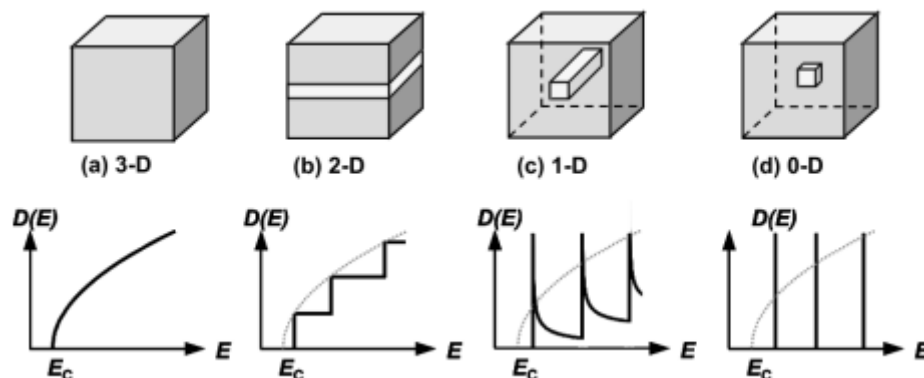
- a) Um amplo espectro de excitação, que permite uma maior variedade de comprimentos de onda para a excitação;
- b) Alta fotoestabilidade, permitindo a excitação por longo tempo sem que se degrade;
- c) Capacidade de se combinarem com moléculas orgânicas sem comprometer a fotoluminescência (Lana Junior, 2015).

Em 1928, Felix Bloch propôs a chamada Teoria de Bloch. As pesquisas analíticas voltadas para a mecânica quântica de cristais basearam-se nesta teoria, oferecendo um processo, de certa forma, simples e prático para compreender o comportamento dos portadores de carga em potenciais periódicos. Esta pesquisa deu origem à teoria de bandas dos sólidos cristalinos, que explicava muito bem o funcionamento dos níveis de energia dos cristais analisados no experimento. Ao contrário dos níveis de energia dos átomos (quantizados), nos cristais formam-se bandas de energia contínuas, bem como os gaps de energia, que são faixas de energias proibidas (E_g). Essas bandas de energia surgem devido à superposição das funções de onda atômicas que formam o cristal. Essa superposição resulta na somatória dos vários estados de energia dos átomos que são possíveis, criando uma área com continuidade energética e a formação de áreas com níveis energéticos proibidos. O *gap* de energia é definido como a mínima energia que é necessária para fazer um elétron se deslocar da banda de valência para a banda de condução (Eisberg; Resnick, 1979).

A densidade de estados eletrônicos é uma propriedade importante para compreender o confinamento quântico. Em um material macroscópico tridimensional (*bulk*), a densidade de estados $N(E)$ é uma função contínua dentro da banda energética, resultando em bandas de energia contínuas devido ao grande número de estados eletrônicos permitidos, que parecem formar um bloco contínuo (Figura 7 (a)). No entanto, se uma das dimensões do *bulk* diminuir a um tamanho comparável ao comprimento de onda do elétron, limitando seu deslocamento em alguma direção espacial, ocorre uma mudança na $N(E)$. Essa restrição altera os níveis de energia disponíveis para os elétrons, resultando em características discretas ou quantizadas na densidade de estados $N(E)$ (Silva, 2008).

Ainda conforme Silva (2008), quando o tamanho do material é intensamente reduzido, ocorre uma diminuição na sobreposição das funções de onda dos portadores de carga, fazendo com que as bandas energéticas se pareçam cada vez mais aos orbitais moleculares. Isso pode ser observado na Figura 7. Observa-se, na nanopartícula resultante, propriedades intermediárias entre os átomos que a constitui e as de um material *bulk*. Este fenômeno, onde o tamanho do material é reduzido a dimensões comparáveis ao comprimento de onda do elétron, é conhecido como confinamento quântico.

Figura 7 - Representação das densidades de estados acessíveis em função dos espaços limitados dos elétrons em a) *bulk* (3d), b) poço quântico, c) fio quântico, d) ponto quântico

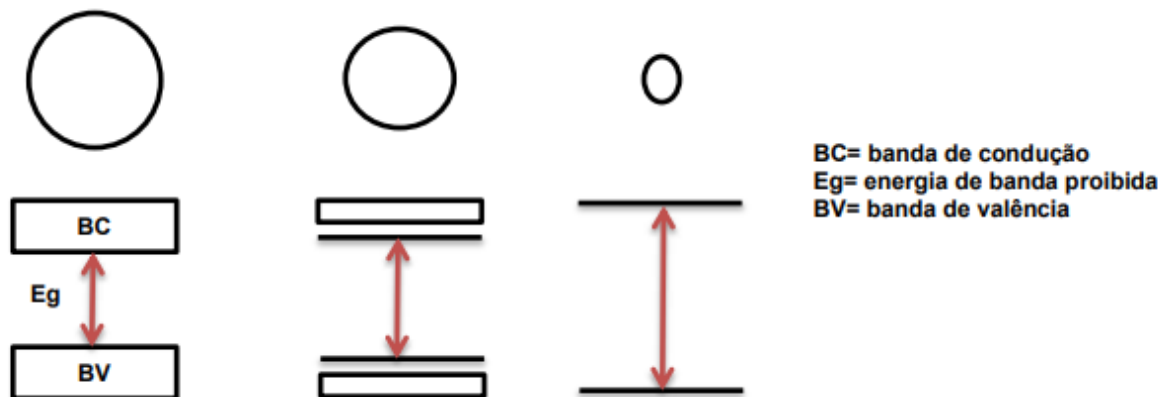


Fonte: Grundmann (2002, p.42).

Dessa forma, em sistemas de menor dimensionalidade, como fios quânticos (1D) ou pontos quânticos (0D), a limitação da mobilidade dos elétrons a dimensões

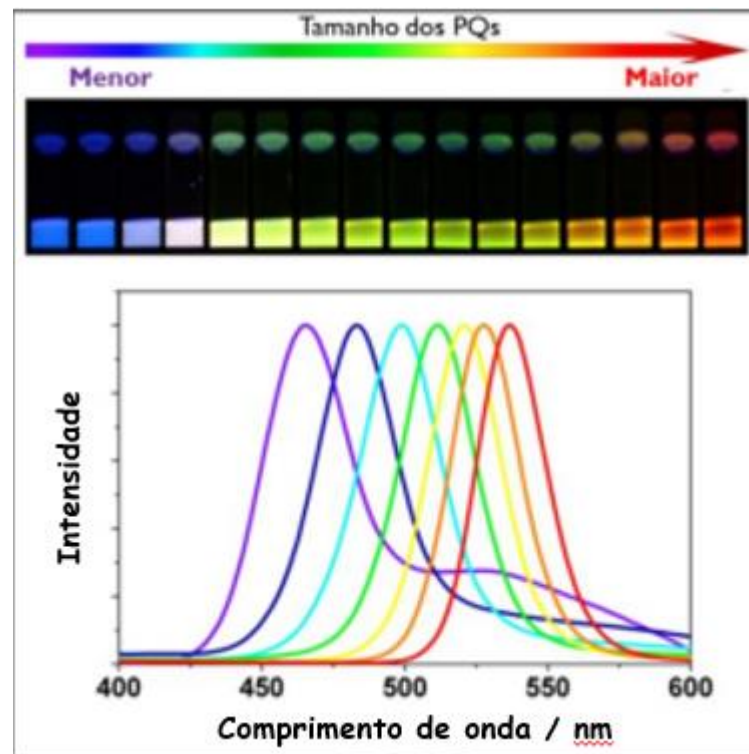
muito pequenas leva a uma alteração radical nas distribuições de estados energéticos acessíveis, manifestando-se na quantização da densidade de estados. Isso está melhor representado pela Figura 7. O confinamento quântico causa a mudança de níveis de energia praticamente contínuos para alguns níveis quantizados à medida que o tamanho do material é reduzido (Weller, 1993). Como consequência, conforme o confinamento é alcançado, a energia do *gap* aumenta. Isso significa que quanto menor for o ponto quântico, maior será o gap de energia, tornando-o um material sintonizável do ponto de vista das propriedades ópticas, sendo possível deslocar sua banda de emissão no sentido do vermelho para o azul, conforme seu tamanho diminui (Rogach *et al.*, 1996). A Figura 8 e Figura 9 representam o efeito do confinamento quântico e seus deslocamentos no espectro conforme variação do tamanho dos pontos quânticos.

Figura 8 - Ilustração do efeito do confinamento quântico no gap de energia, conforme a diminuição do tamanho das nanopartículas semicondutoras



Fonte: Lana Junior (2015, p.6).

Figura 9 - Cores emitidas por pontos quânticos com tamanhos crescentes, dispostos em sequência da esquerda para a direita (parte superior). Espectros de emissão de fluorescência do mesmo tipo de ponto quântico, variando de acordo com o tamanho



Fonte: Santos (2016, p.42).

Na Figura 7(d) há limitação em todas as três dimensões, que é a chamada quantização 0D, os pontos quânticos. Nessa dimensão, não há a menor liberdade de deslocação dos elétrons. Devido à presença de uma densidade discreta de estados energéticos acessíveis, semelhante à dos átomos, os PQs são usualmente chamados de átomos artificiais. Efetivamente, a importância da restrição dos elétrons na quantização da energia foi muito estudada por Efros (Efros; Efros, 1982) e Brus (Brus, 1983) no final da década de 1980. Essa característica de energia quantizada foi o que tornou os pontos quânticos um campo de estudo de grande potencial, já que suas propriedades ópticas são fortemente influenciadas pelo seu tamanho, portanto, manipuláveis.

A absorção de radiação eletromagnética é uma das propriedades ópticas frequentemente analisadas ao avaliar o tamanho dos PQs. Uma característica distinta entre um material em bulk e na sua forma confinada é que, no caso das

nanoestruturas, a curva de absorvância é deslocada para regiões mais energéticas em comparação às curvas de absorvância do bulk (Alivisatos, 1996). Para todos os pontos quânticos, e em todos os casos, a relação entre o tamanho e os níveis de energia são válidos, porém a força dos efeitos do confinamento quântico varia intensamente de acordo com sua composição e suas propriedades eletrônicas. Geralmente, o confinamento quântico é mais acentuado em PQs com massas efetivas menores e energia de gap reduzida (Brus, 1984), além de depender do tamanho relativo entre o ponto quântico e o raio de Bohr do estado ligado do éxciton do material (Wise, 2000).

Essa possibilidade de manipular as propriedades ópticas dos pontos quânticos pelo seu tamanho se mostrou uma aplicação promissora para aumentar a eficiência dos painéis fotovoltaicos. Como foi representado pela Figura 5 e pela Figura 6, um painel de silício absorve a luz na faixa de 400nm a aproximadamente 1.100nm, abrangendo o espectro visível e um pouco do infravermelho próximo. Tendo isso em vista, percebe-se que boa parte da radiação solar não é aproveitada – dentre diversas outras razões – em virtude da faixa de absorção do material empregado, que impede a absorção eficiente da radiação ultravioleta e do infravermelho médio para cima. Uma das propriedades ópticas que pode-se manipular com os pontos quânticos é a absorção e emissão. Dependendo do tamanho do PQ, ele irá absorver e emitir a luz em um comprimento de onda diferente. Portanto, se um determinado ponto quântico for sintonizado para absorver na região UV e conseguir que ele transmita no visível, poderia inseri-lo em uma matriz e utilizar como revestimento em um painel fotovoltaico. Dessa forma, o espectro UV seria absorvido pelo material, convertido em luz visível e então, absorvido pelos módulos solares com maior eficiência.

2.2.1 Pontos quânticos dopados com metais de transição

A dopagem de pontos quânticos com metais de transição é uma estratégia amplamente utilizada para modificar suas propriedades ópticas e eletrônicas. A introdução intencional de impurezas de metais de transição, como cobre (Cu) e manganês (Mn), pode ajustar a emissão dos PQs em uma ampla gama de comprimentos de onda. Por exemplo, a dopagem com Mn em PQs de ZnS resulta em uma emissão amarelo-alaranjada, enquanto a dopagem com Cu pode produzir luminescência azul-esverdeada (Sandri *et al.*, 2017; Zhou; Baneyx, 2011).

Os mecanismos de emissão nos pontos quânticos dopados são complexos e dependem da interação entre os níveis energéticos dos metais dopantes e a matriz semicondutora. A dopagem cria estados intermediários na estrutura eletrônica do PQ, permitindo transições eletrônicas que não estão presentes nos PQs não dopados. Isso resulta em um aumento significativo na intensidade da fotoluminescência e na eficiência quântica, tornando esses materiais promissores para aplicações em potencializadores de células solares (Chaves, 2011; Zhou; Baneyx, 2011).

2.3 FOSFATOS

Os fosfatos são compostos caracterizados por possuírem ligações P-O. Essas ligações têm 1,62Å e ângulos de ligação 102° para o fósforo e 130° para o oxigênio (Flory, 1969).

Na natureza, os fosfatos são encontrados em uma ampla variedade de formas, tanto como parte de minerais, quanto integrantes de biomateriais, e possuem diversas utilidades práticas, como em fertilizantes, composições de detergentes, alimentos, além de servirem como bases para o desenvolvimento de materiais.

Na área de materiais, o significativo interesse na escolha dos fosfatos decorre da sua alta versatilidade, tanto morfológica quanto química, o que possibilita diversas aplicações. Eles podem ser usados na fabricação de alguns tipos de vidros resistentes ao calor, como também para vidros ópticos, podem ser bons catalisadores, além de serem ótimos formadores de coacervatos (Barbosa, 2009; Wakamura *et al.*, 1997).

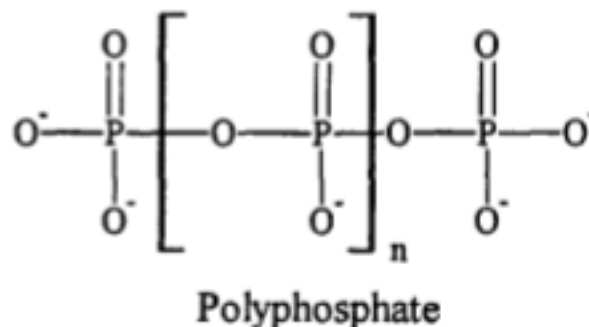
Há quase dois séculos já é datada a possibilidade da formação de complexos envolvendo fosfatos e íons metálicos. Após descobrirem que não havia só um tipo, mas vários tipos diferentes de fosfatos na natureza, percebeu-se que uns destes fosfatos evitavam a precipitação ou dissolviam metais da família IIA. Posteriormente, ligaram essa descoberta à formação de complexos fosfato-metal solúveis em água e que eram relativamente estáveis, formados por forte associação iônica ou por ligação covalente. Este conceito segue sendo peça importante para o entendimento da química do fosfato (Rashchi; Finch, 2000; Van Wazer; Callis, 1958).

De forma generalizada, a classificação dos fosfatos é dada em duas sessões: Os fosfatos condensados e os ortofosfatos. Estes últimos são caracterizados por possuírem somente o íon PO_4^{3-} . Já os condensados, se formam pela polimerização de unidades fosfatos tetraédricos (PO_4) e possuem três subcategorias, que são elas:

metafosfatos cíclicos, polifosfatos lineares e ultrafosfatos, que possuem estruturas tridimensionais (Corbridge, 1995). Dentre os condensados, os polifosfatos lineares ainda são subdivididos em três categorias: os de cadeia curta (com menos de 10 meros), cadeia média (10 a 50 meros) e os altamente poliméricos (mais de 50 meros) (Dias Filho, 2003; Rashchi; Finch, 2000).

O polifosfato de sódio (Sal de Graham), um dos polifosfatos de cadeia longa mais conhecidos e utilizados, é descrito pela fórmula molecular $(\text{NaPO}_3)_n$, com “n” representando o número de unidades fosfato presentes na cadeia. É sintetizado, na indústria, por meio do método de vitrificação por fusão e resfriamento do NaPO_3 fundido, levando então, inicialmente, a um vidro. Em média, uma cadeia polimérica dos vidros fosfato comerciais não ultrapassa 18 unidades (contadas pela quantidade de átomos de fósforo por cadeia), porém, para vidros sintetizados em laboratório, esse número pode chegar a até 3000 unidades por cadeia. Esse polifosfato é formado estruturalmente por uma sucessão de unidades fosfatos $(\text{PO}_3)_n$, formando cadeias lineares, o que o classifica como um polifosfato, de acordo com o que foi mencionado acima, porém, é popularmente (e incorretamente) denominado de hexametáfosfato de sódio, que significaria uma estrutura cíclica com seis unidades de fosfatos (Rashchi; Finch, 2000). Para este trabalho, será adotado o termo “fosfato” para se referir ao Sal de Graham, a cadeia linear composta por tetraedros de fósforo, rodeados por quatro oxigênios. Essa cadeia linear está representada pela Figura 10:

Figura 10 - Cadeia linear de polifosfato



Fonte: Rashchi e Finch (2000, p.1021).

2.4 COACERVATOS

A palavra "coacervato" foi inicialmente proposta em 1930 (De Jong; Kruyt, 1930) pelo químico holandês Burgenberg de Jong para caracterizar fenômenos observados em coloides hidrófilos em solução aquosa, apesar de que o processo foi identificado pela primeira vez em 1911 (Tiebackx, 1911) por Tiebackx, durante suas pesquisas envolvendo misturas de gelatina e goma arábica, que originaram complexos insolúveis destes compostos. Porém o responsável por difundir o conceito de coacervatos na comunidade científica foi o bioquímico russo Oparin, em seu trabalho de 1936, intitulado "*Les coacervates et leur importance en biologie*", ele destacou a relevância dos coacervatos na biologia, sugerindo que eles se formavam a partir de proteínas, e complementou em seu livro "*The Origin of Life*", publicado em 1953, propondo que a vida começou em gotas de coacervatos (Oparin *et al.*, 1977).

De acordo com McNaught e Wilkinson (1997), na IUPAC, a coacervação consiste em um fenômeno onde uma solução coloidal se divide em duas fases distintas: uma rica em coloides e mais viscosa (coacervato) e a outra com baixa concentração ou praticamente isenta de coloides (mais líquida), chamada de sobrenadante ou líquido de equilíbrio. A origem da palavra vem do latim e é explicada pelo prefixo "co", que indica união, e o sufixo "acerv", que significa agregação e remete ao coloide.

Os coacervatos são encontrados em diversos processos biológicos essenciais, como fixação em superfícies, replicação e compartimentação celular, além da formação de vesículas. Eles têm posição de destaque na ciência atual, desprendendo um papel significativo em áreas como a farmacêutica, biologia celular, cosméticos, biomateriais, indústria alimentícia e agroquímica. Resultado da capacidade de serem produzidos de maneira rápida e simples, por via aquosa e sem necessidade de aquecimento, permitindo a incorporação de materiais sensíveis à decomposição térmica (Blocher; Perry, 2017; Brangwynne; Tompa; Pappu, 2015; Elbaum-Garfinkle; Brangwynne, 2015; Gomes; Shorter, 2019; Tay *et al.*, 1993; Thomasin *et al.*, 1998).

A coacervação é classificada em duas formas principais: coacervação simples, também conhecida como separação de fase segregativa, e coacervação complexa, ou separação de fase associativa (Piculell; Lindman, 1992). A coacervação simples ocorre quando há separação de fases resultante da interação entre soluções de um polieletrólito e sais multivalentes. Em contrapartida, a coacervação complexa

acontece quando a separação de fases é causada pela interação entre duas soluções de polieletrólitos diferentes. A coacervação complexa envolve a mistura de soluções de polieletrólitos com cargas opostas, levando à precipitação de polímeros complexos (Astorichio *et al.*, 2020), como demonstrado no estudo de De Jong em 1929, onde a gelatina carregada positivamente ($\text{pH} < 8,0$) formou um coacervato complexo com a goma arábica carregada negativamente (De Jong; Kruyt, 1930).

2.4.1 Coacervatos de polifosfato

Os coacervatos à base de polifosfatos (CPPs) são materiais amorfos e insolúveis em água, formados pela quebra da estabilidade de soluções coloidais de polifosfato por de forças eletrostáticas e hidrofóbicas (Franco *et al.*, 2016).

Os CPPs podem ser produzidos por duas metodologias distintas: Pela adição de um solvente com constante dielétrica inferior ou adicionando soluções que contenham eletrólitos. No primeiro método, adicionar solventes a uma solução de NaPO_3 reduz a constante dielétrica, facilitando a aproximação das cadeias de polifosfato presentes na solução. Isso potencializa a formação dos coacervatos e, conseqüentemente, aumenta a viscosidade dos CPPs (Franco *et al.*, 2016). Na segunda metodologia, a quebra de equilíbrio do coloide acontece por meio da coordenação de diversos cátions metálicos, como Ag^+ , Ca^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Eu^{3+} e Fe^{3+} , possibilitando interações intermoleculares entre as cadeias de polifosfato presentes na solução, levando à agregação (De Oliveira *et al.*, 2005). Este processo pode ser ajustado por várias condições experimentais, como tratamento térmico da solução precursora dihidrogenofosfato de sódio (NaH_2PO_4), variação no pH ou na concentração dos precursores (Bhargava *et al.*, 1974; Franco *et al.*, 2016; Montanari *et al.*, 2002).

Compreender o mecanismo que regula a coacervação continua sendo um desafio para os pesquisadores especializados na química coloidal. A interação entre cadeias de polifosfato e íons bivalentes é importante para um entendimento mais aprofundado do processo. Estudar complexos estáveis formados por polifosfato e íons alcalinos tem sido essencial para aplicações industriais, especialmente em relação aos polifosfatos que sequestram íons metálicos (Rashchi; Finch, 2000; Umegaki; Kanazawa, 1975; Umegaki; Kanazawa, 1979). A substituição dos íons alcalinos por íons de terras raras, como Eu^{3+} e Tb^{3+} , pode oferecer novas ideias sobre o processo

de coacervação. A química dos terras raras é similar à dos metais alcalinos terrosos, o que possibilita uma competição pelos sítios de coordenação no polifosfato entre íons bivalentes e íons lantanídeos, acompanhada pela luminescência dos lantanídeos. Essa abordagem não é inédita, pois diversos estudos já utilizam íons lantanídeos como sondas estruturais em biomoléculas como proteínas e ácidos nucleicos (Bünzli; Choppin, 1989; Furie; Furie, 1975; Highsmith; Head, 1983; Misra; Sommerer, 1991).

A versatilidade e o potencial que os fosfatos oferecem, principalmente na formação dos coacervatos, é indiscutível. Estão sendo desenvolvidos novos materiais e novas tecnologias a todo momento por meio desses compostos. Apesar disso, não há estudos investigando o potencial de coacervatos como matriz hospedeira para pontos quânticos, que poderia ser aplicada em sistemas de energia solar, de modo a melhorar sua eficiência.

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 PROPRIEDADES TÉRMICAS

A definição geralmente aceita para análise térmica foi inicialmente proposta pelo Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTA) e posteriormente adotada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) e pela Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM). Análise Térmica é um termo que engloba um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou da temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é ajustada de forma controlada (Rodrigues; Marchetto, 2002).

Tabela 1 - Alguns dos tipos de medidas e técnicas de análises térmicas possíveis

Técnica	Abreviatura	Propriedade	Usos
Análise termogravimétrica	TGA	Massa	Decomposição
Análise térmica diferencial	DTA	Temperatura	Mudança de fase e reações
Calorimetria exploratória diferencial	DSC	Entalpia	Temperaturas características do material: transição vítrea, cristalização, fusão, estabilidade térmica, capacidade calorífica, etc.
Análise termomecânica	TMA	Deformação	Expansão e mudanças mecânicas

Fonte: Denari e Cavalheiro (2012).

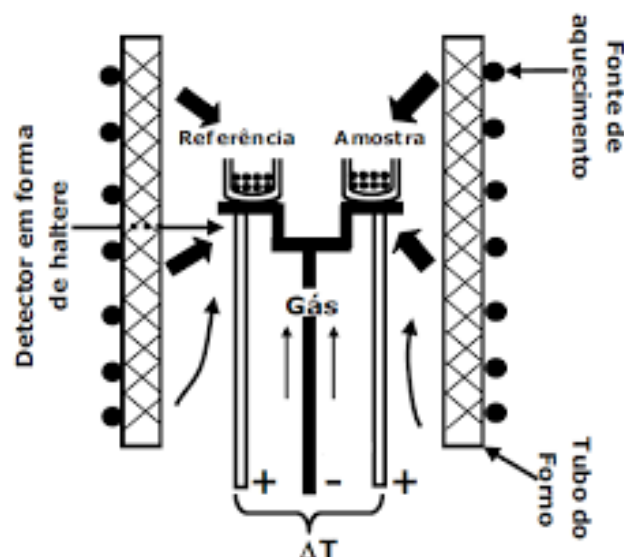
Essas técnicas têm grande variedade de áreas para aplicação, especialmente no controle de qualidade de produtos industriais, incluindo: polímeros, produtos farmacêuticos, argilas e minerais, metais, ligas e materiais vítreos (Skoog *et al.*, 2002). Para o presente trabalho, a principal técnica utilizada foi a de DSC, que será mais bem discutida a seguir.

3.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*) é uma técnica de caracterização térmica muito utilizada para estudar as propriedades térmicas de materiais. Essa técnica é essencial para a compreensão das transições de fase, como fusão, cristalização e transições vítreas, além de permitir a análise do comportamento térmico de polímeros, metais, cerâmicas e outros materiais.

A DSC mede a diferença de fluxo de calor entre uma amostra e uma referência enquanto ambos são submetidos a um programa de temperatura controlado. O equipamento consiste em um forno que aquece ou resfria as amostras a uma taxa específica, e então os sensores detectam as variações de calor da amostra em relação à referência, que é um cadinho feito de um material inerte e vazio. Quando ocorrem transições térmicas na amostra (como fusão ou cristalização), a quantidade de calor absorvido ou liberado varia, resultando em um desvio no fluxo de calor que é registrado pelo equipamento como picos (Netzch, 2024). O esquema de um forno DSC pode ser observado na Figura 11.

Figura 11 - Esquema ilustrativo de um forno DSC



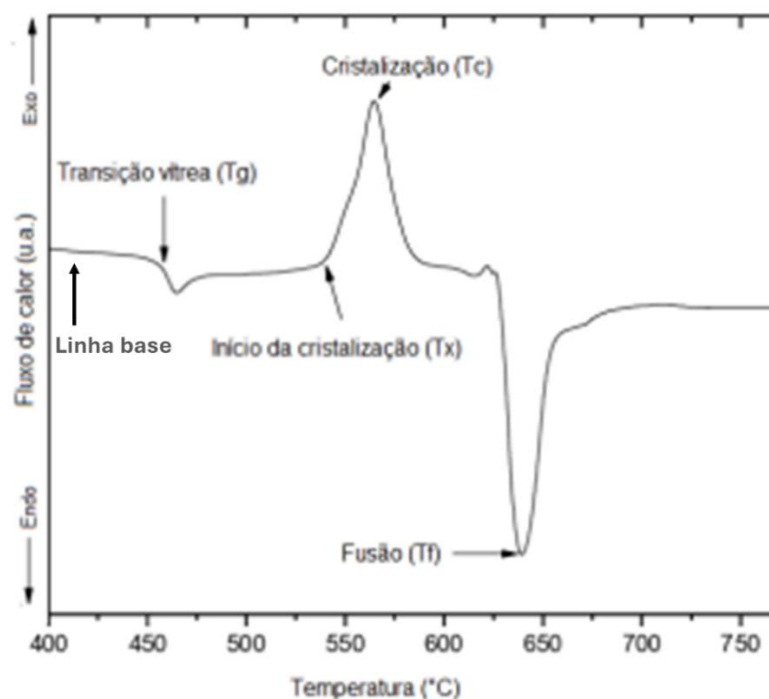
Fonte: (Matos, 2017).

Os dados obtidos no DSC são apresentados em forma de gráficos que relacionam a variação do fluxo de calor em função da temperatura. Picos

endotérmicos indicam a absorção de calor durante uma transição, como a fusão. Nesse caso, o material absorve energia para mudar seu estado físico. Conforme a norma ASTM E793 e E794 sugerem, os picos endotérmicos são direcionados para baixo, porém, o gráfico sempre indica o sentido da troca de calor. Os picos exotérmicos referem-se à liberação de calor, que ocorre durante processos como cristalização, onde o material libera energia ao passar para uma fase mais ordenada e, geralmente, é representada por um pico para cima. Além disso, outro dado importante sobre os materiais vítreos e poliméricos que o DSC fornece, é a temperatura de transição vítrea (T_g). A T_g é observada em um gráfico DSC como um desvio da linha base. Ou seja, o gráfico, de início, estabilizará uma linha contínua, indicando que não está ocorrendo nenhum evento térmico, em uma temperatura específica, essa linha contínua, denominada “linha base”, irá sofrer um desvio, não muito intenso que represente um evento de fusão ou cristalização, e então, retornará a agir de forma contínua novamente. Esse desvio representa o evento da transição vítrea (Lemos, 2003; Netzch, [s.d]).

A Figura 12 mostra um exemplo de uma curva DSC característica de um vidro, de forma a permitir a visualização de todos os eventos acima listados.

Figura 12 - Exemplo de curva DSC de um material vítreo



Fonte: Adaptado de Musgraves, Danto e Richardson (2014, p.84).

A principal discrepância entre a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a análise térmica diferencial (DTA) é que a DSC é uma técnica calorimétrica que mede as diferenças de energia, enquanto a DTA, mede as diferenças de temperatura entre a amostra e um material (Ionashiro, 2004).

De forma sucinta, o DSC atua medindo o calor que a amostra absorve ou libera, ao passar por um programa de temperatura controlado. Cada reação química e mudança de fases físicas absorve ou libera energia. Esses fenômenos produzem um fluxo de calor que é verificado pelo aparelho por meio da diferença entre este fluxo detectado na amostra e em uma referência, permitindo analisar as temperaturas características do material (Zheng *et al.*, 2019).

3.1.2 Análise termogravimétrica

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica que avalia a variação da massa de uma amostra em função do tempo ou da temperatura. Essa análise é conduzida geralmente em um equipamento que consiste essencialmente em um forno com taxa de aquecimento controlado e uma balança de precisão equipada com sensores de temperatura, permitindo a pesagem contínua da amostra à medida que a temperatura é alterada. A partir dessas medições, é possível interpretar as reações de decomposição do material e estudar seu comportamento sob a influência da energia térmica (Canevarolo Jr., 2010).

3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A análise de difração de raios X (DRX) é uma técnica fundamental na caracterização de materiais, especialmente na determinação da estrutura cristalina. Este método é amplamente utilizado para estudar a composição química e a organização atômica de materiais sólidos.

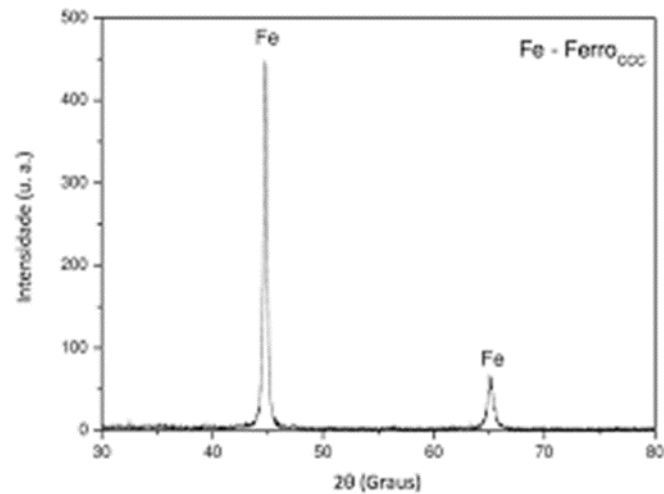
A difração de raios X baseia-se no fenômeno de interferência das ondas eletromagnéticas. Quando um feixe de raios X incide sobre um cristal, os átomos do cristal atuam como uma rede de difração, espalhando os raios X em várias direções. A condição para que ocorra a difração é que o espaçamento entre os planos atômicos do cristal seja da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda dos raios X, que varia tipicamente entre 0,01 e 10nm (Epp, 2016).

Os raios X são escolhidos devido à sua capacidade de penetrar nos materiais e interagir com os elétrons dos átomos. Essa interação provoca um padrão de difração característico para cada átomo, como uma impressão digital atômica, que pode ser analisado para obter informações sobre a estrutura e a composição química do material (University of Cambridge, 2004).

Existem três métodos principais utilizados na difratometria de raios X. O Método de Laue, onde um feixe contínuo de raios X incide sobre um monocristal fixo. O padrão resultante é registrado em um filme fotográfico, permitindo a análise da orientação e simetria do cristal. O método do cristal girante, no qual, um monocristal gira em torno de um eixo fixo enquanto um feixe monoenergético de raios X incide sobre ele. Isso gera um padrão de difração que pode ser analisado para determinar a estrutura cristalina. E, por fim, o método do pó. Este é o mais utilizado na prática. A amostra é moída até formar um pó fino, permitindo que as partículas se orientem aleatoriamente. O padrão resultante fornece informações sobre a estrutura cristalina média da amostra, ou até mesmo a falta de cristalinidade, acusando um material amorfo (Vieira, 2023).

Os resultados da análise por DRX são apresentados em forma de difratogramas, que mostram a intensidade dos raios difratados em função do ângulo 2θ . Os picos no gráfico correspondem a diferentes planos atômicos no cristal. A posição e a intensidade desses picos são os dados que serão utilizados para caracterizar os materiais. No caso da determinação da estrutura cristalina, a posição dos picos (eixo x do difratograma) fornece informações sobre o arranjo atômico e a simetria do cristal, comparando a posição obtida no difratograma com referências já estabelecidas na literatura. A intensidade dos picos está relacionada à quantidade relativa dos diferentes componentes presentes na amostra, fornecendo indicativos da composição química do material. Além disso, o alargamento dos picos pode ser utilizado para estimar o tamanho médio dos cristais presentes na amostra, utilizando a equação de Scherrer (Bunaciu *et al.*, 2015; University of Cambridge, 2004; Warren, 1940; Waseda *et al.*, 2011). A Figura 13 mostra um exemplo característico de um difratograma de material cristalino.

Figura 13 - Exemplo de um difratograma característico do ferro



Fonte: Vieira et al. (2015, p.77).

A equação de Scherrer **Erro! Fonte de referência não encontrada.** é uma ferramenta importante na análise de difração de raios X (DRX) e é utilizada para estimar o tamanho dos cristalitos em amostras policristalinas. Essa equação relaciona a largura dos picos de difração com o tamanho médio das partículas, permitindo obter informações sobre a microestrutura dos materiais.

A equação de Scherrer é descrita pela Equação (1):

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)} \quad (1)$$

Onde:

- D = tamanho médio do cristalito,
- K = constante adimensional, geralmente próxima de 0,9,
- λ = comprimento de onda dos raios X utilizados,
- FWHM (Full Width at Half Maximum) = largura do pico de difração à meia altura,
- Θ = ângulo de Bragg correspondente ao pico observado.

A fornece uma estimativa do tamanho médio dos cristalitos presentes na amostra. A constante K pode variar dependendo da geometria da amostra e do método experimental utilizado. Embora frequentemente se use 0,9, valores diferentes podem

ser aplicados em contextos específicos. O comprimento de onda (λ) dos raios X deve ser conhecido e, para raios x comuns utilizados em DRX, geralmente têm comprimentos de onda na faixa de 1,54Å (cobre $K\alpha$). A largura do pico de difração à meia altura (FWHM) é influenciada não apenas pelo tamanho dos cristalitos, mas também por outros fatores, como microdeformações e estresse interno no material. Portanto, a interpretação precisa da FWHM pode requerer correções adicionais. O ângulo de Bragg (Θ) está relacionado à posição do pico no difratograma, que é dado em 2Θ (Miranda, 2017).

Embora a equação de Scherrer seja amplamente utilizada, ela apresenta algumas limitações:

A equação fornece resultados satisfatórios principalmente para cristalitos pequenos ou com alta densidade de defeitos. Para cristais maiores, a teoria dinâmica da difração pode ser mais apropriada (Miranda, 2017). A largura dos picos também pode ser afetada por microdeformações dentro do material. Nesses casos, correções adicionais podem ser necessárias para obter uma estimativa precisa do tamanho dos cristalitos (Gonçalves; Sasaki, 2009). O valor da constante K pode variar com a geometria da amostra e o método experimental adotado, o que pode levar a discrepâncias nos resultados se não for considerado adequadamente (Lima; Padilha, 2022). Outro ponto importante para se destacar é que, de acordo com a equação de Scherrer, quanto mais largos forem os picos, menores serão as partículas, tendo em vista que o FWHM é inversamente proporcional ao tamanho médio dos cristalitos.

3.3 ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA

Para análise óptica dos pontos quânticos, diversas técnicas espectroscópicas podem ser usadas. Uma das propriedades mais interessantes dos PQs é a manipulação do espectro de absorção e emissão, conforme o tamanho das nanopartículas.

3.3.1 Espectroscopia de absorção UV-Vis

A espectroscopia de absorção UV-Vis é uma técnica utilizada para caracterizar substâncias através da interação da radiação eletromagnética com a matéria,

apontando as bandas de absorção do material, ou seja, em que região do espectro ele está absorvendo energia eletromagnética.

A espectroscopia UV-Vis baseia-se na absorção de luz pelas moléculas. Quando uma amostra é exposta à radiação eletromagnética, ela pode absorver certos comprimentos de onda, resultando em transições eletrônicas dentro das moléculas. Cada tipo de ligação química tem um comprimento de onda específico que pode ser absorvido, o que permite a identificação e quantificação dos compostos presentes na amostra. Os comprimentos de onda utilizados na espectroscopia UV-Vis variam entre 200nm (ultravioleta) e 800nm (visível). A técnica é baseada na equação de Lambert-Beer (Equação 2) , que relaciona a absorbância com a concentração do soluto na solução (Saran, 2012).

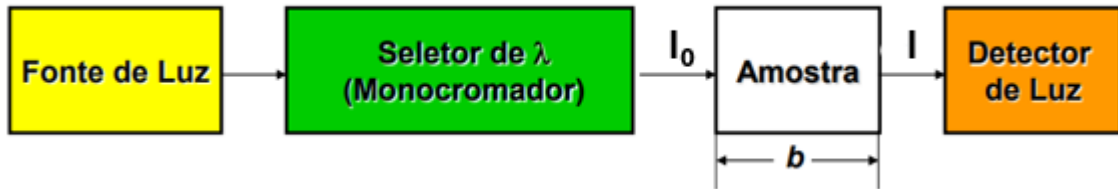
$$A = \varepsilon * l * C \quad (2)$$

onde:

- A = absorbância,
- ε = coeficiente de absorção molar,
- l = comprimento do caminho óptico da luz na amostra,
- C = concentração do soluto.

Um espectrofotômetro UV-Vis é composto por uma fonte de luz, responsável pela emissão de radiação UV e visível, geralmente utilizando lâmpadas de deutério para UV e lâmpadas de tungstênio para a região visível. Um monocromador, que separa a luz em diferentes comprimentos de onda, permitindo a seleção de um comprimento específico que será direcionado à amostra. A célula de amostra (ou cubeta), geralmente feita de quartzo ou vidro, onde a amostra é colocada para análise. E, por fim, um detector, que mede a intensidade da luz transmitida após passar pela amostra e calcula a absorbância comparando-a com a intensidade da luz incidente. O processo envolve irradiar a amostra com luz monocromática e registrar a intensidade da luz que passa através dela. A diferença entre a intensidade da luz incidente (I_0) e a transmitida (I) fornece informações sobre quanto da luz foi absorvida pela amostra (Saran, 2012). Um esquema representativo do funcionamento da técnica está representado pela Figura 14.

Figura 14 - Diagrama do funcionamento da técnica de espectroscopia de absorção



Fonte: Adaptado de Saran (2012).

3.3.2 Espectroscopia Raman

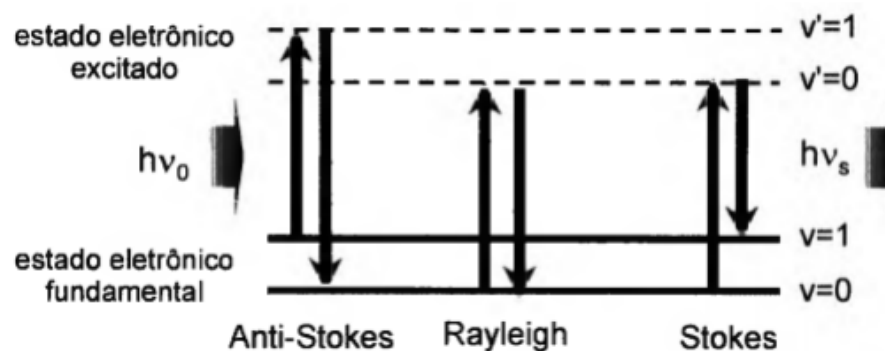
A espectroscopia Raman é uma técnica analítica não destrutiva que permite a identificação e caracterização de materiais através da análise das vibrações moleculares. Esta técnica é baseada no efeito Raman, descoberto pelo físico indiano Chandrasekhara Raman em 1928, que descreve o espalhamento inelástico da luz quando ela interage com as moléculas de uma amostra (Mitsutake *et al.*, 2019).

Quando um feixe de luz monocromática, geralmente proveniente de um laser, incide sobre uma amostra, a maior parte da luz é espalhada elasticamente (efeito Rayleigh), mantendo a mesma frequência. No entanto, uma pequena fração da luz é espalhada de forma inelástica, resultando em um desvio de frequência. Este desvio é chamado de deslocamento Raman e fornece informações sobre as vibrações moleculares do material analisado. Essa diferença de energia está associada à frequência com que os átomos excitados pela radiação vibram. Essas vibrações específicas permitem identificar como os átomos estão conectados, fornecendo detalhes sobre a geometria molecular do material. Cada material possui um padrão característico de variação energética (*Shift*) entre os fótons que incidem e os que são refletidos, conhecido como impressão digital (*Fingerprint*). Esse padrão torna possível distinguir até mesmo compostos com a mesma formulação química, mas com estruturas diferentes, comparando os resultados obtidos com referências já estabelecidas na literatura (Akash; Rehman, 2020; Nicolson *et al.*, 2017; Smith; Dent, 2001; USP, [s.d]).

O espectro obtido pela análise apresenta picos que correspondem a diferentes modos vibracionais das moléculas. Esses picos são classificados de duas formas: Uma é o espalhamento Stokes, que ocorre quando a luz espalhada tem uma

frequência menor que a luz incidente. A outra, o espalhamento Anti-Stokes, que ocorre quando a luz espalhada tem uma frequência maior que a luz incidente (USP, [s.d]). A Figura 15 mostra uma representação dos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.

Figura 15 - Esquema ilustrativo do espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e anti-Stokes



Fonte: Adaptado de Clark e Dines (1986, p.136).

Um sistema típico de espectroscopia Raman inclui: Uma fonte de luz, que consiste em um laser que fornece a radiação monocromática necessária para excitar a amostra; Um monocromador, para separar as diferentes frequências da luz espalhada, permitindo a análise dos comprimentos de onda específicos. E, por fim, um detector, que registra a intensidade da luz em função do comprimento de onda. O espectro resultante é então processado por um computador, que gera um gráfico com a intensidade da luz espalhada no eixo y e o deslocamento Raman no eixo x , geralmente expresso em cm^{-1} (USP, [s.d]).

3.3.3 Espectroscopia de luminescência

A espectroscopia de luminescência é uma técnica analítica que permite a caracterização de materiais com base na luz que eles emitem após serem excitados por radiação eletromagnética.

A luminescência ocorre quando um material absorve energia e, em seguida, reemite parte dessa energia na forma de luz. O fenômeno pode ser dividido em duas categorias principais: Fluorescência, onde a emissão de luz ocorre quase

imediatamente após a absorção da radiação. O tempo de vida da fluorescência é da ordem de 10^{-9} a 10^{-5} s. Durante esse processo, os elétrons excitados retornam rapidamente ao seu estado fundamental, emitindo fótons. A outra categoria é a fosforescência. Diferente da fluorescência, esta envolve um atraso maior na emissão de luz, que pode durar de 10^{-3} a 10^0 s. Isso ocorre devido à transição dos elétrons para estados tripletos, onde o retorno ao estado fundamental é proibido por regras de seleção, resultando em um tempo de emissão mais longo (Akash; Rehman, 2020; Rodrigues, 2017).

Materiais que apresentam processos de emissão de fótons podem ser analisados por meio dos espectros de excitação e emissão, que são obtidos através da espectroscopia de luminescência. Para obter o espectro de emissão, excita-se a amostra com um comprimento de onda específico, conhecido como comprimento de onda de excitação. Ao mesmo tempo, é medida a intensidade da luz que a amostra emite em cada comprimento de onda, o que permite determinar o espectro de fluorescência. Para obter o espectro de excitação, é necessário fixar um comprimento de onda de emissão da amostra, geralmente aquele em que a emissão é mais intensa. Em seguida, mede-se a intensidade da emissão nesse comprimento de onda fixo para todos os comprimentos de onda de excitação dentro de um intervalo determinado. A curva resultante dessa medição é denominada espectro de excitação. Dessa forma, é possível obter dados sobre a região do espectro que o material emite quando excitado por um determinado comprimento de onda, além de determinar qual comprimento de onda de excitação faz o material emitir radiação com mais intensidade (Batista, 2024; Rodrigues, 2017; Teets, 2021).

3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

MET é uma técnica de caracterização que utiliza um feixe de elétrons para investigar a estrutura interna de materiais em escala nanométrica. É muito usada para a análise detalhada de nanoestruturas, permitindo a obtenção de imagens com resolução atômica e a coleta de informações sobre a composição química e a estrutura cristalina das amostras. O funcionamento do MET baseia-se na interação dos elétrons com uma amostra extremamente fina, geralmente com espessura inferior a 100nm. O processo envolve as seguintes etapas: Primeiro, a geração do feixe de elétrons, onde os elétrons são emitidos por um filamento, frequentemente feito de

tungstênio, através de emissão termiônica. Esses elétrons são acelerados por uma alta tensão (geralmente entre 60 e 300 kV), resultando em um feixe com alta energia. O feixe de elétrons é então focalizado por lentes eletromagnéticas, formando um feixe muito fino que é direcionado à amostra. Ao atravessá-la, os elétrons interagem com os átomos do material, resultando em diferentes contrastes na imagem gerada. As variações no contraste podem ser atribuídas a diferenças na espessura, densidade e composição atômica da amostra. Os elétrons que passam pela amostra são coletados e projetados em um detector, que pode ser uma tela fluorescente ou uma câmera CCD. A imagem resultante é uma projeção bidimensional da amostra (Atkins *et al.*, 2010; Wan *et al.*, 2018).

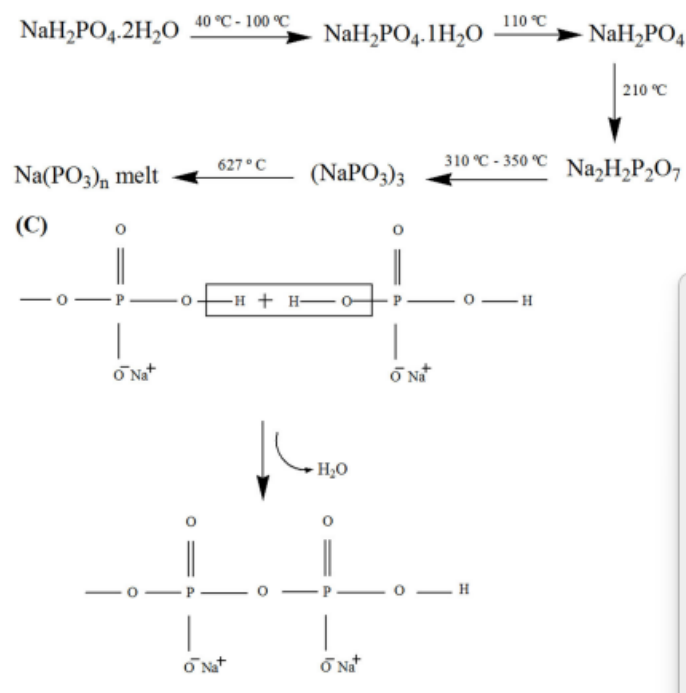
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARAÇÃO DE NaPO_3 ATRAVÉS DE PRECURSORES

4.1.1 Precursor 1: NaH_2PO_4

Para a preparação de NaPO_3 por meio do precursor NaH_2PO_4 foi utilizado o método de vitrificação por fusão e resfriamento. A equação que representa a reação de decomposição do NaH_2PO_4 após ser aquecido, está ilustrada pela Figura 16.

Figura 16 - Rota de decomposição do NaH_2PO_4 para formar as cadeias de NaPO_3

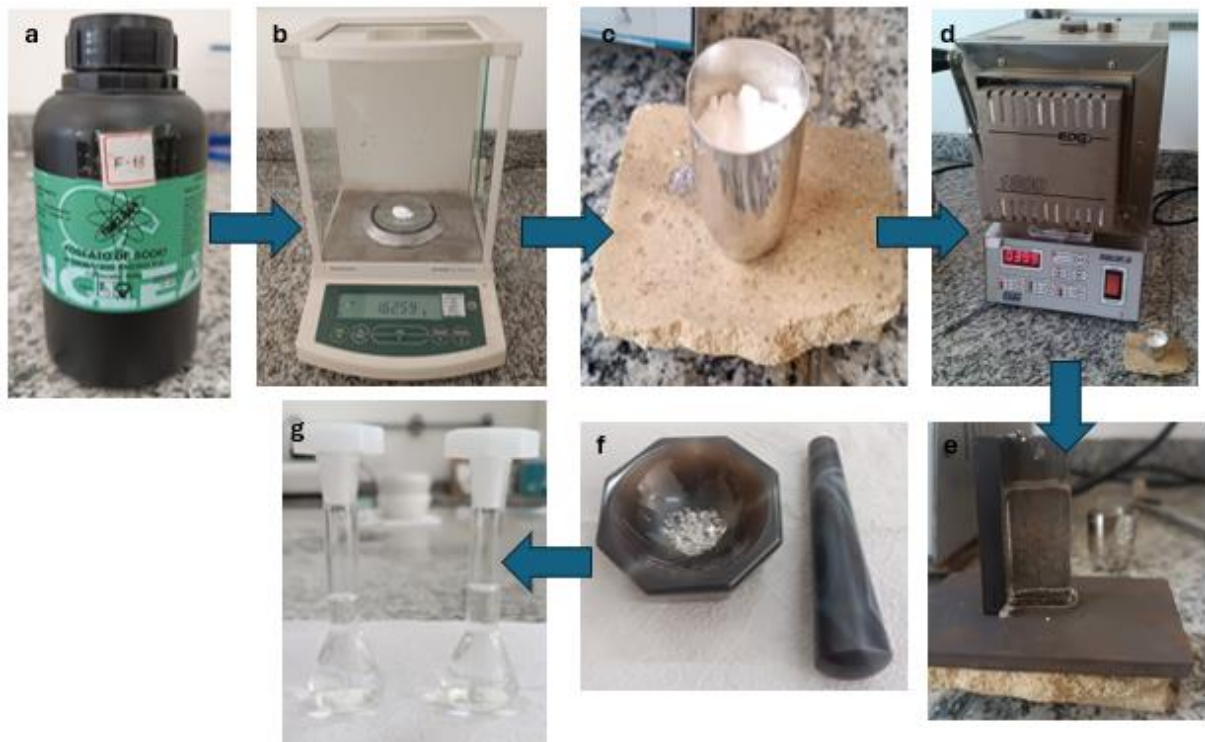


Fonte: Franco *et al.* (2020, p.533).

O NaH_2PO_4 foi pesado em uma balança analítica e transferido para um forno em cadinho de platina, onde foi fundido. Ficou por uma hora em 400°C , de modo a promover completamente a reação de decomposição e formar o NaPO_3 . Após a primeira hora, permaneceu por mais 30 minutos em 900°C para fundir. Passada a meia hora, o cadinho foi retirado do forno com uma pinça com ponta de platina e vertido de maneira rápida em um molde de aço inoxidável lixado previamente.

Posteriormente, foram utilizadas outras formas para se obter o NaPO_3 , buscando um reagente com o maior tamanho de cadeia possível. Testou-se fundir o NaH_2PO_4 em 650°C por 50 minutos (após a primeira hora em 400°C), fundir o reagente a 800°C direto (sem deixá-lo decompondo em 400°C) por meia hora, e também foi testado fundir aos mesmos 800°C , porém, por 12 horas. Após a obtenção do vidro, ele foi triturado e dissolvido em água para preparo de solução 4mol.L^{-1} do NaPO_3 . O procedimento é representado pela Figura 17.

Figura 17 - Esquema sobre a síntese dos fosfatos pela fusão e resfriamento de precursores



Fonte: O autor (2023).

Legenda:

- a) Reagentes iniciais.
- b) Pesagem dos reagentes na balança analítica.
- c) Reagente é levado ao cadinho para fusão.
- d) Forno onde o material é fundido.
- e) Amostra do vidro fosfato produzido.
- f) Vidro triturado dentro do almofariz de ágata.
- g) Preparo de solução para produção dos coacervatos.

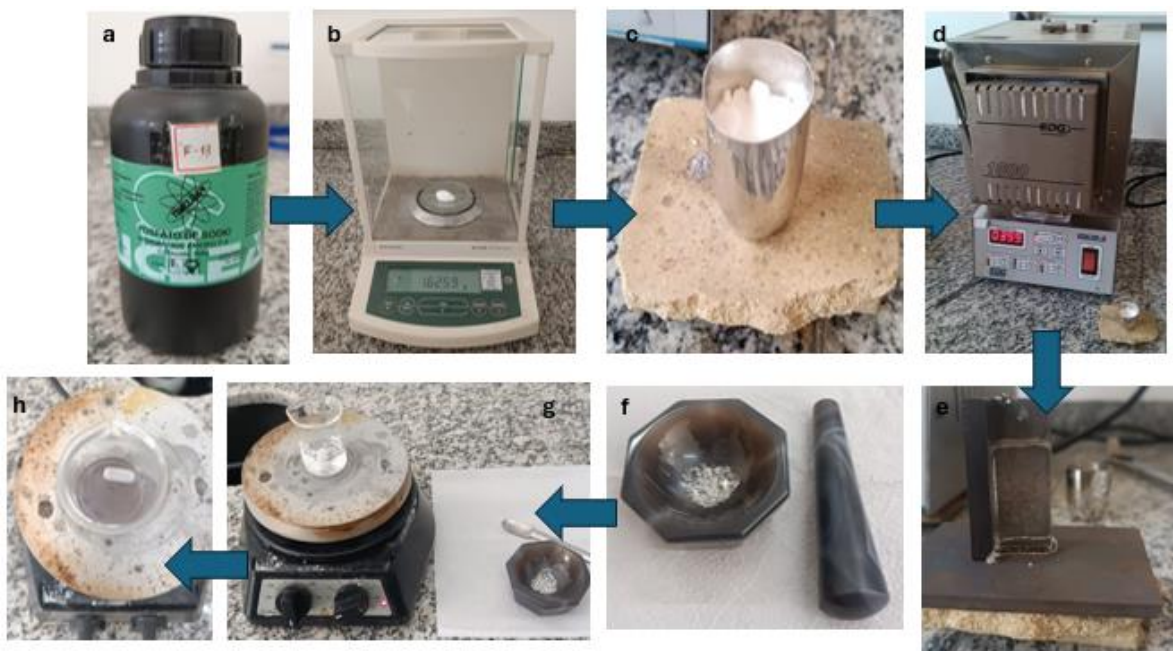
4.1.1.1 Estudo da solubilidade dos hexametáfosfatos de sódio

O estudo da solubilidade dos hexametáfosfatos de sódio foi realizado da seguinte forma:

Foram produzidas amostras vítreas de NaPO_3 pelo método abordado na seção 4.1.1, fixando a temperatura em 800°C direto (sem rampa para decomposição em temperaturas inferiores), variando os tempos de fusão de 1h até 12h, com intervalos de 1 em 1h. Estas amostras foram trituradas em almofariz de ágata e dissolvidas, de 1g em 1g, em 10mL de água destilada sob agitação magnética, até atingir o ponto de saturação.

Realizados os testes, foi preparado solução 4mol.L^{-1} do restante do NaPO_3 para a produção dos coacervatos. O esquema do estudo pode ser visualizado pela Figura 18.

Figura 18 - Esquema do representativo do estudo de solubilização dos fosfatos



Fonte: O autor (2024).

Legenda:

- a) Reagentes iniciais;
- b) Pesagem dos reagentes na balança analítica;
- c) Reagente é levado ao cadinho para fusão;
- d) Forno onde o material é fundido;
- e) Amostra do vidro fosfato produzido;

- f) Vidro triturado dentro do almofariz de ágata;
- g) Béquer com 10mL de água sob agitação, enquanto adiciona-se o vidro triturado;
- h) Solução saturada no béquer.

4.1.2 Precursor 2: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e Na_2CO_3

Os reagentes foram pesados e misturados em uma proporção 2:1 em mol, com o $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sendo o de maior quantidade. Homogeneizou-se em almofariz de ágata por 30 minutos e depois foram levados em um cadinho de platina a um forno dentro da capela. Ficaram uma hora decompondo à 600°C e depois mais 30 minutos à 900°C para fundir. Então foram retirados do forno e vertidos em molde de aço inoxidável previamente lixado.

Após a obtenção do vidro fosfato, ele foi triturado e dissolvido em água para preparo de solução 4mol.L^{-1} do NaPO_3 .

4.2 PREPARAÇÃO DOS COACERVATOS

Foram produzidos coacervatos a base de NaPO_3 . Cinco testes para cada cátion utilizado, cátions esses provenientes do AlCl_3 , MgCl_2 e ZnCl_2 .

O NaPO_3 foi utilizado de três formas: a primeira, usou-se NaPO_3 comercial da marca Vetec, com pureza de 68,0%. A segunda, utilizou-se NaH_2PO_4 (marca Nuclear), com 98,0% de pureza, como precursor. E por fim, também como precursores, foram utilizados $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ da Sigma-Aldrich, com 98,5% de pureza e Na_2CO_3 (marca Vetec). Com 99,5% de pureza.

Os testes seguiram os seguintes parâmetros:

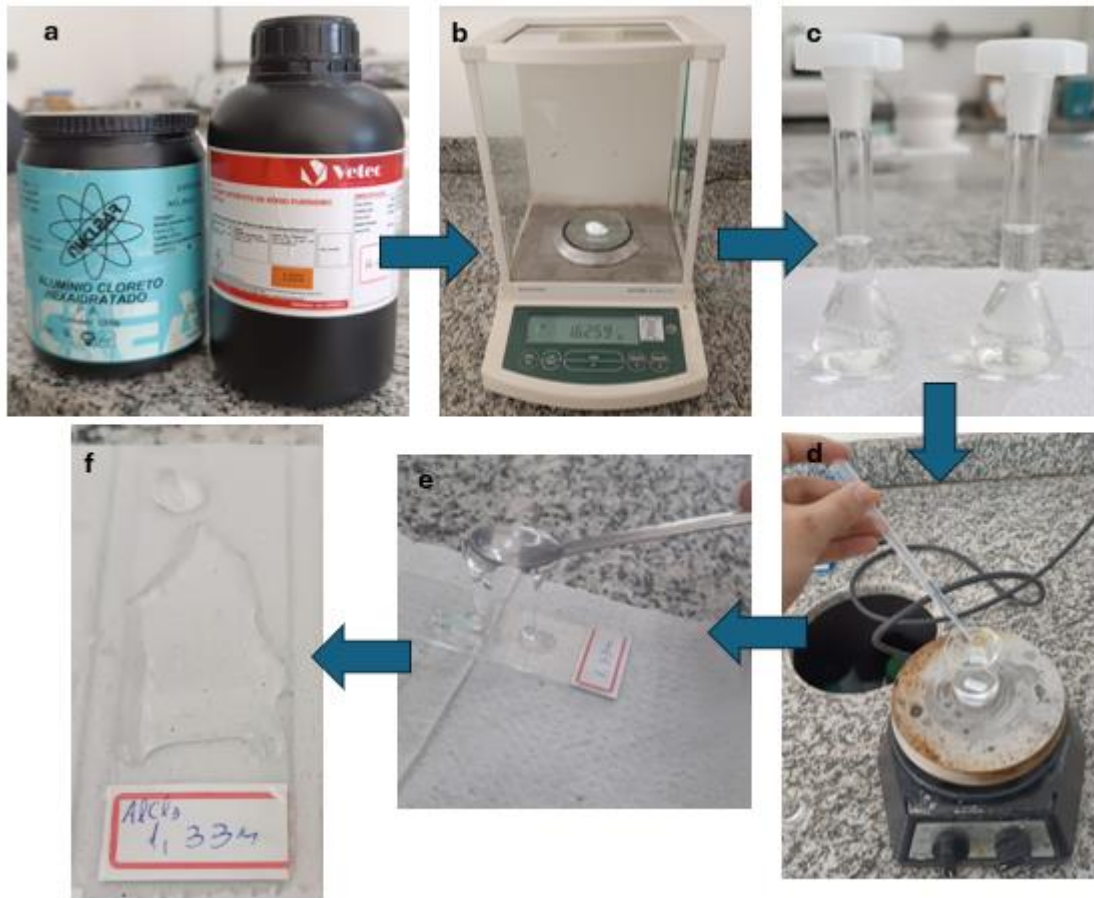
Tabela 2 - Parâmetros para cada teste inicial de coacervato

NaPO ₃ C1	NaPO ₃ comercial 4 mol.L ⁻¹ + cátion 1 mol.L ⁻¹ (Zn ²⁺ e Mg ²⁺) ou 0,665 mol.L ⁻¹ (Al ³⁺)
NaPO ₃ C2	NaPO ₃ comercial 4 mol.L ⁻¹ + cátion 2 mol.L ⁻¹ (Zn ²⁺ e Mg ²⁺) ou 1,333 mol.L ⁻¹ (Al ³⁺)
NaPO ₃ C3	NaPO ₃ comercial 4 mol.L ⁻¹ + cátion 4 mol.L ⁻¹ (Zn ²⁺ e Mg ²⁺) ou 2,666 mol.L ⁻¹ (Al ³⁺)
NaPO ₃ F1	NaPO ₃ preparado por precursor 1 + cátion 2 mol.L ⁻¹ (Zn ²⁺ e Mg ²⁺) ou 1,333 mol.L ⁻¹ (Al ³⁺)
NaPO ₃ F2	NaPO ₃ preparado por precursor 2 + cátion 2 mol.L ⁻¹ (Zn ²⁺ e Mg ²⁺) ou 1,333 mol.L ⁻¹ (Al ³⁺)

Fonte: O autor (2023).

Os coacervatos foram formados ao introduzir, gota a gota, a solução (10mL) de um dos doadores de carga (AlCl₃, ZnCl₂ e MgCl₂) na solução (10mL) de NaPO₃ (Sal de Graham), totalizando 20mL de volume final, enquanto agitava-se a mistura com auxílio de um agitador magnético. Depois da adição, o sistema foi mantido em agitação por uma hora. Após isso, formou-se um sistema com duas fases, sendo a fase menos viscosa referida como sobrenadante (ou líquido de equilíbrio), e a fase mais viscosa, conhecida como coacervato. Foram deixados em repouso por um período de 24 horas, e então separava-se as fases, descartando o sobrenadante, já o coacervato ficava mais 24 horas em repouso. É importante mencionar que, no caso do sistema com ZnCl₂, foram também incorporados 4mL de álcool etílico. De modo a verificar qual o melhor processo de secagem para o coacervato, tendo o objetivo de deixá-los transparentes, após essas 24 horas em repouso foram testadas outras formas de secagem como repouso na estufa a 100°C e secagem na estufa à vácuo. O processo de síntese dos coacervatos é representado pela Figura 19.

Figura 19 - Esquema da síntese dos coacervatos



Fonte: O autor (2023).

Legenda:

- a) Reagentes iniciais.
- b) Pesagem dos reagentes na balança analítica.
- c) Preparação das soluções de fosfato e do cátion utilizado.
- d) Adição do cátion ao fosfato, sob agitação.
- e) Separação da fase coacervatada do sobrenadante, após 24h em repouso.
- f) Coacervato pronto.

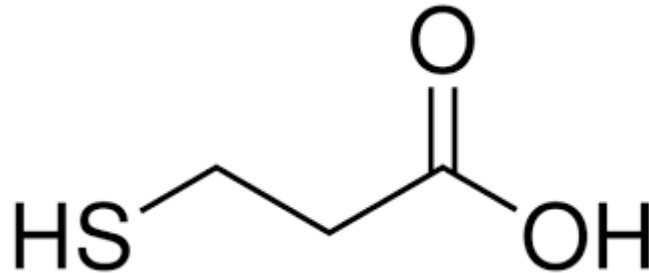
4.3 PONTOS QUÂNTICOS

Pontos quânticos de Sulfeto de Cádmiio (CdS) e CdS dopados com metais de transição foram produzidos no laboratório de vidros da Universidade Federal de Alfenas-UNIFAL, *campus* Poços de Caldas-MG.

Baseado na metodologia usada por Emamdoust (2013), foram utilizados como reagentes iniciais o cloreto de cádmio ($CdCl_2$) fornecido pela Sigma Aldrich (99,9% de pureza); O sulfeto de sódio (Na_2S) da empresa Synth, com pureza 98%, e o ácido 3-

mercaptopropiônico, usualmente chamado de MPA (Figura 20), também da Sigma Aldrich. O hidróxido de amônio concentrado (NH_4OH) também foi utilizado, para controle de pH.

Figura 20 - Fórmula estrutural do MPA



Fonte: O autor (2024).

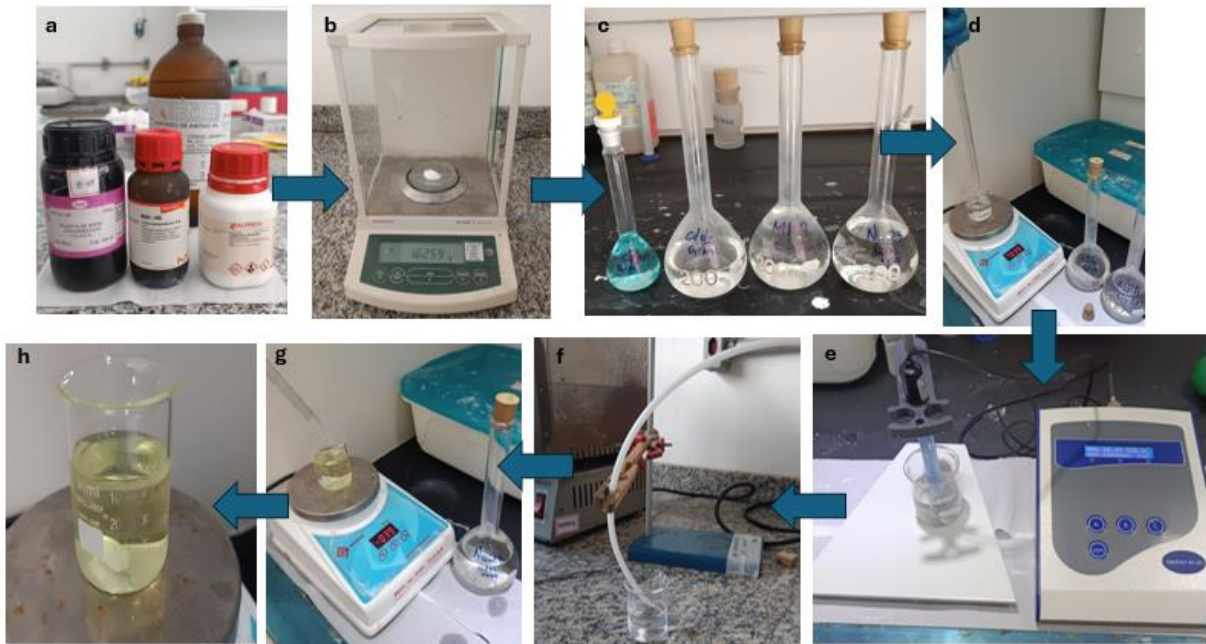
Foram preparadas soluções $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de cádmio, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfeto de sódio e $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido 3-mercaptopropiônico (MPA).

Para iniciar, foi misturado, lentamente, a solução de CdCl_2 com a solução de MPA, sob agitação magnética. Na sequência, o NH_4OH foi gotejado na solução até atingir um pH básico de 10,00, que foi observado via pHmetro de bancada. Foi então borbulhado gás nitrogênio por noventa minutos com o intuito de eliminar possíveis impurezas gasosas residuais presentes na solução. Por fim, foi adicionado o Na_2S lentamente, com agitação magnética. A razão molar de Cd^{2+} : MPA: S^{2-} foi 1:2:1.

Para os pontos quânticos dopados, foram escolhidos os íons dopantes Cu^{2+} e Mn^{2+} . O processo de produção foi semelhante ao utilizado para os CdS puros, porém, adicionou-se 10% em mol de solução CuCl_2 , para os dopados com íons Cu^{2+} , e 10% em mol de solução $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ para os dopados com íons Mn^{2+} , na solução de CdCl_2 , antes da adição do MPA.

O processo de síntese dos pontos quânticos é representado pela Figura 21.

Figura 21 - Esquema de síntese dos pontos quânticos



Fonte: O autor (2024).

Legenda:

- a) Reagentes iniciais;
- b) Pesagem dos reagentes na balança analítica;
- c) Preparo das soluções utilizadas;
- d) Adição do MPA ao CdCl_2 ;
- e) Correção do pH com uso do peagâmetro após adição do NH_4OH ;
- f) Amostra no béquer sendo borbulhada com gás N_2 ;
- g) Adição do Na_2S à amostra;
- h) Pontos quânticos de CdS prontos.

4.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Os testes de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – *differential scanning calorimetry*) das amostras de coacervatos foram realizados na Universidade Federal de Alfenas – *campus* Poços de Caldas, no Laboratório de Materiais, com o aparelho Netzsch DSC 200F3. A taxa de aquecimento utilizada foi de $10^\circ \text{C}/\text{min}$, sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de $100\text{mL}/\text{min}$) e cadinho de alumínio com tampa não perfurada. As amostras utilizadas para o ensaio pesavam aproximadamente 40 mg , e a análise foi conduzida até 600°C (limite permitido do aparelho), com o intuito de verificar se, conforme o tempo de fusão aumenta, o material apresenta diferenças em suas

temperaturas características que possam indicar uma alteração no tamanho de cadeia.

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os testes de difração de raios x (DRX) foram realizados na Universidade Federal de Itajubá – *campus* Itabira-MG. O processo de preparação das amostras de CdS envolveu a moagem delas em um almofariz de ágata até a obtenção de um pó fino, e então levadas para análise utilizando o difratômetro da Rigaku, modelo SmartLab, com comprimento de onda da radiação incidente Cu-K α de 1,541 Å, em varredura contínua, fenda de 10 nm e passo de 0,02° em 2 θ , de 10° a 70°; com tensão de 40 KV e corrente de 30 mA. Para confirmar se foi obtido CdS na síntese, foi utilizado o *software Crystallographica Search-match* e o banco de dados do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD).

4.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os testes de espectroscopia Raman das amostras de CdS foram conduzidos no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista-UNESP – *campus* Araraquara-SP. Utilizou-se o aparelho Lab RAM HR da Horiba Jobin Yvon, equipado com laser de 632,8nm, com faixa de trabalho de 50 a 4000cm⁻¹. Para as medidas de CdS foi executado uma varredura espectral no intervalo de 70 a 1200cm⁻¹.

4.7 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VISÍVEL

Os testes de espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível das amostras de CdS foram feitos no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Alfenas-UNIFAL-MG – *campus* Poços de Caldas, usando o aparelho Cary 60 Uv-Vis da marca Agilent Technologies. Foi executado uma varredura espectral no intervalo de 800 a 400nm para a medida.

4.8 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

Os testes de espectroscopia de Luminescência das amostras de CdS foram feitos no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista-UNESP – *campus* Araraquara, utilizando o equipamento Fluorolog Horiba Jobin Yvon 3-222 (FL3-222). Para obter os espectros de excitação e emissão, foi usada uma lâmpada de Xe contínua de 450W. Para cada amostra, foi obtido o espectro de emissão com a excitação fixada, primeiramente, em 410nm, comprimento de onda escolhido em razão da banda obtida na análise de espectroscopia de absorção, que será apresentada mais à frente. A partir deste espectro de emissão obtido, foi feito um espectro de excitação com o máximo da emissão verificada, para, por fim, realizar um novo espectro de emissão com o comprimento de onda fixado no máximo obtido pelo espectro de excitação, de forma a garantir o ponto máximo de emissão do material.

4.9 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Os ensaios de termogravimetria da amostra de NaH_2PO_4 e dos coacervatos foi conduzida na Universidade Federal de Alfenas-UNIFAL-MG, utilizando o equipamento da Netzsch, modelo STA 449 F3 Júpiter, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, intervalo de aquecimento da temperatura ambiente até 900°C , sob fluxo de nitrogênio de $50 \text{ mL}/\text{min}$ em cadinho de platina.

4.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Os testes de MET dos pontos quânticos foram conduzidos no Instituto de Química de São Carlos, da USP, utilizando o equipamento JEOL-2100 da JEOL operando com 200 kV. Foram feitas imagens com aumentos realizados:

- 120 mil vezes;
- 200 mil vezes;
- 250 mil vezes;
- 400 mil vezes;
- 500 mil vezes;
- 800 mil vezes;
- 1,2 milhão de vezes;

- 1,5 milhão de vezes.

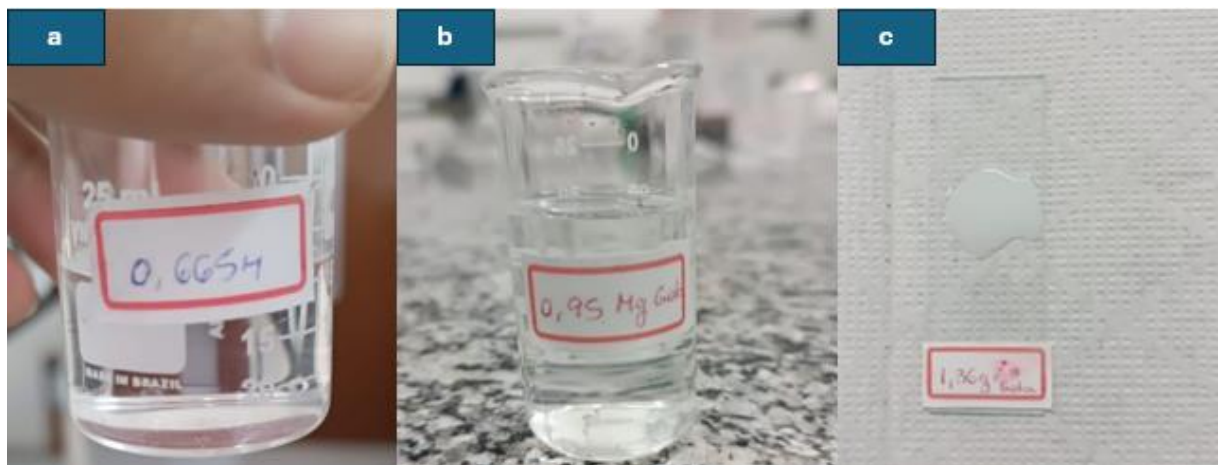
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados os resultados obtidos dos testes iniciais, feitos para verificar qual seria o melhor candidato ao cátion e sua respectiva concentração, variando os cátions entre Zn^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} .

5.1 NaPO_3 C1

Para o primeiro teste, onde foi utilizado o NaPO_3 comercial 4 mol.L^{-1} + cátions 1 mol.L^{-1} / $0,665 \text{ mol.L}^{-1}$, só foi possível obter coacervatos na amostra à base de ZnCl_2 , como pode ser observado pela Figura 22.

Figura 22 - Teste CPPs com 1 mol.L^{-1} / $0,665 \text{ mol.L}^{-1}$ do cátion



Fonte: O autor (2023).

Legenda:

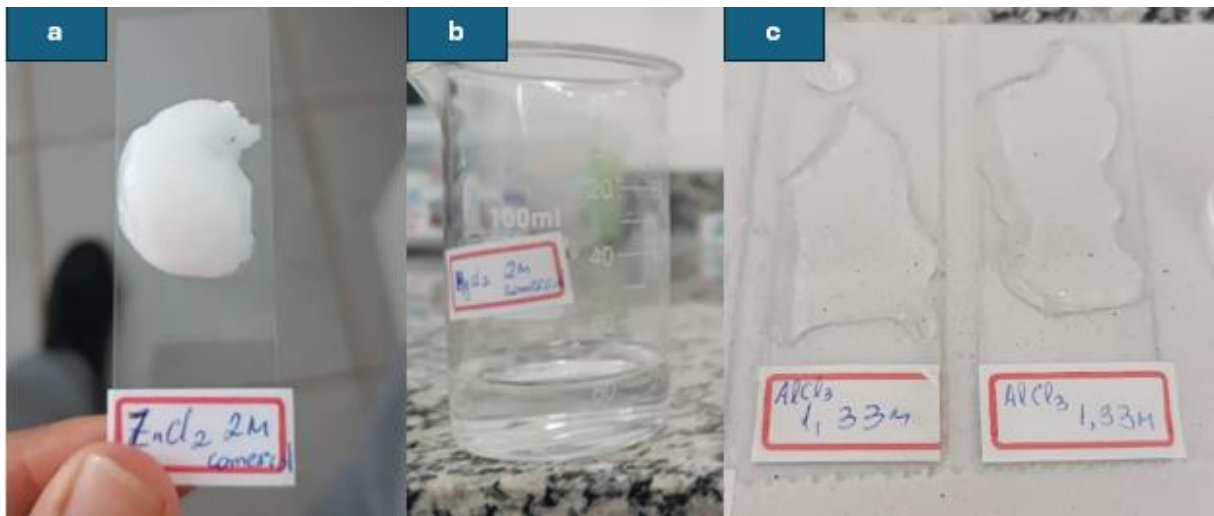
- a) NaPO_3 + AlCl_3 $0,665 \text{ mol.L}^{-1}$;
- b) NaPO_3 + MgCl_2 1 mol.L^{-1} ;
- c) NaPO_3 + ZnCl_2 1 mol.L^{-1} .

Apesar da amostra com ZnCl_2 1 mol.L^{-1} ter coacervado, não alterou sua opacidade nas 24h que transcorreram após a secagem, tão menos nos seguintes dias transcorridos.

5.2 NaPO_3 C2

No segundo teste continuou-se utilizando o NaPO_3 comercial, porém, a concentração dos cátions foi dobrada. 2mol.L^{-1} para os bivalentes e $1,33\text{mol.L}^{-1}$ para o AlCl_3 , que é a concentração mais mencionada na literatura. Os resultados são vistos pela Figura 23.

Figura 23 - Teste CPPs com $2\text{mol.L}^{-1}/1,333\text{mol.L}^{-1}$ do cátion



Fonte: O autor (2023).

Legendas:

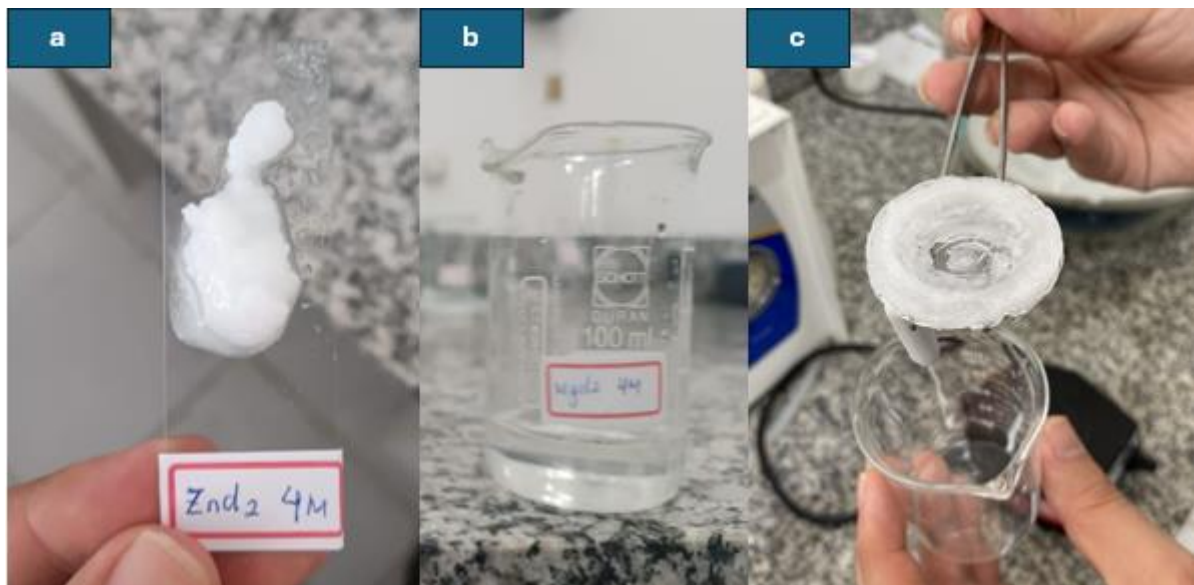
- a) $\text{NaPO}_3 + \text{ZnCl}_2 2\text{mol.L}^{-1}$;
- b) $\text{NaPO}_3 + \text{MgCl}_2 2\text{mol.L}^{-1}$;
- c) $\text{NaPO}_3 + \text{AlCl}_3 1,333\text{mol.L}^{-1}$.

A amostra à base de MgCl_2 novamente não coacervou, como mostra a Figura 23b. A amostra de ZnCl_2 coacervou, porém, após o repouso, permaneceu opaca, como está representado pela Figura 23a. Já a amostra contendo AlCl_3 se mostrou muito promissora. Após as 24h em repouso ainda no meio aquoso, a amostra já se apresenta completamente transparente. Passadas essas 24h, as fases foram separadas e o coacervato foi deixado novamente em repouso, por mais 24h, na bancada. Passado esse tempo, o coacervato enrijece e se apresenta, além de transparente, completamente sólido.

5.3 NaPO_3 C3

O terceiro teste com fosfato comercial alterou novamente apenas a concentração dos cátions, dobrando-as mais uma vez (4mol.L^{-1} cátions bivalentes e $2,666\text{mol.L}^{-1}$ AlCl_3). Os resultados estão expostos na Figura 24.

Figura 24 - Teste CPPs com 4mol.L^{-1} / $2,666\text{mol.L}^{-1}$ do cátion



Fonte: O autor (2023).

Legendas:

- a) $\text{NaPO}_3 + \text{ZnCl}_2$ 4mol.L^{-1} ;
- b) $\text{NaPO}_3 + \text{MgCl}_2$ 4mol.L^{-1} ;
- c) $\text{NaPO}_3 + \text{AlCl}_3$ $2,666\text{mol.L}^{-1}$.

Como pode ser observado na Figura 24, os resultados para cada cátion foram iguais aos resultados obtidos com o NaPO_3 C2. O MgCl_2 continuou a não coacervar, o ZnCl_2 apesar de coacervar, não se torna transparente, e o AlCl_3 coacerva e fica transparente e sólido passadas as 24h de repouso.

5.4 NaPO_3 F1

O primeiro teste com o NaPO_3 preparado por meio de fusão se apresentou muito promissor. A concentração dos cátions usados foi de 2mol.L^{-1} (bivalentes) e $1,33\text{mol.L}^{-1}$ (AlCl_3). Os resultados podem ser vistos pela Figura 25.

Figura 25 - Teste CPPs com Precursor 1 + 2mol.L^{-1} / $1,333\text{mol.L}^{-1}$ do cátion



Fonte: O autor (2024).

Legendas:

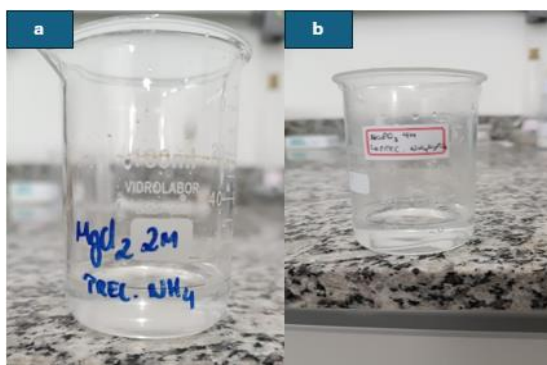
- a) Precursor 1 + ZnCl_2 2mol.L^{-1} ;
- b) Precursor 1 + MgCl_2 2mol.L^{-1} ;
- c) Precursor 1 + AlCl_3 $1,333\text{mol.L}^{-1}$.

Os resultados utilizando o precursor 1 foram muito satisfatórios, tendo em vista que nenhum teste, fora este, foi capaz de coacervar a amostra contendo MgCl_2 . Também foi a única capaz de levar o coacervato à base de ZnCl_2 à transparência, apesar destes dois primeiros terem se apresentado turvos. Novamente, o coacervato à base de AlCl_3 se apresentou como o mais promissor.

5.5 NaPO_3 F2

Para o NaPO_3 preparado à base do precursor 2 não foi possível utilizar ZnCl_2 por razões técnicas. Não foram obtidos coacervatos para nenhuma das amostras, como mostra a Figura 26.

Figura 26 - Teste CPPs com Precursor 2 + 2mol.L⁻¹/
1,333mol.L⁻¹ do cátion



Fonte: O autor (2023).

Legendas:

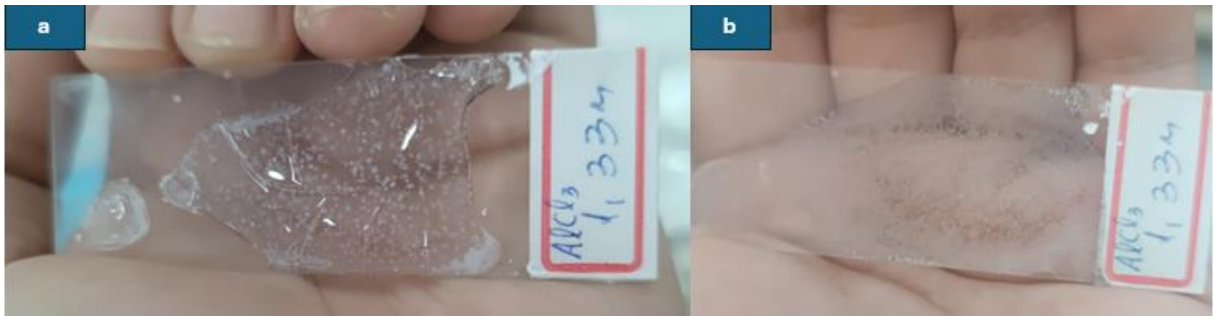
- a) Precursor 2 + MgCl₂ 2mol.L⁻¹;
- b) Precursor 2 + AlCl₃ 1,333mol.L⁻¹.

Dentre todos os testes, utilizar esse precursor para o NaPO₃ se mostrou o menos eficiente, não sendo capaz de coacervar sequer o AlCl₃, que se apresenta como o cátion mais promissor até o momento. As diferenças de comportamento em relação à coacervação em função do precursor NaPO₃ utilizado é atribuída à possível variação no tamanho de cadeias metafosfatos que deve influenciar diretamente na capacidade de coacervação. Estudos posteriores serão realizados por espectroscopia Raman para investigar tamanho de cadeias em função da natureza do precursor e tempo e temperatura de fusão no caso de decomposição do precursor NaH₂PO₄.

5.6 CRISTALIZAÇÃO NO COACERVATO

Após a série de testes citados anteriormente, foi constatado que os melhores resultados foram obtidos ao utilizar AlCl₃ como cátion e o NaPO₃ obtido do precursor NaH₂PO₄ fundido a 900°C. Porém, dias após a secagem o material apresentou sinais de cristalização, com turbidez e pequenos pontos brancos surgindo das bordas para dentro. Além de ficar quimicamente mais instável do que em outros momentos. A Figura 27 mostra os coacervatos cristalizados:

Figura 27 - Coacervatos de $AlCl_3$ apresentando cristalização



Fonte: O autor (2023).

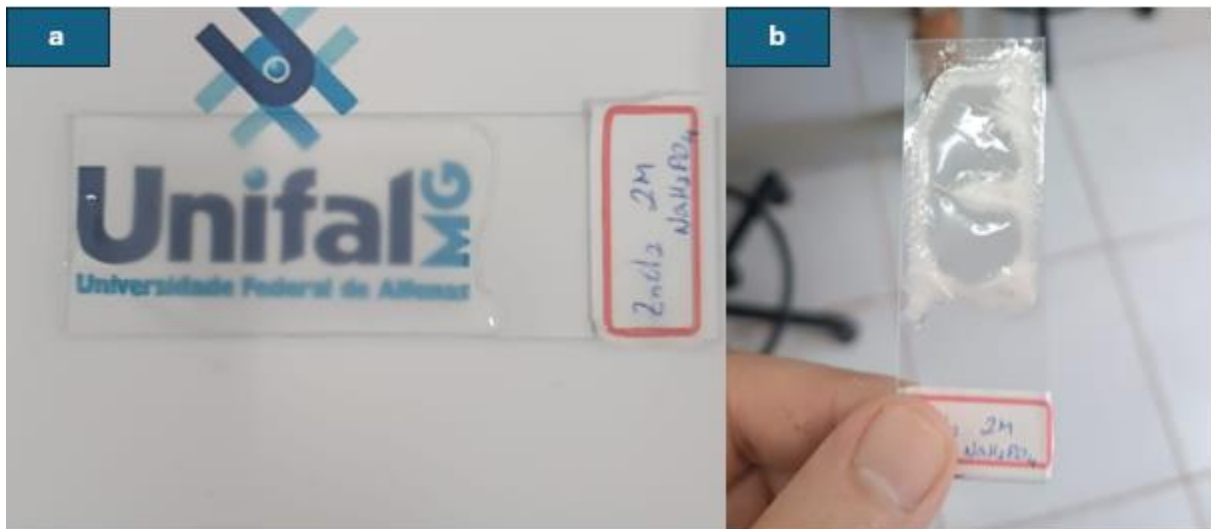
Esse efeito de cristalização ocorreu em todas as amostras que ficaram transparentes. Nesse caso também, será ainda estudado o processo de cristalização para compreender os mecanismos envolvidos e adaptar a metodologia para evitar ou minimizar esse fenômeno.

5.7 ALTERNATIVAS DE SECAGEM TESTADAS

Na maior parte dos testes, os coacervatos foram deixados secando na bancada, no próprio ambiente. Então pensou-se em verificar que diferenças poderiam ocorrer colocando-os para secar em diferentes situações.

Um dos coacervatos foi deixado na estufa a $100^{\circ}C$ por 1h e o outro foi deixado no dessecador pelo mesmo período. Os coacervatos que se encontravam transparentes antes, ficaram turvos e cristalizados, além de apresentarem trincas, como representado pela Figura 28 e Figura 29:

Figura 28 - Antes e depois da secagem no dessecador



Fonte: O autor (2023).

Legendas:

- a) Antes do dessecador;
- b) Depois do dessecador.

Figura 29 - Antes e depois da secagem na estufa



Fonte: O autor (2023).

Legendas:

- a) Antes das estufa;
- b) Depois da estufa.

Dessa forma, como a estufa e o dessecador não se mostraram eficazes em manter a transparência do material, voltou-se a deixar os coacervatos secando no ambiente, nos testes que seguiram. Novamente, aparece que uma secagem mais

rápida (vácuo ou aquecimento) promove o fenômeno de cristalização dos coacervatos.

5.8 VARIAÇÕES NO TEMPO DE FUSÃO DO NaH_2PO_4

Outra ideia que se obteve, foi a de que o tamanho da cadeia do polifosfato pode interferir na transparência do coacervato. Com isso em mente, iniciou-se um estudo para a obtenção de fosfatos de cadeias maiores. Conforme Bhargava *et al.* (1974), a alteração da temperatura de fusão do NaH_2PO_4 para 800°C promove a formação de polifosfatos com cadeias maiores além de maior peso molecular. O autor também mostrou relações envolvendo o tempo de fusão, onde realizou seus testes fundindo o precursor de 6 a 12 horas, constatando que os fosfatos fundidos por 12 horas numa temperatura de 800°C possuem maior peso molecular e tamanho de cadeia.

Foi realizado o teste de fusão por 12 horas do precursor 1, porém, durante o processo de solubilização do vidro, para preparo da solução 4 mol.L^{-1} de NaPO_3 , não foi possível solubilizar por completo o fosfato, levando a crer que (se estes fosfatos possuem tamanhos de cadeia muito grandes) o tamanho de cadeia também afeta a solubilidade, como mencionado por Franco (Franco, 2011). Na Figura 30 é possível observar a pouca solubilidade do fosfato fundido por 12 horas.

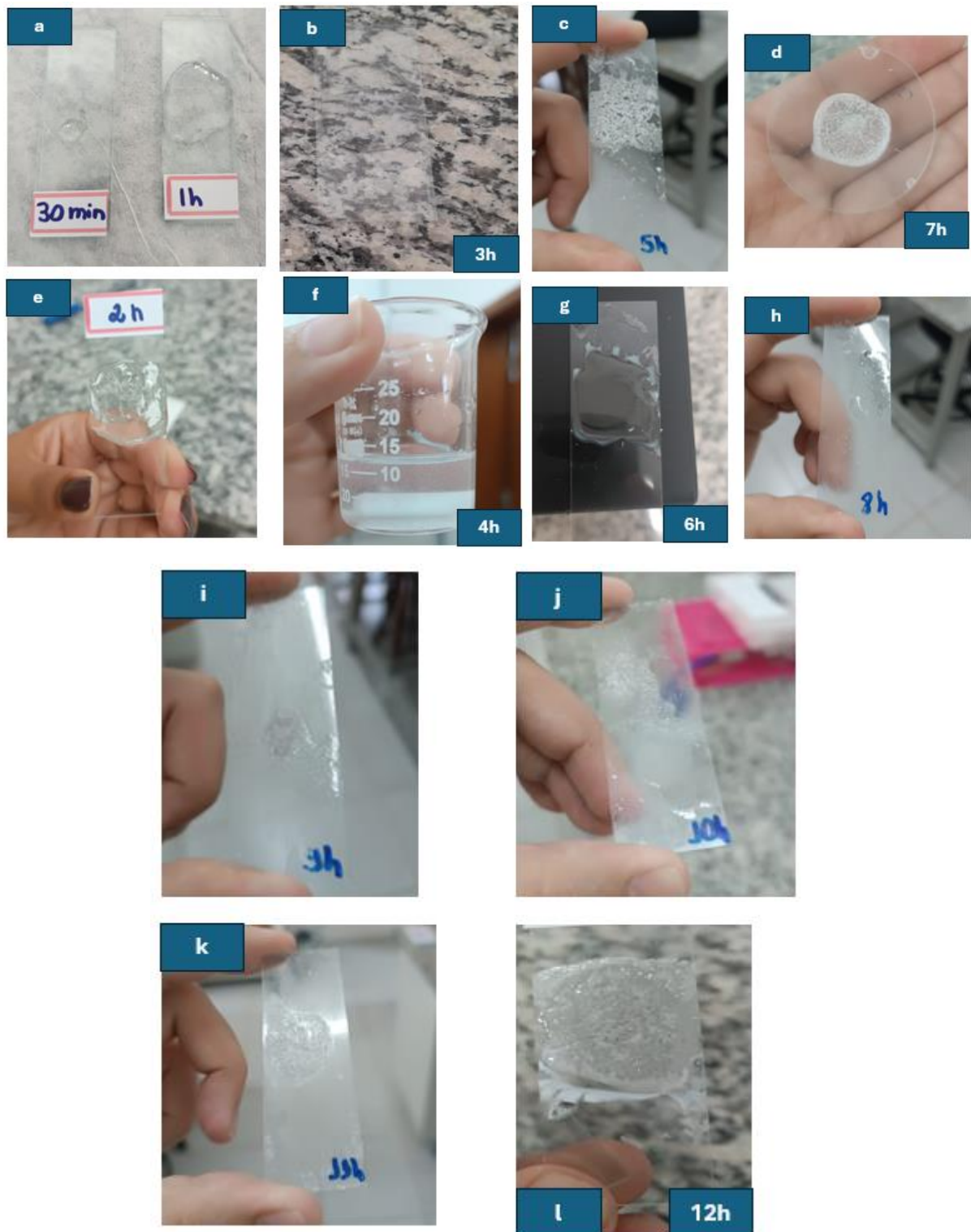
Figura 30 - Solução saturada de NaPO_3



Fonte: O autor (2024).

Com isso foram iniciados estudos para analisar a solubilidade do fosfato, conforme descrito na seção 4.2.1 deste trabalho. Até o momento desta qualificação foram realizados os testes de fusão para 15 min, 30 min, 1h, 2h, 3h e 4h. Para todos os testes foi possível preparar a solução 4mol.L^{-1} NaPO_3 no final, porém, o único onde o processo de coacervação não ocorreu foi no fundido por 4h. Na Figura 31 é possível observar as amostras de coacervato preparados com os fosfatos dos testes listados acima.

Figura 31 - Coacervatos preparados a partir de diferentes tempos de fusão do NaH_2PO_4



Fonte: O autor (2025).

Legendas:

- a. Coacervato feito a partir do precursor 1 fundido a 800°C por 30min e 1h;
- b. Coacervato feito a partir do precursor 1 fundido a 800°C por 3h;

- c. Coacervato feito a partir do precursor 1 fundido a 800°C por 5h;
- d. Coacervato feito a partir do precursor 1 fundido a 800°C por 7h;
- e. Coacervato feito a partir do precursor 1 fundido a 800°C por 2h;
- f. Solução não coacervou. Feita a partir do precursor 1 fundido a 800°C por 4h;
- g. Coacervato feito a partir do precursor 1 fundido a 800°C por 6h;
- h. Coacervato feito a partir do precursor 1 fundido a 800°C por 8h;
- i. Coacervato feito a partir do precursor 1 fundido a 800°C por 9h;
- j. Coacervato feito a partir do precursor 1 fundido a 800°C por 10h;
- k. Coacervato feito a partir do precursor 1 fundido a 800°C por 11h;
- l. Coacervato feito a partir do precursor 1 fundido a 800°C por 12h.

Para o teste de solubilidade, constatou-se que o fosfato, como esperado, se dissolve menos conforme o tempo de fusão do precursor 1 aumenta. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos nos testes.

Tabela 3 - Resultados do teste de solubilidade dos fosfatos preparados por diferentes tempos de fusão

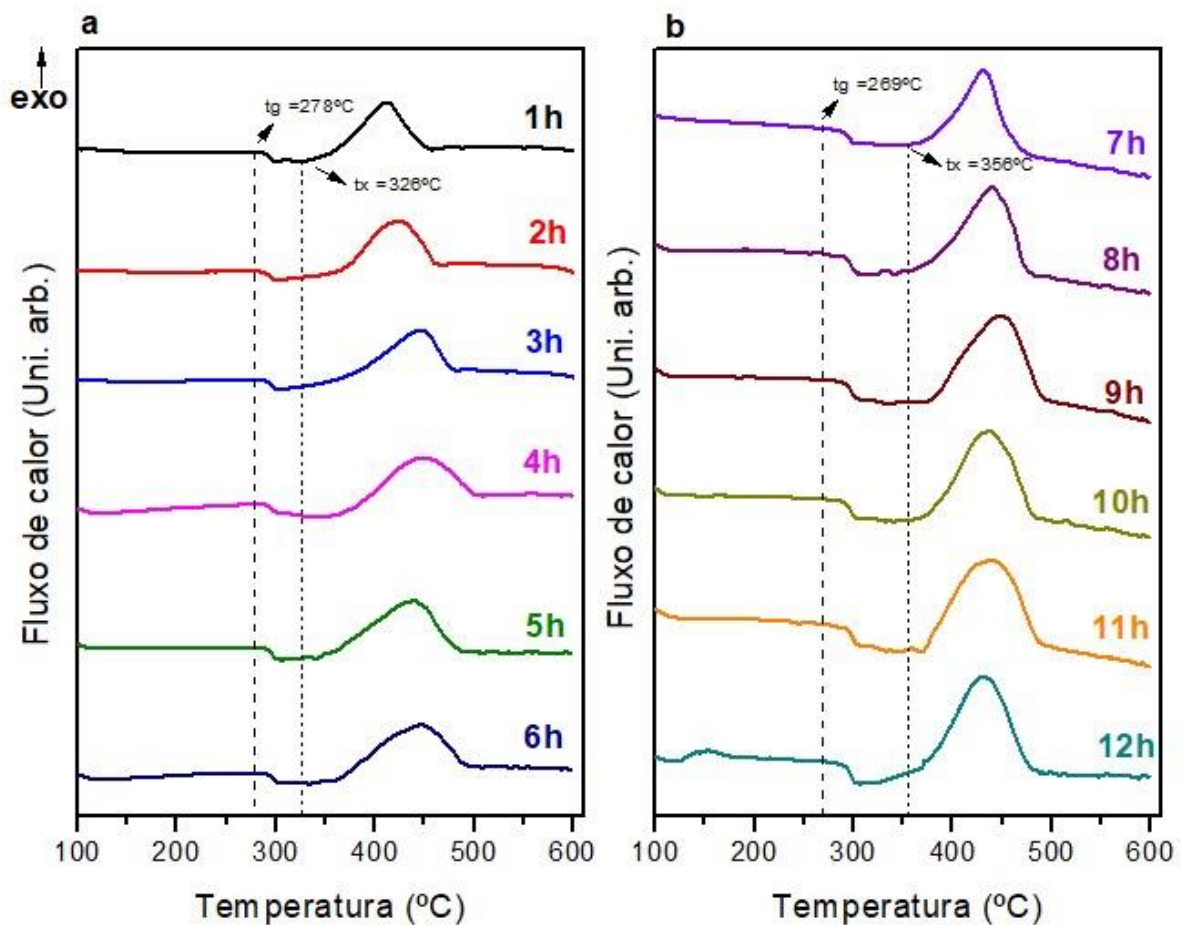
Tempo Fusão	Teste solubilidade (g/mL)
1h	8,5
2h	8,5
3h	6
4h	6
5h	6
6h	5
7h	5
8h	5
9h	5
10h	5
11h	4
12h	4

Fonte: O autor (2024).

5.9 ANÁLISES TÉRMICAS DOS FOSFATOS SINTETIZADOS

Foram realizadas medidas de análise térmica pela técnica de DSC nas amostras de fosfatos preparados por diferentes tempos de fusão, além da técnica de termogravimetria-DSC no precursor NaH_2PO_4 e nos coacervatos. Na Figura 32 estão representadas as curvas DSC para os fosfatos fundidos por até 12h.

Figura 32 - Curva DSC das amostras fosfatos fundidos por diferentes tempos de fusão

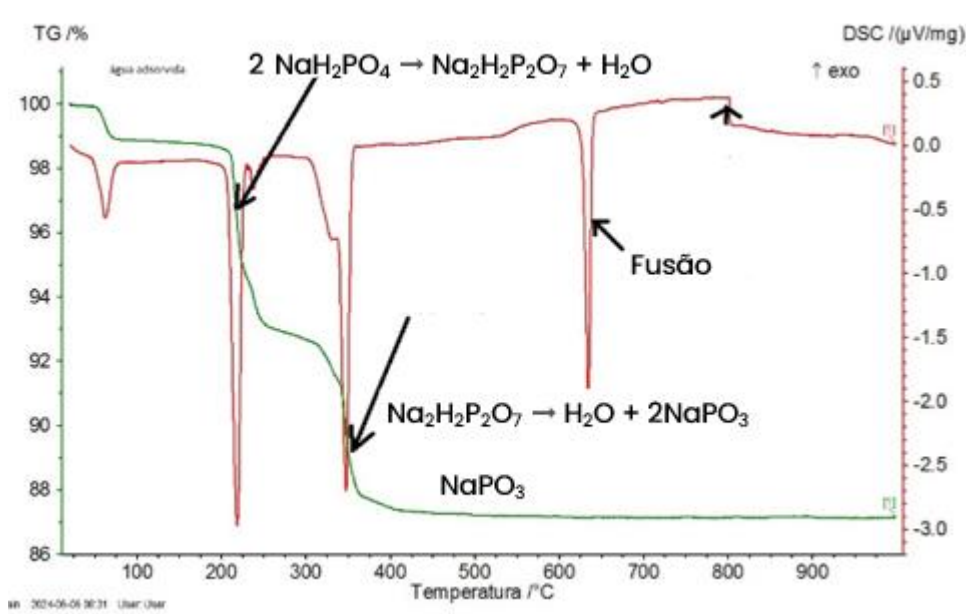


Fonte: O autor (2025).

Por meio das medidas obtidas pelo DSC (Figura 32) foram determinadas as temperaturas características das amostras em questão, que deram alguns indicativos sobre os fosfatos sintetizados. As amostras não apresentaram diferenças significativas em suas temperaturas de transição vítrea (t_g) e todas as medidas ficaram muito semelhantes. Apesar disso, é possível observar uma tendência em deslocar o pico de cristalização para a direita, conforme o tempo de fusão aumenta. Desse modo,

a distância entre a temperatura de início de cristalização (t_x) e a t_g aumentam para os fosfatos fundidos por mais tempo. Uma grande diferença entre $t_x - t_g$, indica uma maior estabilidade do material frente à cristalização, que por sua vez, é um indício de que pode haver cadeias grandes compondo o material. Portanto, as análises DSC deram indicativos de que, de fato, um maior tempo de fusão usado na síntese dos fosfatos condiciona um maior tamanho de cadeia.

Figura 33 - Proposta de decomposição do NaH_2PO_4



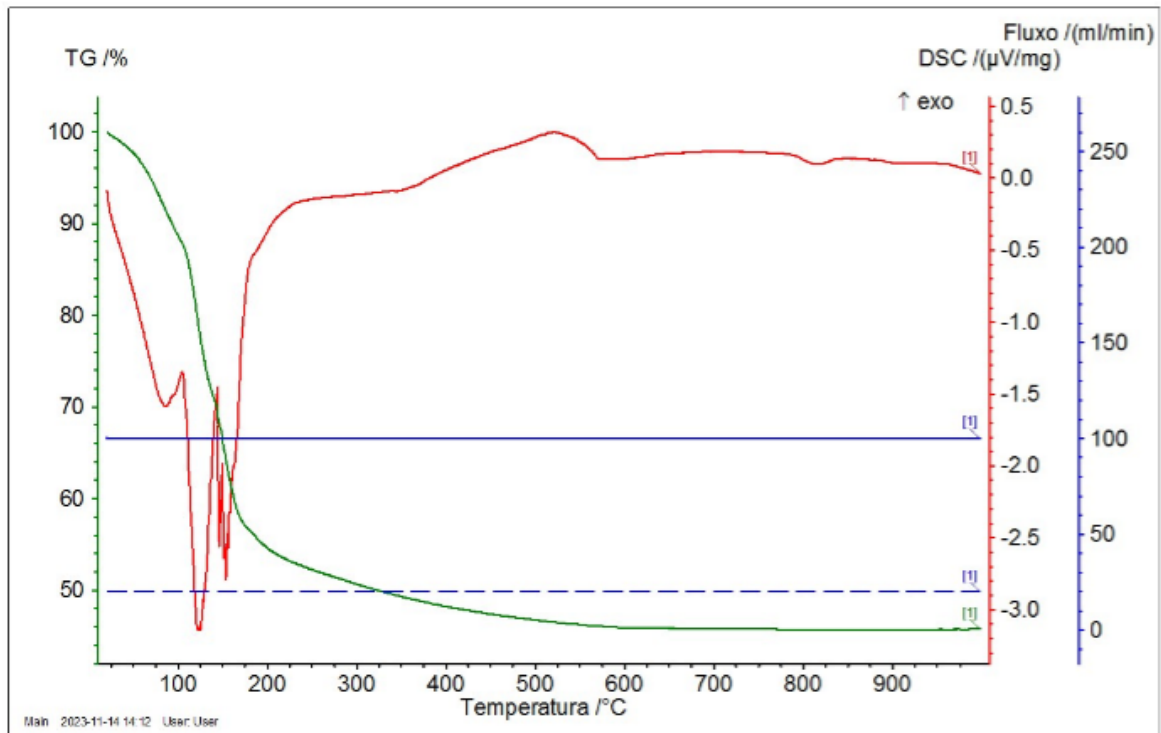
Fonte: O autor (2024).

Na Figura 33 é possível observar a medida DSC-tga do precursor 1 (NaH_2PO_4), na tentativa de analisar sua decomposição ao ser aquecido até chegar ao NaPO_3 . A amostra perde cerca de 13% de massa e apresenta 4 eventos exotérmicos, que representam reações de decomposição preliminares para se chegar ao NaPO_3 no final.

A análise DSC-tga dos coacervatos (Figura 34) mostrou que eles perdem uma grande quantidade de massa (mais da metade) até os 200°C , quando começa a se estabilizar. Isso mostra que metade da massa dos coacervatos, na verdade, é água. Também é possível visualizar alguns eventos, em cerca de 100°C e 150°C , que corroboram o processo de decomposição que o material sofre. Em 500 e 800°C é possível perceber dois pequenos eventos, um possível pico de cristalização e outro de fusão, respectivamente. Para confirmar, deverá ser realizado um tratamento

térmico em torno de 400°C seguido por uma medida de DRX, para verificar se de fato haverá uma fase cristalina na amostra.

Figura 34 - Análise DSC-tga do coacervato de AlCl_3

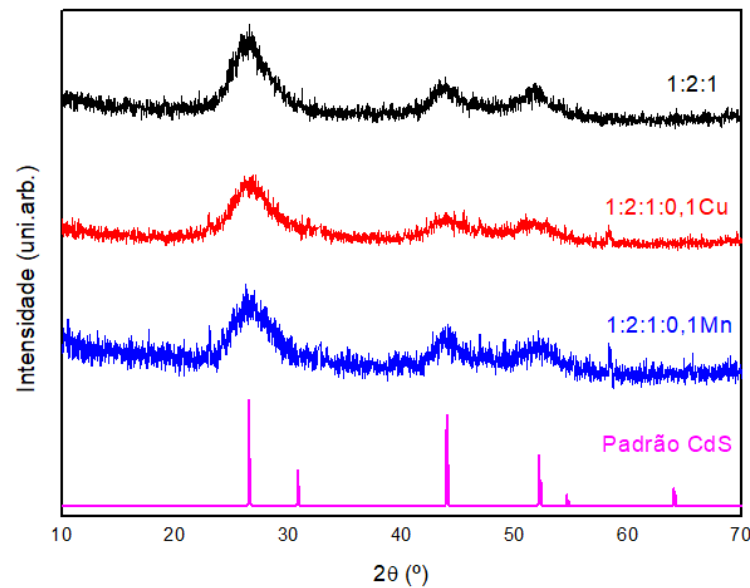


Fonte: O autor (2024).

5.10 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS PONTOS QUÂNTICOS

As amostras nas proporções Cd^{2+} : MPA: S^{2-} , 1:2:1, 1:2:1:0,1Cu e 1:2:1:0,1Mn de CdS e CdS dopado foram submetidas ao teste de difração de raios x para comprovar que se obteve o composto sulfeto de cádmio, como esperado. Os resultados podem ser vistos pela Figura 35.

Figura 35 - Difratogramas das amostras de CdS e CdS dopado nas proporções de 1:2:1, 1:2:1:0,1Cu e 1:2:1:0,1Mn



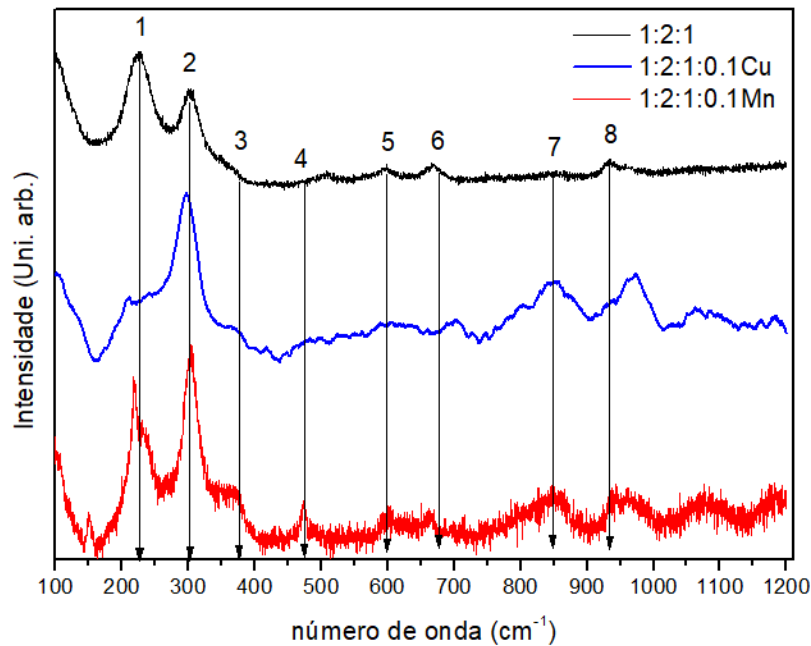
Fonte: O autor (2024).

As medidas de difração de raios x evidenciam que os pontos quânticos obtidos são de fato de CdS como pode ser visto pela Figura 35. Além disso, conforme a equação de Scherrer, quanto mais largo for o pico no difratograma, menores são os cristalitos do material, portanto, pode-se concluir que as nanopartículas possuem um tamanho de ordem nanométrica, que será corroborado pelas medidas de microscopia eletrônica de transmissão, que estão exibidas mais adiante neste trabalho.

5.11 ESPECTROSCOPIA RAMAN DOS PONTOS QUÂNTICOS

Os espectros Raman dos pontos quânticos de CdS e CdS dopados podem ser observados pela Figura 36, bem como a atribuição das bandas pela Tabela 4.

Figura 36 - Espectros Raman obtidos dos QDs de CdS e CdS dopado nas proporções: 1:2:1, 1:2:1:0,1Cu e 1:2:1:0,1Mn



Fonte: O autor (2024).

Tabela 4 - Atribuição de bandas do espectro Raman obtido para os pontos quânticos de CdS e CdS dopados nas proporções: 1:2:1, 1:2:1:0,1Cu e 1:2:1:0,1Mn

Atribuição de bandas do espectro Raman dos pontos quânticos de CdS			
Banda	Nº de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
1	227	1TO do c-CdS	Saleem <i>et al.</i> (2016).
2	300	1LO do h-CdS	Kumar <i>et al.</i> (2012); Saleem <i>et al.</i> (2016)
3	380	1LO+2E ₂	Kumar <i>et al.</i> (2012)
4	475	Espalhamento 2ª ordem do modo vibracional em 227cm ⁻¹	Saleem <i>et al.</i> (2016)
5	600	2LO	Kumar <i>et al.</i> (2012)
6	676	2LO+2E ₂	Kumar <i>et al.</i> (2012)
7	848	Não identificado	
8	934	3LO	Kumar <i>et al.</i> (2012)

Fonte: O autor (2024).

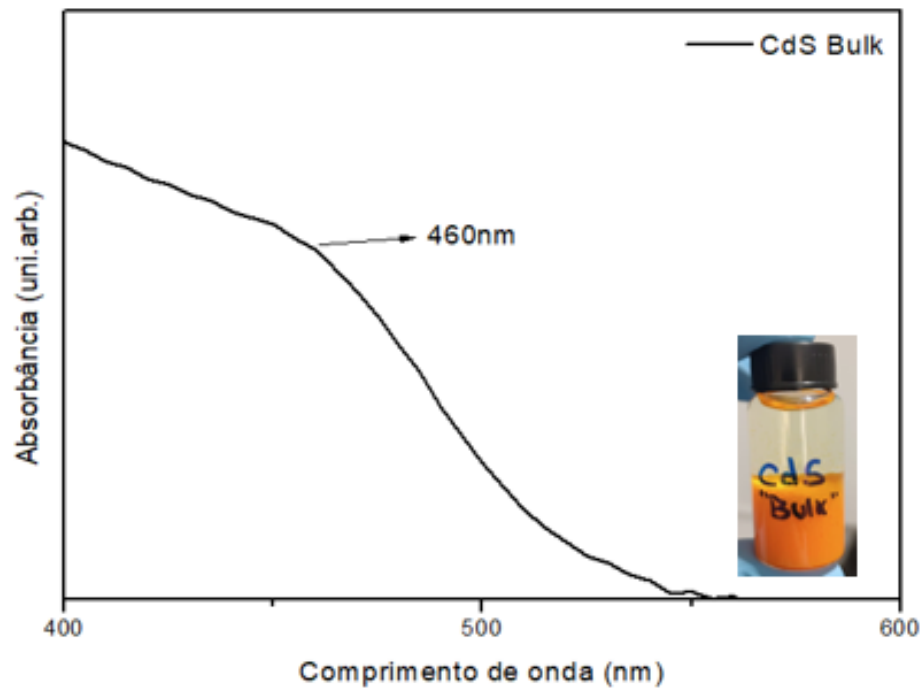
Na Figura 36, verifica-se oito modos vibracionais ópticos ativos Raman em aproximadamente 227, 300, 380, 475, 600, 676, 848 e 934cm⁻¹ em todas as amostras. Os picos em aproximadamente 300, 600 e 934cm⁻¹ são atribuídos, respectivamente, ao modo fundamental de fônon óptico longitudinal (LO) do CdS hexagonal (h-CdS), o

primeiro modo harmônico (2LO) e o segundo harmônico (3LO) do CdS (Kumar *et al.*, 2012; Saleem *et al.*, 2016). Em nanopartículas, o pico mais intenso do CdS normalmente está localizado em 300 cm^{-1} (Chuu *et al.*, 1991). As bandas de baixa intensidade em cerca de 380 e 676 cm^{-1} resultam do espalhamento multifônon. Eles são atribuídos aos modos vibracionais $1\text{LO} + 2\text{E}_2$ e $2\text{LO} + 2\text{E}_2$, respectivamente (Kumar *et al.*, 2012). O espalhamento Raman muito aumentado permitiu a identificação de modos vibracionais que em condições normais de espalhamento não são identificáveis para um material isolante ou semicondutor cristalino, como espalhamentos de processos multifônons e o modo óptico transversal (TO) do CdS. Usualmente não é possível observar estas bandas específicas em razão da limitação de simetria estrutural, além da pequena intensidade de espalhamento. Graças a este espalhamento muito aumentado, foi possível observar uma banda intensa em 227 cm^{-1} que pôde ser relacionada com o modo TO do CdS cúbico (c-CdS) (Chi *et al.*, 2011; Saleem *et al.*, 2016; Zahn *et al.*, 1992). A única banda que não foi possível ser atribuída foi a localizada em cerca de 848 nm .

5.12 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS

A Figura 37 apresenta os espectros de absorção do CdS na forma micrométrica, o qual é conhecido por apresentar coloração alaranjada (Sivaprakasam; Elangovan, 2021). Como pode ser observado, microcristalitos de CdS apresentam absorção intensa abaixo 500 nm devido às transições eletrônicas entre banda de valência e banda de condução no material com morfologia macroscópica.

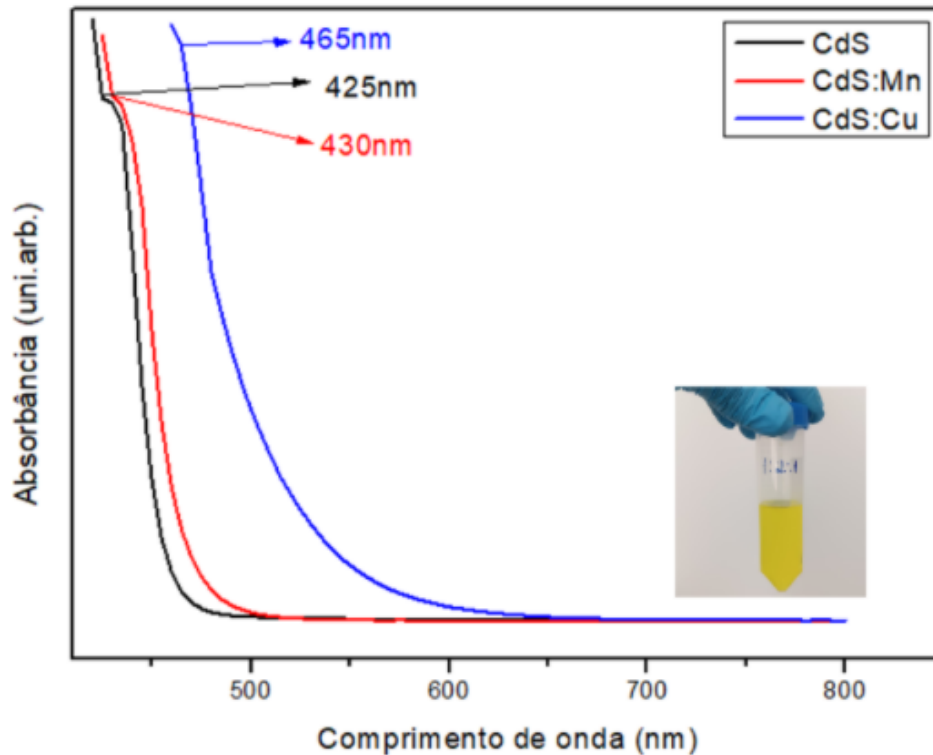
Figura 37 - Espectro de absorção no uv-vis do CdS bulk



Fonte: O autor (2024).

O espectro de absorção das amostras de pontos quânticos de CdS e CdS dopados foram obtidas e podem ser analisadas pela Figura 38.

Figura 38 - Espectro de absorção no uv-vis das amostras de CdS



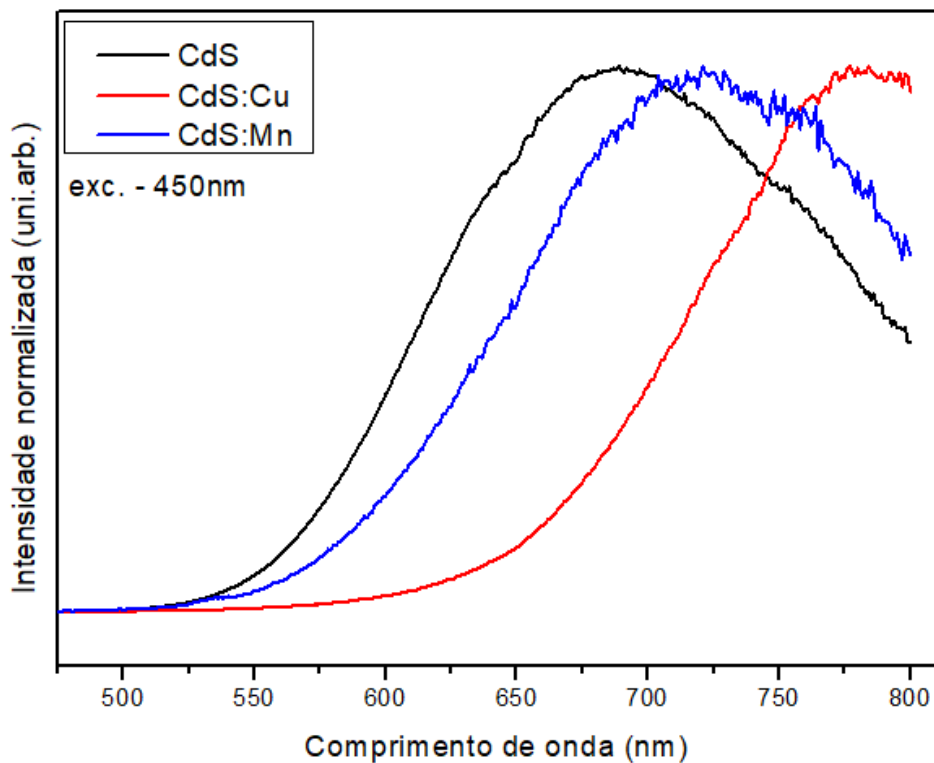
Fonte: O autor (2024).

Quando comparado com os espectros do CdS micrométrico, as amostras de CdS preparadas nesse trabalho apresentam um deslocamento do limite de absorção para comprimentos de onda menores, sugerindo um aumento da energia de *bandgap*. Esse comportamento está de acordo com o tamanho nanométrico do CdS preparado e efeito de confinamento quântico. Vale ressaltar que esse deslocamento justifica a menor absorção dessas nanopartículas no visível e seu aspecto visual amarelo. As amostras dopadas apresentam uma absorção mais pronunciada no visível devido à provável formação de níveis de energia intermediários abaixo da banda de condução e consequente transições eletrônicas em menores energias (Mohammad; Al-Jumaili, 2013). Finalmente, esses resultados demonstram que esses materiais são transparentes no visível acima de 500nm (ou 550nm para CdS:Cu) e infravermelho próximo, que corresponde à região de absorção máxima de células solares de Si.

5.13 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

Os resultados da espectroscopia de luminescência das amostras de pontos quânticos de CdS e CdS dopados estão representados na Figura 39.

Figura 39 - Espectros de emissão dos pontos quânticos de CdS



Fonte: O autor (2024).

O espectro de emissão do CdS puro apresenta uma banda de emissão centrada em cerca de 675nm, enquanto os PQs dopados com Mn^{2+} e Cu^{2+} tiveram suas bandas deslocadas para menores energias, na região do vermelho, principalmente a amostra dopada com cobre, cuja banda se apresenta em cerca de 770nm, indicando que os níveis eletrônicos tanto do Cu quanto do CdS influenciam o comprimento de onda da luminescência. Esse deslocamento da banda de emissão está de acordo com a correspondente diminuição da energia de bandgap evidenciada pelos espectros de absorção UV-visível. Estudos anteriores apontaram que o Cu em pontos quânticos de CdSe pode atuar como uma armadilha para buracos e elétrons. No caso do CdSe, o método sintético atual cria centros de Cu(I) nos PQs, que servem como uma armadilha de elétrons a aproximadamente 0,5 eV abaixo da banda de

condução. A emissão relacionada ao Cu em CdS já foi observada anteriormente, mas há debate sobre se o íon de Cu atua como uma armadilha de elétrons ou de buracos, e mecanismos envolvendo ambos os tipos de armadilhas têm sido utilizados para explicar a emissão laranja/vermelha observada para CdS:Cu (Stouwdam; Janssen, 2009). Isso permite que seja confirmado o objetivo da síntese de nanopartículas que absorvam na região do UV e emitam no visível.

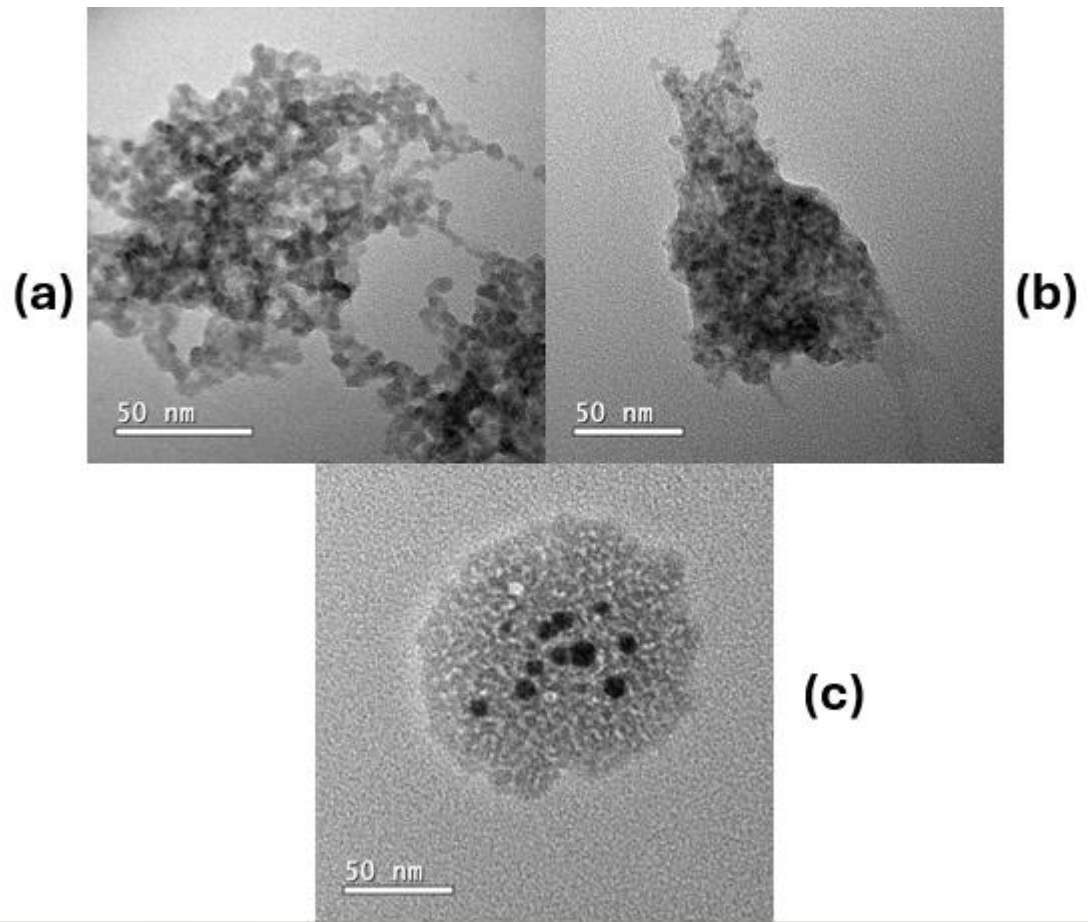
5.14 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

As imagens de MET das amostras de PQs de CdS puro e dos dopados com íons Mn^{2+} e Cu^{3+} estão apresentados pela Figura 40, enquanto seus respectivos histogramas estão representados pela Figura 41.

Conforme a Figura 40, nota-se que os PQs apresentam morfologia esférica, além de mostrar alta agregação. Na Figura 40 (c), referente ao CdS dopado com íons Mn^{2+} , é possível observar com mais clareza também o MPA, usado como agente estabilizante. Na figura, ele está encapsulando os PQs (que são os pontos escuros) que, por sua vez, se mostram mais dispersos do que nas outras composições.

De acordo com o histograma e com a curva normal representados pela Figura 41, a amostra de CdS puro apresenta um intervalo de tamanho de 1,4 a 6,5nm, com um diâmetro médio de 3,4nm. O CdS:Cu varia de 2,2 a 4,3nm, com diâmetro médio de 3,2. Por fim, o CdS:Mn é o que apresenta maior faixa de variação, entre 2,2 a 9,4nm, com diâmetro médio de 5,0nm.

Figura 40 - Imagem de MET dos PQs de CdS

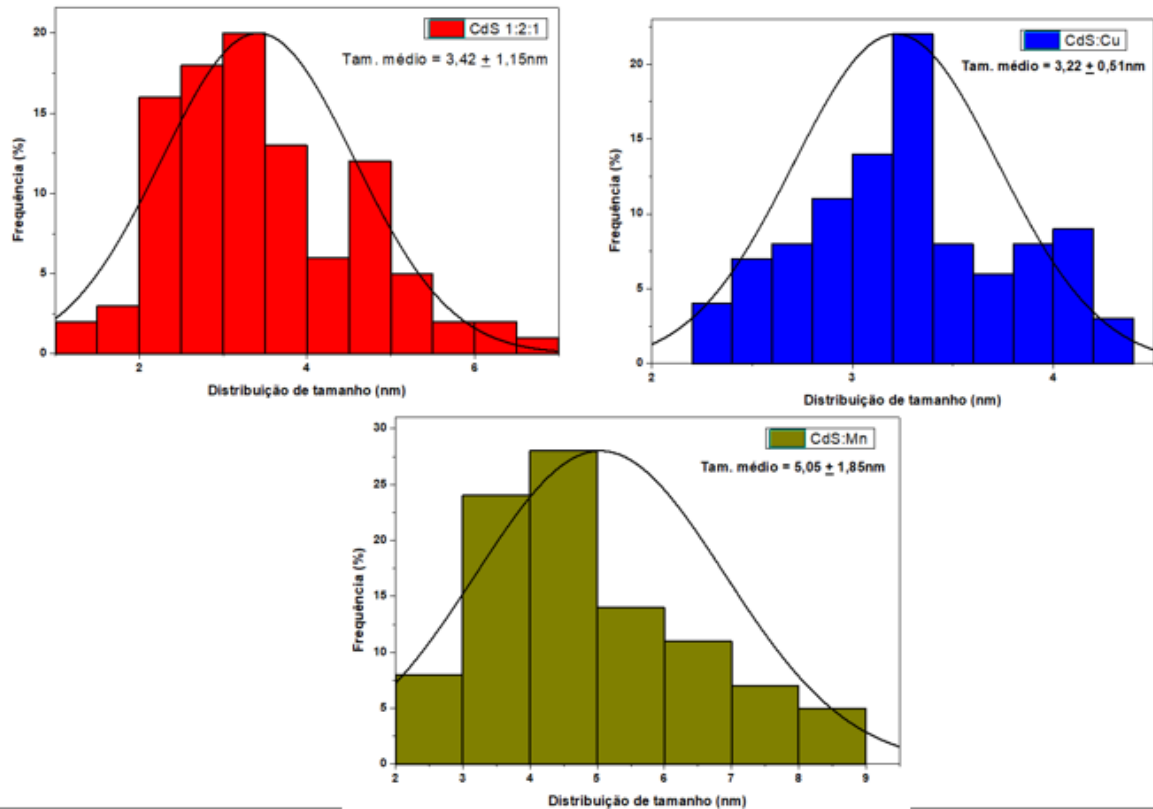


Fonte: O autor (2025).

Legendas:

- (a) CdS puro 1:2:1;
- (b) CdS:Cu;
- (c) CdS:Mn.

Figura 41 - Histograma da distribuição de tamanho dos PQs



Fonte: O autor (2025).

Benazzi *et al.* (2020) obtiveram resultados semelhantes. No trabalho citado, os autores prepararam PQs de CdS com tamanhos entre 1,7 e 3,4nm. Já Zhang *et al.* (2017), estudou PQs de CdS:Mn e obteve tamanhos médios de 6,0nm. Por fim, Stouwdam e Janssen (2009), trabalharam com PQs de CdS:Cu e obtiveram tamanhos entre 2,0 e 3,5nm. Dessa forma, é possível afirmar que a distribuição de tamanho dos PQs sintetizados neste trabalho está de acordo com trabalhos semelhantes na literatura.

6 CONCLUSÕES

Foram preparados pontos quânticos estáveis de CdS e CdS dopados com íons Cu^{2+} e Mn^{2+} . Por meio das técnicas de espectroscopia de absorção UV-visível e de luminescência, constatou-se que os PQs apresentam absorção na região do UV e larga emissão no visível, condizendo com a faixa de melhor rendimento dos painéis solares comerciais.

Foi confirmado que os CdS produzidos são pontos quânticos devido ao deslocamento significativo das bandas de absorção para menores comprimentos de onda, quando comparados com o CdS *bulk*, representando um aumento na energia de bandgap, que condiz com o efeito de confinamento quântico. As amostras de PQs dopadas apresentaram deslocamento da banda de emissão para a região do laranja/vermelho.

As medidas DRX mostraram que de fato há a fase cristalina referente ao CdS e que possuem tamanhos nanométricos, pela largura dos picos. A espectroscopia Raman dos pontos quânticos mostrou oito modos vibracionais ativos, referentes aos LO e também foram detectados os modos TO, que são mais difíceis de serem verificados pelo aparelho, mostrando que há CdS na estrutura tanto hexagonal quanto cúbica.

Foram preparados cocervatos sólidos e transparentes a base de polifosfato de sódio e AlCl_3 , porém, seguem apresentando alta cristalização com o tempo. Os CPPs a base dos cátions Zn^{2+} e Mg^{2+} não se mostraram promissores. Os CPPs a base de fosfatos obtidos através da fusão do NaH_2PO_4 foram as amostras mais promissoras e indicaram aumento de cadeia fosfatos, pelos resultados do teste de solubilidade somados às curvas DSC. Porém, infelizmente, as amostras seguem apresentando cristalinidade após alguns dias de secagem. As alternativas de secagem na estufa e no dessecador não se mostraram eficientes, pois potencializaram o processo de cristalização. Com isso, segue-se mantendo os CPPs secando na bancada. O teste de solubilidade mostrou, de fato, que o aumento do tempo de fusão do NaH_2PO_4 diminui a solubilidade do fosfato em água, conforme esperado. As medidas DSC mostraram que a estabilidade frente a cristalização ($t_x - t_g$) dos fosfatos fundidos por maior tempo é maior, também condizendo com o esperado.

REFERÊNCIAS

- AKASH, M. S. H.; REHMAN, K. Ultraviolet-Visible (UV-VIS) Spectroscopy. **Essentials Of Pharmaceutical Analysis**, [s.l.], p. 29-56, 18 dez. 2019.
- ALIVISATOS, A. P. Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. **The Journal Of Physical Chemistry**, [s.l.], v. 100, n. 31, p. 13226-13239, 1 jan. 1996.
- ALMEIDA, E. *et al.* Energia Solar Fotovoltaica: revisão bibliográfica. **Fumec**, Belo Horizonte, v. 1, n. 2, p. 1-13, 2015.
- ASTORICCHIO, E. *et al.* The Wide World of Coacervates: from the sea to neurodegeneration. **Trends In Biochemical Sciences**, [s.l.], v. 45, n. 8, p. 706-717, ago. 2020.
- ATKINS, P. *et al.* **Inorganic Chemistry**. 5 ed. Grã-Bretanha: Oxford University Press, 2010.
- BARBOSA, A. J. **Luminescência em sistemas coloidais polifosfato-polioxometalatos**. 2009. 144 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.
- BATISTA, G. **Niobium and tantalum-based phosphate glasses and glassceramics for photonic applications**. 2024. 218 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2024.
- BENAZZI, E. *et al.* The role of the capping agent and nanocrystal size in photoinduced hydrogen evolution using CdTe/CdS quantum dot sensitizers. **Dalton Transactions**, [s.l.], v. 49, n. 29, p. 10212-10223, 2020.
- BHARGAVA, H. N. *et al.* Molecular - weight distribution in Graham's salt: dependence on conditions of formation. **Colloid And Polymer Science**, [s.l.], v. 252, n. 1, p. 20-25, jan. 1974.
- BLOCHER, W. C.; PERRY, S. L. Complex coacervate-based materials for biomedicine. **Wires Nanomedicine And Nanobiotechnology**, [s.l.], v. 9, n. 4, p. 76-78, 4 nov. 2016.
- BRANGWYNNE, C. P.; TOMPA, P.; PAPPU, Rohit V.. Polymer physics of intracellular phase transitions. **Nature Physics**, [s.l.], v. 11, n. 11, p. 899-904, nov. 2015.
- BRUS, L. E. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 79, n. 11, p. 5566-5571, 1 dez. 1983.

BRUS, L. E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 80, n. 9, p. 4403-4409, 1 maio 1984.

BUNACIU, A. A., et al. Diffraction: Instrumentation and Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 45, n. 4, p. 289–299, 2 out. 2015.

BUNZLI, J. Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences — Theory and practice. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 114, p. 290, abr. 1992.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2010.

CHAVES, C. **Síntese, silanização e caracterização de pontos quânticos de CdTe/CdS e CdS/Cd(OH)₂ para aplicações em sistemas biológicos**. 2011. 153 f. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal do Pernambuco, Recife, 2011.

CHI, T. T. K. *et al.* Off-resonance Raman analysis of wurtzite CdS ground to the nanoscale: structural and size related effects. **Journal Of Raman Spectroscopy**, [s.l.], v. 42, n. 5, p. 1007-1015, 25 jan. 2011.

CHUU, D. S. *et al.* Raman investigations of the surface modes of the crystallites in CdS thin films grown by pulsed laser and thermal evaporation. **Journal Of Applied Physics**, [s.l.], v. 69, n. 12, p. 8402-8404, 15 jun. 1991.

CLARK, R J. H.; DINES, T. J. Resonance Raman Spectroscopy, and Its Application to Inorganic Chemistry. New Analytical Methods (27). **Angewandte Chemie International Edition In English**, [s.l.], v. 25, n. 2, p. 131-158, fev. 1986.

CORBRIDGE, D. E. C. **Phosphorus**: an outline of its chemistry, biochemistry and uses. 5. ed. Amsterdam: Elsevier, 1995.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos: Instituto de Química de São Carlos, 2012. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/item/002308597>. Acesso em: 31 jul. 2024.

DE JONG, H. G. B. de; KRUYT, H. R. Coazervation: separation of colloidal systems into two liquid phases. **Kolloid-Zeitschrift**, [s.l.], v. 50, p. 39-48, 1930.

DE OLIVEIRA, C. I. R. de *et al.* Spectroscopic investigation of a new hybrid glass formed by the interaction between croconate ion and calcium polyphosphate. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s.l.], v. 61, n. 9, p. 2023-2028, jul. 2005.

DIAS FILHO, F. A. **Preparação e caracterização de coacervatos e vidros a base de fosfato, dopados com európio**. 2003. 110 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

EFROS, A.; EFROS, Al. L. Interband Light Absorption in Semiconductor Spheres. **Soviet Physics. Semiconductors**, [s./], v. 16, n. 7, p. 772-775, jul. 1982.

EISBERG, R. M.; RESNICK, R. **Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos e partículas**. Rio de Janeiro: Gen Ltc, 1979.

ELBAUM-GARFINKLE, S.; BRANGWYNNE, C. P. L. Fibers, and Gels: The Many Phases of Neurodegeneration. **Developmental Cell**, [s./], v. 35, n. 5, p. 531–532, 2015.

EMAMDOUST, A. *et al.* Synthesis and characterization of aqueous MPA-capped CdS–ZnS core–shell quantum dots. **Pramana: Journal of physics**, [s./], v. 80, n. 4, p. 713-721, abr. 2013.

EPP, J. X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. **Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (Nde) Methods**, [s./], p. 81-124, 2016.

FLORY, P. J. Statistical mechanics of chain molecules. **Biopolymers**, [s./], v. 9, n. 3, p. 381-381, mar. 1969.

FRANCO, D. F. **Processo de preparação de vidros pela reação de coacervação de polifosfato em solução aquosa, em temperatura ambiente**. 2011. 153 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.

FRANCO, D. F.; *et al.* Preparation and structural characterization of sodium polyphosphate coacervate as a precursor for optical materials. **Materials Chemistry and Physics**, [s./], v. 180, p. 114–121, set. 2016.

FRANCO, D. F. *et al.* A review on polyphosphate coacervates—structural properties and bioapplications. **Journal Of Sol-Gel Science And Technology**, [s./], v. 94, n. 3, p. 531-543, 31 jan. 2020.

FURIE, B. C.; FURIE, B. Interaction of lanthanide ions with bovine factor X and their use in the affinity chromatography of the venom coagulant protein of *Vipera-russelli*. **Journal of Biological Chemistry**, [s./], v. 250, n. 2, 601-608, 1975.

GLOBAL CARBON BUDGET. Universidade de Exeter. **Fossil CO₂ emissions at record high in 2023**. 2023. Disponível em: <https://globalcarbonbudget.org/fossil-co2-emissions-at-record-high-in-2023/>. Acesso em: 09 set. 2024.

GOMES, E.; SHORTER, J. The molecular language of membraneless organelles. **Journal of Biological Chemistry**, [s./], v. 294, n. 18, p. 7115–7127, 2019.

GONÇALVES, N.; SASAKI, J. Estudo do alargamento dos picos de difração de raios-x do NiO usando a equação de Scherrer e o gráfico Williamson-Hall. In: 19^a ABCR, 19., 2009, Belo Horizonte. **Anais**. Belo Horizonte.

GREEN, M. A. *et al.* Solar cell efficiency tables (Version 61). **Progress In Photovoltaics: Research and Applications**, [s.l.], v. 31, n. 1, p. 3-16, 21 nov. 2022.

GRUNDMANN, M. **Nano-Optoelectronics: concepts, physics and devices** (nanoscience and technology). Berlim: Springer, 2012.

HIGHSMITH, S. R.; HEAD, M. R. Tb³⁺ binding to Ca²⁺ and Mg²⁺ binding-sites on sarcoplasmic-reticulum atpase. **Journal of Biological Chemistry**, [s.l.], v. 258, n. 11, p. 6858-6862, 1983.

HONSBURG, C., BOWDEN, S. Photovoltaic education website, 2019. Disponível em: <https://www.pveducation.org/>. Acesso em: 05 abr. 2024.

IONASHIRO, M. **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial / Calorimetria Exploratória Diferencial**. Araraquara: GIZ editorial, 2004.

KLIMOV, V. I. Nanocrystal quantum dots: from fundamental photophysics to multicolor lasing. **Los Alamos Science**. Los Alamos, v.28, p.214-220, 2003.

KUMAR, P. *et al.* Nanotwinning and structural phase transition in CdS quantum dots. **Nanoscale Research Letters**, [s.l.], v. 7, n. 1, p. 584-591, 23 out. 2012.

LANA JUNIOR, M. L. **Produção e caracterização de pontos quânticos de cds em meio aquoso**. 2015. 65 f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

LEMOS, A. Generalidades da análise térmica. **Informativo Cetea**, [s.l.], v. 15, n. 3, art. 1, set. 2003.

Lima, N.; Padilha, A. Difração de raios X: **uma introdução para iniciantes**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2022. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/357872189_Difracao_de_raios_X_uma_introducao_para_iniciantes_X-Ray_diffraction_an_introduction_for_beginners. Acesso em: 09 out. 2024.

MATOS, J. **DTA/DSC**. São Paulo: USP, 2017. 81 slides.

MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. IUPAC - Compendium of Chemical Terminology, 1997.

MIRANDA, M. A. R. **O limite de aplicação da equação de Scherrer**. 2017. 108 f. Tese (Doutorado em Física) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

MISRA, S N.; SOMMERER, S. O. Absorption Spectra of Lanthanide Complexes in Solution. **Applied Spectroscopy Reviews**, [s.l.], v. 26, n. 3, p. 151-202, set. 1991.

MITSUTAKE, H. et al. Raman Imaging Spectroscopy: history, fundamentals and current scenario of the technique. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s./], v. 30, n. 11, p. 1-16, nov. 2019.

MOHAMMAD, J.; AL-JUMAILI, H. Effect of Time and Temperature Variation on Chemical Bath Deposition Nanocrystalline CdS Thin Film. **Journal Of College Of Education**, Ramadi, v. 5, n. 1, abr. 2013.

MONTANARI, B. et al. Influência do pH na estabilidade dos coacervatos de prata como precursores vítreos. **Eclética Química**, [s./], v. 27, p. 305–314, 2002.

MUSGRAVES, J.; DANTO, S.; RICHARDSON, K. Thermal properties of chalcogenide glasses. **Chalcogenide Glasses**, [s./], v. 3, n. 1, p. 82–112, jan. 2014.

NETZCH (org.). **Princípio funcional de um DSC de fluxo de calor**. Disponível em: <https://analyzing-testing.netzsch.com/pt-BR/landingpages/principio-de-um-fluxo-de-calor-dsc>. Acesso em: 16 dez. 2024.

NICOLSON, F. et al. Through barrier detection of ethanol using handheld Raman spectroscopy-Conventional Raman versus spatially offset Raman spectroscopy (SORS). **Journal Of Raman Spectroscopy**, [s./], v. 48, n. 12, p. 1828-1838, 28 set. 2017.

OPARIN, A. I. et al. Coacervate drops containing polyphosphates and model of protobiont division. **Doklady Akademii Nauk SSSR**, [s./], v. 232, n. 2, p. 485-488, 1977.

PEREIRA, B. E. L. **Análise de viabilidade econômica de implantação de um sistema de geração de energia elétrica através de painéis fotovoltaicos em sítio aeroportuário**. 2017. 58 f. Monografia (Especialização em Eficiência Energética Aplicada Aos Processos Produtivos) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Maria, Novo Hamburgo, 2017.

PICULELL, L.; LINDMAN, B. Association and segregation in aqueous polymer/polymer, polymer surfactant, and surfactant surfactant mixtures – similarities and differences. **Advances in Colloid Interface Science**, [s./], v. 41, p. 149-178, 1992.

PINHO, J. T.; GALDINO, M.A. **Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos**. Rio de Janeiro: Grupo de Trabalho de Energia Solar (GTES), 2014.

RASHCHI, F.; FINCH, J. A. Polyphosphates: a review their chemistry and application with particular reference to mineral processing. **Minerals Engineering**, [s./], v. 13, n. 10-11, p. 1019-1035, set. 2000.

RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. **Apostila de Análise térmica**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

RODRIGUES, L. **Estudo da luminescência e eficiência quântica de materiais híbridos de Sílica/orgânico dopados com Rodamina 6G**. 47 f. TCC (Graduação

em Física) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2017.

ROGACH, A. L. *et al.* Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals. **Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie**, [s./l.], v. 100, n. 11, p. 1772-1778, nov. 1996.

SALEEM, M. F. *et al.* Resonant Raman scattering in nanocrystalline thin CdS film. **Journal Of Raman Spectroscopy**, [s./l.], v. 48, n. 2, p. 224-229, 29 jul. 2016.

SANDRI, C. *et al.* Pontos quânticos ambientalmente amigáveis: destaque para o óxido de zinco. **Química Nova**, [s./l.], v. 40, n. 10, p. 1215-1227, 29 ago. 2017.

SANTOS, J. A. L. **Síntese e caracterização de pontos quânticos de CdS, CdSe e CdTe para aplicação em células solares**. 2016. 111 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

SARAN, L. M. **Fundamentos de espectroscopia molecular uv-visível**. Jaboticabal: Universidade Estadual Paulista, 2012. 44 slides.

SILVA, A. G. **Propriedades ópticas e elétricas de pontos quânticos semicondutores de InAs**. 2008. 149f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

SILVA, M. A. M. **Projeto de suporte com inclinação variável para placas solares residenciais**. 2023. 70 f. TCC (Graduação em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Pernambuco, Recife, 2023.

SIVAPRAKASAM, A.; ELANGO VAN, N. K. Effect of CdS thin film on the performance of methylammonium lead iodide perovskite solar cell. **Journal Of Materials Science: Materials in Electronics**, [s./l.], v. 32, n. 13, p. 17612-17619, 5 jun. 2021.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach**. 1. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2001.

SOUSA, M. R. M. **Quantum cutting em nanocristais fluoretos co-dopados com terras-raras como proposta de otimização de células solares**. 2021. 62 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2021.

STOUWDAM, J. W.; JANSSEN, R. A. J. Electroluminescent Cu-doped CdS Quantum Dots. **Advanced Materials**, [s./l.], v. 21, n. 28, p. 2916-2920, 27 jul. 2009.

TAY, L. F.; et al. Alginate–chitosan coacervation in production of artificial seeds. **Biotechnology and Bioengineering**, [s.l.], v. 42, n. 4, p. 449– 454, abr. 1993.

TEETS, T. S. Photoluminescence. **Acs In Focus**, [s.l.], v. 18, n. 4, p. 149– 254, 13 mai 2021.

THOMASIN, C. *et al.* Drug Microencapsulation by PLA/PLGA Coacervation in the Light of Thermodynamics. 1. Overview and Theoretical Considerations. **Journal Of Pharmaceutical Sciences**, [s.l.], v. 87, n. 3, p. 259-268, mar. 1998.

TIEBACKX, V. F. W. Gleichzeitige ausflockung zweier kolloide. **Colloid and Polymer Science**, [s.l.], v. 8, p. 198–201, 1911.

UMEGAKI, T.; KANAZAWA, T. Viscosity behavior of coacervates of magnesium and calcium high polyphosphates. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, [s.l.], v. 48, n. 5, p. 1452-1454, 1975.

UMEGAKI, T.; KANAZAWA, T. Degradation of magnesium and calcium highpolyphosphate coacervates. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, [s.l.], v. 52, n. 7, p. 2124-2126, 1979.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP) (São Paulo). **Espectroscopia Raman**. Disponível em: <https://portal.if.usp.br/arqueometria/pt-br/node/347>. Acesso em: 22 dez. 2024.

UNIVERSITY OF CAMBRIDGE. **X-ray Diffraction Techniques**. 2004. Disponível em: <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/xray-diffraction/index.php>. Acesso em: 17 dez. 2024.

VAN WAZER, J.R.; CALLIS, C.F., Metal complexing by phosphates. **Chemical Review**, [s.l.], v. 58, n. 6, 1011-1046, 1958.

VIEIRA, D *et al.* Processamento e caracterização de núcleo de ferro puro obtido por metalurgia do pó para aplicação como captador em energy harvesting. **Holos**, [s.l.], v. 3, p. 74-81, 24 jul. 2015.

VIEIRA, G. **Difratometria de raios X (DRX)**. 2023. Disponível em: <https://c2lab.com.br/blog-difratometria-de-raios-x-conheca-a-tecnica/>. Acesso em: 17 dez. 2024.

WAKAMURA, K. *et al.* Influence of chromium(III) on the formation of calcium hydroxyapatite. **Polyhedron**, [s.l.], v. 16, n. 12, p. 2047-2053, 1997.

WAN, W. *et al.* Transmission electron microscopy as an important tool for characterization of zeolite structures. **Inorganic Chemistry Frontiers**, [s.l.], v. 5, n. 11, p. 2836-2855, 2018.

WARREN, B.E. X-ray Diffraction Study of the Structure of Glass. **Chemical Review**, Washington, v.26, p.237-255, 2011.

WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. **X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems**. 1. ed. Berlin: Springer, 2011.

WELLER, H. Colloidal Semiconductor Q-Particles: chemistry in the transition region between solid state and molecules. **Angewandte Chemie International Edition In English**, [s.l.], v. 32, n. 1, p. 41-53, jan. 1993.

WISE, F. W. Lead Salt Quantum Dots: The limit of strong quantum confinement. **Accounts Of Chemical Research**, [s.l.], v. 33, n. 11, p. 773-780, 3 ago. 2000.

ZAHN, D.R.T. *et al.* In situ monitoring of heterostructure growth by optical spectroscopies: cds on inp(110). **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 56-58, p. 684-690, jan. 1992.

ZHANG, K. *et al.* CdS:Mn quantum dot-functionalized g-C₃N₄ nanohybrids as signal-generation tags for photoelectrochemical immunoassay of prostate specific antigen coupling DNAzyme concatamer with enzymatic biocatalytic precipitation. **Biosensors And Bioelectronics**, [s.l.], v. 95, p. 34-40, set. 2017.

ZHENG, Q. *et al.* Understanding Glass through Differential Scanning Calorimetry. **Chemical Reviews**, Washington, v.119, p.7848-7939, 2019.

ZHOU, W.; BANEYX, F. Aqueous, Protein-Driven Synthesis of Transition Metal-Doped ZnS Immuno-Quantum Dots. **Acs Nano**, [s.l.], v. 5, n. 10, p. 8013-8018, 28 set. 2011.

ZILLES, R. *et al.* **Sistemas Fotovoltaicos Conectados à Rede Elétrica**. 1. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2012.