



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

Guilherme Martins

**PONTOS QUÂNTICOS DE  $\text{MoS}_2$  PARA SENSORES LUMINESCENTES**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Brasília - DF**

**1º/2024**

Guilherme Martins

**PONTOS QUÂNTICOS DE MoS<sub>2</sub> PARA SENSORES LUMINESCENTES**

Dissertação de mestrado apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno

**Brasília - DF**

**1º/2024**

*Para Célia, Millene, Linda, família e amigos,  
não somente este trabalho, mas o meu coração.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha mãe, Célia Ventura Izaías, pelo seu amor constante e apoio inigualável, que me deu a vida, me ensinou a dar meus primeiros passos, e a dizer minhas primeiras palavras. Agradeço à minha companheira, Millene Lopes Ribeiro, pelo seu amor, carinho e presença em todos os momentos. Agradeço ao meu pai, Laudeci Pereira Martins, meu irmão, Rodrigo Martins, e à minha família e amigos, Gabriel, Miguel, Gabi e Léo.

Ao meu orientador, prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno, por me guiar e me inserir no mundo acadêmico, pelo seu caráter, dedicação e conhecimento, por atuar como exemplo que irei carregar por toda a minha vida. Também agradeço aos colegas do LABPOLN, principalmente ao Dr. Marcos Andriola Gross, pelo conhecimento e auxílio em inúmeras etapas deste trabalho.

Agradeço aos colegas da Polícia Civil do Distrito Federal, Dr. Rodrigo M. de Barros e B. Sc. Myllena de Paula Sousa, pelo trabalho com as impressões digitais, parte essencial deste projeto. Também agradeço à Prof<sup>a</sup>. Karina P. Morelli Frin, do Laboratório de Fotoquímica, Fotofísica e Conversão de Energia da Universidade Federal do ABC, ao Prof. Sebastião W. da Silva do Laboratório de Espectroscopia Raman do Instituto de Física da UnB e ao Prof. Valmor R. Mastelaro do Grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, pelas análises realizadas.

Por fim, agradeço a todos os trabalhadores da Universidade de Brasília e do Instituto de Química, professores, técnicos, secretários e as equipes de segurança, manutenção e limpeza. Sem estes não haveria pesquisa, ensino e a formação de profissionais extremamente capacitados.

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

## RESUMO

Pontos quânticos de dissulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>-QDs) são semicondutores nanométricos que exibem elevada fotoluminescência, sendo essa atualmente explorada na construção de dispositivos optoeletrônicos, imageamento celular e sensores químicos. No sentido de explorar novas possibilidades para a aplicação desse nanomaterial, essa dissertação de mestrado visa avaliar o desempenho de MoS<sub>2</sub>-QDs, produzidos pelo método hidrotermal, como sensor luminescente de hormônios em fase aquosa e como marcador fluorescente para a revelação de impressões digitais latentes. Inicialmente, a dissertação apresenta uma revisão da literatura, com foco no estado da arte da estrutura, propriedades e modos de preparação desses nanomateriais. Em seguida, descreve os detalhes experimentais de síntese e caracterização dos MoS<sub>2</sub>-QDs e, finalmente, apresenta os resultados de caracterização estrutural e morfológica e desempenho como sensor e marcador fluorescente. A estrutura, morfologia e propriedades fotofísicas do nanomaterial foram investigadas por espectroscopias de absorção no UV-Vis, infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de absorção atômica (EAA), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e espectroscopia de fluorescência em estado estacionário e resolvida no tempo. Os resultados indicam que as partículas de MoS<sub>2</sub>-QDs têm um tamanho médio de 4,2 nm e estrutura compatível com MoS<sub>2</sub>, com uma razão atômica Mo:S ~2, além de moléculas de L-cisteína adsorvidas, remanescentes da síntese. A suspensão aquosa emite uma cor azul intensa, embora o comprimento de onda de emissão seja fortemente dependente da energia da excitação. O rendimento quântico de emissão é de 4,6%, enquanto o tempo de vida de emissão é dividido em duas componentes, uma rápida de 2,75 ns (68%) e outra mais lenta, 7,5 ns (32%). Esses resultados são compatíveis com a presença de dois sítios distintos de recombinação radiativa. A fluorescência da suspensão de MoS<sub>2</sub>-QDs é quantitativamente suprimida pela adição de peróxido de hidrogênio, bem como 17 $\alpha$ -etinilestradiol,  $\beta$ -estradiol e estrona, embora os dados não permitam distingui-los. Por fim, verificou-se que o nanomaterial é capaz de destacar a posição dos poros e a estrutura de cristas e vales de impressões digitais por meio de suas características fluorescentes. Em especial, a capacidade de aprimorar a visualização dos poros se apresenta como um resultado notável, permitindo extrair mais um nível de informação para a identificação de sujeitos utilizando impressões digitais, além da manutenção da integridade da impressão revelada mesmo após lavagem. Por fim, são apresentadas as perspectivas deste projeto.

Palavras-chave: hormônios; poluentes emergentes; Raman ressonante; diagrama de Jablonski; ciência forense.

## LISTA DE ABREVIACOES

**ATR:** *attenuated total reflectance*, ou reflectância total atenuada

**CLSM:** *Confocal Laser Scanning Microscope*, ou microscópio confocal de varredura a laser

**DMEM:** *Dulbecco's Modified Eagle Medium*, ou meio Eagle modificado por Dulbecco

**EAA:** espectroscopia de absorção atômica

**FET:** *Field Effect Transistor*, ou transistor de efeito de campo

**FTIR:** *Fourier transform infrared*, ou infravermelho com transformada de Fourier

**FWHM:** *full width at half-maximum*, ou largura  meia altura

**LA:** fnon longitudinal acústico

**LD:** limite de detecção

**MET:** microscopia eletrônica de transmissão

**MoS<sub>2</sub>-QDs:** pontos quânticos de dissulfeto de molibdênio

**PSC:** *perovskite solar cell*, ou célula solar de perovskita

**QY:** *quantum yield*, ou rendimento quântico

**R<sup>2</sup>:** coeficiente de detraminao

**RSF:** *relative sensitivity factor*, ou fator de sensibilidade relativa

**TA:** fnon transversal acústico no plano

**TCN:** Teoria Clássica de Nucleação

**TMDC:** *transition metal dichalcogenides*, ou dicalcogenetos de metais de transição

**TNP:** 2, 4, 6-trinitrofenol

**TNT:** 2, 4, 6-trinitrotolueno

**UV:** ultravioleta

**UV-Vis:** ultravioleta-visível

**XPS:** *X-ray photoelectron spectroscopy*, ou espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X

**ZA:** fnon transversal acústico fora do plano

$\lambda_{Em}$ : comprimento de onda de emissão de fluorescência

$\lambda_{Ex}$ : comprimento de onda de excitação de fluorescência



## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1.</b> Equação para a energia livre de um núcleo na Teoria Clássica de Nucleação. ....	21
<b>Equação 2.</b> Correção numérica da fluorescência observada pelos valores de absorção da amostra. ....	28
<b>Equação 3.</b> Equação para o cálculo do rendimento quântico. ....	28
<b>Equação 4.</b> Regra de Sturges para definição do número de intervalos em relação ao número de partículas contadas para construção de um histograma de distribuição de tamanhos. ....	30
<b>Equação 5.</b> Cálculo do limite de detecção. ....	31
<b>Equação 6.</b> Cálculo de covariância amostral. ....	31
<b>Equação 7.</b> Relação de Stern-Volmer para a supressão estática de fluorescência. ....	54

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação da estrutura do MoS<sub>2</sub>, com as distâncias entre átomos Mo-Mo, S-S e Mo-S. Na figura também está representada a distância entre camadas. ....17
- Figura 2.** Ilustração esquemática das estruturas 1T e 2H do MoS<sub>2</sub>. ....18
- Figura 3.** Evolução da estrutura de bandas do MoS<sub>2</sub> da sua forma em bulk para, progressivamente, sua forma em monocamada. ....19
- Figura 4.** Espectro Raman ressonante de MoS<sub>2</sub>-QDs em diferentes temperaturas. No destaque, é possível observar os modos de vibração característicos. ....21
- Figura 5.** Representação de dois tipos de modos vibracionais em uma estrutura cristalina: fônons acústicos em que dois átomos adjacentes se movimentam em fase; e fônons ópticos em que os átomos na estrutura vibram fora de fase. ....22
- Figura 6.** Representação esquemática dos modos vibracionais ZA (transversal acústico fora do plano), TA (transversal acústico no plano) e LA (longitudinal acústico) na estrutura de MoS<sub>2</sub>, vistos do topo e perpendicular ao plano. Na figura, a cor verde representa os átomos de Mo, enquanto a cor laranja representa os átomos de S. ....22
- Figura 7.** Espectros de absorção do MoS<sub>2</sub>, onde a curva 1 é uma amostra em bulk de cristal sintético de MoS<sub>2</sub>; 2 é uma amostra também em bulk de um cristal natural de MoS<sub>2</sub>; curvas 2' e 2'' demonstram as características de maior energia da curva 2. As curvas 3, 4 e 5 são de amostras cristalinas de MoS<sub>2</sub> com tamanho de 4,5 nm, 3,0 nm e 2,5 nm respectivamente. Nos espectros, estão destacadas as transições A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, Z, C, D e E. ....23
- Figura 8.** Parte da estrutura de bandas do MoS<sub>2</sub> com as transições observadas nos espectros de absorção no UV-Vis destacadas. ....24
- Figura 9.** Espectros de emissão de MoS<sub>2</sub>-QDs em função do comprimento de onda de excitação. ....25

<b>Figura 10.</b> Típico processo de síntese hidrotermal, aplicado por Y. Yao e colaboradores para a síntese de MoS <sub>2</sub> em fase mista 1T e 2H. ....	27
<b>Figura 11.</b> Dependência da energia livre de um <i>cluster</i> ( $\Delta G$ ) pelo raio deste <i>cluster</i> ( $r$ ). A curva possui uma energia livre máxima, $\Delta G^*$ , quando o raio do <i>cluster</i> atinge o raio crítico $r^*$ . ....	28
<b>Figura 12.</b> (a) Imagem de CLSM de células HeLa vivas incubadas em meio contendo MoS <sub>2</sub> -QDs, (b) imagem correspondente com a ausência de fotoluminescência. ....	30
<b>Figura 13.</b> Amostras de impressões digitais latentes reveladas por pontos quânticos de CdTe (metades à esquerda) em comparação com revelação realizada por um reagente tradicionalmente utilizado, amarelo ácido 7 (metades à direita). As amostras de digitais foram testadas em diferentes superfícies: (a) vidro, (b) polipropileno, (c), polietileno e (d) alumínio. ....	31
<b>Figura 14.</b> Aparato experimental para síntese hidrotermal dos pontos quânticos de MoS <sub>2</sub> , onde (A) é a haste utilizada para rosquear a tampa da autoclave, (B) é a autoclave e (C) é a cápsula de Teflon inserida na autoclave. ....	34
<b>Figura 15.</b> (A) Placa de alumínio à esquerda e molde de resina epóxi à direita; (B) placa de alumínio coberta por papel alumínio inserida no fundo da estrutura de epóxi. ....	32
<b>Figura 16.</b> Espectro de transmissão na região do infravermelho com os principais picos assinalados. ....	41
<b>Figura 17.</b> Espectro Raman do produto obtido com atribuição dos sinais. ....	43
<b>Figura 18.</b> Espectro exploratório da amostra obtida, na região de energia entre 0 eV e 1200 eV. ....	45
<b>Figura 19.</b> Espectro de XPS de alta resolução na região de energia de (A) molibdênio 3d, (B) enxofre 2p, (C) carbono 1s, (D) oxigênio 1s, (E) nitrogênio 1s e a respectiva deconvolução dos sinais observados.....	48

<b>Figura 20.</b> Imagem de MET dos MoS <sub>2</sub> -QDs. As esferas escuras de alto contraste representam os nanocristais ricos em elétrons de dissulfeto de molibdênio algumas delas destacadas pelas setas. No recorte está o histograma de distribuição de tamanhos. ....	51
<b>Figura 21.</b> Curva de calibração obtida pelo método de EAA. A estrela azul representa o valor obtido para a absorção, e, conseqüentemente, a concentração da amostra. ....	52
<b>Figura 22.</b> (A) Espectros normalizados de absorção, excitação ( $\lambda_{Em} = 410$ nm) e emissão ( $\lambda_{Ex} = 320$ nm) de fluorescência. (B) Emissão de fluorescência em função do comprimento de onda de excitação.....	54
<b>Figura 23.</b> Espectros de emissão em função do comprimento de onda de excitação normalizados individualmente. ....	55
<b>Figura 24.</b> Suspensão de MoS <sub>2</sub> -QDs (A) sob luz branca, onde apresenta uma coloração amarelada, (B) sob luz de uma lanterna UV, de comprimento de onda especificado em 365 nm. ....	56
<b>Figura 25.</b> (A) Espectro de fotoluminescência resolvida no tempo dos MoS <sub>2</sub> -QDs com a fonte de excitação em 375 nm em o comprimento de onda detectado de 470 nm. (B) Diagrama de Jablonski proposto para o mecanismo de decaimento radiativo dos MoS <sub>2</sub> -QDs onde S <sub>0</sub> , S <sub>1</sub> <sup>N</sup> e S <sub>1</sub> <sup>S</sup> representam o estado fundamental, os estados excitados singleto do núcleo da nanopartícula, e os estados excitados de superfície, respectivamente. C <sub>N-S</sub> representa o cruzamento entre os estados excitados singleto do núcleo e da superfície. ....	57
<b>Figura 26.</b> (A) Espectros de supressão da emissão de fluorescência de MoS <sub>2</sub> -QDs em função da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . (B) Gráfico de Stern- Volmer de supressão de fluorescência em função da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	61
<b>Figura 27.</b> Estrutura molecular de 17 $\alpha$ -etinilestradiol, $\beta$ -estradiol e estrona.....	62
<b>Figura 28.</b> Gráfico de Stern- Volmer de supressão de fluorescência em função da concentração de Estrona, 17 $\alpha$ -Etinilestradiol e $\beta$ -Estradiol. ....	63

**Figura 29.** Impressões digitais tratadas apenas com CA, sob luz branca (A, E, I) e sob luz UV (B, F, J); e após o tratamento com MoS<sub>2</sub>-QDs sob luz UV (C, G, K) e após 5 dias do tratamento, também sob luz UV (D, H, L). .....64

**Figura 30.** Detalhe das impressões digitais tratadas apenas com CA, sob luz branca (A, E, I) e sob luz UV (B, F, J); após o tratamento com MoS<sub>2</sub>-QDs sob luz UV (C, G, K) e após 5 dias do tratamento, sob luz UV (D, H, L). .....65

**Figura 31.** Detalhe de terceiro nível de (A) uma impressão digital tratada com CA e posteriormente MoS<sub>2</sub>-QDs, e (B) uma impressão digital obtida com tinta em papel. Os círculos amarelos destacam a posição dos poros coincidentes. ....66

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Atribuições dos sinais observados no espectro de infravermelho. ....	42
<b>Tabela 2.</b> Atribuições dos sinais observados no espectro Raman. ....	42
<b>Tabela 3.</b> Dados obtidos por meio do espectro exploratório para os principais picos de cada elemento. ....	45
<b>Tabela 4.</b> Dados de ajuste das curvas do espectro de XPS de alta resolução do Mo 3d. ....	46
<b>Tabela 5.</b> Dados de ajuste das curvas do espectro de XPS de alta resolução do S 2p. ....	49
<b>Tabela 6.</b> Dados de ajuste das curvas do espectro de XPS de alta resolução do C 1s. ....	49
<b>Tabela 7.</b> Dados de ajuste das curvas do espectro de XPS de alta resolução do O 1s. ....	50
<b>Tabela 8.</b> Dados de ajuste das curvas do espectro de XPS de alta resolução do N 1s. ....	50
<b>Tabela 9.</b> Comparativo dos resultados obtidos por outros trabalhos para a detecção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> utilizando sondas que contém MoS <sub>2</sub> . ....	59

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
2.1. Dissulfeto de molibdênio (MoS <sub>2</sub> ) .....	17
2.2. Pontos quânticos de MoS <sub>2</sub> .....	20
2.2.1. Propriedades .....	20
2.2.2. Síntese .....	25
2.2.3. Aplicações .....	28
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	<b>32</b>
3.1. Gerais .....	32
3.2. Específicos .....	32
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>33</b>
4.1. Materiais .....	33
4.2. Síntese de pontos quânticos de MoS <sub>2</sub> .....	33
4.3. Caracterização dos MoS <sub>2</sub> -QDs .....	34
4.4. Detecção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	37
4.5. Detecção de 17 $\alpha$ -Ethinilestradiol, $\beta$ -Estradiol e Estrona .....	38
4.5. Revelação de digitais latentes .....	38
4.6.1. Coleta e pré-tratamento das digitais .....	39
4.6.2. Tratamento com MoS <sub>2</sub> -QDs .....	39
4.6.3. Análise da morfologia de poros .....	40
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>41</b>
5.1. Caracterização estrutural .....	41
5.2. Caracterização fotofísica .....	52
5.3. Detecção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	58
5.4. Detecção de 17 $\alpha$ -Ethinilestradiol, $\beta$ -Estradiol e Estrona .....	62
5.5. Revelação de digitais latentes com MoS <sub>2</sub> -QDs .....	63
5.5.1. Tratamento com MoS <sub>2</sub> -QDs .....	63
5.5.2. Aprimoramento da visualização de poros com MoS <sub>2</sub> -QDs .....	65
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	<b>67</b>
<b>7. PERSPECTIVAS</b> .....	<b>69</b>
<b>8. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>70</b>

# 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os nanomateriais têm assumido uma posição de destaque devido ao enorme potencial de aplicações práticas, como em dispositivos optoeletrônicos, sensores, terapias médicas e geração de energia [1].

Ao reduzir o tamanho de um material a escalas nanométricas (entre 1 nm e 100 nm), especialmente metais e semicondutores, suas propriedades físico-químicas se alteram devido ao confinamento quântico dos portadores de carga. Uma classe particular de nanomateriais, foco desse projeto, são os pontos quânticos. Nestes nanomateriais, o confinamento ocorre nas três dimensões, por isso são conhecidos como materiais 0-D[2]. A premiação do Nobel em Química de 2023 para Mounqi G. Bawendi, Louis E. Brus e Aleksey Yekimov, pelo seu trabalho na descoberta e síntese de pontos quânticos, destaca a importância e o interesse da comunidade científica nesta classe de nanomateriais[3]. Além disso, os pontos quânticos já são uma realidade prática, compondo as telas de televisores, computadores e celulares que utilizamos atualmente. Com a possibilidade de modular suas propriedades alterando o tamanho, formato e nível de interação com outras partículas, os pontos quânticos e outros tipos de nanomateriais ampliam significativamente as possibilidades dos materiais já conhecidos e estudados, essencialmente adicionando uma terceira dimensão à tabela periódica.

Dentre os diferentes materiais que podem ser transformados em nanomateriais, há um interesse relativamente recente nos dicalcogenetos de metais de transição (TMDC: *transition metal dichalcogenides*). Assim como o grafeno, os TMDCs podem ser obtidos na forma de folhas de espessura nanométrica, que por sua vez apresentam propriedades semicondutoras de interesse aos estudos mais fundamentais, bem como em aplicações em dispositivos optoeletrônicos, sensores, atuadores, eletrocatalisadores, imageamento celular, entre outras [4]. Devido a sua estrutura bidimensional, desvendada por Linus Pauling em 1923 [5], e fenômenos interessantes relacionados à estrutura eletrônica, muitos grupos de pesquisa têm se dedicado ao desenvolvimento de novos métodos de síntese e aplicações de TMDCs. Em particular, há um interesse crescente na obtenção de pontos quânticos de TMDCs, visando à aplicação em dispositivos emissores de luz, sensores químicos e imageamento celular.

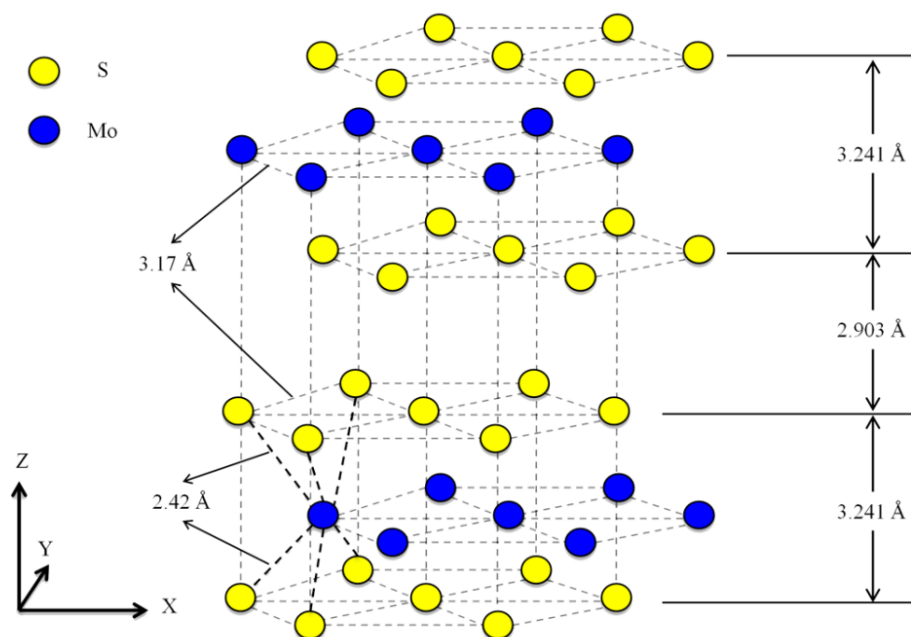
Desse modo, esse trabalho de mestrado propõe avaliar o desempenho de pontos quânticos de MoS<sub>2</sub> (MoS<sub>2</sub>-QDs), produzidos pelo método hidrotermal, como sensor luminescente para detecção de hormônios em fase aquosa e como marcador fluorescente para a revelação de impressões digitais latentes.



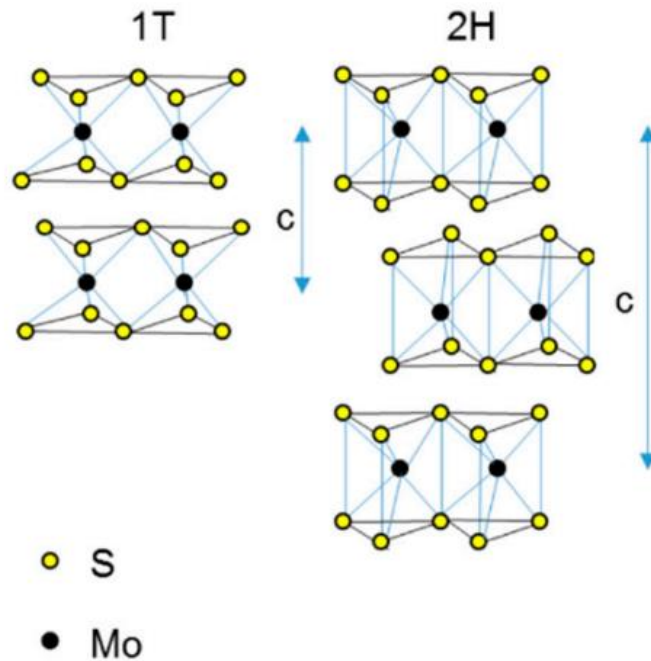
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Dissulfeto de Molibdênio (MoS<sub>2</sub>)

O MoS<sub>2</sub> é naturalmente obtido do minério molibdenita. Neste polimorfo, pertence ao sistema cristalino hexagonal (grupo espacial P6<sub>3</sub>/mmc) e, assim como o grafite, sua forma tridimensional (Figura 1) apresenta uma macroestrutura lamelar, composta por folhas de MoS<sub>2</sub> empilhadas. Este material apresenta duas fases estruturais principais, que se diferenciam pelo modo de coordenação entre os átomos de Mo e S; a fase 2H, em que há uma coordenação trigonal prismática, e a fase 1T, em que ocorre uma coordenação octaédrica (Figura 2). A fase 2H é termodinamicamente mais estável e é caracterizada por um empilhamento ABA, em que os átomos de enxofre de diferentes planos se encontram um acima do outro na direção perpendicular à camada. A fase 1T pode ser obtida como um estado metaestável, em que os átomos da estrutura apresentam um empilhamento ABC. Em sua fase topológica 2H, o MoS<sub>2</sub> é um semicondutor, devido à presença de um *band gap* (indireto), distintivamente de sua fase 1T, que possui uma banda de valência parcialmente preenchida e, portanto, apresenta caráter metálico. Na sua forma 2H-MoS<sub>2</sub> e quando esfoliado a partir da molibdenita até a estrutura de monocamadas, há uma mudança de *band gap* indireto para direto, nos pontos críticos K e K' da primeira Zona de Brillouin, tornando-o um material mais promissor para dispositivos optoeletrônicos [4].

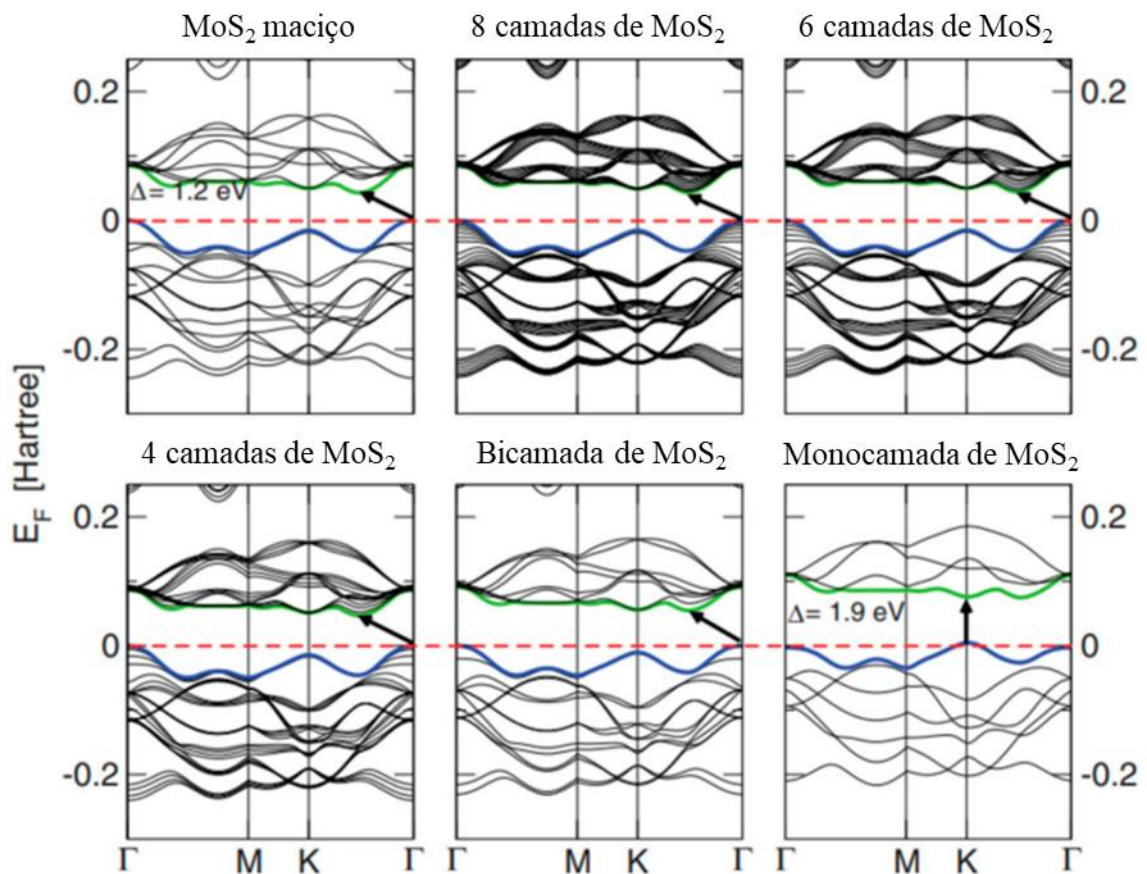


**Figura 1.** Representação da estrutura do MoS<sub>2</sub>, com as distâncias entre átomos Mo-Mo, S-S e Mo-S. Na figura também está representada a distância entre camadas[6].



**Figura 2.** Ilustração esquemática das estruturas 1T e 2H do MoS<sub>2</sub>[7].

O fenômeno de transição de um *band gap* indireto para um *band gap* direto pode ser explicado por meio da análise dos orbitais do MoS<sub>2</sub>. No ponto crítico  $\Gamma$ , as bandas de condução e de valência do material são compostas, principalmente, pelos orbitais d do molibdênio e pelos orbitais  $p_z$  do enxofre. As interações entre as camadas de MoS<sub>2</sub> se dão por meio de ligações de van der Waals entre os átomos de enxofre. Portanto, conforme o material é transformado de sua forma *bulk* para configurações com um menor número de camadas (nano), o número de orbitais  $p_z$  do enxofre que contribuem para a formação da banda de valência no ponto crítico  $\Gamma$  diminui, aumentando o intervalo de energia entre as bandas. Como a estrutura das bandas no ponto K é composta principalmente por ligações que constituem a parte interna das camadas, a energia das bandas, nesse ponto, sofre apenas alterações mínimas. Ao atingir a forma de monocamada, o ponto crítico K assume o topo da banda de valência, transformando o material bulk com um *band gap* indireto, para um nanomaterial de *band gap* direto no ponto K[7] (Figura 3).



**Figura 3.** Evolução da estrutura de bandas do MoS<sub>2</sub> da sua forma em *bulk* para, progressivamente, sua forma em monocamada[8].

As aplicações de semicondutores em dispositivos eletrônicos são determinadas pela densidade e mobilidade dos portadores de carga, parâmetros que podem ser modulados pelo grau de desordem da rede cristalina, fontes de espalhamento de carga e dopagem. O 2H-MoS<sub>2</sub> é reconhecidamente um semicondutor do tipo-n[9], e na forma de monocamada possui uma mobilidade teórica entre 10 e 1000 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> à temperatura ambiente e na ordem de 10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> em baixas temperaturas. Para fins de comparação, a mobilidade no silício intrínseco em temperatura ambiente é da ordem de 1000 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> [10]. A mobilidade medida do MoS<sub>2</sub> em *bulk* é de duas ordens de grandeza maiores do que a mobilidade em monocamada, devido a menor sensibilidade a fatores externos decorrentes da diminuição da razão entre superfície e volume do material. Por meio da dopagem química do MoS<sub>2</sub> com átomos de nióbio é possível obter semicondutores do tipo-p, e dopagem com átomos de ouro ou rênio dão origem a semicondutores do tipo-n[11,12]. A ocorrência de um *band gap* direto quando obtido na forma de monocamadas torna o MoS<sub>2</sub> de grande interesse tecnológico, especialmente na fabricação de dispositivos optoeletrônicos como células fotovoltaicas, diodos emissores de luz, bio e

quimiosensores, supercapacitores, eletrodos para a reação de evolução de hidrogênio, entre outros.

## 2.2. Pontos Quânticos de MoS<sub>2</sub>

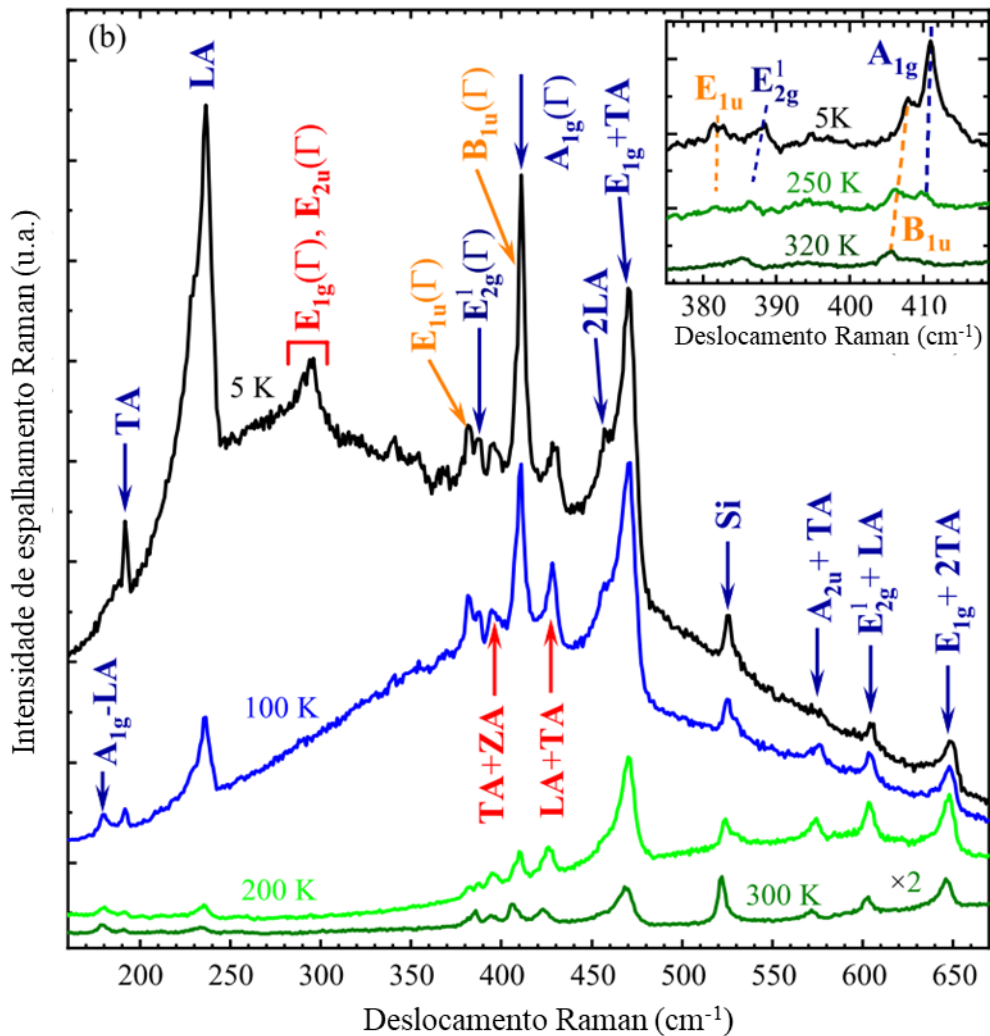
### 2.2.1. Propriedades

A redução do tamanho de TMDC's bidimensionais para a escala de “zero dimensões” (0D), da ordem de grandeza entre ~2 e 20 nm[13,14], origina estruturas chamadas de pontos quânticos. A dimensionalidade dessas partículas acentua efeitos físicos como os de confinamento quântico e efeitos de borda já presentes no material em sua forma de monocamada. Em particular, pontos quânticos de MoS<sub>2</sub> (MoS<sub>2</sub>-QDs) apresentam características interessantes para aplicações tecnológicas, tais como baixa toxicidade[15], alta estabilidade[16] e um rendimento quântico que pode chegar até 34%[17].

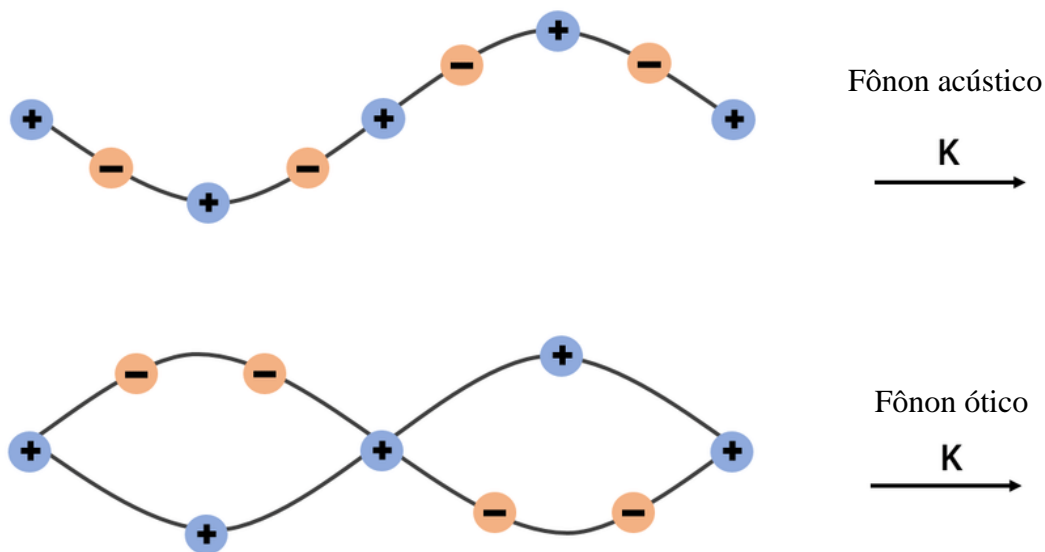
Em virtude da acentuação do efeito de confinamento quântico, MoS<sub>2</sub>-QDs apresentam um *band gap* direto com valor aproximado de 3,2 eV[18], que é maior do que o apresentado pela sua forma de monocamadas, igual a 1,44 eV[19]. Este fenômeno de aumento do valor do *band gap* do material em função da diminuição do tamanho das partículas também pode ser atribuído às interações orbitais do material. A análise dos dados de densidades de estados do MoS<sub>2</sub> afirma que a banda de valência do material é composta pelo orbital preenchido  $d_z^2$  do molibdênio sobreposta aos orbitais  $p_z$  dos átomos de enxofre, enquanto a banda de condução é composta pelos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{xy}$  do molibdênio, degenerados em função do desdobramento característico dos orbitais  $d$  de um composto de coordenação trigonal prismática (2H-MoS<sub>2</sub>), sobrepostos aos orbitais antiligantes  $p_z$  dos átomos de enxofre. No ponto crítico K, os estados do topo da banda valência e da parte inferior da banda de condução são compostos, principalmente, pelos orbitais  $d_{xy}$  e  $d_{x^2-y^2}$  do molibdênio, os quais são responsáveis pelas ligações que compõem o interior das monocamadas. Ao diminuir as dimensões laterais do MoS<sub>2</sub>, a contribuição desses orbitais internos às camadas do material também diminui, aumentando o intervalo de energia entre as bandas de valência e de condução, assim como no fenômeno de transição de um *band gap* indireto para um *band gap* direto[7].

A literatura indica que os MoS<sub>2</sub>-QDs são Raman-ativos. Os espectros Raman apresentam picos característicos em 383 cm<sup>-1</sup>, correspondente às vibrações no plano ( $E_{2g}^1$ ), e em 408 cm<sup>-1</sup>, correspondente às vibrações fora do plano ( $A_{1g}$ ) das ligações Mo-S [20]. Além dos sinais de primeira ordem, é possível que no espectro Raman dos MoS<sub>2</sub>-QDs surjam sinais de segunda ordem produzidos pelo efeito Raman ressonante [21–23](Figura 4). Para que este

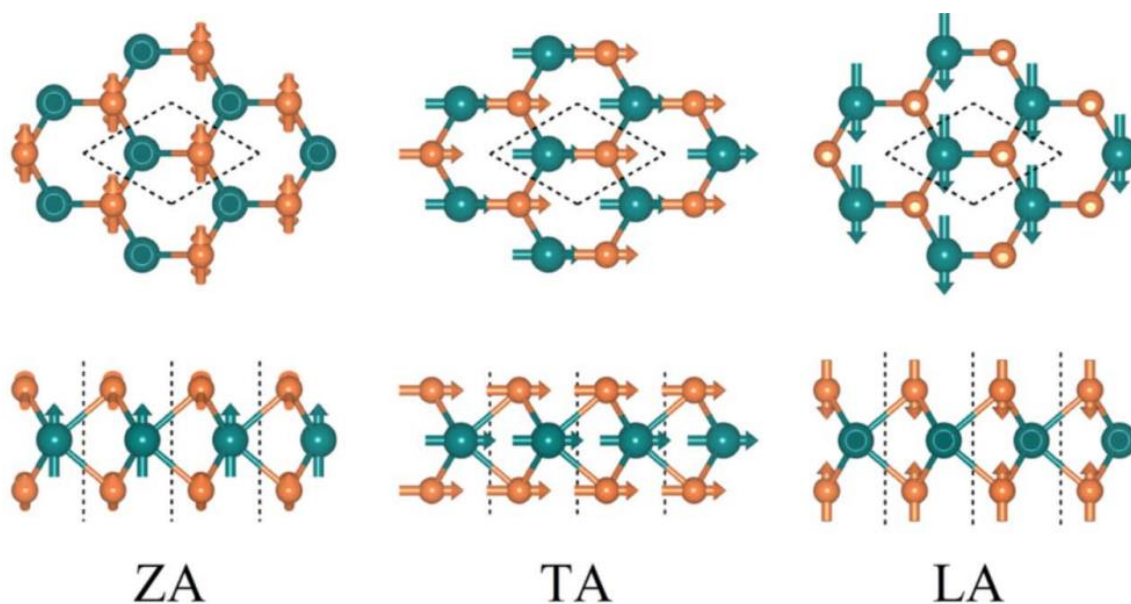
fenômeno ocorra, é necessário que exista uma correspondência da energia da radiação incidente e as energias de transições eletrônicas do material. O acoplamento da energia dá origem a fônons que podem se combinar com os sinais de primeira ordem, criando novos estados de energia observáveis pela espectroscopia Raman[23]. Estes fônons são denominados longitudinal acústico (LA), transversal acústico no plano (TA) e transversal acústico fora do plano (ZA), localizados no ponto M da primeira zona de Brillouin. A designação do nome “acústico” significa que o comprimento de onda de vibração é longo, em que o movimento de átomos adjacentes está em fase; enquanto fônons ópticos estão associados a vibrações de comprimentos de onda mais curtos, onde os átomos vibram fora de fase (Figura 5). Na figura 6 está representado um esquema dos modos vibracionais ZA, TA e LA na estrutura de MoS<sub>2</sub>[24].



**Figura 4.** Espectro Raman ressonante de MoS<sub>2</sub>-QDs em diferentes temperaturas. No destaque, é possível observar os modos de vibração característicos[22].



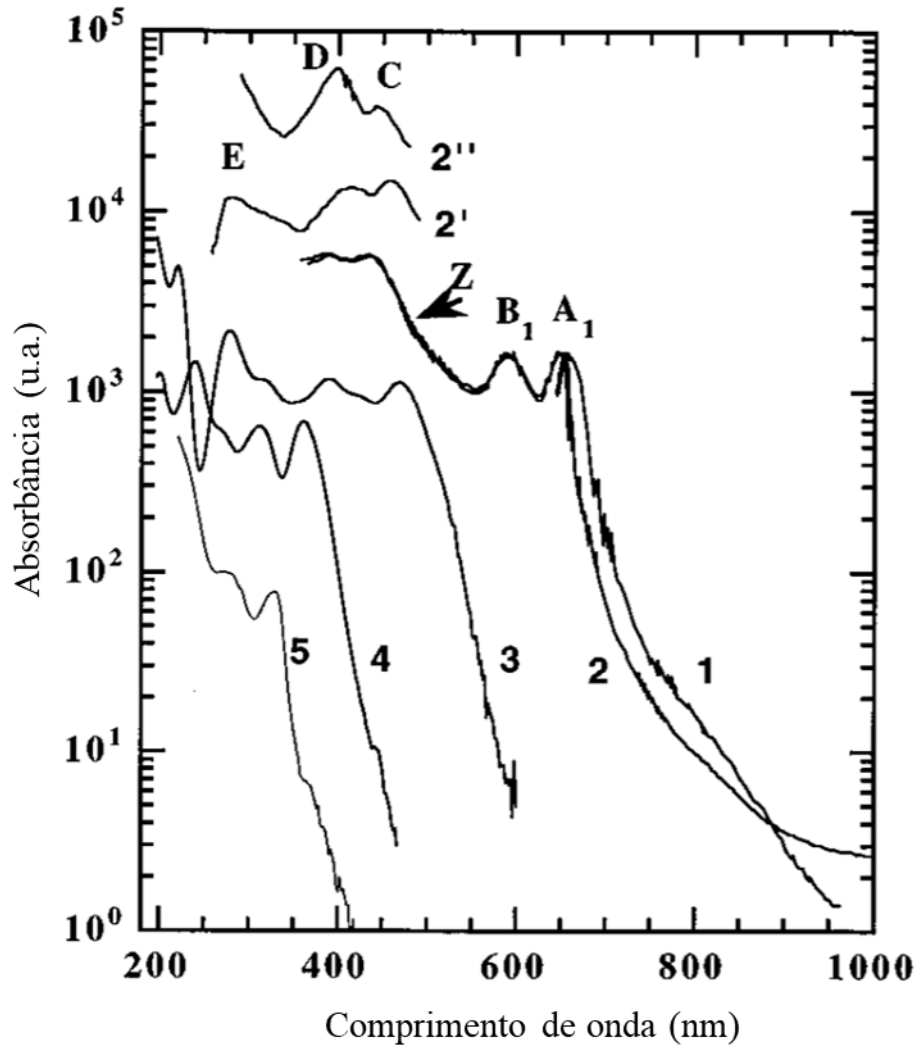
**Figura 5.** Representação de dois tipos de modos vibracionais em uma estrutura cristalina: fônons acústicos (cima) em que dois átomos adjacentes se movimentam em fase; e fônons ópticos (baixo) em que os átomos na estrutura vibram fora de fase.



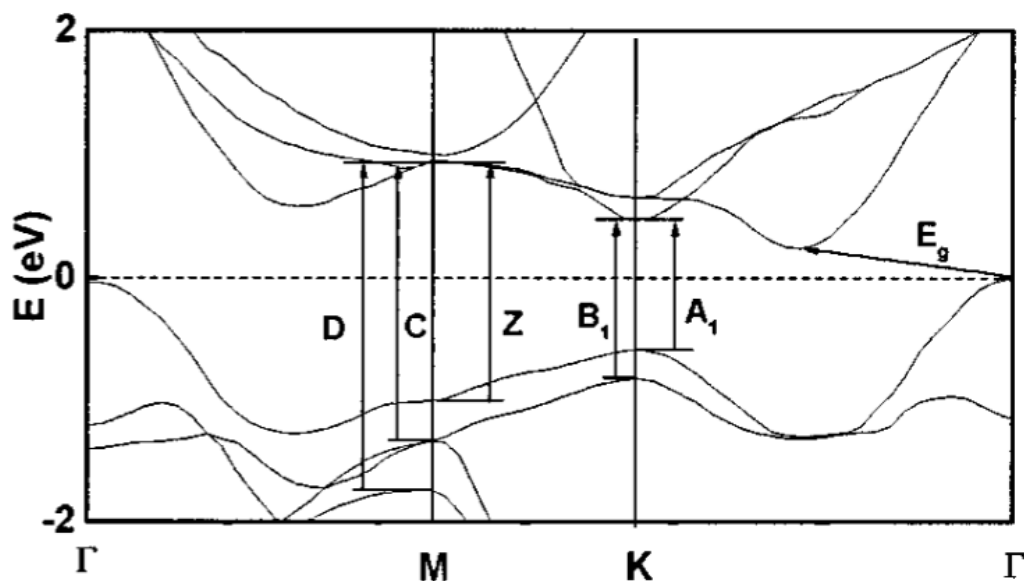
**Figura 6.** Representação esquemática dos modos vibracionais ZA (transversal acústico fora do plano), TA (transversal acústico no plano) e LA (longitudinal acústico) na estrutura de  $\text{MoS}_2$ , vistos do topo (acima) e perpendicular ao plano (abaixo). Na figura, a cor verde representa os átomos de Mo, enquanto a cor laranja representa os átomos de S[24].

Os espectros de absorção do material na região do UV-Vis também possuem sinais característicos. Para sua forma em *bulk*, os picos de absorção estão posicionados em  $\sim 650$  nm,

~600 nm, ~450 nm e ~400 nm (Figura 7). Conforme o tamanho do material é reduzido, ao atingir a escala nanométrica os picos de absorção se deslocam para maiores energias, o que está exposto na Figura 7[25]. Isso ocorre devido à mudança na estrutura de bandas do material e aos efeitos de confinamento quântico, uma vez que a diferença de energia entre os estados eletrônicos aumenta à medida que o tamanho da partícula diminui. Na Figura 8 está destacada uma região da estrutura eletrônica do MoS<sub>2</sub> detalhando as transições eletrônicas observadas nos espectros de absorção.



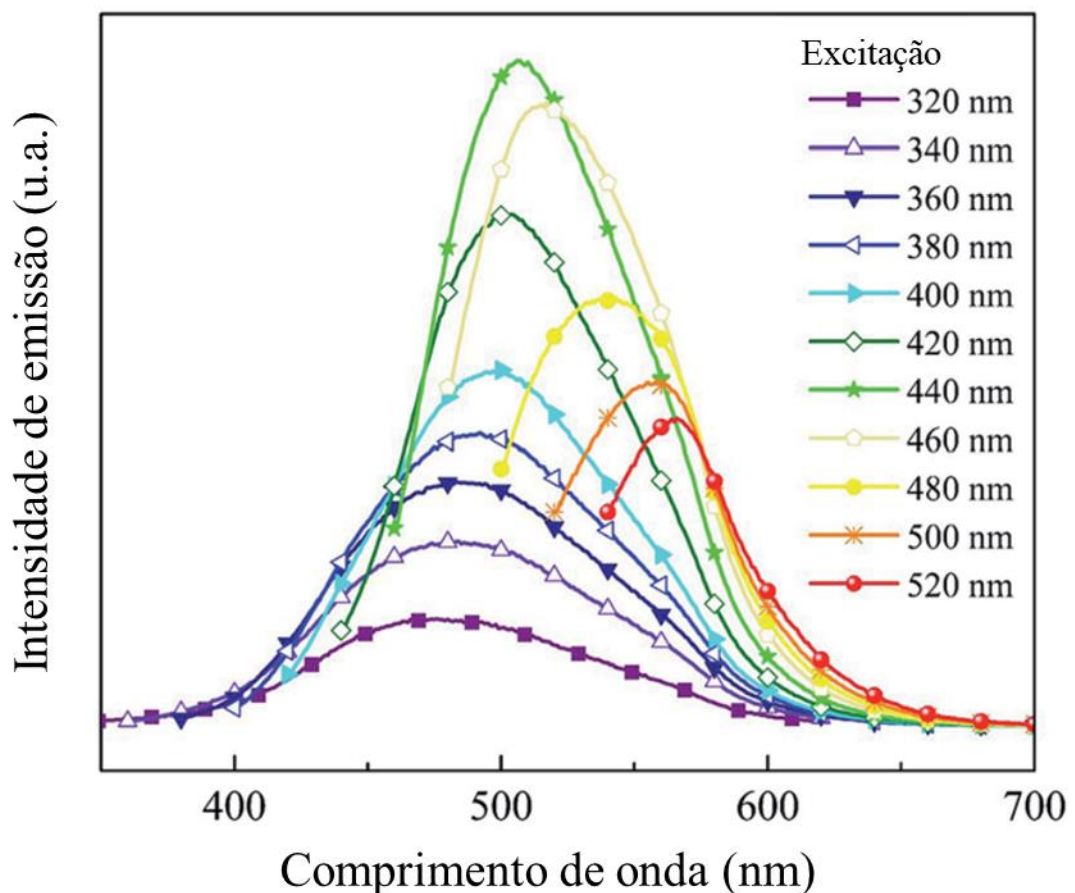
**Figura 7.** Espectros de absorção do MoS<sub>2</sub>, onde a curva 1 é uma amostra em *bulk* de cristal sintético de MoS<sub>2</sub>; 2 é uma amostra também em *bulk* de um cristal natural de MoS<sub>2</sub>; curvas 2' e 2'' demonstram as características de maior energia da curva 2. As curvas 3, 4 e 5 são de amostras cristalinas de MoS<sub>2</sub> com tamanho de 4,5 nm, 3,0 nm e 2,5 nm respectivamente. Nos espectros, estão destacadas as transições A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, Z, C, D e E[25].



**Figura 8.** Parte da estrutura de bandas do MoS<sub>2</sub> com as transições observadas nos espectros de absorção no UV-Vis destacadas[25].

A ocorrência de confinamento quântico nos MoS<sub>2</sub>-QDs também se reflete nas propriedades ópticas de emissão do material. A literatura aponta que o MoS<sub>2</sub> com poucas camadas possui um rendimento quântico (QY: *quantum yield*) de fotoluminescência na ordem de 10<sup>-5</sup> a 10<sup>-6</sup>, o que dificulta a detecção e impede a utilização prática desta propriedade. Como a energia de confinamento aumenta com a diminuição do tamanho da partícula, por meio da obtenção dos pontos quânticos é possível observar um aumento considerável da intensidade de fotoluminescência quando MoS<sub>2</sub>-QDs são produzidos, elevando o valor de rendimento quântico para cerca de 2% até 34%[17,26] e possibilitando sua aplicação tecnológica[27]. Além do aumento de QY, observa-se que existe uma dependência entre o tamanho das partículas e a energia da radiação emitida. Partículas menores, com maior energia de transição, emitem luz de menor comprimento de onda, enquanto partículas maiores emitem em maiores comprimentos de onda[28]. Devido a esta característica, um novo fenômeno é notado nas suspensões contendo uma distribuição de tamanhos de MoS<sub>2</sub>-QDs; estas apresentam comprimento de onda de emissão dependente do comprimento de onda de excitação (Figura 9).





**Figura 9.** Espectros de emissão de MoS<sub>2</sub>-QDs em função do comprimento de onda de excitação[29].

Outra propriedade interessante dos MoS<sub>2</sub>-QDs é sua atividade catalítica, que decorre de átomos de Mo e S com número de coordenação incompleto e localizados nas bordas. Estes atuam como sítios ativos para a ocorrência de reações em superfície, como, por exemplo, evolução de H<sub>2</sub>[30].

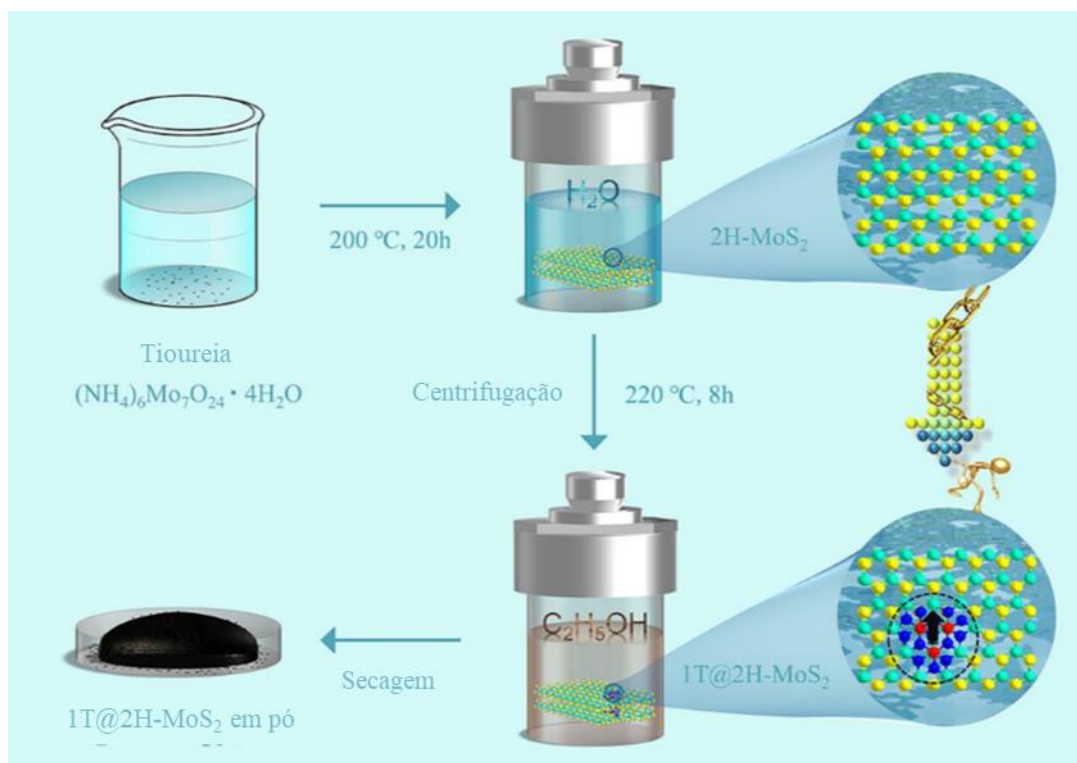
### 2.2.2. Síntese

Com a grande atenção que nanomateriais e em especial, TMDC's, têm recebido, diversos métodos foram desenvolvidos para a obtenção de suas formas em monocamada e como pontos quânticos. Esses métodos podem ser classificados em dois grandes grupos: métodos *bottom-up*, em que unidades de tamanho atômico/molecular são agregados para formar estruturas nanométricas; e métodos *top-down*, em que materiais de escala macro são reduzidos de tamanho até atingir a escala nanométrica. A escolha de abordagem dependerá da facilidade de execução, em termos de custo energético e controle da estrutura formada, bem como do

objetivo final de utilização dos nanomateriais sintetizados. Os métodos *bottom-up* permitem um maior controle sobre as características físicas do produto, como tamanho e composição atômica, enquanto métodos *top-down* podem ser mais acessíveis em questão de investimento de energia e de não necessitar de equipamentos profundamente especializados.

Dentre os métodos *bottom-up*, podem ser citados a síntese solvotermal e a epitaxia de feixe molecular. Na síntese solvotermal, usa-se um pequeno reator (autoclave) contendo as matérias primas precursoras dissolvidas num solvente apropriado e a mistura reacional é submetida a temperaturas entre 100 °C e 200 °C e altas pressões, de modo que o solvente atinja o estado supercrítico, quando então os precursores reagem e se organizam em estruturas nanométricas e cristalinas [7]. No método de epitaxia por feixe molecular, fontes de diferentes elementos são vaporizadas em conjunto no interior de uma câmara a vácuo e depois condensados sobre a superfície de um substrato[4]. Entre os métodos *top-down*, o mais comumente utilizado é a esfoliação em fase líquida. Nesse método, macro e micropartículas do material são submetidas à agitação ultrassônica na presença de um solvente. O colapso das bolhas de vácuo formadas a partir das ondas sonoras movimentam o material de tal maneira que as forças de van der Waals que unem as monocamadas sejam superadas, desintegrando os aglomerados em suspensão e os estabilizando com uma mistura de solventes adequada[31,32]. A esfoliação pode ser assistida por intercalação de íons ( $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$  são os mais comuns) entre as monocamadas do TMDC para auxiliar na separação das camadas do material[4,33]

Nesse trabalho, empregamos o método de síntese solvotermal, usando água como solvente, também conhecido como hidrotermal. Na figura 10 está ilustrado um típico procedimento de síntese hidrotermal para produção de pontos quânticos de  $\text{MoS}_2$  proposto por Yao *et al.*[34]. Conforme ilustrado,[32] tioureia e molibdato de amônio foram empregados como fonte de enxofre e molibdênio, respectivamente. Os dois compostos foram dissolvidos em água e a solução resultante foi transferida para um reator e submetida a temperatura de 200 °C por 20 horas. O produto obtido, 2H- $\text{MoS}_2$ , foi posteriormente submetido a uma segunda reação solvotérmica, dessa vez usando etanol, para conversão da fase 2H para 1T, que é mais adequada para uso em reações de evolução de  $\text{H}_2$ .

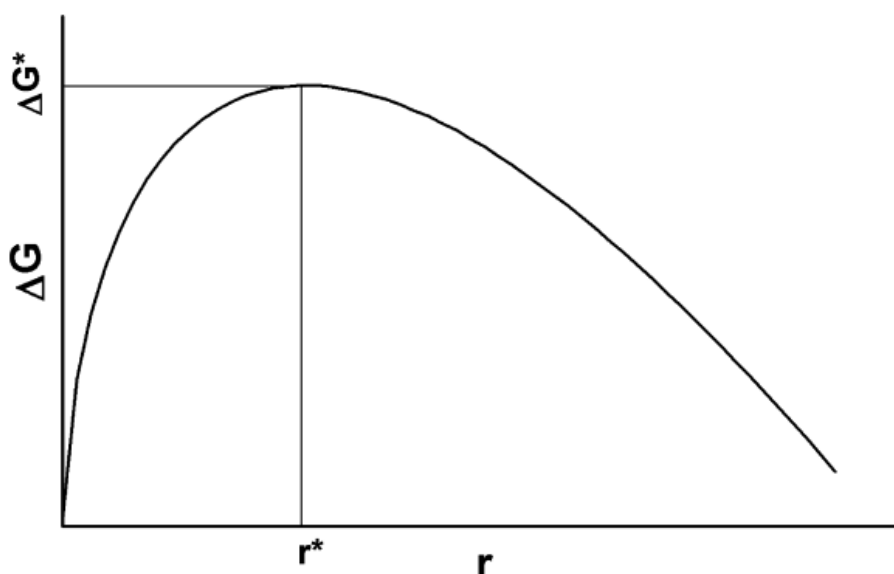


**Figura 10.** Típico processo de síntese hidrotérmal, aplicado por Y. Yao e colaboradores para a síntese de MoS<sub>2</sub> em fase mista 1T e 2H[34].

No procedimento de síntese solvotérmal, as características do produto podem ser moduladas por meio do controle dos parâmetros da reação como temperatura, pressão, tempo de reação, solvente utilizado e concentração dos precursores. É possível compreender como estes parâmetros alteram o resultado da síntese por meio da teoria clássica de nucleação (TCN). Esta teoria, desenvolvida por Volmer, Becker e Dörig entre as décadas de 1920 e 1930[35–37], se propõe a modelar o processo de nucleação e crescimento de partículas, a formação de uma nova fase a partir de uma outra fase antecessora, com base em argumentos termodinâmicos. Em sua forma mais simples, a TCN expressa a energia livre ( $\Delta G$ ) de formação de um núcleo como dois termos que competem entre si: um termo negativo, para a formação favorável de ligações dentro do núcleo (ou o termo para volume); e um termo positivo, para a formação desfavorável da interface entre núcleo e o meio dispersor, a fase antecessora (termo de superfície). Em termos do raio do núcleo (também chamado de *cluster*) a equação para a energia livre do núcleo é dada por[38]:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 |\Delta G_v| + 4\pi r^2 \gamma \quad (Eq.1)$$

Esta equação assume que o núcleo é esférico, pois é a forma que melhor minimiza a área superficial por unidade de volume do núcleo. Na equação,  $r$  é o raio do *cluster*,  $\Delta G_v$  é a diferença entre a energia livre entre a nova fase e a fase antecessora, e  $\gamma$  é a energia livre da superfície por unidade de área (tensão de superfície). Como a equação para energia livre do *cluster* possui um termo negativo (para o volume) e um termo positivo (para a superfície),  $\Delta G$  possui um máximo para algum raio, chamado de raio crítico  $r^*$  (Figura 11). Para *clusters* de raio menor que  $r^*$  o crescimento é desfavorável, e o *cluster* dissolve. *Clusters* com raio maior que  $r^*$  tem o crescimento favorecido. O controle dos parâmetros de síntese mencionados anteriormente atua na modulação de  $\Delta G_v$ , onde uma etapa de nucleação rápida resulta em partículas de tamanhos menores enquanto uma etapa de nucleação lenta resulta em partículas de tamanhos maiores.



**Figura 11.** Dependência da energia livre de um *cluster* ( $\Delta G$ ) pelo raio deste *cluster* ( $r$ ). A curva possui uma energia livre máxima,  $\Delta G^*$ , quando o raio do *cluster* atinge o raio crítico  $r^*$ [38].

### 2.2.3. Aplicações

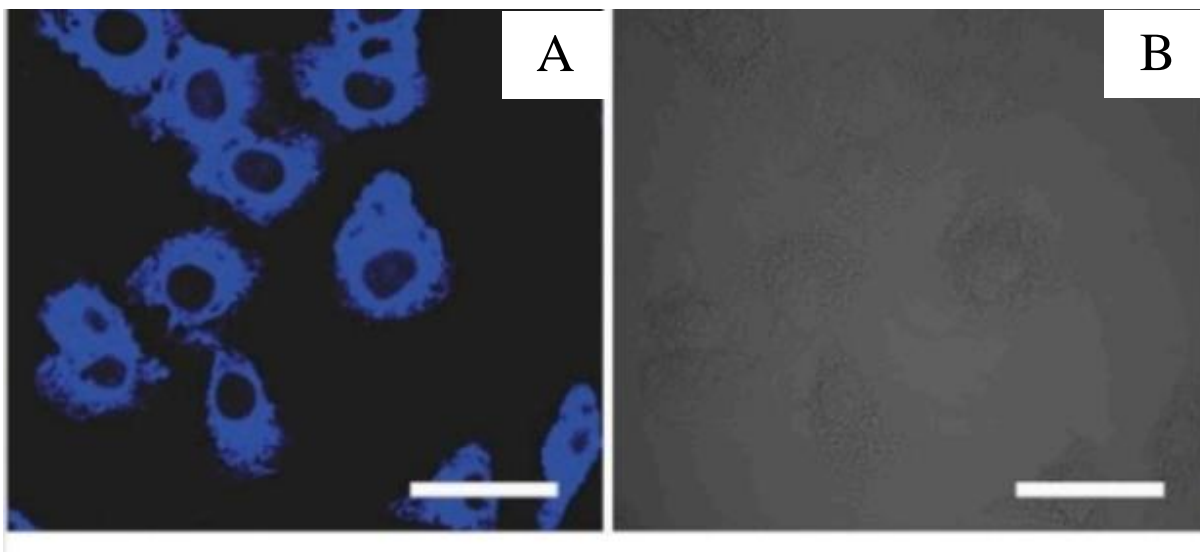
Devido às suas propriedades optoeletrônicas, é possível empregar MoS<sub>2</sub>-QDs em um grande número de aplicações diferentes, nominalmente nas áreas de conversão de energia, dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, biomedicina e em sensores químicos.

Uma fonte promissora de energia limpa e renovável é o hidrogênio (H<sub>2</sub>), devido ao seu alto valor calorífico (aproximadamente 142 MJ kg<sup>-1</sup>)[39] e cuja combustão gera apenas água como subproduto. É possível aplicar MoS<sub>2</sub>-QDs para a realização do processo fotocatalítico de

clivagem de moléculas de água, visto que este material possui como característica física um alto número de sítios ativos localizados nas bordas das partículas para a catálise dessa reação, o que está diretamente relacionado à razão superfície-volume. É reportado na literatura a utilização de heteroestruturas de MoS<sub>2</sub>-QDs com filmes de grafeno depositados sobre um eletrodo de carbono vítreo como um método promissor para a catálise da reação de evolução de hidrogênio, possuindo ótima estabilidade e atividade catalítica[40]. As propriedades semicondutoras dos MoS<sub>2</sub>-QDs também permitem sua utilização como um dos componentes em células fotovoltaicas para conversão de energia solar em eletricidade. Ao combinar o material com folhas de óxido de grafeno reduzido em células solares de perovskita (PSC: *perovskite solar cell*), foi possível utilizar suas propriedades de transporte de carga para obter uma PSC com capacidade de conversão de energia de até 20% [18].

Além das possibilidades da utilização de MoS<sub>2</sub> para conversão de energia, também é possível utilizá-lo na fabricação de componentes eletrônicos. Monocamadas de MoS<sub>2</sub> foram utilizadas em transistores miniaturizados e integração em circuitos lógicos[41]. MoS<sub>2</sub>-QDs também foram utilizados para a fabricação de transistores de efeito de campo (FET: *Field Effect Transistor*), apresentando mobilidade de efeito de campo de até 1,06 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> e comportamento de tipo-n[42]. Adicionalmente, é possível aplicar as propriedades ópticas deste nanomaterial para a construção de fototransistores e fotodetectores. Foi demonstrado que por meio da combinação entre MoS<sub>2</sub>-QDs e filmes de seleneto de índio (InSe) é possível formar uma nanoestrutura híbrida capaz de atuar como o canal condutor de um fotodetector[43].

Dada a biocompatibilidade dos MoS<sub>2</sub>-QDs, uma outra possibilidade de aplicação deste material é na detecção e rastreamento de células vivas. Como os MoS<sub>2</sub>-QDs são, geralmente, negativamente carregados devido aos grupos sulfeto em sua superfície, as nanopartículas são facilmente dispersas em fluidos biológicos, formando ligações covalentes com aminoácidos, peptídeos e proteínas[9]. Por meio da incubação de células HeLa em um meio propício (DMEM: *Dulbecco's Modified Eagle Medium*) contendo MoS<sub>2</sub>-QDs, foi possível investigar a permeabilidade celular para o nanomaterial, e obter imagens das células, utilizando as propriedades fotoluminescentes dos pontos quânticos por meio de um microscópio confocal de varredura a laser (CLSM: *Confocal Laser Scanning Microscope*)[44] (Figura 12). Utilizando a mesma propriedade, também foi possível capturar imagens de células tumorais em camundongos, por meio da injeção do nanomaterial na corrente sanguínea destes animais[17].

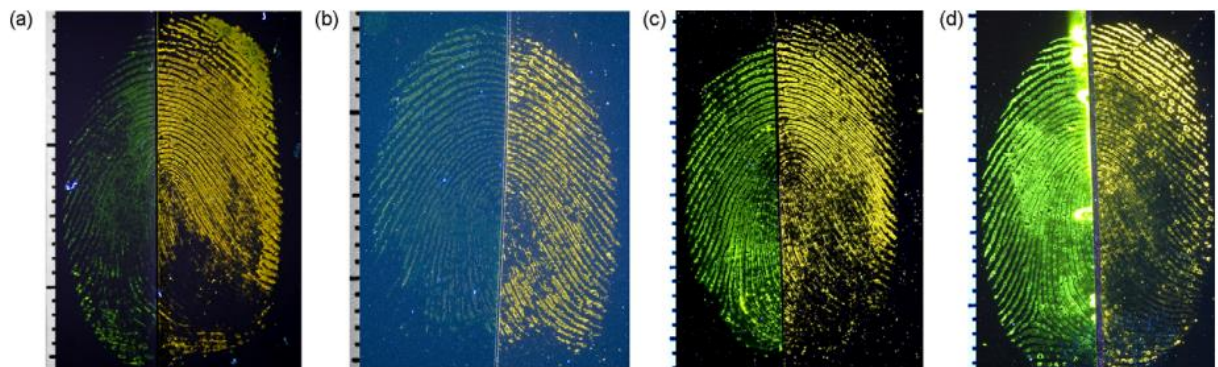


**Figura 12.** (A) Imagem de CLSM de células HeLa vivas incubadas em meio contendo MoS<sub>2</sub>-QDs, (B) imagem correspondente com a ausência de fotoluminescência.

As propriedades físicas características das folhas de MoS<sub>2</sub>, como alta reatividade e área de superfície, adicionadas à fotoluminescência observada em sua forma de pontos quânticos concede a este material a capacidade de ser utilizado como um sensor químico. Por meio de técnicas de supressão de fluorescência, é possível realizar a detecção de moléculas como o 2, 4, 6-trinitrofenol, ou ácido pícrico (TNP), uma substância altamente explosiva assim, como o 2, 4, 6-trinitrotolueno (TNT), em que o sensor apresentou uma faixa linear de detecção larga, baixo limite de detecção e alta seletividade para a molécula de TNP[26]. Também foi reportada a utilização de MoS<sub>2</sub>-QDs para a detecção de glicose, em que é possível determinar a concentração de glicose em uma amostra por meio da intensidade de supressão de fluorescência causada pela concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio, formado a partir do processo de oxidação da glicose pela enzima glicose oxidase[45]. Além da detecção de moléculas, também foi demonstrada a viabilidade da aplicação de MoS<sub>2</sub>-QDs para a detecção de íons metálicos. MoS<sub>2</sub>-QDs funcionalizados com cisteína apresentaram um incremento significativo da emissão na presença de íons Al(III), e também um comportamento de supressão da fluorescência na presença de íons Fe(III)[46].

Pontos quânticos de outras composições elementares também já foram utilizados no ramo da ciência forense, em que foi realizada a revelação de impressões digitais latentes por meio das propriedades fluorescentes dos QDs. Utilizando pontos quânticos de CdTe, Becue *et al.* obtiveram resultados semelhantes àqueles obtidos por reveladores fluorescentes moleculares tradicionalmente utilizados (Figura13) [47]. Posteriormente, o mesmo grupo de

pesquisa investigou a mesma aplicação para pontos quânticos de ZnS:Cu (sulfeto de zinco dopados com cobre), obtendo resultados promissores por meio de um material livre de cádmio, que apresenta riscos de toxicidade[48]. Jin *et al.* investigaram a aplicação de QDs de CdS revestidos com poliamidoamina como um pós-tratamento para a técnica de revelação de digitais por deposição de cianoacrilato vaporizado[49]. Até o momento da redação deste trabalho, esta aplicação não havia sido investigada utilizando pontos quânticos de MoS<sub>2</sub>.



**Figura 13.** Amostras de impressões digitais latentes reveladas por pontos quânticos de CdTe (metades à esquerda) em comparação com revelação realizada por um reagente tradicionalmente utilizado, amarelo ácido 7 (metades à direita). As amostras de digitais foram testadas em diferentes superfícies: (a) vidro, (b) polipropileno, (c), polietileno e (d) alumínio.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Gerais**

Sintetizar pontos quânticos de MoS<sub>2</sub> pelo método hidrotermal para avaliar o seu uso como sonda luminescente em sensores químicos e como marcadores fluorescentes.

#### **3.2. Específicos**

- i. Elucidar a estrutura e a morfologia dos nanomateriais produzidos por meio de diferentes técnicas espectroscópicas como absorção no UV-Vis, absorção na região do infravermelho, excitação e emissão de fluorescência, espalhamento Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X e microscopia eletrônica de transmissão;
- ii. Avaliar o potencial do material obtido como sonda luminescente para detecção quantitativa de analitos em fase aquosa, tais como peróxido de hidrogênio, hormônios e seus respectivos metabólitos;
- iii. Avaliar a capacidade dos pontos quânticos sintetizados como marcadores fluorescentes para a revelação de digitais latentes.



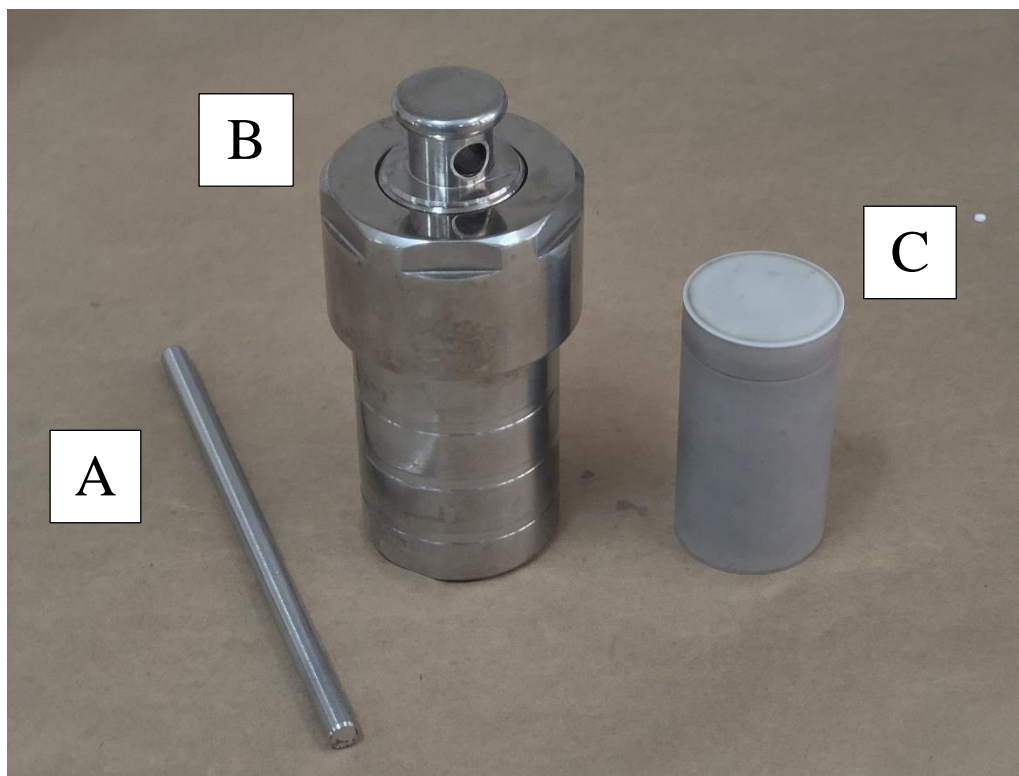
## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

Todos os reagentes foram utilizados assim como recebidos. São estes: molibdato de sódio dihidratado ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99,5%, Sigma-Aldrich), L-cisteína (97%, Sigma-Aldrich), peróxido de hidrogênio (35%, Neon), ácido nítrico (70%, Vetec), ácido clorídrico (37%, Vetec), padrão de molibdênio para espectroscopia de absorção atômica ( $1000 \text{ mg L}^{-1} \pm 7 \text{ mg L}^{-1}$ , TraceCert®),  $\beta$ - Estradiol ( $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich),  $17\alpha$ -Ethinilestradiol ( $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich), Estrona ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), quinina (Laboratório de Fotoquímica, Fotofísica e Conversão de Energia, Universidade Federal do ABC), etil-cianoacrilato (SIRCHIE, Instituto de Identificação do Distrito Federal, Polícia Civil do Distrito Federal). Para realização da síntese e das análises do material, a água utilizada foi do tipo ultrapura, produzida por um purificador por osmose reversa da fabricante Merck Millipore (resistividade de  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ).

### 4.2. Síntese de pontos quânticos de $\text{MoS}_2$

Para a obtenção dos  $\text{MoS}_2$ -QDs, foi realizado um procedimento de síntese hidrotermal, conforme descrito por Shi *et al.*[17]. Como fonte de Mo e S, respectivamente, 0,41 mmol (0,1 g) de molibdato de sódio dihidratado e 1,65 mmol (0,2 g) de L-cisteína foram dissolvidos em 20 mL de água ultrapura utilizando um banho ultrassônico por 20 minutos. A mistura foi transferida para uma cápsula de Teflon de 50 mL e esta introduzida numa autoclave de aço inoxidável, que podem ser visualizados na Figura 14. A autoclave foi então colocada numa estufa com controle digital de temperatura (FANEM, Estufa 515), onde a reação foi conduzida a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  por 36 horas. Após este período, a autoclave foi retirada da estufa e resfriada em temperatura ambiente. A mistura reacional resultante foi centrifugada a 10000 rpm por 30 minutos para a eliminação de sólidos formados. O sobrenadante foi coletado e filtrado através de uma membrana de porosidade de  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ . A suspensão obtida exibiu pH 7 e foi armazenada à temperatura ambiente e ao abrigo da luz.



**Figura 14.** Aparato experimental para síntese hidrotermal dos pontos quânticos de  $\text{MoS}_2$ , onde (A) é a haste utilizada para rosquear a tampa da autoclave, (B) é a autoclave e (C) é a cápsula de Teflon inserida na autoclave.

Após cada procedimento de síntese, foi realizada a limpeza do recipiente de Teflon. Para remoção dos resquícios de sedimentos de  $\text{MoS}_2$ , o recipiente foi preenchido com uma solução de água régia por cerca de 24 horas. Após este período, a solução foi descartada e o frasco enxaguado com água em fluxo contínuo por 20 minutos. Por fim, após enxágue, o frasco foi submerso em água destilada por mais 24 horas e, depois de seco, o recipiente estava pronto para mais um procedimento de síntese, o qual apresentou excelente reprodutibilidade.

### 4.3. Caracterização dos $\text{MoS}_2$ -QDs

Os dados de absorção da amostra foram obtidos utilizando um espectrofotômetro UV-Vis da fabricante Varian, modelo Cary 5000, utilizando faixa do comprimento de onda de 200 a 800 nm, taxa de varredura de  $600 \text{ nm min}^{-1}$ , resolução de 1 nm e cubeta com caminho óptico de 10 mm. As medidas de emissão e excitação de fluorescência em modo estacionário foram registradas com um espectrofluorímetro HORIBA Fluorolog, utilizando tempo de integração de 0,2 segundos, incrementos de 1 nm, e abertura das fendas de 5 nm. Num primeiro momento, os espectros foram registrados em comprimentos de onda de excitação diferentes, na faixa entre

240 nm e 540 nm. Esse experimento foi realizado a fim de determinar a melhor condição de excitação da amostra. Para a correção numérica dos dados, foi utilizada a equação proposta por Lakowicz[50]:

$$\mathbf{F}_{\text{corr}} = \mathbf{F}_{\text{obs}} \times 10^{\frac{\mathbf{A}_{\text{ex}} + \mathbf{A}_{\text{em}}}{2}} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde  $\mathbf{F}_{\text{corr}}$  é a intensidade de fluorescência corrigida;  $\mathbf{F}_{\text{obs}}$  é a intensidade de fluorescência observada;  $\mathbf{A}_{\text{ex}}$  é a absorção no comprimento de onda de excitação e  $\mathbf{A}_{\text{em}}$  é a absorção no comprimento de onda de emissão, e  $\frac{1}{2}$  é relativo ao centro geométrico da cubeta.

O rendimento quântico de emissão foi determinado a partir de medidas registradas num espectrofluorímetro Cary Eclipse (Varian), utilizando o bissulfato de quinina como fluoróforo de referência. As concentrações das amostras foram ajustadas para manter os valores de absorção entre 0,05 e 0,15 no comprimento de onda de excitação de 350 nm. A seguinte equação foi utilizada para calcular o rendimento quântico:

$$\Phi = \Phi^{S'} \left( \frac{\mathbf{I}_S \mathbf{A}_{S'}}{\mathbf{A}_S \mathbf{I}_{S'}} \right) \quad (\text{Eq.3})$$

onde  $\Phi$  é o rendimento quântico da amostra;  $\Phi^{S'}$  é o rendimento quântico da referência;  $\mathbf{I}_S$  é a área do gráfico sob o espectro de emissão da amostra;  $\mathbf{I}_{S'}$  é a área do gráfico sob o espectro de emissão da referência, na faixa de comprimento de onda entre 420 nm e 670 nm;  $\mathbf{A}_S$  é a absorção da amostra no comprimento de onda de excitação e  $\mathbf{A}_{S'}$  é a absorção da referência no comprimento de onda de excitação. As medidas do tempo de vida de fluorescência foram obtidas utilizando um FluoTime 300 Single Photon Count (Pico Quant GmbH) com um diodo de *laser* pulsado de 375 nm (LDH-P-375B), controlado por um drive PDL 820 e conectado a um computador. Os sinais foram detectados a 90° com uma fotomultiplicadora MCP PMT (Pico Quant). Os tempos de vida apresentados são os valores médios de 50.000 pontos de decaimento. As medidas de rendimento quântico e tempo de vida foram realizadas pela Prof<sup>a</sup>. Karina P. Morelli Frin, do Laboratório de Fotoquímica, Fotofísica e Conversão de Energia da Universidade Federal do ABC.

Os espectros de transmissão no infravermelho foram coletados em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier Bruker Vertex 70 utilizando um módulo de reflectância total atenuada (ATR), em que uma gota da suspensão foi depositada sobre o cristal e submetida a um fluxo de gás nitrogênio para evaporação da água, até que pudessem ser observados de maneira satisfatória os sinais da amostra. Então, o espectro FTIR-ATR definitivo

foi obtido utilizando uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  na faixa de  $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , em que o ruído de *background* foi removido realizando a média de 96 medidas.

Os espectros Raman do material foram obtidos utilizando um espectrômetro Raman HORIBA LabRAM HR Evolution, equipado de um microscópio óptico OLYMPUS para focalização do *laser* com objetiva de  $50\times$  de magnificação e abertura numérica de 0,55. Para esta análise, um pequeno volume da suspensão (cerca de 0,2 mL) foi transferido para um cadinho de cerâmica limpo, o qual foi tampado e armazenado a temperatura ambiente para que a água da suspensão evaporasse. A amostra resultante foi coletada raspando o fundo do cadinho com uma espátula, depois transferida para uma lâmina de vidro recoberta por papel alumínio, para refletir e auxiliar na coleta da luz oriunda do espalhamento Raman da amostra. O espectro foi capturado na faixa de número de onda de  $200$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $0,7\text{ cm}^{-1}$ , grade de difração com 1800 linhas por milímetro e um detector CCD. Foi utilizado uma fonte semicondutora de *laser* a  $785\text{ nm}$  com potência de  $25\text{ mW}$ . Os espectros foram obtidos pelo Prof. Sebastião W. da Silva do Laboratório de Espectroscopia Raman do IF-UnB.

Para caracterização dos estados químicos dos elementos contidos na amostra, foi realizada uma análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) utilizando um Scienta Omicron ESCA+ com analisador hemisférico EAC 200, fonte de radiação policromática Al  $K\alpha$  (energia do fóton de excitação igual à  $1486,7\text{ eV}$ ) e energia de passagem igual à  $30\text{ eV}$ . Para realização desta análise, uma gota da suspensão foi depositada diretamente sobre uma placa de alumínio polido e rigorosamente limpo, que então foi armazenado à temperatura ambiente para que a água evaporasse. Este procedimento foi repetido mais três vezes, depositando a gota no mesmo local na placa de alumínio para que o filme resultante tivesse uma espessura satisfatória para realização da análise. Os espectros de XPS de alta resolução foram obtidos com incrementos de  $0,05\text{ eV}$ , e a posição dos picos foram corrigidos relativamente ao sinal C1s de carbono adventício ( $284,8\text{ eV}$ ). O processamento dos dados e o ajuste dos espectros foram realizados utilizando o software CasaXPS. Os espectros foram obtidos pelo Prof. Valmor R. Mastelaro do Grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NaCA) – IFSC – USP.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas com um microscópio JEOL JEM-1011 (Laboratório de Microscopia e Microanálise – Instituto de Ciências Biológicas, UnB), operado a  $80\text{ kV}$ . O tamanho (diâmetro) de 223 partículas foi medido a partir de várias imagens utilizando o software ImageJ. O histograma de distribuição de tamanhos foi construído de acordo com a regra de Sturges, que define que o número de

classes ou intervalos  $C$  (em outras palavras, o número de colunas verticais no histograma) aumenta com o número de partículas  $N$  da seguinte forma:

$$C = 1 + 3,322 \times \log N \quad (\text{Eq. 4})$$

A concentração do produto de síntese obtido foi estimada em termos de conteúdo de Mo, por meio de um espectrômetro de absorção atômica Varian AA 240FS. A amostra de MoS<sub>2</sub>-QDs foi digerida utilizando uma combinação de água régia e peróxido de hidrogênio, onde um volume conhecido da amostra foi misturado com uma solução de água régia e, em seguida, aquecida em chapa até evaporar completamente. O sólido remanescente foi dissolvido em peróxido de hidrogênio e a mistura aquecida em chapa até evaporar todo o líquido e restar apenas um sólido marrom. Este sólido foi facilmente dissolvido em solução de HCl a 10%, onde a solução resultante foi utilizada como amostra para espectroscopia de absorção atômica (EAA). Para determinar a concentração da amostra, uma curva de calibração foi construída em cinco concentrações diferentes (5, 15, 25, 35, 55 mg L<sup>-1</sup>) utilizando uma solução padrão de molibdênio TraceCert® para EAA.

#### 4.4. Detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A avaliação do material como sensor luminescente foi inicialmente realizada por meio de um experimento de supressão de fluorescência em função da concentração de peróxido de hidrogênio. A análise foi realizada em meio aquoso, em que a sonda (suspensão de MoS<sub>2</sub>-QDs) estava a uma concentração de 0,09 mg L<sup>-1</sup>. A curva de supressão foi obtida pelo método de adição de padrão em que, para cada ponto da curva, 10 µL de uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 15 mM eram adicionados à suspensão de MoS<sub>2</sub>-QDs. Deste modo, foi obtido um espectro para cada concentração de peróxido de hidrogênio adicionada, numa faixa de concentração entre 0,05 mM e 2,5 mM. De acordo com o trabalho de Wang *et al.* (2017, ref [51]) o mecanismo de supressão dos MoS<sub>2</sub>-QDs por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se dá por meio da agregação das nanopartículas. Portanto, para cada ponto da curva foi empregado um intervalo de tempo de 3 minutos entre a adição do peróxido de hidrogênio e a captura do espectro de emissão, com o intuito de eliminar o impacto da cinética desta reação do resultado da análise.

O gráfico de supressão foi traçado utilizando a razão entre a intensidade de emissão da sonda na ausência de um supressor e a intensidade de emissão para uma dada concentração de supressor de fluorescência. O limite de detecção (LD) foi calculado utilizando a seguinte equação [52]:

$$LD = \frac{3 \times S_{x/y}}{b} \quad (Eq. 5)$$

onde

$$S_{x/y} = \sqrt{\frac{RSS}{N - 2}} \quad (Eq. 6)$$

em que **b** é a inclinação da reta, **RSS** é a soma dos quadrados dos resíduos da reta (**RSS**: *Residual Sum of Squares*) e **N** é o número de pontos.

#### 4.5. Detecção de 17 $\alpha$ -Ethinilestradiol, $\beta$ -Estradiol e Estrona

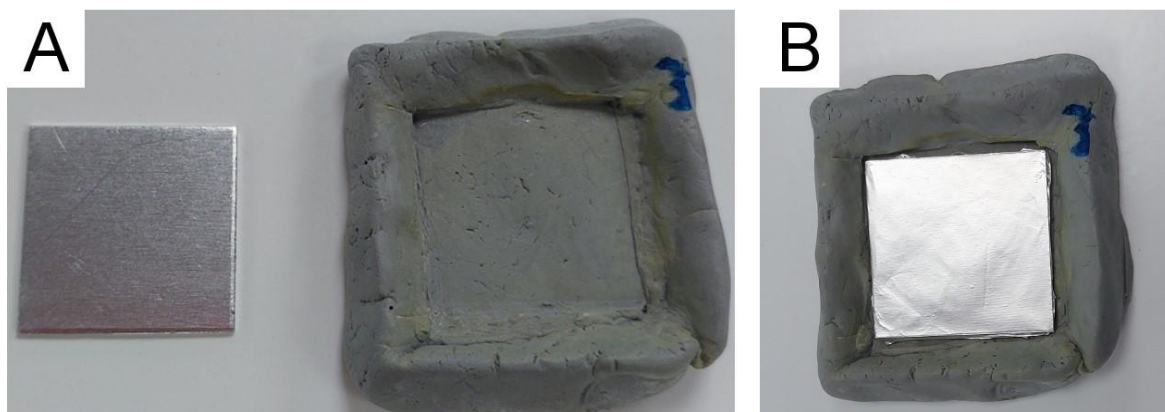
Para averiguar a possibilidade de utilizar o nanomaterial sintetizado para a quantificação da concentração de hormônios em fase aquosa, foi realizado o teste de supressão de fluorescência por adição de 17 $\alpha$ -etinilestradiol,  $\beta$ -estradiol e estrona, onde cada uma das moléculas foi avaliada separadamente. A curva de supressão foi obtida pelo método de adição de padrão assim como realizado para o peróxido de hidrogênio, em que incrementos de 10  $\mu$ L de uma solução do respectivo hormônio na concentração de 1255 ng L<sup>-1</sup> foram adicionados a uma suspensão de MoS<sub>2</sub>-QDs 0,09 mg L<sup>-1</sup>. Foram obtidas três curvas de supressão para cada molécula de interesse, a fim de calcular os valores médios e o desvio padrão para cada ponto da curva. Para a correção de possíveis efeitos da diluição ou de filtro interno, para cada ponto da curva foi obtido tanto um espectro de absorção, quanto um espectro de emissão de fluorescência, e foi aplicado o método de correção descrito pela Eq. 2. O gráfico de supressão foi obtido assim como realizado para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 4.6. Revelação de digitais latentes

Os pontos quânticos sintetizados também foram avaliados como marcadores fluorescentes para a revelação de digitais latentes. Os procedimentos de coleta das digitais, tratamento e análise dos resultados foram realizados pelo Dr. Rodrigo M. de Barros e pela B. Sc. Myllena de Paula Sousa, do Instituto de Identificação da Polícia Civil do Distrito Federal. Estes autores concederam permissão para a reportagem dos procedimentos utilizados e dos dados obtidos neste trabalho.

#### 4.6.1. Coleta e pré-tratamento das digitais

As amostras das digitais foram doadas pelos membros do grupo de pesquisa, onde dois eram doadores masculinos (com idades de 32 e 37 anos) e uma doadora feminina (com idade de 18 anos). Antes de depositar a digital, cada doador foi instruído a esfregar suavemente o dedo indicador direito na testa, a fim de coletar secreções da pele e, depois, simular um movimento de “lavagem de mãos”, para que a secreção coletada se homogeneizasse na superfície das mãos. Então, a marca da digital foi obtida por encostar levemente, por aproximadamente 1,5 s, a falange distal do dedo indicador direito sobre um pedaço de papel alumínio que cobria uma placa de alumínio medindo 2,5 cm × 2,5 cm. Cada placa de alumínio coberta foi posicionada no fundo de um molde de 4 cm × 4 cm e profundidade de 1 cm, fabricado utilizando resina epóxi de dois componentes (LOCTITE Durepoxi) especificamente para este experimento (Figura 15). Após a coleta, as amostras foram mantidas em condição ambiente por 24 horas. Após este período, foi realizado o procedimento de pré-tratamento das digitais por desenvolvimento com cianoacrilato (CA). Uma câmara de vaporização de CA, medindo 1,0 m × 0,7 m × 0,9 m, foi utilizada para processar as amostras por 40 minutos, utilizando 1,5 mL de cianoacrilato de etila líquido (SIRCHIE) depositado em um aquecedor interno à 150 °C, com umidade ajustada para 80%. Dessa maneira, foi realizada a deposição de CA sobre as amostras, o que foi confirmado mediante inspeção visual.



**Figura 15.** (A) Placa de alumínio à esquerda e molde de resina epóxi à direita; (B) placa de alumínio coberta por papel alumínio inserida no fundo da estrutura de epóxi.

#### 4.6.2. Tratamento com MoS<sub>2</sub>-QDs

Após a deposição de CA, aproximadamente 3 mL da suspensão de MoS<sub>2</sub>-QDs foram pipetados sobre cada amostra posicionada dentro do molde, que então foram cobertas e mantidas ao abrigo da luz por 24 horas. Após este período, o excesso da suspensão de MoS<sub>2</sub>-

QDs foi retirado por escoamento, as amostras foram lavadas com 5 mL de água destilada e, então, deixadas para secar ao ar antes da análise dos resultados.

A visualização da emissão de fluorescência das digitais tratadas com os pontos quânticos foi realizada utilizando uma fonte de luz multiespectral (LUMATEC Superlite S04), configurado para emitir luz UV em um comprimento de onda de 320 a 400 nm, com intensidade máxima. As amostras foram fotografadas utilizando uma câmera profissional (CANON EOS Rebel T7) configurada no modo “AUTO” com ajuste de foco manual, capturando imagens sob luz branca (400 – 700 nm) e luz UV (320 – 400 nm).

#### **4.6.3. Análise da morfologia de poros**

Para comparar os dados obtidos em relação ao posicionamento dos poros da pele nas digitais, o datilograma (ou impressão digital) do dedo indicador direito de cada doador foi obtido utilizando o método com tinta, onde é aplicada uma camada de tinta sobre a pele, que então é carimbada em uma folha de papel, registrando a impressão digital. Essas impressões digitais foram digitalizadas utilizando um *scanner* EPSON na resolução de 1500 dpi. As imagens digitalizadas foram comparadas, visualmente, com aquelas obtidas para as amostras tratadas com a suspensão de MoS<sub>2</sub>-QDs.



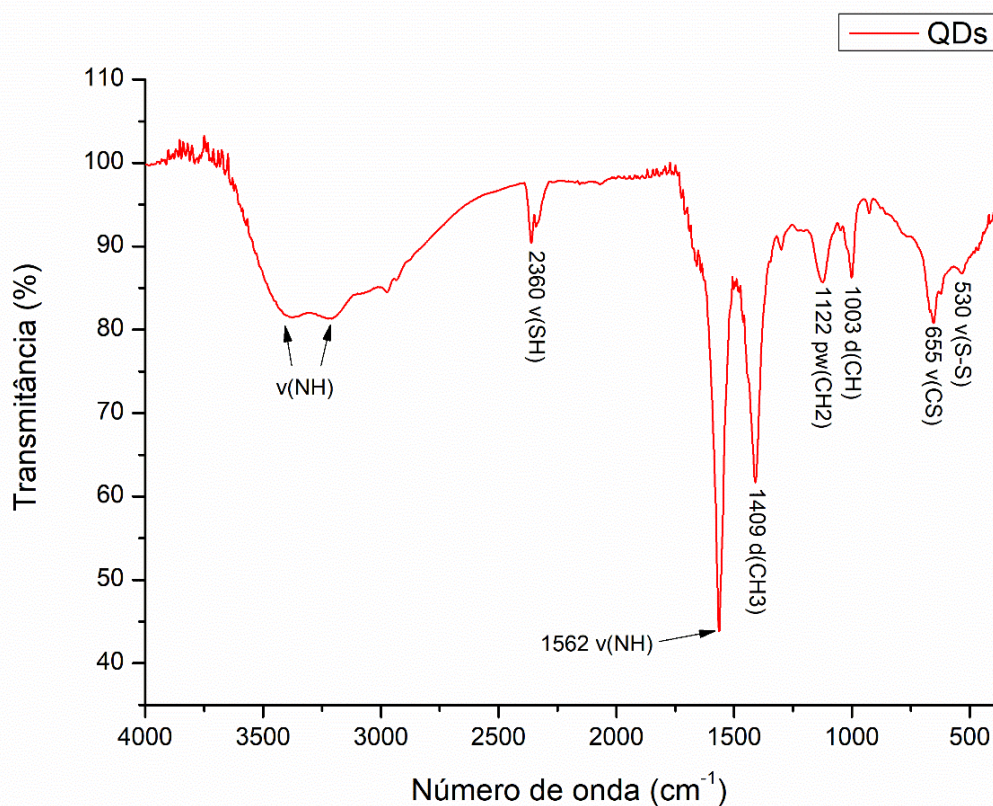
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização estrutural, morfológica e das propriedades fotofísicas dos MoS<sub>2</sub>-QDs. Ao final do capítulo, serão expostos e analisados os resultados da aplicação dos MoS<sub>2</sub>-QDs em sensores luminescentes e na marcação de impressões digitais latentes.

### 5.1. Caracterização estrutural

A caracterização do produto obtido também levou em consideração os modos vibracionais observados na região do infravermelho.

Os principais picos do espectro (Figura 16) foram atribuídos de acordo com a literatura e são expostos na tabela 1. Além dos picos assinalados, é possível que a região entre 500 cm<sup>-1</sup> e 400 cm<sup>-1</sup> seja representativa dos modos vibracionais das ligações Mo-S do material[53]. Próximo a esta região, o sinal em 530 cm<sup>-1</sup> se refere a ligações do tipo S-S, o que pode ser atribuído a espécies do tipo dissulfeto S<sub>2</sub><sup>2-</sup> e polisulfetos S<sub>n</sub><sup>-2</sup> formados durante o processo de síntese hidrotermal[26,54].



**Figura 16.** Espectro de transmissão na região do infravermelho com os principais picos assinalados.

**Tabela 1.** Atribuições dos sinais observados no espectro de infravermelho

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Referência
3375 e 3211	v(NH)	[55]
2360	v(SH)	[56]
1562	v(NH)	[57]
1409	δ(CH <sub>3</sub> )	[57]
1122	ρ <sub>w</sub> (CH <sub>2</sub> )	[57]
1003	δ(CH)	[57]
655	v(CS)	[58]
530	v(S-S)	[57]

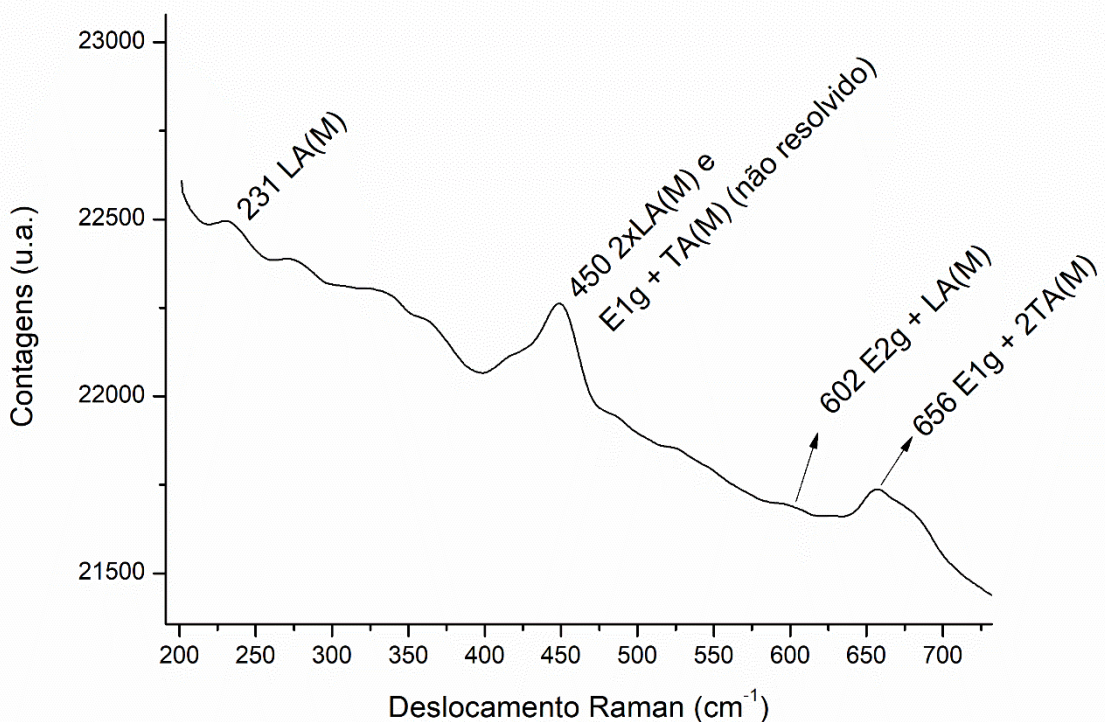
Pela análise do espectro é possível afirmar que, no geral, os picos observados se referem à L-cisteína presente no meio. A vibração em 2360 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao estiramento SH, indica a presença de frações -SH livres na suspensão[59], provavelmente devido ao excesso de L-cisteína adicionada na síntese. O monitoramento desta banda, mediante purificação da amostra, pode indicar se a interação entre a L-cisteína e a superfície das nanopartículas de MoS<sub>2</sub> se dá por meio de interações eletrostáticas ou por conjugação do ligante[56,59].

A técnica de espectroscopia Raman foi aplicada ao produto obtido para o estudo complementar da estrutura vibracional das nanopartículas de MoS<sub>2</sub>-QDs. Os picos característicos de MoS<sub>2</sub> (E<sub>2g</sub> em 383 cm<sup>-1</sup> e A<sub>1g</sub> em 408 cm<sup>-1</sup>) estão ausentes no espectro obtido (Figura 17). Contudo, os sinais presentes no espectro se referem a sinais de segunda ordem resultantes do efeito Raman ressonante. Este fenômeno ocorre quando a energia do *laser* é próxima à energia das energias das transições eletrônicas do material em questão. A compatibilidade entre essas energias causa um forte acoplamento da energia em modos vibracionais os quais podem se combinar com as frequências Raman de primeira ordem dando origem a novos estados de energia[21–23].

Estão assinalados no espectro da figura 17, e na tabela 2, os modos vibracionais observados. LA(M) e TA(M) se referem aos fônons acústicos longitudinal e transversal (no plano), respectivamente, ambos no ponto M da zona de Brillouin. Na banda observada em 450 cm<sup>-1</sup> foram assinalados o segundo harmônico de LA(M) e ao sinal da interação entre o modo vibracional E<sub>1g</sub> e TA(M). Assim como a banda em 656 cm<sup>-1</sup>, atribuída à interação entre o modo vibracional E<sub>1g</sub> e o segundo harmônico de TA(M), estes sinais não estão bem resolvidos. Um efeito comum da transição de materiais cristalinos para a escala nanométrica é o deslocamento e o alargamento dos sinais observados. Isto ocorre por conta da introdução de incerteza no momento do fônion, devido ao efeito de confinamento quântico resultante do tamanho do material[21]. Além disso, o espectro capturado não possui uma boa resolução dos sinais devido

à incidência de emissão de fluorescência durante a obtenção do espectro, e devido à realização da análise à temperatura ambiente[22]. Ainda assim, é possível distinguir os picos com uma ótima correspondência com a literatura para os sinais de Raman ressonante de MoS<sub>2</sub>-QDs[21–23].

Como o fenômeno de Raman ressonante possui como pré-requisito uma compatibilidade entre a energia do *laser* e a energia de transição do material, é possível estimar um valor para a energia de transição. Nesta análise foi utilizado um *laser* de 785 nm, o que equivale a 1,58 eV aproximadamente, e este valor seria próximo à energia de transição do material sintetizado. Aliado à esta informação, a energia de transição do MoS<sub>2</sub> varia em função do número de camadas, portanto este valor para a energia de transição seria equivalente a uma estrutura com três camadas S-Mo-S[19]. Contudo, para captura do espectro foram realizadas várias leituras em diferentes pontos da amostra (seca) até que se pudesse observar algum sinal. Portanto, a compatibilidade entre a energia do laser e a energia de transição do material ocorreu pontualmente, sob as condições de análise que o material foi exposto naquele momento, e não necessariamente diz respeito à estrutura do produto obtido quando na sua forma suspensa em meio aquoso.



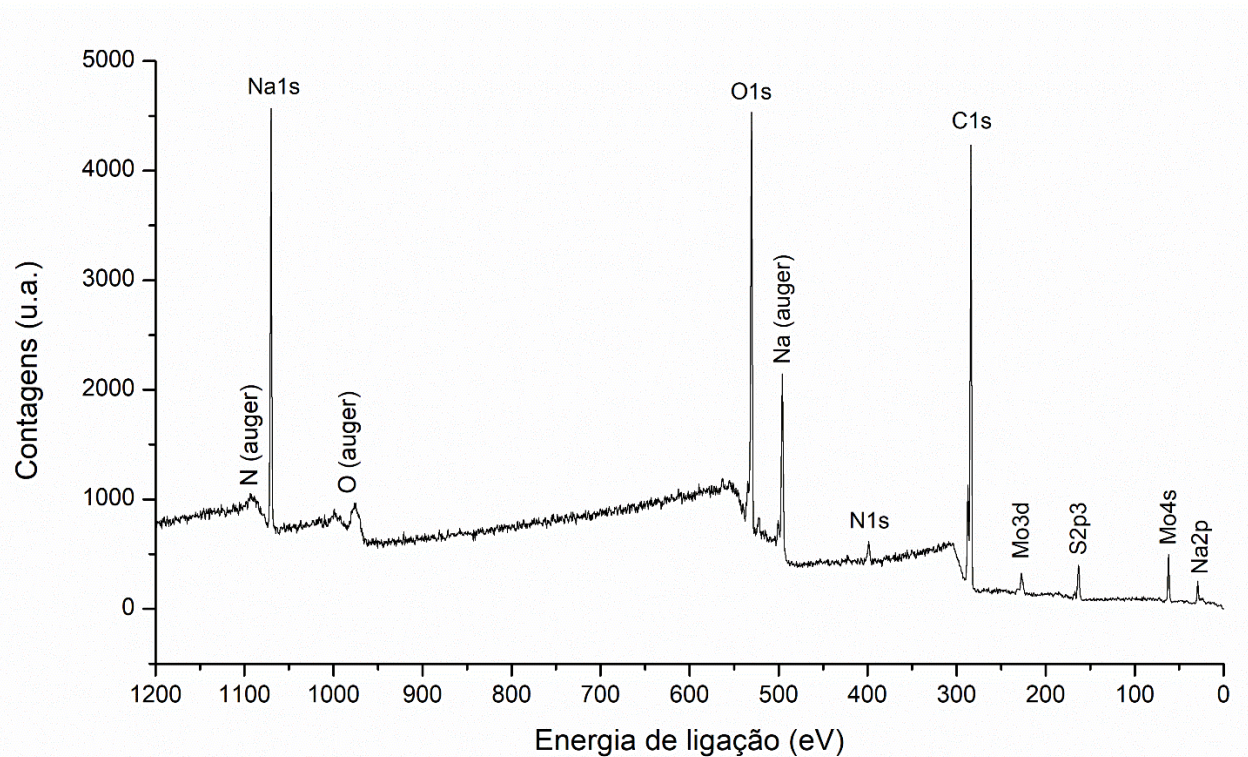
**Figura 17.** Espectro Raman do produto obtido com atribuição dos sinais.

**Tabela 2.** Atribuições dos sinais observados no espectro Raman.

<b>Deslocamento Raman (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuição</b>	<b>Referência</b>
231	LA(M)	[22]
450	2LA(M) e E1g + TA(M)	[22]
602	E2g + LA(M)	[21,22]
656	E1g + 2TA(M)	[22]

Utilizando a técnica de XPS, uma técnica quantitativa de análise de superfície, foi possível determinar o estado químico dos elementos contidos na amostra, assim como a proporção entre esses.

No espectro exploratório (Figura 18), a faixa de energia entre 0 eV e 1200 eV foi avaliada. No espectro capturado, é possível identificar sinais característicos referentes aos átomos de molibdênio, enxofre, carbono, oxigênio, nitrogênio e sódio. Todos esses elementos podem ser associados aos precursores moleculares utilizados como fonte de molibdênio e enxofre para o procedimento de síntese hidrotermal. O sódio, presente na amostra como uma impureza, não é relevante para a caracterização estrutural do material e, portanto, o espectro XPS de alta resolução correspondente não será examinado. Na tabela 3 estão expostos os dados obtidos a partir do espectro exploratório de XPS. A proporção de precursores de enxofre e molibdênio na solução antes da síntese era de aproximadamente 4:1 (S:Mo). Pelos valores de composição atômica adquiridos pelo espectro exploratório a proporção S:Mo se tornou 5,87, indicando que houve uma perda de átomos de molibdênio. Esta perda ocorreu devido o descarte dos sólidos formados pelo procedimento de síntese, que são microcristais de MoS<sub>2</sub>.



**Figura 18.** Espectro exploratório da amostra obtida, na região de energia entre 0 eV e 1200 eV.

**Tabela 3.** Dados obtidos por meio do espectro exploratório para os principais picos de cada elemento.

Espécie	Posição (eV)	FWHM (eV)	% (composição)
S 2p	163,94	2,24	3,29
Mo 3d	228,44	2,69	0,56
C 1s	284,94	1,64	76,20
N 1s	399,94	2,11	1,52
O 1s	531,44	1,78	18,44

A deconvolução do espectro de alta resolução referente ao orbital 3d do molibdênio (Figura 19A) permitiu a avaliação dos sinais presentes no produto da síntese. Estão expostos na tabela 4 os valores de posição, largura à meia altura (FWHM: *full width at half-maximum*) e a porcentagem de quantificação para cada componente. A quantificação é calculada com base no Fator de Sensibilidade Relativa (RSF: *relative sensitivity factor*), um valor utilizado para correção das diferenças de intensidade dos sinais devido o processo de fotoemissão. O RSF é específico para cada orbital de cada elemento. A função utilizada para o ajuste das curvas é na forma do produto das funções de distribuição Lorentziana e Gaussiana, denominada função

GL(X), onde X é a proporção da mistura entre a distribuição Gaussiana e Lorentziana. Uma função GL(100) é puramente Lorentziana, enquanto GL(0) é puramente Gaussiana. O valor escolhido para “X” foi aquele capaz de gerar o melhor ajuste para a curva.

O ajuste para o duplete  $\text{Mo}3d_{5/2-3/2}$  foi realizado respeitando a proporção 3:2 entre as áreas sob a curva de cada sinal. Também foi considerado um *splitting* de 3,2 eV da energia do duplete, característico para o Mo 3d. A posição encontrada para os sinais apresenta excelente compatibilidade com o valor encontrado na literatura, assim como para o sinal referente ao orbital 2s do enxofre na estrutura  $\text{MoS}_2$ [26,34,60,61]. Com base na quantificação realizada nesta análise para  $\text{Mo}3d_{5/2}$  e S2s, é possível calcular que a proporção S:Mo é igual à 1,74. Este valor aponta para a presença de defeitos na estrutura cristalina na forma de vacâncias de enxofre. Esta característica “defeituosa” da estrutura é resultado do procedimento de síntese e são fundamentais para a aplicação eletroquímica e catalítica deste material[62–64]. Além disso, também é possível observar um sinal relativamente intenso em 227,85 eV, que foi atribuído aos elétrons 2s de espécies do tipo dissulfeto ( $\text{S}_2^{2-}$ ) e polissulfeto ( $\text{S}_n^{2-}$ ), subprodutos do procedimento de síntese[26,65,66]. A atribuição deste sinal também é corroborada pela presença do sinal de estiramento de ligação S-S no espectro de infravermelho do material (Figura 16). A presença desse tipo de ligação também pode apontar para a existência de ligações do tipo S-SH na superfície das nanopartículas, indicando que os pontos quânticos sintetizados possam estar funcionalizados por moléculas de L-cisteína, ou outras espécies de hidrocarbonetos que possam ter sido formadas durante o procedimento de síntese e devido às propriedades catalíticas da estrutura  $\text{MoS}_2$ . Esta hipótese é corroborada pelo fato de que sinais referentes à óxidos de molibdênio, que estariam na posição de ~232,50 eV ( $\text{Mo} 3d_{5/2}$ ) e ~235,80 eV ( $\text{Mo} 3d_{3/2}$ )[67], não foram observados. Este dado sugere que as possíveis ligações S-SH na superfície da partícula, que são termodinamicamente favoráveis[68], poderiam estar protegendo a superfície dos  $\text{MoS}_2$ -QDs de processos oxidativos que ocorrem facilmente em meio aquoso[69].

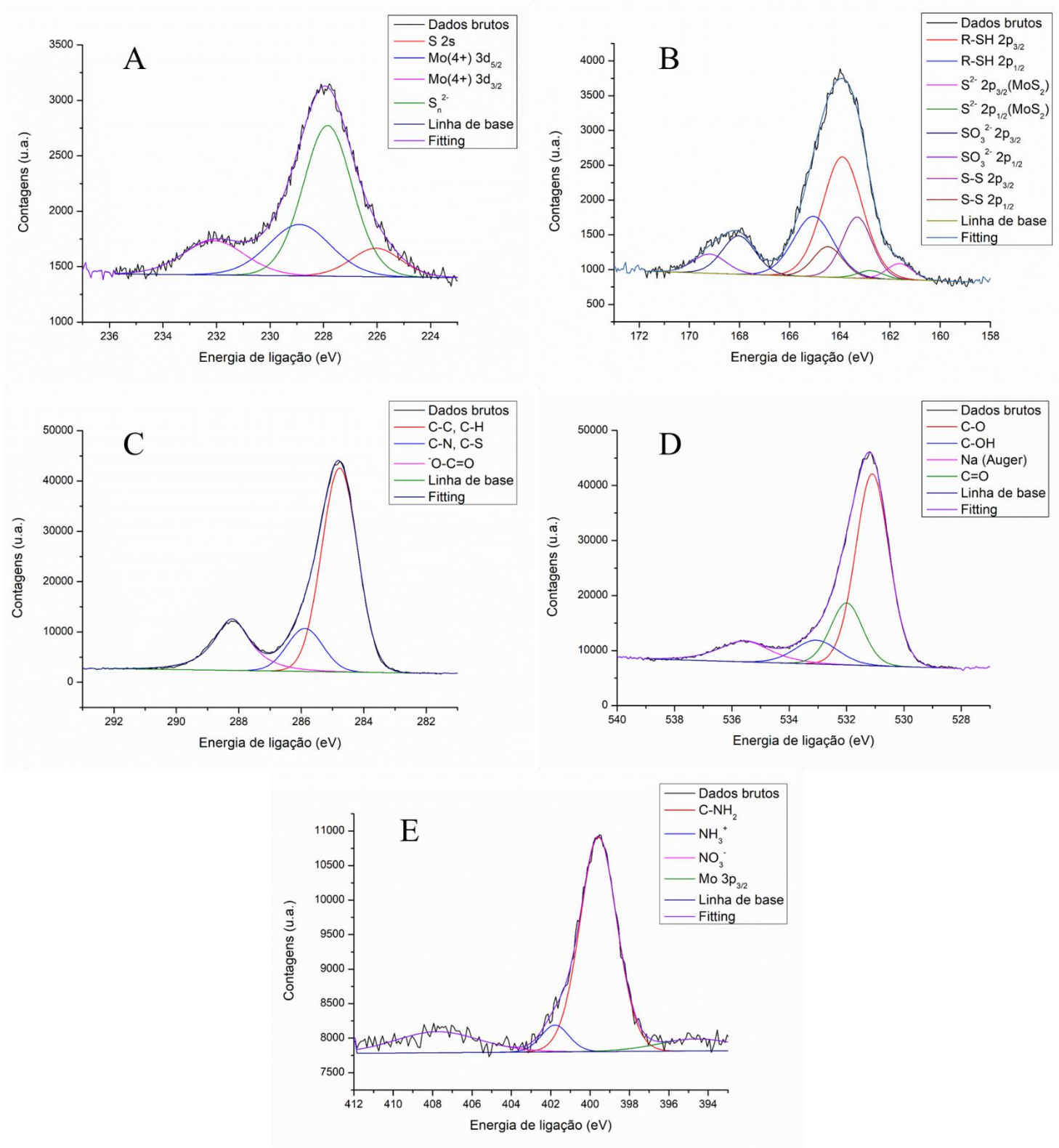
**Tabela 4.** Dados de ajuste das curvas do espectro de XPS de alta resolução do Mo 3d.

Espécie	Posição (eV)	Função	FWHM (eV)	% (composição)
Mo(4+) $3d_{5/2}$	228,90	GL(30)	2,73	7,80
Mo(4+) $3d_{3/2}$	232,10	GL(30)	2,73	7,52
S 2s	226,04	GL(30)	2,18	13,58
$\text{S}_n^{2-}$	227,85	GL(30)	2,16	71,10

No espectro de alta resolução na região dos elétrons 2p dos átomos de enxofre, foi possível realizar a deconvolução do sinal em quatro dubletos (Figura 19B). Para a deconvolução, foi utilizado uma razão entre áreas de 2:1, proporção inerente para dubletos do tipo  $p_{3/2-1/2}$ . Também foi considerado o *splitting* da energia do dubleto característico para este orbital de enxofre igual a 1,16 eV[70]. Estão detalhados na tabela 5 as informações acerca das curvas artificiais utilizadas para construção do ajuste.

De acordo com a deconvolução realizada, é possível observar em 163,90 eV (R-SH  $2p_{3/2}$ ) sinais relativamente intensos correspondentes à tióis livres (que não participam de ligações com outros elementos) na amostra[70]. Estes sinais ocorrem devido à presença de L-cisteína, e possíveis outras estruturas tiólicas, presentes no meio uma vez que não foi realizado um processo de purificação para remoção do material de partida que não reagiu. Também é possível observar em 168,03 eV ( $\text{SO}_3^{2-} 2p_{3/2}$ ) os sinais decorrentes da formação de íons sulfito durante a reação de síntese do material[26,55]. Da mesma forma, o sinal posicionado em 163,31 eV, atribuído ao orbital  $2p_{3/2}$  das ligações enxofre-enxofre, também indica a formação de espécies do tipo dissulfeto ( $\text{S}_2^{2-}$ ) e polissulfeto ( $\text{S}_n^{2-}$ ) [65,66], assim como indicado pelo espectro de infravermelho (Figura 16) e o espectro de XPS de alta resolução do Mo 3d (Figura 19A). O sinal menos intenso observado no espectro, em 161,61 eV ( $\text{S}^{2-} 2p_{3/2}$ ), se refere às espécies de enxofre presentes na estrutura  $\text{MoS}_2$ . Dentre as espécies de enxofre observadas, aquelas correspondentes à pontos quânticos de dissulfeto de molibdênio equivalem a apenas 4,97% da composição dos sinais. Portanto, é possível argumentar que existe uma baixa conversão dos materiais de partida em  $\text{MoS}_2$ -QDs com o método de síntese empregado, ainda que a suspensão adquirida apresente uma alta intensidade de emissão. Dado que, para obtenção do produto final da síntese seja necessário ultracentrifugar e filtrar a suspensão para remoção de sedimentos de  $\text{MoS}_2$  formados, é cabível afirmar que a síntese empregada resulta no crescimento excessivo das nanopartículas ao ponto de se tornarem microcristais de  $\text{MoS}_2$ , que são retirados da suspensão na forma de sedimentos e reduzindo o teor de espécies de enxofre compatíveis com  $\text{MoS}_2$ . Possivelmente, uma redução no tempo da reação sob alta temperatura e pressão poderia melhorar o rendimento da síntese, facilitando o processo e evitando o desperdício de reagentes.

Ainda assim, dadas as considerações realizadas acerca da existência de impurezas no produto obtido, estes dados também apontam para o êxito na síntese de  $\text{MoS}_2$ -QDs.



**Figura 19.** Espectro de XPS de alta resolução na região de energia de (A) molibdênio 3d, (B) enxofre 2p, (C) carbono 1s, (D) oxigênio 1s, (E) nitrogênio 1s e a respectiva deconvolução dos sinais observados.



**Tabela 5.** Dados de ajuste das curvas do espectro de XPS de alta resolução do S 2p.

<b>Espécie</b>	<b>Posição (eV)</b>	<b>Função</b>	<b>FWHM (eV)</b>	<b>% (composição)</b>
R-SH 2p <sub>3/2</sub>	163,90	GL(30)	1,87	29,06
R-SH 2p <sub>1/2</sub>	165,06	GL(30)	1,87	28,84
S <sup>2-</sup> 2p <sub>3/2</sub> (MoS <sub>2</sub> )	161,61	GL(30)	1,20	2,47
S <sup>2-</sup> 2p <sub>1/2</sub> (MoS <sub>2</sub> )	162,77	GL(30)	1,20	2,45
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 2p <sub>3/2</sub>	168,03	GL(30)	1,56	7,68
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 2p <sub>1/2</sub>	169,19	GL(30)	1,56	7,62
S-S 2p <sub>3/2</sub>	163,31	GL(30)	1,40	10,98
S-S 2p <sub>1/2</sub>	164,47	GL(30)	1,40	10,90

A deconvolução e análise do espectro de alta resolução na região do carbono 1s foi realizada a fim de obter o valor para a correção dos espectros com base no sinal de carbono adventício, presente em todas as amostras expostas ao ar; e para a verificação da possibilidade de haver ligações entre os pontos quânticos e os compostos orgânicos presentes no meio.

De acordo com o ajuste realizado (Figura 19C), há a presença de átomos de carbono participando de ligações com outro carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. Este resultado era esperado, e advém da presença de moléculas de L-cisteína na suspensão. Com base na posição da curva referente ao carbono de ácidos carboxílicos, detalhado na tabela 6, é possível afirmar que ele está presente na amostra em sua forma desprotonada[71]. Os dados de quantificação de cada espécie indicam que existe menor quantidade de ligações C-N/C-S em relação à carbonos de ácidos carboxílicos, o que faz sentido visto que ligações C-S nas moléculas de L-cisteína atuaram como fonte de enxofre para o procedimento de síntese empregado.

**Tabela 6.** Dados de ajuste das curvas do espectro de XPS de alta resolução do C 1s.

<b>Espécie</b>	<b>Posição (eV)</b>	<b>Função</b>	<b>FWHM (eV)</b>	<b>% (composição)</b>
C-C, C-H	284,77	GL(10)	1,35	66,27
C-N, C-S	285,88	GL(10)	1,35	13,95
·O-C=O	288,22	GL(90)	1,35	19,78

No espectro de alta resolução na região do oxigênio 1s (Figura 19D), é possível observar sinais decorrentes das ligações com o carbono[72]. Estes sinais também são oriundos das moléculas de L-cisteína na suspensão. Além disso, não foi possível a inclusão de um sinal referente à óxidos metálicos, corroborando com a hipótese de que, de alguma maneira, a superfície das nanopartículas não está passando por processos oxidativos de maneira apreciável aos dados adquiridos. Na posição de 535,55 eV também há a incidência de elétrons Auger dos

átomos de sódio na suspensão, cuja largura à meia altura (FWHM) é significativamente maior que os demais sinais observados nessa região do espectro, o que está detalhado nas informações contidas na tabela 7.

**Tabela 7.** Dados do ajuste das curvas do espectro de XPS de alta resolução do O 1s.

<b>Espécie</b>	<b>Posição (eV)</b>	<b>Função</b>	<b>FWHM (eV)</b>	<b>% (composição)</b>
C-O	531,10	GL(30)	1,37	68,05
C-OH	533,05	GL(30)	1,76	10,82
C=O	532,00	GL(30)	1,32	21,13
Na (auger)	535,55	GL(70)	2,11	-

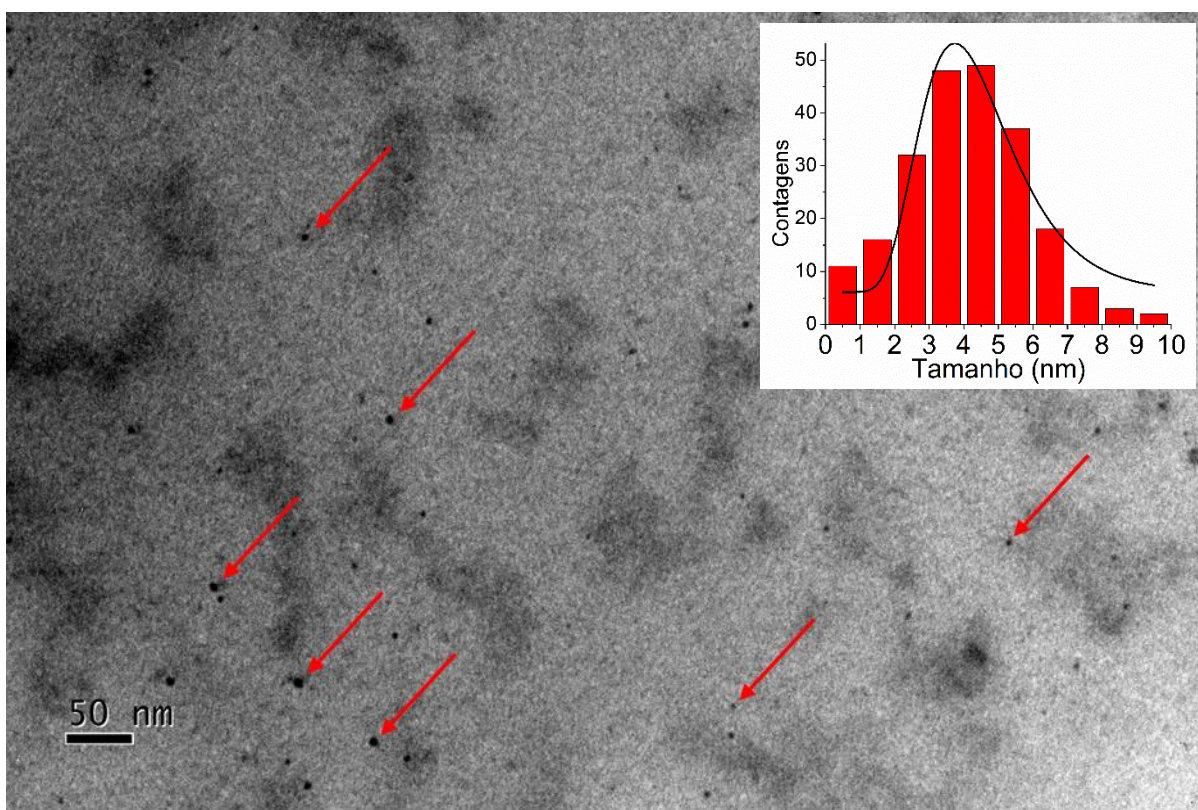
Os dados obtidos para a região de energia do nitrogênio 1s (Figura 19E), detalhados na tabela 8, revelam de maneira inequívoca uma forte presença de grupos amino (C-NH<sub>2</sub>) no meio. Em pH igual a 7, valor do pH da suspensão obtida pelo procedimento de síntese, moléculas de L-cisteína existem em sua forma zwitteriônica, em que o ácido carboxílico na estrutura está desprotonado (COO<sup>-</sup>) e o grupo amina está protonado (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)[73]. Portanto, é plausível afirmar que o par de elétrons livres do nitrogênio na estrutura estão impedidos de formar ligações com os prótons do meio, provavelmente devido à existência de um outro tipo de ligação em que estes elétrons estejam envolvidos. Com base nesses dados e os argumentos levantados a respeito da superfície das nanopartículas sintetizadas, é possível que as moléculas de L-cisteína remanescentes estejam interagindo com os pontos quânticos de MoS<sub>2</sub> por meio de seus grupos amino. Este tipo de interação também é termodinamicamente favorável, com uma energia de interação -NH<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub> calculada igual a 0,45 eV[68].

Além dos dados adquiridos a respeito dos grupos amino, no espectro também é possível observar sinais referentes a grupos amina protonados, atribuídos à presença de moléculas de L-cisteína livres na suspensão. Da mesma forma também foram observados sinais referentes a NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, presente no meio como impureza e resultado do procedimento de síntese. Nesta região de energia também é observado um sinal bastante largo que diz respeito aos elétrons da camada 3p<sub>3/2</sub> dos átomos de molibdênio.

**Tabela 8.** Dados do ajuste das curvas do espectro de XPS de alta resolução do N 1s.

<b>Espécie</b>	<b>Posição (eV)</b>	<b>Função</b>	<b>FWHM (eV)</b>	<b>% (composição)</b>
C-NH <sub>2</sub>	399,58	GL(30)	2,21	73,78
NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	401,78	GL(30)	1,65	6,91
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	407,77	GL(30)	5,06	16,57
Mo 3p <sub>3/2</sub>	394,60	GL(30)	4,57	2,74

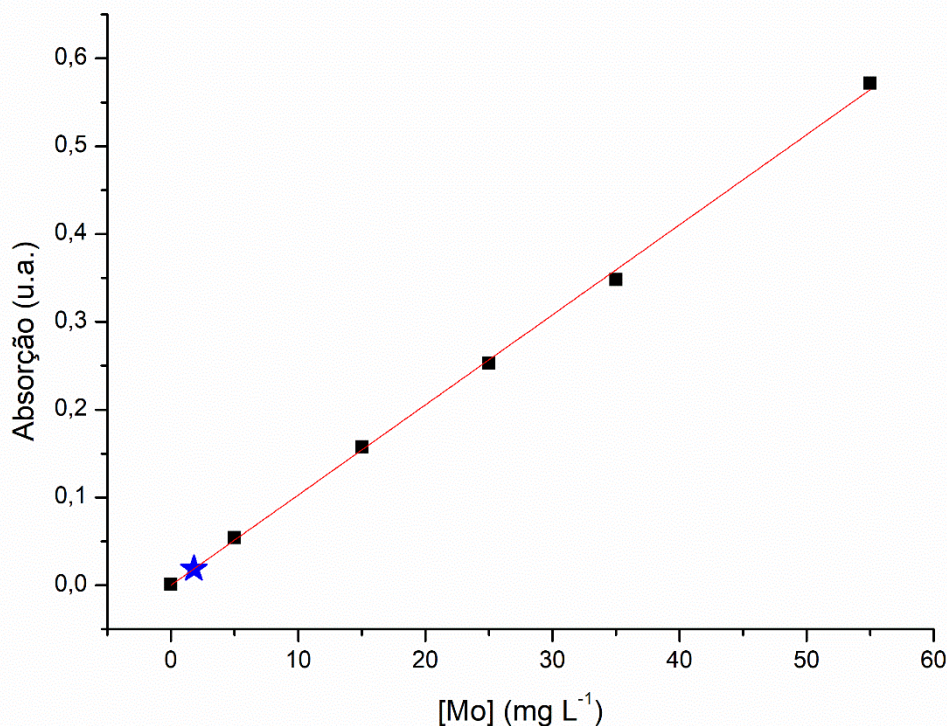
Para avaliar a morfologia dos pontos quânticos sintetizados, foi empregada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 20). A análise das imagens obtidas mostra que os MoS<sub>2</sub>-QDs são aproximadamente esféricos e bem dispersos. Foi construído um histograma após contagem de 223 partículas, apresentado no recorte da Figura 20, que após ajuste por uma função Log-Normal permitiu a determinação do tamanho médio das nanopartículas. O valor obtido foi de  $4,2 \pm 0,2$  nm. Esse valor é similar aqueles descritos na literatura para essa síntese. Também indica que as nanopartículas possuem uma distribuição de tamanhos relativamente estreita.



**Figura 20.** Imagem de MET dos MoS<sub>2</sub>-QDs. As esferas escuras de alto contraste representam os nanocristais ricos em elétrons de dissulfeto de molibdênio, algumas delas destacadas pelas setas. No recorte está o histograma de distribuição de tamanhos.

A concentração média de átomos de molibdênio por unidade de volume foi determinada pelo método de espectroscopia de absorção atômica. A curva de calibração construída para a aplicação do método obteve um valor excelente de  $R^2$ , igual à 0,9995 (Figura 21). Desta maneira, foi possível determinar que a amostra utilizada para esta análise possuía uma concentração igual à  $1,8 \text{ mg L}^{-1}$  de átomos de molibdênio. Para o preparo da amostra injetada

no equipamento, foi realizada uma diluição de 10 vezes da concentração original, portanto, a concentração da suspensão produto do procedimento de síntese possuía uma concentração de  $18 \text{ mg L}^{-1}$ . Esse valor representa um rendimento da síntese de apenas 0,36%, o que poderia ser melhorado por meio da otimização dos parâmetros utilizados. Como existe a formação de um resíduo sólido pelo procedimento de síntese que deve ser removido para obter a suspensão dos pontos quânticos, este rendimento baixo caracteriza um crescimento excessivo dos cristais de  $\text{MoS}_2$ , e não uma baixa conversão dos reagentes iniciais à estrutura desejada. Portanto, os possíveis ajustes seriam realizados em vista da otimização cinética da reação de síntese empregada. Contudo, vale ressaltar que mesmo possuindo um rendimento baixo, a suspensão obtida possuía uma concentração satisfatória, onde era necessário realizar diluições a fim de utilizá-la nos experimentos de caracterização.



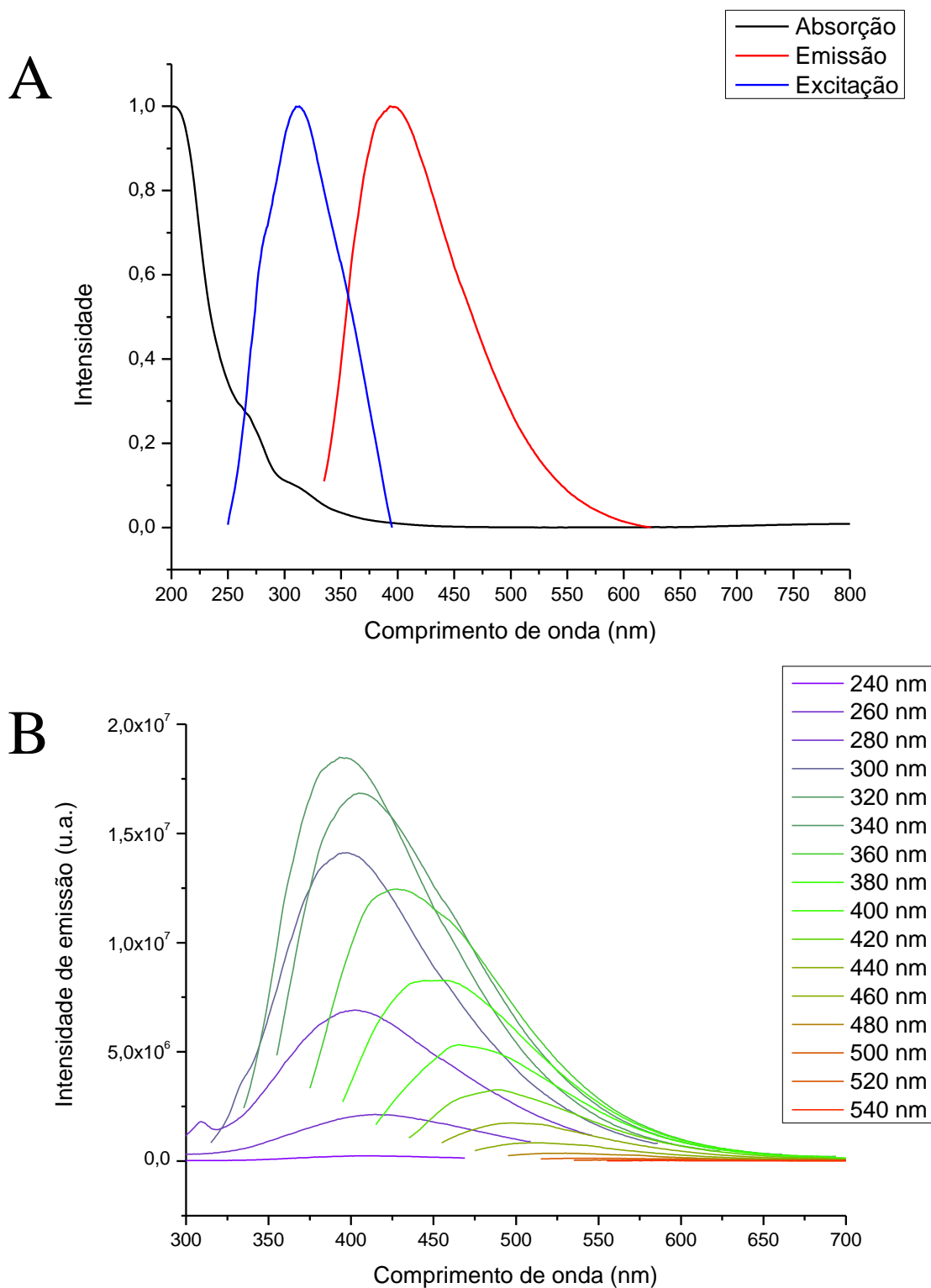
**Figura 21.** Curva de calibração obtida pelo método de EAA. A estrela azul representa o valor obtido para a absorção, e, conseqüentemente, a concentração da amostra.

## 5.2. Caracterização fotofísica

As propriedades ópticas do produto obtido pela reação de síntese hidrotermal foram investigadas por meio de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e medidas de excitação e emissão de fluorescência em estado estacionário. Os respectivos espectros normalizados de absorção, excitação e emissão são apresentados na Figura 22A.

O espectro de absorção é compatível com os espectros encontrados na literatura para MoS<sub>2</sub>-QDs[7,25,45,74], apresentando um máximo de absorção em 202 nm e mais duas absorções menos intensas, situada em ~265 nm e ~310 nm. De acordo com o trabalho de Wilcoxon *et al.* (1997, Ref. [25]), estes sinais se devem às características excitônicas do material, em que o pico em 202 nm é referente à transição C no ponto M da zona de Brillouin; enquanto os sinais em 265 nm e 310 nm são referentes às transições B<sub>1</sub> e A<sub>1</sub> no ponto K da zona de Brillouin, respectivamente. Neste ponto da zona de Brillouin, a estrutura de bandas é composta, principalmente, pelos orbitais  $d_x^2-y^2$  e  $d_{xy}$  dos átomos de molibdênio, que participam das ligações no plano S-Mo-S. Além disso, as posições em que estes sinais se encontram apontam para partículas com tamanho entre 2,5 nm e 3 nm, visto que a energia necessária para que ocorram estas transições eletrônicas é inversamente proporcional ao tamanho das partículas. Tal fenômeno se traduz no deslocamento hipsocrômico (em direção ao azul) dos sinais observados[75].

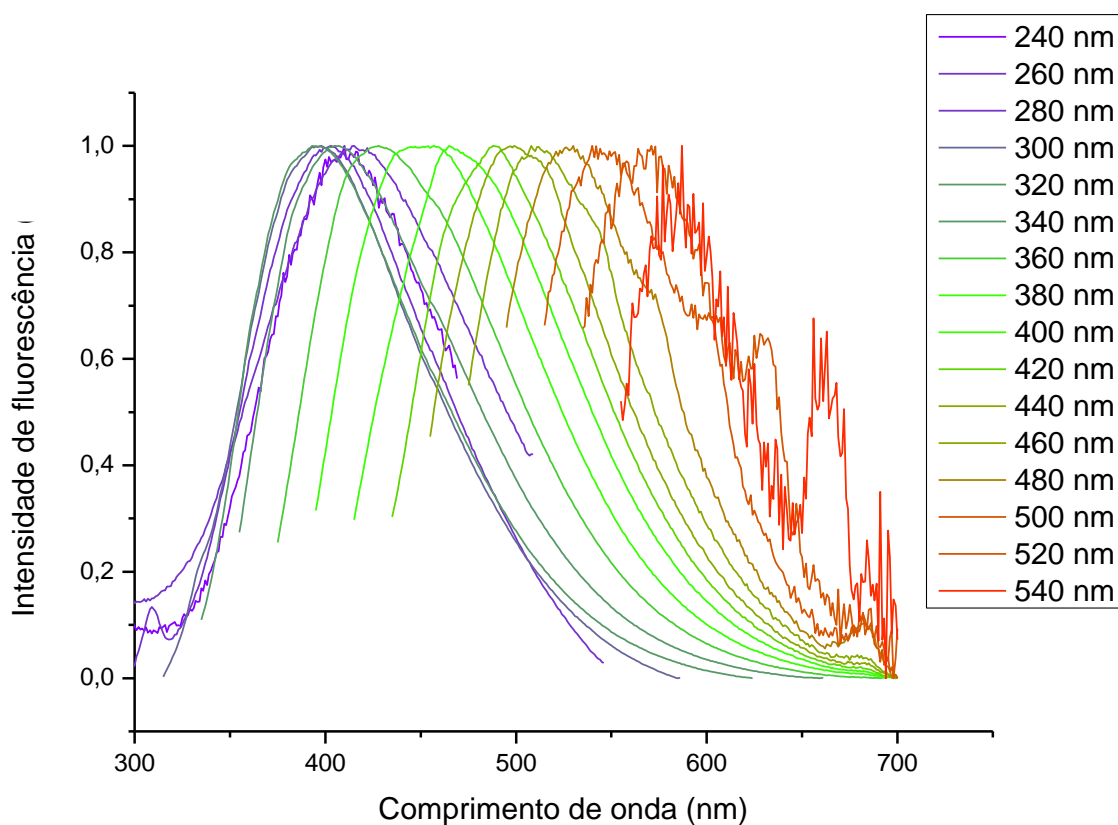
Os espectros de excitação e emissão também apresentam uma boa compatibilidade com os espectros encontrados na literatura[7,17,74,76]. Observa-se um máximo de emissão em 393 nm quando excitado em 320 nm, além de um “ombro” por volta de 460 nm, que se torna mais evidente em comprimentos de onda de excitação maiores. O menor comprimento de onda para o pico de emissão em comparação com a média dos valores encontrados na literatura também aponta para um tamanho reduzido das partículas sintetizadas. A banda em 393 nm é atribuída ao fenômeno de recombinação direta do éxciton do topo da banda de valência no ponto K (*direct band-edge recombination*)[25]. O ombro observado neste espectro resulta da recombinação do éxciton na superfície da partícula, que pode ser considerado como um defeito na estrutura cristalina e que dá origem a novos estados eletrônicos[7,25]. Na Figura 22B são apresentados os espectros obtidos sob diferentes comprimentos de onda de excitação. Nota-se o deslocamento do máximo de emissão para comprimentos de onda maiores à medida que o comprimento de onda de excitação aumenta, assim como uma diminuição da intensidade de emissão.



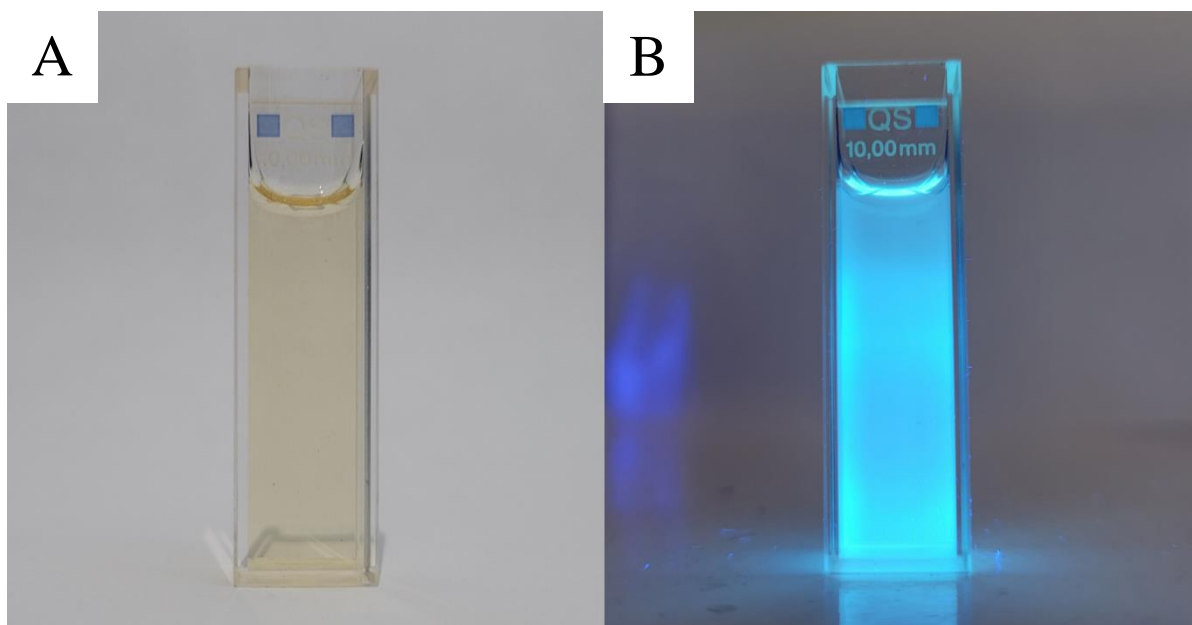
**Figura 22.** (A) Espectros normalizados de absorção, excitação ( $\lambda_{Em} = 410$  nm) e emissão ( $\lambda_{Ex} = 320$  nm) de fluorescência. (B) Emissão de fluorescência em função do comprimento de onda de excitação.

Para fins de comparação, os espectros de emissão apresentados na Figura 22B foram normalizados e o resultado é mostrado na Figura 23. Observa-se claramente que o máximo de emissão se desloca sistematicamente para comprimentos de onda maiores conforme o comprimento de excitação aumenta. Além disso, também é possível observar que os máximos de emissão com  $\lambda$  de excitação entre 240 nm e 300 nm possuem menor energia em relação aos máximos de emissão com  $\lambda_{\text{Ex}} = 320$  nm. Para compreender este fenômeno, é necessário realizar mais estudos deste sistema.

Utilizando bissulfato de quinina em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M como fluoróforo de referência, os pontos quânticos de  $\text{MoS}_2$  sintetizados apresentam um QY de 4,6%, um valor similar àqueles reportados na literatura[26,77]. Na Figura 24 é possível observar a suspensão de  $\text{MoS}_2$ -QDs sob luz branca, onde possui uma coloração ligeiramente amarelada; e sob luz UV, onde a suspensão apresenta uma forte emissão de fluorescência na cor azul.



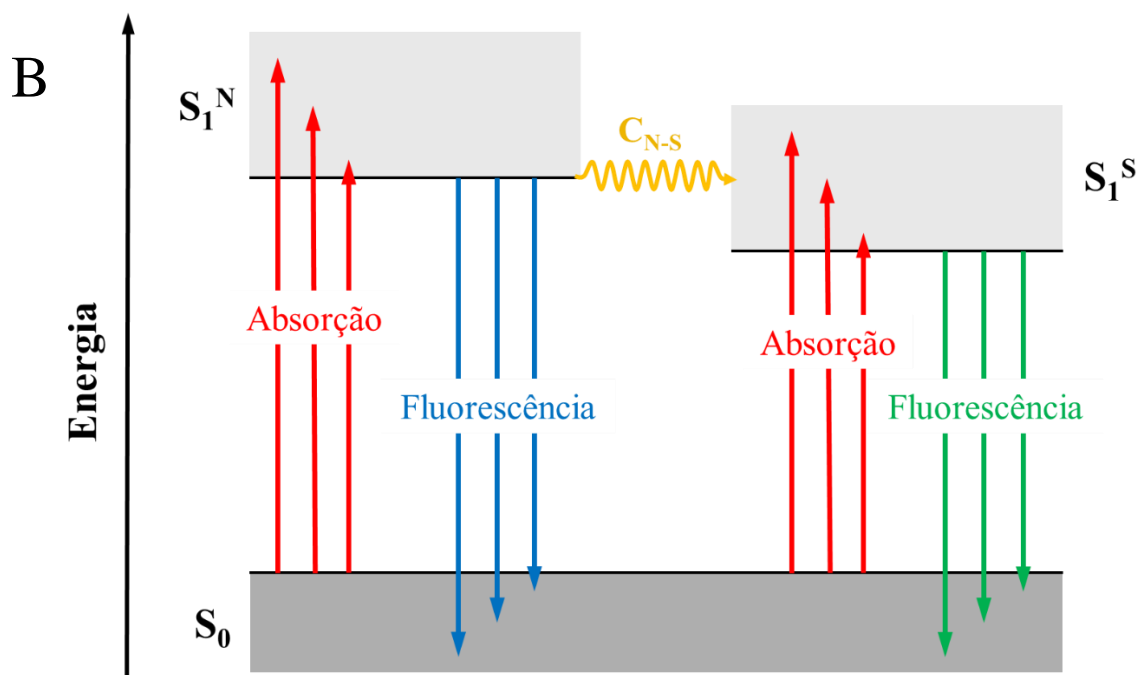
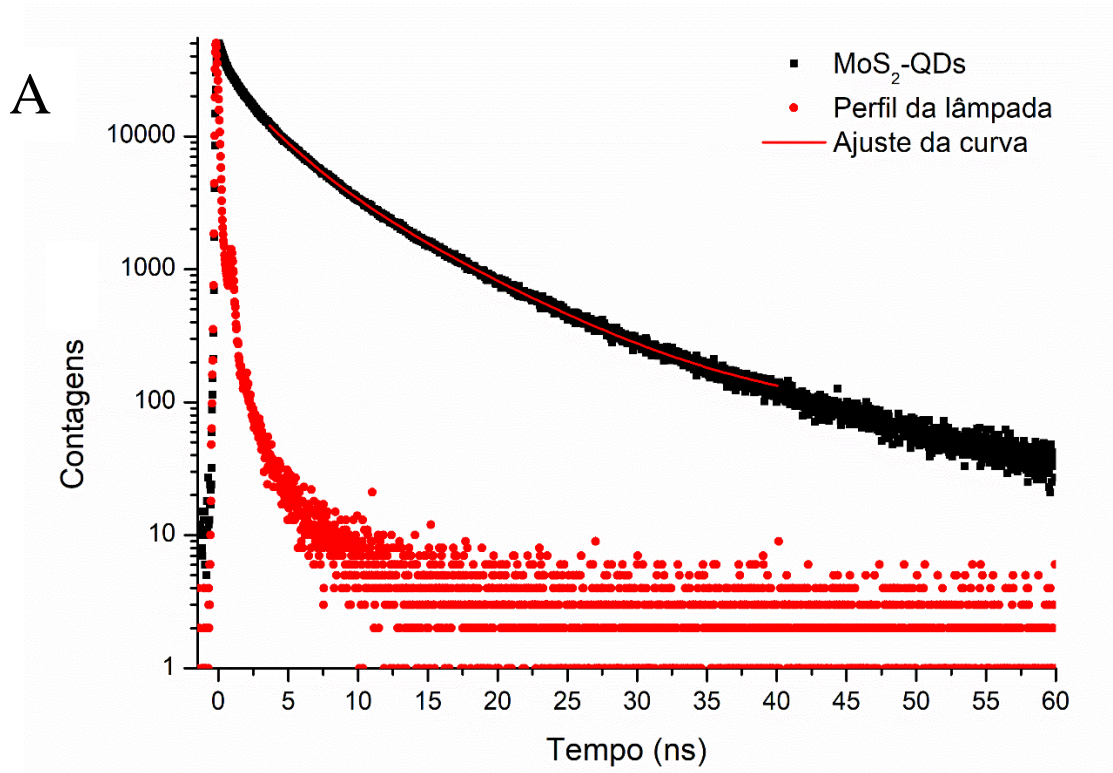
**Figura 23.** Espectros de emissão em função do comprimento de onda de excitação normalizados individualmente.



**Figura 24.** Suspensão de MoS<sub>2</sub>-QDs (A) sob luz branca, onde apresenta uma coloração amarelada, (B) sob luz de uma lanterna UV, de comprimento de onda especificado em 365 nm.

Para obter informações acerca do mecanismo de desativação do estado excitado, foi realizado um estudo de fluorescência resolvida no tempo. A curva de decaimento é apresentada na Figura 25A. O melhor ajuste ( $R^2 > 0,999$ ) para os dados experimentais foi uma função bi-exponencial. A componente principal da curva de ajuste, com contribuição de 68%, apresenta um decaimento rápido de  $2,75 \pm 0,24$  ns; e a componente minoritária, com contribuição de 32%, descreve um decaimento mais lento de  $7,51 \pm 0,51$  ns. Este resultado indica a existência de duas rotas de relaxação radiativas e está de acordo com o fato de que os MoS<sub>2</sub>-QDs possuem dois sítios de recombinação do éxciton. O decaimento rápido é atribuído à transição direta no ponto K da estrutura de bandas, composto pelos orbitais  $d_{xy}$  e  $d_{x^2-y^2}$  do molibdênio responsáveis pelas ligações que compõem o interior das nanopartículas; enquanto o decaimento mais devagar é caracterizado por estados de transição existentes na superfície da nanopartícula, onde a presença de grupos funcionais pode suprimir a ocorrência de recombinação não radiativa neste local[78,79]. A diferença no tempo de decaimento ocorre devido ao tempo necessário para que ocorra a transição entre os estados do centro (ou núcleo) para os estados de superfície da nanopartícula[80]. Com base nesses dados, é proposto na Figura 25B um diagrama de Jablonski para as diferentes rotas de decaimento do estado excitado, onde  $S_0$  representa o estado fundamental,  $S_1^N$  representa os estados excitados singlete do núcleo da nanopartícula,  $S_1^S$  representa os estados excitados de superfície, e  $C_{N-S}$  representa o cruzamento da carga entre os estados excitados singlete do núcleo e da superfície dos MoS<sub>2</sub>-QDs.





**Figura 25.** (A) Espectro de fotoluminescência resolvida no tempo dos MoS<sub>2</sub>-QDs com a fonte de excitação em 375 nm em o comprimento de onda detectado de 470 nm. (B) Diagrama de Jablonski proposto para o mecanismo de decaimento radiativo dos MoS<sub>2</sub>-QDs onde S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub><sup>N</sup> e S<sub>1</sub><sup>S</sup> representam o estado fundamental, os estados excitados singlete do núcleo da nanopartícula, e os estados excitados de superfície, respectivamente. C<sub>N-S</sub> representa o cruzamento entre os estados excitados singlete do núcleo e da superfície.

### 5.3. Detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Após a confirmação da síntese dos MoS<sub>2</sub>-QDs, foram realizados os testes de detecção de algumas substâncias de interesse, como os hormônios. Inicialmente, foi realizado um teste de detecção de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), visto que a capacidade de detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por meio de supressão de fluorescência de MoS<sub>2</sub>-QDs já foi comprovada na literatura[45,81].

Os resultados obtidos do teste de supressão estão expostos nas figuras 26A e 26B. A sonda luminescente (MoS<sub>2</sub>-QDs) apresentou resposta linear para uma faixa de concentração de peróxido de hidrogênio entre 0,05 mM e 2,5 mM, com um coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) igual a 0,997 e K<sub>sv</sub> = 0,127 mM<sup>-1</sup>. Com estes dados, foi determinado um limite de detecção igual à 11 μM. Na tabela 9 estão reunidos alguns dados a respeito da faixa linear e limite de detecção (LD) de outras sondas que utilizam MoS<sub>2</sub> em sua fabricação para detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. É possível notar que a sonda utilizada neste trabalho é simples em comparação com outros métodos desenvolvidos, possui uma boa faixa linear e um LD comparável aos demais. Além disso, os valores obtidos por este trabalho estão próximos aos resultados do artigo em que se baseou este experimento[45]. Com uma otimização dos parâmetros de análise, é provável que seja possível alcançar um limite de detecção ainda menor que 11 μM. A detecção de peróxido de hidrogênio nesta faixa de concentração é importante, principalmente, para a avaliação de sistemas biológicos. A molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é uma das espécies reativas de oxigênio presentes no corpo humano que regula, por exemplo, crescimento de células, ativação do sistema imune e apoptose (morte celular programada)[82]. Contudo, concentrações maiores que 50μM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são tóxicas às células, e estão ligadas à doenças como câncer, aterosclerose e doença de Alzheimer[83].

Estes resultados indicam que a capacidade de detecção dos MoS<sub>2</sub>-QDs foi comprovada com sucesso, e que é possível que este material funcione bem como plataforma para a detecção de outros analitos de interesse, mediante realização de novos testes de supressão de emissão de fluorescência.

**Tabela 9.** Comparativo dos resultados obtidos por outros trabalhos para a detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizando sondas que contém MoS<sub>2</sub>.

Sonda	Faixa linear (μM)	LD (μM)	Ref.
Eletrodo microesferas de MoS <sub>2</sub> /Carbono vítreo	10 - 100	1,13	[84]
MoS <sub>2</sub> microporoso/nanoesferas de carbono	100 - 20000	7,5	[85]
MoS <sub>2</sub> -3D/rGO	2 - 23,18	0,19	[86]
Flores de MoS <sub>2</sub> /Nanotubos de grafeno	5 - 145	0,83	[87]
MoS <sub>2</sub> -QDs	50 - 1500	5,16	[45]
MoS <sub>2</sub> -QDs	50 - 2500	11	Este trabalho

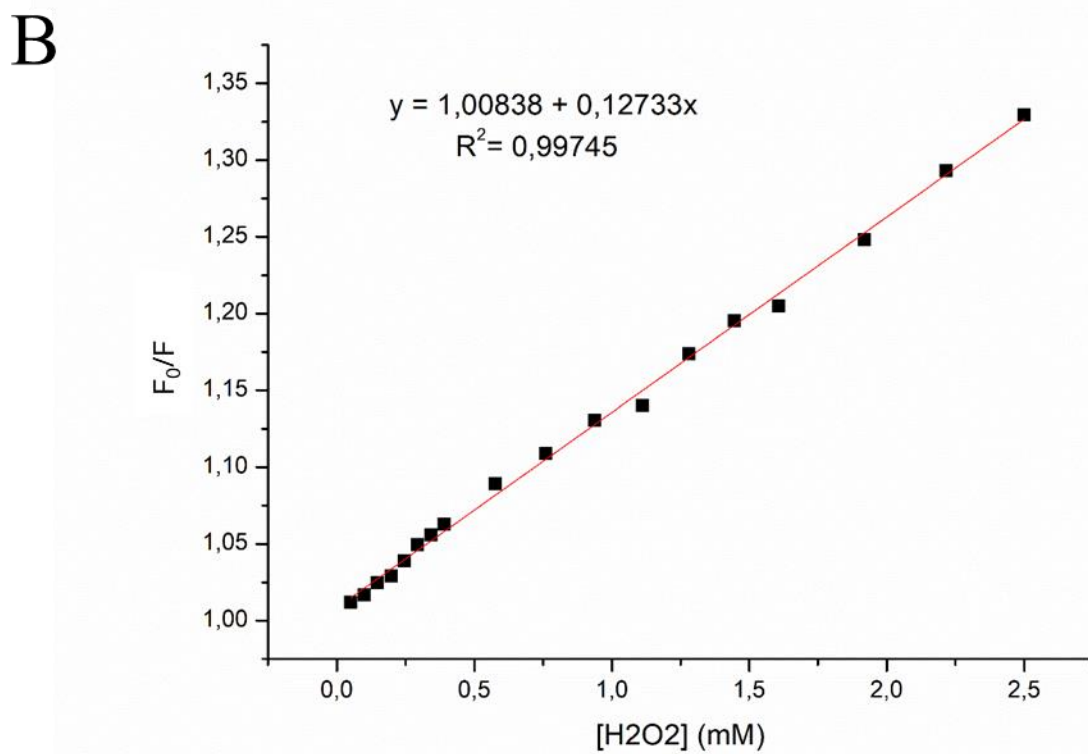
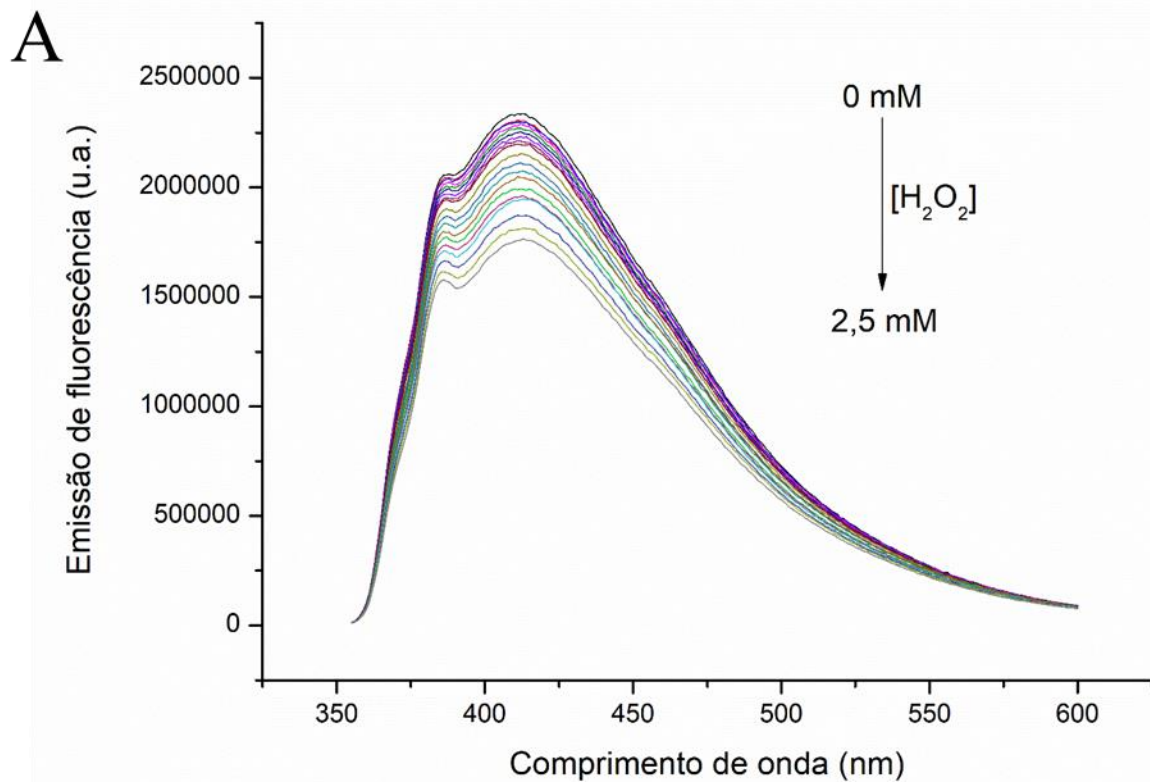
De acordo com o trabalho de Wang *et al.* (2017, Ref. [45]) o mecanismo de supressão ocorre por oxidação parcial e agregação das estruturas de MoS<sub>2</sub>, o que foi verificado por meio de imagens de microscopia eletrônica de transmissão, dados de XPS e espectros de absorção do material. Aliado à esta informação, e que a relação entre a intensidade de fluorescência e a concentração do supressor de fluorescência segue uma tendência linear, é possível afirmar que o processo de desativação fotofísica segue uma relação de Stern-Volmer de supressão estática. Este mecanismo de supressão pode ser descrito pela equação:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{sv} \times [Q] \quad (Eq. 7)$$

em que  $I_0$  é a intensidade de fluorescência na ausência do supressor,  $I$  é a intensidade de fluorescência na presença do supressor em uma determinada concentração,  $K_{sv}$  é a constante de Stern-Volmer entre fluoróforo e supressor, e  $[Q]$  é a concentração do supressor. Para verificar a hipótese de que a desativação de fluorescência segue um mecanismo de supressão estática, é possível repetir o mesmo experimento de supressão em função da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em maiores temperaturas. Se for um mecanismo estático, a constante de Stern-Volmer, que em caso de supressão estática é igual à constante de associação, deve diminuir, o que corresponde a uma menor inclinação da curva de supressão obtida. Mediante realização de medidas de fluorescências resolvidas no tempo, essa hipótese também se confirmaria caso o tempo de vida do fluoróforo permanecesse constante conforme a concentração do supressor (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) aumentasse. Em um mecanismo de supressão estático, os fluoróforos não associados ao

supressor continuam emitindo da mesma maneira quando na ausência de um supressor e, portanto, não deve haver mudanças no tempo de vida.

Devido à natureza do mecanismo de supressão, uma vez realizada a detecção, este tipo de sonda teria uma capacidade de reutilização extremamente limitada, gerando desperdício de um material de alto valor agregado. Portanto, para a utilização de pontos quânticos como sonda luminescente é interessante que sua aplicação seja voltada para analitos de alto interesse e difícil detecção por outros métodos. Uma outra possibilidade seria o desenvolvimento de um sensor em estado sólido em que o mecanismo de detecção permita a reutilização da sonda, idealmente de maneira ilimitada. Ainda assim, MoS<sub>2</sub>-QDs apresentam um grande potencial a ser explorado na área de detecção e sensores químicos.

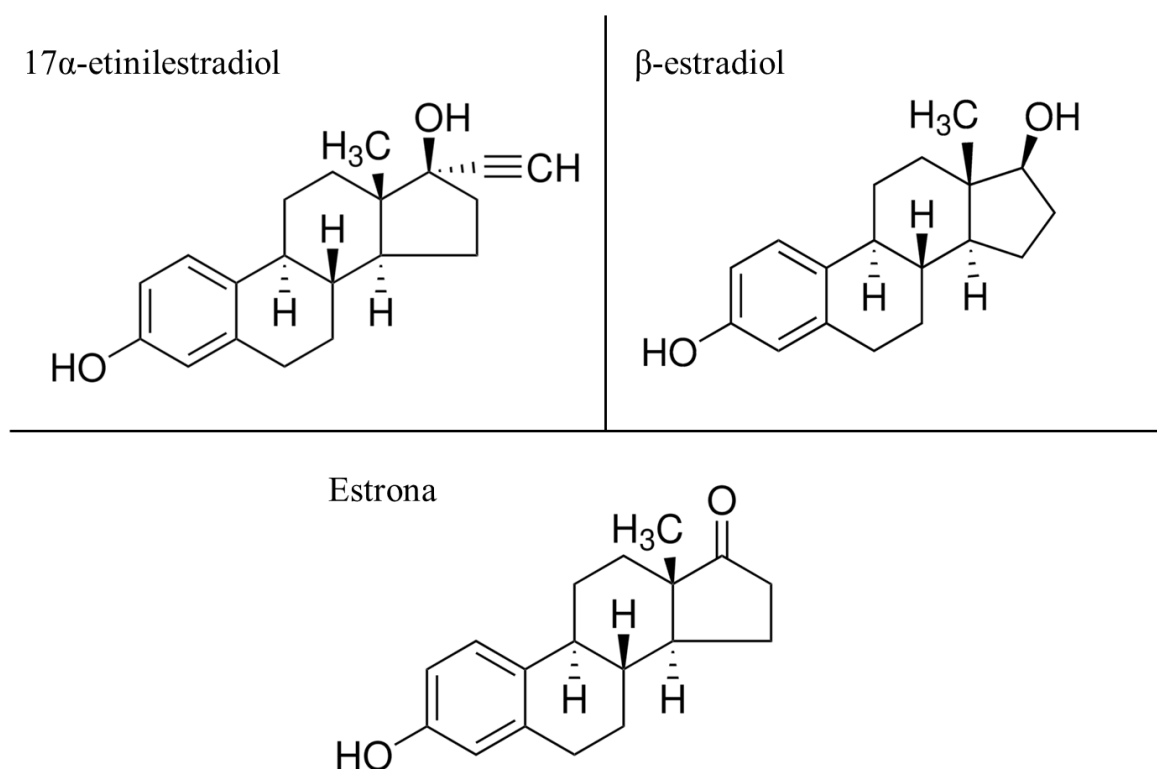


**Figura 26.** (A) Espectros de supressão da emissão de fluorescência de MoS<sub>2</sub>-QDs em função da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $\lambda_{Ex} = 340$  nm,  $\lambda_{Em} = 411$  nm). (B) Gráfico de Stern-Volmer de supressão de fluorescência em função da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 5.4. Detecção de $17\alpha$ -Etinilestradiol, $\beta$ -Estradiol e Estrona

O intuito deste experimento foi avaliar a resposta da intensidade de fluorescência do  $\text{MoS}_2$ -QDs para a concentração de diferentes hormônios, nominalmente,  $17\alpha$ -etinilestradiol,  $\beta$ -estradiol e estrona. Estes hormônios foram escolhidos devido a sua presença como contaminantes na água e no solo, onde podem atuar como disruptores endócrinos tanto para organismos aquáticos quanto para seres humanos, causando impacto ambiental e deterioração da saúde pública[88]. Visto que é possível encontrar concentrações prejudiciais destes hormônios em todos os continentes do mundo, o trabalho de detectá-los e removê-los da natureza e da água que consumimos se torna relevante[89].

A similaridade da estrutura dessas moléculas, como exposto na Figura 27, torna o processo de discriminá-las em uma mistura um procedimento trabalhoso, portanto, este experimento foi desenhado para avaliar também se a resposta da intensidade da fluorescência era diferente para cada molécula, por meio da constante de Stern-Volmer.

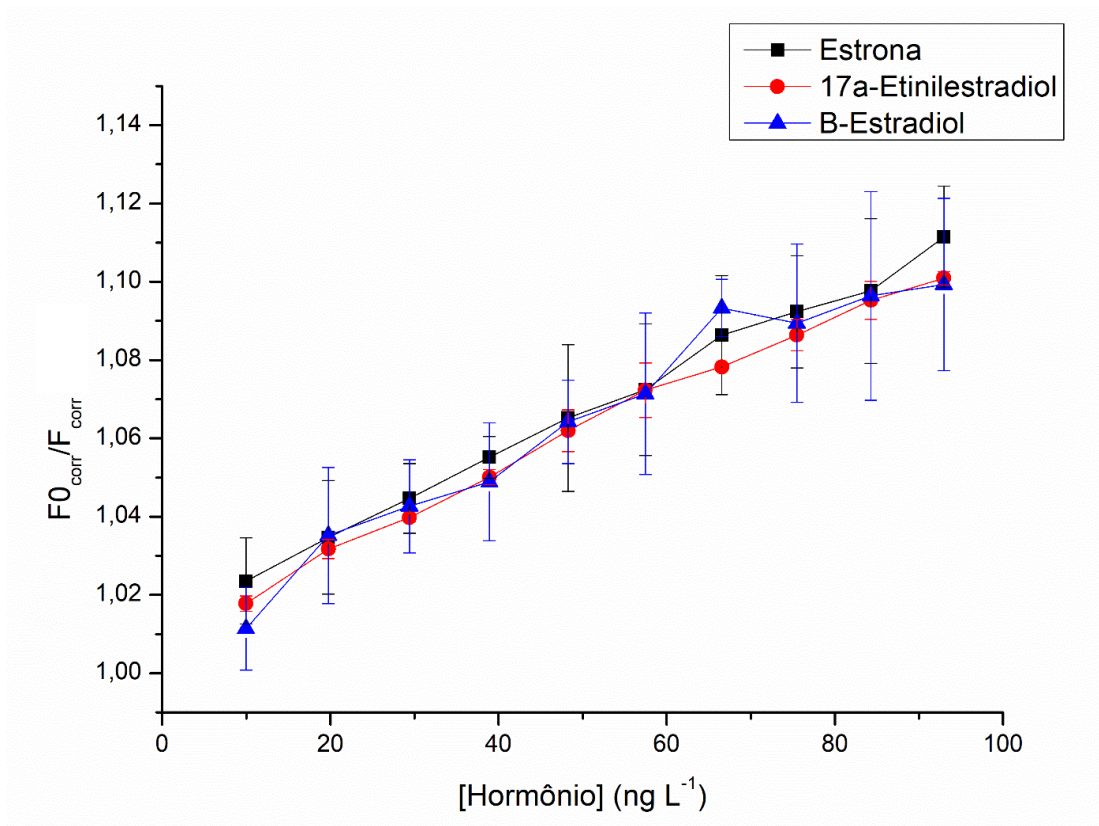


**Figura 27.** Estrutura molecular de  $17\alpha$ -etinilestradiol,  $\beta$ -estradiol e estrona.

Os resultados obtidos demonstram que existe a supressão da fluorescência dos pontos quânticos em função da concentração dos analitos, para a faixa de concentração avaliada (Figura 28). Contudo, considerando o erro associado à cada ponto experimental, foi observado que as curvas de supressão desse conjunto de analitos se sobrepõem. Portanto, por meio dos

dados que foram obtidos, não é possível distinguir essas moléculas utilizando apenas a intensidade de supressão da fluorescência, caracterizada pela inclinação das retas (equivalente à constante de Stern-Volmer).

Como apresentado anteriormente, a presença de grupos funcionais na superfície das partículas pode aumentar a intensidade da emissão de fluorescência. É possível que as moléculas avaliadas induzam um processo de agregação das nanopartículas, o que configura um mecanismo de supressão estática. Para averiguar esta possibilidade, seria necessário realizar novos experimentos do tempo de vida das nanopartículas na presença destes analitos para obter uma resposta acerca do mecanismo de supressão.



**Figura 28.** Gráfico de Stern-Volmer de supressão de fluorescência em função da concentração de estrona, 17 $\alpha$ -etinilestradiol e  $\beta$ -estradiol.

## 5.5.Revelação de digitais latentes com MoS<sub>2</sub>-QDs

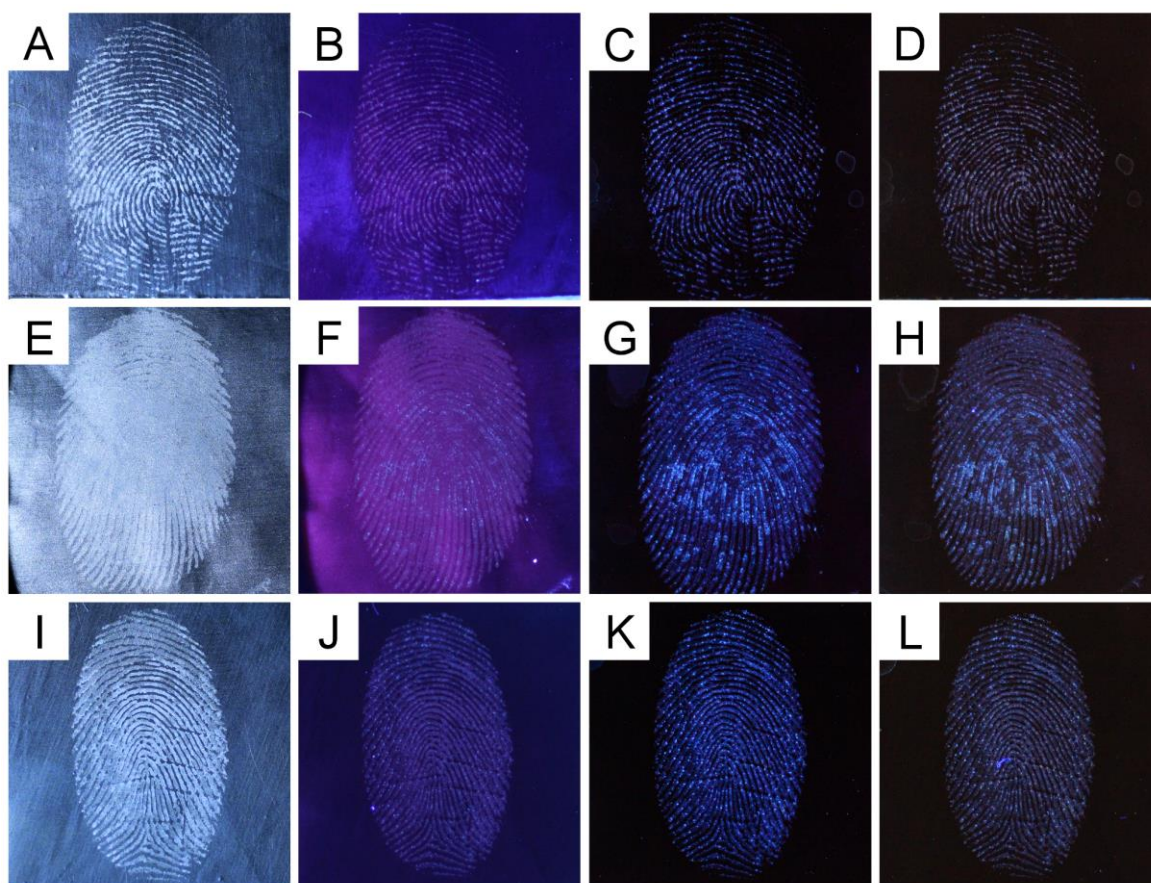
### 5.5.1. Tratamento com MoS<sub>2</sub>-QDs

Os resultados obtidos para o tratamento das impressões digitais latentes (também chamadas de “cristas de fricção” ou “dermatoglifos”) com os MoS<sub>2</sub>-QDs foram promissores.

Após serem tratadas apenas com CA, foi possível observar nas impressões digitais detalhes finos das cristas de fricção, quando observadas sob luz branca e luz UV (Figuras 29,

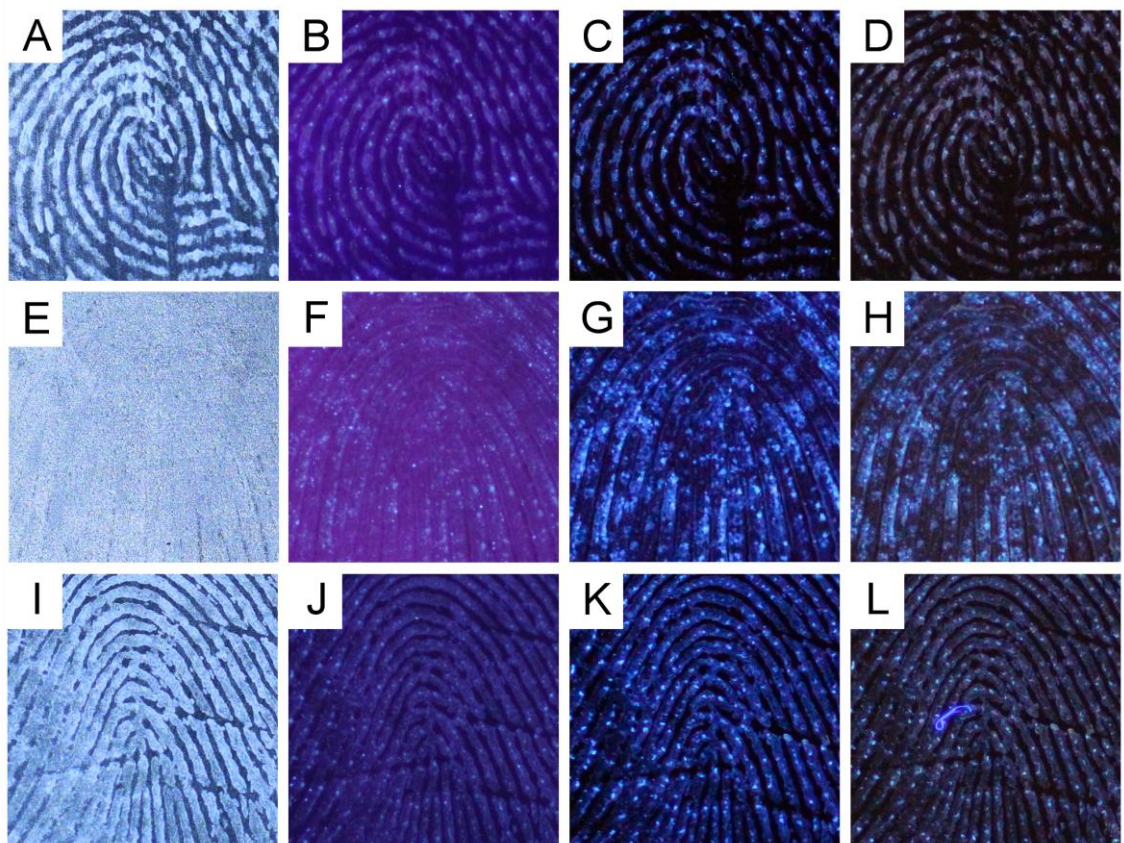
30 – A, E, I; B, F, J). O tratamento posterior com os pontos quânticos resultou em um aumento do contraste entre as estruturas da digital e a superfície com uma fluorescência azulada na região das cristas, quando observadas sob luz UV (Figuras 29, 30 – C, G, K). Após um período de 5 dias depois do tratamento, foi possível notar que houve um “desbotamento” da fluorescência azul, mas que ainda havia um bom contraste entre as cristas e a superfície do substrato de alumínio, quando observada sob luz UV (Figuras 29, 30 – D, H, L).

Foi observada uma melhora considerável na qualidade das impressões digitais obtidas do segundo doador. Esta impressão digital tratada apenas com CA exibiu baixa qualidade de revelação das cristas (Figuras 29, 30 – E), ainda que tenha apresentado uma pequena melhoria sob luz UV (Figuras 29, 30 – F). Após o tratamento com os pontos quânticos, foi observada uma recuperação significativa dos detalhes da impressão digital, incluindo informações relevantes para os processos de identificação.



**Figura 29.** Impressões digitais tratadas apenas com CA, sob luz branca (A, E, I) e sob luz UV (B, F, J); e após o tratamento com MoS<sub>2</sub>-QDs sob luz UV (C, G, K) e após 5 dias do tratamento, também sob luz UV (D, H, L).





**Figura 30.** Detalhe das impressões digitais tratadas apenas com CA, sob luz branca (A, E, I) e sob luz UV (B, F, J); após o tratamento com MoS<sub>2</sub>-QDs sob luz UV (C, G, K) e após 5 dias do tratamento, sob luz UV (D, H, L).

Estes resultados indicam que MoS<sub>2</sub>-QDs interagem com a superfície em que ocorreu a deposição prévia de CA. Quando o vapor de monômeros de CA entram em contato com os resíduos presentes na impressão digital, uma reação de polimerização ocorre e forma-se um filme polimérico esbranquiçado na região das cristas[90], como observado nas Figuras 29 e 30 – A, E, I. Quando este processo é realizado sob pressão atmosférica, a superfície polimerizada possui uma estrutura supramolecular fibrosa, de altíssima área superficial[91]. É possível que, por meio do tratamento por imersão, os pontos quânticos de MoS<sub>2</sub> se depositem nessa estrutura de fibras poliméricas, permitindo a observação das estruturas presentes na impressão digital por meio de suas características fluorescentes.

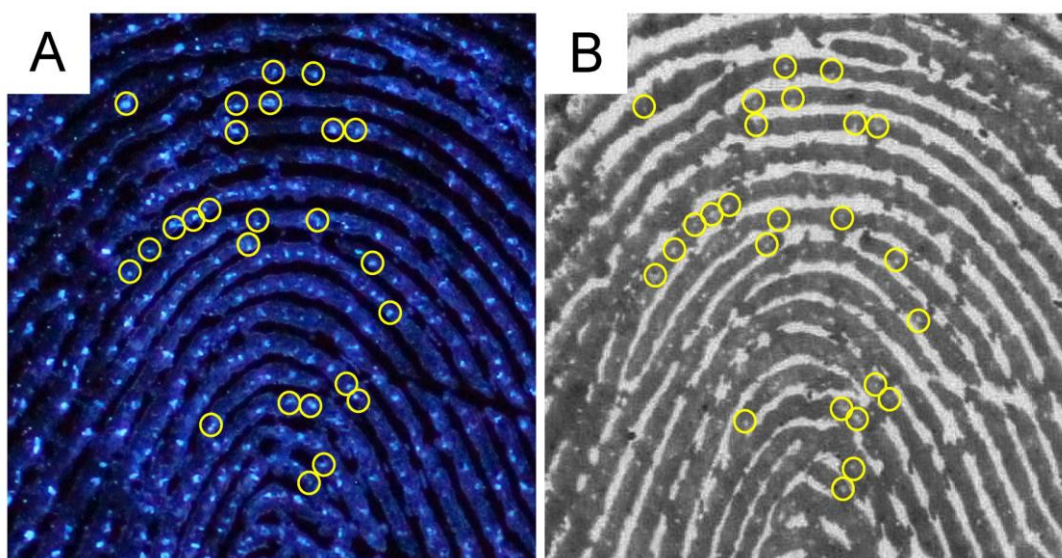
### 5.5.2. Aprimoramento da visualização de poros com MoS<sub>2</sub>-QDs

Foi possível observar nas amostras tratadas com MoS<sub>2</sub>-QDs pequenas regiões onde a fluorescência era mais intensa que as demais. Para determinar a origem dessas regiões de maior intensidade de fluorescência, foi realizada uma comparação entre a digital tratada com os pontos

quânticos e uma impressão digital do mesmo doador, obtida pelo método de “carimbar” a digital com tinta sobre uma folha de papel.

Esta análise evidenciou que estas regiões de maior fluorescência ocorrem nas mesmas regiões em que estão posicionados os poros da pele, demonstrando a capacidade do tratamento com MoS<sub>2</sub>-QDs de destacar a posição dessas estruturas em uma impressão digital latente (Figura 31). Esta propriedade é de sumo interesse para a aplicação em revelação de digitais, visto que a informação a respeito da posição dos poros na pele fornece o que é chamado de “detalhes de terceiro nível”, que complementam detalhes de segundo nível, que são caracterizados pelos padrões formados pelas cristas e vales da digital.

Os poros na pele são como pequenos orifícios, de maneira que, ao deixar uma impressão digital em uma superfície plana, no local onde está o poro não haverá deposição de secreções já que ali não há contato com a superfície. Dessa maneira, é possível levantar a hipótese de que, quando CA é depositado, há a formação de pequenos “vales”, ou “copos”, onde ocorre a aglomeração dos pontos quânticos. Devido à profundidade desta microrregião, estes “copos” na superfície da digital latente aumentariam a área superficial, resultando em uma maior concentração de pontos quânticos depositados. Esta aglomeração de MoS<sub>2</sub>-QDs resultaria em uma maior intensidade de fluorescência quando irradiado com luz UV.



**Figura 31.** Detalhe de terceiro nível de (A) uma impressão digital tratada com CA e posteriormente MoS<sub>2</sub>-QDs, e (B) uma impressão digital obtida com tinta em papel. Os círculos amarelos destacam a posição dos poros coincidentes.

## 6. CONCLUSÕES

Com base nos dados adquiridos para o produto da síntese realizada, podemos afirmar com bastante confiança que o material obtido é uma suspensão de pontos quânticos de MoS<sub>2</sub>. Mesmo com a existência de impurezas na amostra, sinais oriundos da estrutura de dissulfeto de molibdênio puderam ser claramente observados e atribuídos nos espectros de UV-Vis, Raman, XPS, fluorescência em estado estacionário e fluorescência resolvida no tempo. Os dados obtidos por MET também demonstram de maneira definitiva que pontos quânticos foram sintetizados, com um tamanho médio de 4,2 nm. O fenômeno de confinamento quântico do material também pôde ser claramente observado nos espectros de emissão de fluorescência, assim como no deslocamento para o azul das transições observadas no espectro de absorção no UV-Vis. O material sintetizado também apresentou um rendimento quântico de 4,6%, condizente com os valores reportados na literatura. Além disso, utilizando os dados de XPS, foi verificado que possivelmente a superfície dos MoS<sub>2</sub>-QDs esteja revestida por moléculas de L-cisteína, que interagem com a superfície das nanopartículas através de grupos amino e impedem a incidência de processos oxidativos. Por meio dos dados de XPS e de infravermelho, também foram observados sinais referentes à formação de espécies do tipo dissulfeto e polissulfeto pelo processo de síntese hidrotermal empregado. Apesar do procedimento de síntese ter sido um sucesso, utilizando os dados de XPS e EAA verificou-se também que a taxa de conversão dos elementos precursores para MoS<sub>2</sub>-QDs é baixa, o que talvez possa ser melhorado mediante a otimização do tempo de síntese, a fim de evitar o crescimento excessivo das partículas sintetizadas.

Por meio dos testes de detecção com os MoS<sub>2</sub>-QDs, foi possível observar uma resposta linear de supressão de fluorescência em função do aumento da concentração de peróxido de hidrogênio no meio. A sonda empregada atingiu um valor para o limite de detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 11 µM, comparável aos valores atingidos por outros trabalhos que utilizaram a estrutura de MoS<sub>2</sub> na sonda de detecção, e que, em sua maioria, utilizaram sondas de configurações mais complexas do que aquela empregada neste trabalho. Contudo, devido à natureza do mecanismo de supressão de fluorescência, seria interessante que uma sonda nessa formatação fosse voltada para aplicações mais nobres, realizando a detecção de analitos de alto interesse e de difícil determinação quantitativa. Uma outra hipótese para contornar este limitador seria a de fabricação de um sensor em estado sólido, capaz de ser reutilizado sem a deterioração de sua capacidade de detecção. O experimento de detecção de hormônios também demonstrou que

existe uma resposta linear da intensidade de fluorescência para a concentração dos analitos, de maneira reprodutível. Porém, a sonda empregada nessa configuração simples utilizando apenas os MoS<sub>2</sub>-QDs por si só, não foi capaz de discernir entre as moléculas de hormônio avaliadas. Possivelmente combinando os QDs de dissulfeto de molibdênio com outros nanomateriais e avaliando a resposta da fluorescência para diferentes combinações, seria possível fabricar uma matriz de detecção a fim de realizar a detecção simultânea de analitos diferentes com a aplicação de métodos estatísticos.

A aplicação dos MoS<sub>2</sub>-QDs sintetizados na revelação de digitais latentes se mostrou frutífera. O tratamento das digitais com os pontos quânticos foi capaz de aprimorar consideravelmente a qualidade da revelação após a deposição com CA, melhorando a visualização das cristas e vales da digital, recuperando detalhes perdidos por deposição excessiva de CA e, principalmente, sendo capaz de destacar a posição dos poros na pele. O aprimoramento da visualização dos poros se apresenta como um resultado surpreendente, onde a utilização dos MoS<sub>2</sub>-QDs pode se tornar um diferencial no processo de identificação de digitais no ramo da investigação forense.

Os resultados obtidos neste trabalho se provaram satisfatórios para a obtenção dos pontos quânticos de dissulfeto de molibdênio, por meio da comprovação da estrutura e das propriedades do material sintetizado. Isso possibilitou a investigação de diferentes aplicações para o material, tanto para sensores luminescentes em fase aquosa como para marcadores fluorescentes. Em ambas as aplicações foram observados resultados promissores, com destaque para a aplicação como marcador fluorescente, onde as características de morfologia e de interação com grupos funcionais pode ser mais bem aproveitada. Com os resultados obtidos, este trabalho contribui com a literatura desenvolvida para estes temas, onde é possível vislumbrar novos experimentos para métodos de detecção de analitos de interesse, como são os hormônios; e o desenvolvimento de uma nova tecnologia para aplicação forense.

## 7. PERSPECTIVAS

Com base nos dados obtidos neste trabalho, é possível traçar perspectivas futuras para dar prosseguimento às hipóteses e oportunidades levantadas, bem como aprimorar os resultados já obtidos. São estas:

- i. otimizar os parâmetros de síntese do material para melhorar o aproveitamento dos reagentes iniciais;
- ii. desenvolver um método de purificação da suspensão de MoS<sub>2</sub>-QDs;
- iii. realizar medidas de fluorescência resolvida no tempo para compreender o mecanismo de supressão de fluorescência pelas moléculas de 17 $\alpha$ -etinilestradiol,  $\beta$ -estradiol e estrona;
- iv. testar a possibilidade da criação de uma matriz de detecção com base na resposta de intensidade de fluorescência da combinação entre MoS<sub>2</sub>-QDs e outros nanomateriais, aplicando métodos estatísticos;
- v. explorar a aplicação de MoS<sub>2</sub>-QDs no ramo da papiloscopia e ciência forense, vislumbrando a aplicação prática deste material no processo de investigação de impressões digitais latentes.

## 8. REFERÊNCIAS

- [1] N. Baig, I. Kammakakam, W. Falath, I. Kammakakam, Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges, *Mater Adv* 2 (2021) 1821–1871. <https://doi.org/10.1039/d0ma00807a>.
- [2] A.T. Johnson, L.P. Kouwenhoven, W. de Jong, N.C. van der Vaart, C.J.P.M. Harmans, C.T. Foxon, Zero-dimensional states and single electron charging in quantum dots, *Phys Rev Lett* 69 (1992) 1592–1595. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.69.1592>.
- [3] The Nobel Prize in Chemistry 2023, (2023). <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2023/summary/> (accessed November 12, 2023).
- [4] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O. V. Yazyev, A. Kis, 2D transition metal dichalcogenides, *Nat Rev Mater* 2 (2017). <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.33>.
- [5] R.G. Dickinson, L. Pauling, THE CRYSTAL STRUCTURE OF MOLYBDENITE, *J Am Chem Soc* 45 (1923) 1466–1471. <https://doi.org/10.1021/ja01659a020>.
- [6] J.A. Stewart, D.E. Spearot, Atomistic simulations of nanoindentation on the basal plane of crystalline molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ), *Model Simul Mat Sci Eng* 21 (2013) 045003. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/21/4/045003>.
- [7] J. Kabel, S. Sharma, A. Acharya, D. Zhang, Y.K. Yap, Molybdenum Disulfide Quantum Dots: Properties, Synthesis, and Applications, *C (Basel)* 7 (2021) 45. <https://doi.org/10.3390/c7020045>.
- [8] A. Kuc, N. Zibouche, T. Heine, Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS<sub>2</sub>, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 83 (2011) 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.245213>.
- [9] N.S. Arul, V.D. Nithya, Molybdenum disulfide quantum dots: Synthesis and applications, *RSC Adv* 6 (2016) 65670–65682. <https://doi.org/10.1039/c6ra09060e>.
- [10] W.D. Callister, *Ciência e Engenharia de Materiais, Uma Introdução*, 8th ed., LTC, 2012.

- [11] J. Su, Y. Zhang, Y. Hu, L. Feng, Z. Liu, Tuning the electronic properties of bondings in monolayer MoS<sub>2</sub> through (Au, O) co-doping, *RSC Adv* 5 (2015) 68085–68091. <https://doi.org/10.1039/C5RA10519F>.
- [12] M.A. Jenisha, S. Kavirajan, S. Harish, S. Kamalakannan, J. Archana, E. Senthil Kumar, N. Wakiya, M. Navaneethan, Multiple approaches of band engineering and mass fluctuation of solution-processed n-type Re-doped MoS<sub>2</sub> nanosheets for enhanced thermoelectric power factor, *J Colloid Interface Sci* 653 (2024) 1150–1165. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.08.201>.
- [13] S. Yadav, P. Chaudhary, K.N. Uttam, A. Varma, M. Vashistha, B.C. Yadav, Facile synthesis of molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) quantum dots and its application in humidity sensing, *Nanotechnology* 30 (2019). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab1569>.
- [14] H. Zhu, H. Zhang, Y. Xia, Planar Is Better: Monodisperse Three-Layered MoS<sub>2</sub> Quantum Dots as Fluorescent Reporters for 2,4,6-Trinitrotoluene Sensing in Environmental Water and Luggage Cases, *Anal Chem* 90 (2018) 3942–3949. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04893>.
- [15] N. Fuyuno, D. Kozawa, Y. Miyauchi, S. Mouri, R. Kitaura, H. Shinohara, T. Yasuda, N. Komatsu, K. Matsuda, Drastic Change in Photoluminescence Properties of Graphene Quantum Dots by Chromatographic Separation, *Adv Opt Mater* 2 (2014) 983–989. <https://doi.org/10.1002/adom.201400200>.
- [16] X. Ren, L. Pang, Y. Zhang, X. Ren, H. Fan, S. Liu, One-step hydrothermal synthesis of monolayer MoS<sub>2</sub> quantum dots for highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution, *J Mater Chem A Mater* 3 (2015) 10693–10697. <https://doi.org/10.1039/c5ta02198g>.
- [17] M. Shi, L. Dong, S. Zheng, P. Hou, L. Cai, M. Zhao, X. Zhang, Q. Wang, J. Li, K. Xu, “Bottom-up” preparation of MoS<sub>2</sub> quantum dots for tumor imaging and their in vivo behavior study, *Biochem Biophys Res Commun* 516 (2019) 1090–1096. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2019.06.162>.
- [18] L. Najafi, B. Taheri, B. Martín-García, S. Bellani, D. Di Girolamo, A. Agresti, R. Oropesa-Nunèez, S. Pescetelli, L. Vesce, E. Calabrò, M. Prato, A.E. Del Rio Castillo, A. Di Carlo, F. Bonaccorso, MoS<sub>2</sub> Quantum Dot/Graphene Hybrids for Advanced Interface Engineering of a CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cell with

- an Efficiency of over 20%, *ACS Nano* 12 (2018) 10736–10754. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b05514>.
- [19] Z.Y. Zhao, Q.L. Liu, Study of the layer-dependent properties of MoS<sub>2</sub> nanosheets with different crystal structures by DFT calculations, *Catal Sci Technol* 8 (2018) 1867–1879. <https://doi.org/10.1039/c7cy02252b>.
- [20] X. Zhang, F. Lou, C. Li, X. Zhang, N. Jia, T. Yu, J. He, B. Zhang, H. Xia, S. Wang, X. Tao, Flux method growth of bulk MoS<sub>2</sub> single crystals and their application as a saturable absorber, *CrystEngComm* 17 (2015) 4026–4032. <https://doi.org/10.1039/c5ce00484e>.
- [21] G.L. Frey, R. Tenne, M.J. Matthews, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Raman and resonance Raman investigation of MoS<sub>2</sub> nanoparticles, n.d.
- [22] M. Bhatnagar, T. Woźniak, Ł. Kipczak, N. Zawadzka, K. Olkowska-Pucko, M. Grzeszczyk, J. Pawłowski, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Babiński, M.R. Molas, Temperature induced modulation of resonant Raman scattering in bilayer 2H-MoS<sub>2</sub>, *Sci Rep* 12 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-18439-7>.
- [23] B.C. Windom, W.G. Sawyer, D.W. Hahn, A raman spectroscopic study of MoS<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub>: Applications to tribological systems, *Tribol Lett* 42 (2011) 301–310. <https://doi.org/10.1007/s11249-011-9774-x>.
- [24] Y. Zhao, Z. Dai, C. Zhang, C. Lian, S. Zeng, G. Li, S. Meng, J. Ni, Intrinsic electronic transport and thermoelectric power factor in n-type doped monolayer MoS<sub>2</sub>, *New J Phys* 20 (2018) 043009. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/aab338>.
- [25] J.P. Wilcoxon, P.P. Newcomer, G.A. Samara, Synthesis and optical properties of MoS<sub>2</sub> and isomorphous nanoclusters in the quantum confinement regime, *J Appl Phys* 81 (1997) 7934–7944. <https://doi.org/10.1063/1.365367>.
- [26] Y. Wang, Y. Ni, Molybdenum disulfide quantum dots as a photoluminescence sensing platform for 2,4,6-trinitrophenol detection, *Anal Chem* 86 (2014) 7463–7470. <https://doi.org/10.1021/ac5012014>.
- [27] Z.X. Gan, L.Z. Liu, H.Y. Wu, Y.L. Hao, Y. Shan, X.L. Wu, P.K. Chu, Quantum confinement effects across two-dimensional planes in MoS<sub>2</sub> quantum dots, *Appl Phys Lett* 106 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4922551>.



- [28] D. Bhattacharya, S. Mukherjee, R.K. Mitra, S.K. Ray, Size-dependent optical properties of MoS<sub>2</sub> nanoparticles and their photo-catalytic applications, *Nanotechnology* 31 (2020). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab61ce>.
- [29] J.-Y. Wu, X.-Y. Zhang, X.-D. Ma, Y.-P. Qiu, T. Zhang, High quantum-yield luminescent MoS<sub>2</sub> quantum dots with variable light emission created via direct ultrasonic exfoliation of MoS<sub>2</sub> nanosheets, *RSC Adv* 5 (2015) 95178–95182. <https://doi.org/10.1039/C5RA19201C>.
- [30] Y. Guo, J. Li, MoS<sub>2</sub> quantum dots: synthesis, properties and biological applications, *Materials Science and Engineering C* 109 (2020) 110511. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110511>.
- [31] B. Adilbekova, Y. Lin, E. Yengel, H. Faber, G. Harrison, Y. Firdaus, A. El-Labban, D.H. Anjum, V. Tung, T.D. Anthopoulos, Liquid phase exfoliation of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> in aqueous ammonia and their application in highly efficient organic solar cells, *J Mater Chem C Mater* 8 (2020) 5259–5264. <https://doi.org/10.1039/d0tc00659a>.
- [32] J. Shen, Y. He, J. Wu, C. Gao, K. Keyshar, X. Zhang, Y. Yang, M. Ye, R. Vajtai, J. Lou, P.M. Ajayan, Liquid Phase Exfoliation of Two-Dimensional Materials by Directly Probing and Matching Surface Tension Components, *Nano Lett* 15 (2015) 5449–5454. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01842>.
- [33] L. Ali, Y.J. Lee, J.S. Kim, C.C. Byeon, Sonication-assisted ion-intercalation exfoliation of MoS<sub>2</sub> quantum dots, *J Mater Res* 38 (2023) 4583–4594. <https://doi.org/10.1557/s43578-023-01178-4>.
- [34] Y. Yao, K. Ao, P. Lv, Q. Wei, MoS<sub>2</sub> coexisting in 1T and 2H phases synthesized by common hydrothermal method for hydrogen evolution reaction, *Nanomaterials* 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/nano9060844>.
- [35] M. Volmer, A. Weber, Keimbildung in übersättigten Gebilden, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie* 119U (1926) 277–301. <https://doi.org/10.1515/zpch-1926-11927>.
- [36] M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, *Angewandte Chemie* 52 (1939) 503–504. <https://doi.org/10.1002/ange.19390523006>.
- [37] R. Becker, W. Döring, Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen, *Ann Phys* 416 (1935) 719–752. <https://doi.org/10.1002/andp.19354160806>.

- [38] E.E. Finney, R.G. Finke, Nanocluster nucleation and growth kinetic and mechanistic studies: A review emphasizing transition-metal nanoclusters, *J Colloid Interface Sci* 317 (2008) 351–374. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.092>.
- [39] M.M. Noor, A.P. Wandel, T. Yusaf, The Development of Mild Combustion Open Burner Experimental Setup, *International Conference on Mechanical Engineering Research (ICMER2013)* 2030 (2013) PID:341.
- [40] L. Najafi, S. Bellani, B. Martín-García, R. Oropesa-Nunez, A.E. Del Rio Castillo, M. Prato, I. Moreels, F. Bonaccorso, Solution-Processed Hybrid Graphene Flake/2H-MoS<sub>2</sub> Quantum Dot Heterostructures for Efficient Electrochemical Hydrogen Evolution, *Chemistry of Materials* 29 (2017) 5782–5786. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01897>.
- [41] B. Radisavljevic, M.B. Whitwick, A. Kis, Integrated circuits and logic operations based on single-layer MoS<sub>2</sub>, *ACS Nano* 5 (2011) 9934–9938. <https://doi.org/10.1021/nn203715c>.
- [42] D. Vikraman, K. Akbar, S. Hussain, G. Yoo, J.Y. Jang, S.H. Chun, J. Jung, H.J. Park, Direct synthesis of thickness-tunable MoS<sub>2</sub> quantum dot thin layers: Optical, structural and electrical properties and their application to hydrogen evolution, *Nano Energy* 35 (2017) 101–114. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.03.031>.
- [43] R.K. Ulaganathan, K. Yadav, R. Sankar, F.C. Chou, Y.T. Chen, Hybrid InSe Nanosheets and MoS<sub>2</sub> Quantum Dots for High-Performance Broadband Photodetectors and Photovoltaic Cells, *Adv Mater Interfaces* 6 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1002/admi.201801336>.
- [44] S. Xu, D. Li, P. Wu, One-pot, facile, and versatile synthesis of monolayer MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> quantum dots as bioimaging probes and efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *Adv Funct Mater* 25 (2015) 1127–1136. <https://doi.org/10.1002/adfm.201403863>.
- [45] X. Wang, Q. Wu, K. Jiang, C. Wang, C. Zhang, One-step synthesis of water-soluble and highly fluorescent MoS<sub>2</sub> quantum dots for detection of hydrogen peroxide and glucose, *Sens Actuators B Chem* 252 (2017) 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.05.177>.

- [46] Q. Wu, X. Wang, Y. Jiang, W. Sun, C. Wang, M. Yang, C. Zhang, MoS<sub>2</sub>-QD-Based Dual-Model Photoluminescence Sensing Platform for Effective Determination of Al<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup> Simultaneously in Various Environment, *ChemistrySelect* 3 (2018) 2326–2331. <https://doi.org/10.1002/slct.201702193>.
- [47] A. Becue, S. Moret, C. Champod, P. Margot, Use of quantum dots in aqueous solution to detect blood fingermarks on non-porous surfaces, *Forensic Sci Int* 191 (2009) 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2009.06.005>.
- [48] S. Moret, A. Bécue, C. Champod, Cadmium-free quantum dots in aqueous solution: Potential for fingerprint detection, synthesis and an application to the detection of fingerprints in blood on non-porous surfaces, *Forensic Sci Int* 224 (2013) 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2012.11.009>.
- [49] Y.-J. Jin, Y.-J. Luo, G.-P. Li, J. Li, Y.-F. Wang, R.-Q. Yang, W.-T. Lu, Application of photoluminescent CdS/PAMAM nanocomposites in fingerprint detection, *Forensic Sci Int* 179 (2008) 34–38. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2008.04.010>.
- [50] J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer US, Boston, MA, 2006. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>.
- [51] X. Wang, Q. Wu, K. Jiang, C. Wang, C. Zhang, One-step synthesis of water-soluble and highly fluorescent MoS<sub>2</sub> quantum dots for detection of hydrogen peroxide and glucose, *Sens Actuators B Chem* 252 (2017) 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.05.177>.
- [52] H.A. Molla, R. Bhowmick, A. Katarkar, K. Chaudhuri, S. Gangopadhyay, M. Ali, A novel rhodamine-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine conjugate as a highly sensitive and selective chemosensor for Fe<sup>3+</sup> ions with cytoplasmic cell imaging possibilities, *Analytical Methods* 7 (2015) 5149–5156. <https://doi.org/10.1039/C5AY00754B>.
- [53] K.J. Huang, L. Wang, Y.J. Liu, Y.M. Liu, H.B. Wang, T. Gan, L.L. Wang, Layered MoS<sub>2</sub>-graphene composites for supercapacitor applications with enhanced capacitive performance, *Int J Hydrogen Energy* 38 (2013) 14027–14034. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.112>.
- [54] P. Wang, J. Wang, Dielectric loss and electromagnetic absorption performance study of 1T/2H-MoS<sub>2</sub>/Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanocomposites with different ratios, *Current Applied Physics* 36 (2022) 51–62. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2022.01.002>.

- [55] L. jun Sun, L. Qu, R. Yang, L. Yin, H. jin Zeng, Cysteamine functionalized MoS<sub>2</sub> quantum dots inhibit amyloid aggregation, *Int J Biol Macromol* 128 (2019) 870–876. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.212>.
- [56] Y. Jiang, J. Wang, J. Wu, Y. Zhang, Preparation of high-performance natural rubber/carbon black/molybdenum disulfide composite by using the premixture of epoxidized natural rubber and cysteine-modified molybdenum disulfide, *Polymer Bulletin* 78 (2021) 1213–1230. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03157-9>.
- [57] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, 2008. <https://doi.org/10.1002/9780470405840>.
- [58] C.N.R. Rao, R. Venkataraghavan, T.R. Kasturi, CONTRIBUTION TO THE INFRARED SPECTRA OF ORGANOSULPHUR COMPOUNDS, *Can J Chem* 42 (1964) 36–42. <https://doi.org/10.1139/v64-006>.
- [59] S.S. Chou, M. De, J. Kim, S. Byun, C. Dykstra, J. Yu, J. Huang, V.P. Dravid, Ligand conjugation of chemically exfoliated MoS<sub>2</sub>, *J Am Chem Soc* 135 (2013) 4584–4587. <https://doi.org/10.1021/ja310929s>.
- [60] D. Dardzinski, Investigation of MoS<sub>2</sub> with Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy, n.d.
- [61] Z. Tian, Q. Chen, Q. Zhong, Honeycomb spherical 1T-MoS<sub>2</sub> as efficient counter electrodes for quantum dot sensitized solar cells, *Chemical Engineering Journal* 396 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125374>.
- [62] J. Hu, L. Yu, J. Deng, Y. Wang, K. Cheng, C. Ma, Q. Zhang, W. Wen, S. Yu, Y. Pan, J. Yang, H. Ma, F. Qi, Y. Wang, Y. Zheng, M. Chen, R. Huang, S. Zhang, Z. Zhao, J. Mao, X. Meng, Q. Ji, G. Hou, X. Han, X. Bao, Y. Wang, D. Deng, Sulfur vacancy-rich MoS<sub>2</sub> as a catalyst for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol, *Nat Catal* 4 (2021) 242–250. <https://doi.org/10.1038/s41929-021-00584-3>.
- [63] D. Le, T.B. Rawal, T.S. Rahman, Single-layer MoS<sub>2</sub> with sulfur vacancies: Structure and catalytic application, *Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 5346–5351. <https://doi.org/10.1021/jp411256g>.
- [64] L. Li, Z. Qin, L. Ries, S. Hong, T. Michel, J. Yang, C. Salameh, M. Bechelany, P. Miele, D. Kaplan, M. Chhowalla, D. Voiry, Role of sulfur vacancies and undercoordinated Mo regions in MoS<sub>2</sub> nanosheets toward the evolution of

- hydrogen, ACS Nano 13 (2019) 6824–6834. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b01583>.
- [65] V. Fominski, R. Romanov, D. Fominski, A. Soloviev, O. Rubinkovskaya, M. Demin, K. Maksimova, P. Shvets, A. Goikhman, Performance and mechanism of photoelectrocatalytic activity of mosx/wo3 heterostructures obtained by reactive pulsed laser deposition for water splitting, Nanomaterials 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/nano10050871>.
- [66] L. Wang, P. Jankowski, C. Njel, W. Bauer, Z. Li, Z. Meng, B. Dasari, T. Vegge, J.M.G. Lastra, Z. Zhao-Karger, M. Fichtner, Dual Role of Mo6S8 in Polysulfide Conversion and Shuttle for Mg–S Batteries, Advanced Science 9 (2022). <https://doi.org/10.1002/advs.202104605>.
- [67] M. Anwar, C.A. Hogarth, R. Bulpett, Effect of substrate temperature and film thickness on the surface structure of some thin amorphous films of MoO3 studied by X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA), 1989.
- [68] X. Ding, F. Peng, J. Zhou, W. Gong, G. Slaven, K.P. Loh, C.T. Lim, D.T. Leong, Defect engineered bioactive transition metals dichalcogenides quantum dots, Nat Commun 10 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07835-1>.
- [69] X. Zhang, F. Jia, B. Yang, S. Song, Oxidation of Molybdenum Disulfide Sheet in Water under in Situ Atomic Force Microscopy Observation, Journal of Physical Chemistry C 121 (2017) 9938–9943. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01863>.
- [70] D.G. Castner, K. Hinds, D.W. Grainger, X-ray Photoelectron Spectroscopy Sulfur 2p Study of Organic Thiol and Disulfide Binding Interactions with Gold Surfaces, 1996.
- [71] T.R. Gengenbach, G.H. Major, M.R. Linford, C.D. Easton, Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Interpreting the carbon 1s spectrum, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 39 (2021). <https://doi.org/10.1116/6.0000682>.
- [72] High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database (Beamson, G.; Briggs, D.), J Chem Educ 70 (1993) A25. <https://doi.org/10.1021/ed070pA25.5>.
- [73] S. Tiwari, P.C. Mishra, Vibrational spectra of cysteine zwitterion and mechanism of its formation: Bulk and specific solvent effects and geometry optimization in

- aqueous media, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 73 (2009) 719–729. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.03.011>.
- [74] B. Li, L. Jiang, X. Li, P. Ran, P. Zuo, A. Wang, L. Qu, Y. Zhao, Z. Cheng, Y. Lu, Preparation of Monolayer MoS<sub>2</sub> Quantum Dots using Temporally Shaped Femtosecond Laser Ablation of Bulk MoS<sub>2</sub> Targets in Water, *Sci Rep* 7 (2017) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10632-3>.
- [75] V. Chikan, D.F. Kelley, Size-dependent spectroscopy of MoS<sub>2</sub> nanoclusters, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 3794–3804. <https://doi.org/10.1021/jp011898x>.
- [76] S.J. Xiao, X.J. Zhao, P.P. Hu, Z.J. Chu, C.Z. Huang, L. Zhang, Highly Photoluminescent Molybdenum Oxide Quantum Dots: One-Pot Synthesis and Application in 2,4,6-Trinitrotoluene Determination, *ACS Appl Mater Interfaces* 8 (2016) 8184–8191. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11316>.
- [77] L. Li, Z. Guo, S. Wang, D. Li, X. Hou, F. Wang, Y. Yang, X. Yang, Facile synthesis of MoS<sub>2</sub> quantum dots as fluorescent probes for sensing of hydroquinone and bioimaging, *Analytical Methods* 11 (2019) 3307–3313. <https://doi.org/10.1039/C9AY00988D>.
- [78] P. Zhao, M. Amani, D.-H. Lien, G.H. Ahn, D. Kiriya, J.P. Mastandrea, J.W. Ager, E. Yablonovitch, D.C. Chrzan, A. Javey, Measuring the Edge Recombination Velocity of Monolayer Semiconductors, *Nano Lett* 17 (2017) 5356–5360. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01770>.
- [79] H. Nan, Z. Wang, W. Wang, Z. Liang, Y. Lu, Q. Chen, D. He, P. Tan, F. Miao, X. Wang, J. Wang, Z. Ni, Strong Photoluminescence Enhancement of MoS<sub>2</sub> through Defect Engineering and Oxygen Bonding, *ACS Nano* 8 (2014) 5738–5745. <https://doi.org/10.1021/nn500532f>.
- [80] V. Nguyen, Q. Dong, L. Yan, N. Zhao, P.H. Le, Facile synthesis of photoluminescent MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> quantum dots with strong surface-state emission, *J Lumin* 214 (2019) 116554. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116554>.
- [81] Z. Gan, Q. Gui, Y. Shan, P. Pan, N. Zhang, L. Zhang, Photoluminescence of MoS<sub>2</sub> quantum dots quenched by hydrogen peroxide: A fluorescent sensor for hydrogen peroxide, *J Appl Phys* 120 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4962318>.

- [82] J. Meier, E. M Hofferber, J. A Stapleton, N. M Iverson, Hydrogen Peroxide Sensors for Biomedical Applications, *Chemosensors* 7 (2019) 64. <https://doi.org/10.3390/chemosensors7040064>.
- [83] B. Halliwell, M.V. Clement, L.H. Long, Hydrogen peroxide in the human body, *FEBS Lett* 486 (2000) 10–13. [https://doi.org/10.1016/S0014-5793\(00\)02197-9](https://doi.org/10.1016/S0014-5793(00)02197-9).
- [84] V.S. Haritha, A. Vijayan, S.R. Sarath Kumar, R.B. Rakhi, Voltammetric determination of hydrogen peroxide using MoS<sub>2</sub> modified glassy carbon electrodes, *Mater Lett* 301 (2021) 130258. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130258>.
- [85] I.W. Cho, S.U. Son, M. Yang, J. Choi, Preparation of microporous MoS<sub>2</sub>@carbon nanospheres for the electrochemical detection of hydrogen peroxide, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 876 (2020) 114739. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114739>.
- [86] H. Yang, J. Zhou, J. Bao, Y. Ma, J. Zhou, C. Shen, H. Luo, M. Yang, C. Hou, D. Huo, A simple hydrothermal one-step synthesis of 3D-MoS<sub>2</sub>/rGO for the construction of sensitive enzyme-free hydrogen peroxide sensor, *Microchemical Journal* 162 (2021) 105746. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105746>.
- [87] V. Mani, S.-M. Chen, R. Karthik, K. Manibalan, R. Umamaheswari, M. Govindasamy, MoS<sub>2</sub> Flowers Grown on Graphene/Carbon Nanotubes: a Versatile Substrate for Electrochemical Determination of Hydrogen Peroxide, *Int J Electrochem Sci* 11 (2016) 2954–2961. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)16155-4](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)16155-4).
- [88] M. Grzegorzec, K. Wartalska, R. Kowalik, Occurrence and sources of hormones in water resources—environmental and health impact, *Environmental Science and Pollution Research* 31 (2024) 37907–37922. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-33713-z>.
- [89] Z. Tang, Z. Liu, H. Wang, Z. Dang, Y. Liu, A review of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol (EE2) in surface water across 32 countries: Sources, concentrations, and potential estrogenic effects, *J Environ Manage* 292 (2021) 112804. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112804>.
- [90] S.P. Wargacki, L.A. Lewis, M.D. Dadmun, Understanding the Chemistry of the Development of Latent Fingerprints by Superglue Fuming, *J Forensic Sci* 52 (2007) 1057–1062. <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2007.00527.x>.

- [91] V. Stewart, P. Deacon, K. Farrugia, A review of one-step fluorescent cyanoacrylate techniques, *Fingerprint Whorld* 41 (2016) 6–29.



**DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO**

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifico e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 18 de agosto de 2024

Assinatura do/a discente: Guilherme Martins

Programa: Programa de Pós-Graduação em Química

Nome completo: Guilherme Martins

Título do Trabalho: PONTOS QUÂNTICOS DE MoS<sub>2</sub> PARA  
SENSORES LUMINESCENTES

Nível:  Mestrado ( ) Doutorado

Orientador/a: Leonardo Giordano Paterno