



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

BIANCA MARQUES FIGUEIREDO COSTA

**FOTOCATALISADORES BASEADOS EM NANOPARTÍCULAS
SUPORTADOS EM SÍLICA MODIFICADA PARA DEGRADAÇÃO
DE CORANTE AZUL DE METILENO**

Recife

2022

BIANCA MARQUES FIGUEIREDO COSTA

**FOTOCATALISADORES BASEADOS EM NANOPARTÍCULAS
SUPORTADOS EM SÍLICA MODIFICADA PARA DEGRADAÇÃO
DE CORANTE AZUL DE METILENO**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Curso de Graduação em
Engenharia Química da Universidade
Federal de Pernambuco como requisito
para a obtenção, do grau Bacharel em
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Navarro

Coorientador: Dr. Felipe Leon Nascimento Sousa

Recife

2022

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

Costa, Bianca Marques Figueiredo.

Fotocatalisadores baseados em nanopartículas suportados em sílica modificada para a degradação de corante azul de metileno / Bianca Marques Figueiredo Costa - Recife, 2023.

64 p. : il., tab.

Orientador(a): Marcelo Navarro

Coorientador(a): Felipe Leon Nascimento Sousa

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2023.

1. Fotocatalisadores. 2. Pontos quânticos. 3. Sílica. I. Navarro, Marcelo. (Orientação). II. Sousa, Felipe Leon Nascimento. (Coorientação). IV. Título.

660 CDD (22.ed.)


BIANCA MARQUES FIGUEIREDO COSTA

**FOTOCATALISADORES BASEADOS EM NANOPARTÍCULAS
SUPORTADOS EM SÍLICA MODIFICADA PARA DEGRADAÇÃO DE
CORANTE AZUL DE METILENO**


Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Curso de Graduação em
Engenharia Química da Universidade
Federal de Pernambuco como requisito
para a obtenção, do grau Bacharel em
Engenharia Química.

Aprovado em: 30/05/2022


BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **MARCELO NAVARRO**
Data: 31/08/2023 08:04:56-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marcelo Navarro (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
 **LUCIANO COSTA ALMEIDA**
Data: 30/08/2023 09:48:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Luciano C. Almeida (Examinador)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
 **BRENAND ANJOS DOS SANTOS SOUZA**
Data: 23/08/2023 11:31:39-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Me. Brenand Anjos dos Santos Souza (Examinador)
Universidade Federal de Pernambuco

À todos aqueles que já se apoiaram nos ombros de gigantes
e aos que ainda virão e enxergarão ainda mais longe.

AGRADECIMENTOS

Segundo um conhecido muito sábio, o sentimento de gratidão é um dos mais nobres e engradece o homem em toda a sua humildade. Em um momento tão marcante e especial na minha carreira acadêmica e profissional, eu gostaria de demonstrar minha gratidão aos que fizeram parte e contribuíram ativamente com o desenvolvimento deste trabalho: Prof. Marcelo Navarro, Felipe Sousa, Denilson Vasconcelos, Brenand Souza, Richardson Robério e demais membros do grupo de pesquisa do Laboratório de Eletrossíntese da Universidade Federal de Pernambuco. Uma vez que a pesquisa foi realizada com o incentivo financeiro do Estado de Pernambuco, presto emus agradecimento ao órgão de fomento FACEPE.

Para além do apoio acadêmico, esta contribuição com a sociedade em forma de pesquisa não seria possível sem o apoio dos meus queridos amigos e familiares. Obrigada, Amarilde Marques, minha grande companheira de vida, meu pai, José Vanderly, que sempre insistiu para que eu seguisse no caminho acadêmico, meu esposo Prof. Dr. Pedro Anjos, pelos conselhos e pela parceria, meus amigos próximos, Clara Magalhães e Victor Watts pelo suporte emocional, e, finalmente, à mim mesma, por não ter desistido e acreditado que eu era capaz mesmo nos momentos mais atribulados.

Ainda em tempo, sinto que preciso dirigir-me aos que fizeram parte dos bastidores, realizando as demais demandas para que eu pudesse focar naquilo que dependia apenas de mim. Á todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente com este trabalho, minha mais sincera gratidão.

*“Nenhuma grande descoberta jamais
foi feita sem um palpite ousado.”*

-Isaac Newton

RESUMO

Estima-se que as indústrias têxteis são responsáveis pela produção de um volume médio de resíduos de corantes aquosos da ordem de 100 L a 170 L por quilograma de roupas e tecidos processados. O presente trabalho propõe a produção de fotocatalisadores baseados em estruturas hierárquicas (nano- e micropartículas) de pontos quânticos de CdTe estabilizados por AMP ancorados sobre superfície de micropartículas de sílica modificada pelo agente sililante AEAPTS (N- β -aminoetil- γ -amino-propil-trimetóxisilano), visando a alto desempenho para fotocatalise de como uma alternativa ao atual sistema tratamento de efluentes com corantes orgânicos, em solução nos quais são necessárias diversas etapas e promove apenas o tratamento parcial dos mesmos. As nanopartículas de CdTe foram sintetizadas via eletroquímica em uma célula de cavidade e tiveram seus posicionamentos de banda modulados a partir do tempo de aquecimento, com cor da luz de emissão que varia do verde (1h) até o vermelho (12h). O fotocatalisador CdTe/SATS preserva as características luminescentes dos pontos quânticos e as propriedades adsortivas da sílica. Além de oferecer a vantagem sustentável devido à mineralização do corante em uma única etapa, o material também oferece a possibilidade de reutilização do compósito por vários ciclos de tratamento a partir da recuperação por processos de separação simples. Os experimentos de fotodegradação indicaram que o posicionamento relativo do intervalo de bandas (valência e condução) se mostra o parâmetro mais importante para comparação do desempenho fotocatalítico, com o CdTe verde apresentando resultados mais satisfatórios, com 20% de degradação do corante (azul de metileno) além de uma maior velocidade da reação de fotodegradação.

Palavras-chaves: Fotocatalisadores; Pontos quânticos; Sílica.

ABSTRACT

According to specialists, it is estimated that the textile industry is responsible for an average residues production of 100 L to 170 L per kilogram of fabric and processed clothes. The present work proposes the synthesis of photocatalyst based on hierarchical structures (nano and microparticles) of CdTe quantum dots stabilized by MPA supported on the surface of modified silica through the silylating agent AEPTS (N- β -aminoethyl- γ -aminopropyl -trimethoxysilane), aiming that this material performs well as an alternative to the current effluent treatment system with organic dyes in solution. The current system requires several steps while the new material offers the degradation of the pigment in only one step. The CdTe nanoparticles were synthesized electrochemically in a cavity cell, with their luminescence controlled and tuned by heating time, which goes from green (1h) to red (12h). The new composite CdTe/Silica preserves both main characteristics: the luminescence of the nanoparticles and the adsorptive property of silica. In addition to its sustainable advantage due to the dye mineralization in a single step, the CdTe/SATS offers the possibility of reuse of the material for many degradation cycles by recovering the composite through simple separation processes. The experiments show the correlativity between nanoparticles intervalo de bandas and its size in the photodegradation results. That being the case, CdTe quantum dots emitting green performs greater, degrading about 20% of the dye (methylene blue) in solution with a faster photodegradation reaction.

Keywords: Photocatalyst; Quantum dots; Silica.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processos tradicionais de tratamentos de efluentes industriais.....	14
Figura 2 - Esquema da prova de conceito da influência do posicionamento relativo de bandas no desempenho fotocatalítica do sistema SATS/CdTe para degradação do corante modelo azul de metileno.....	16
Figura 3 - Esquema de discretização de estados.....	19
Figura 4 – (a) Representação da estrutura de bandas de valência e banda de condução, da energia de <i>intervalo de bandas</i> (E_g) e do éxciton (par elétron-buraco), onde e^- representa o elétron e h^+ , representada o buraco de elétron e (b) Relação entre o tamanho, band-gap e emissão dos nanocristais	20
Figura 5 - Pontos quânticos de CdTe aquecidos de 0,5h a 3h sob excitação a luz UV ($\lambda_{exc} = 365\text{ nm}$).....	21
Figura 6 - (a) CdTe estabilizado pelo ácido-3-mercaptopropionico e (b) por cisteamina, evidenciando as diferentes cargas de superfície obtidas para as partículas.....	22
Figura 7 - Modelo de célula eletroquímica de cavidade utilizada para a síntese dos PQs e semirreações catódicas e anódicas	23
Figura 8 - Imagem de Microscopia eletrônica de varredura da sílica LUNA.....	25
Figura 9 - Estrutura química do N-B-aminoetil-gama-aminopropil-trimetoxissilano (AEAPTS).....	26
Figura 10 - Principais métodos de tratamento para remoção de corantes sintéticos a partir de efluentes.....	27
Figura 11 - Representação da molécula do azul de metileno	28
Figura 12 - Esquema geral de síntese de CdTe/SATS a partir de pontos quânticos de CdTe e sílica LUNA® após modificação de superfície	29
Figura 13 - Ativação da sílica LUNA® (A) e modificação da superfície com o agente sililante AEAPTS (B)	31
Figura 14 - Reator de quartzo encamisado	32
Figura 15 - Sistema para fotocatalise utilizando simulador solar.....	33
Figura 16 - Espectros de emissão por UV-vis (a) e gráfico de Tauc (b) dos pontos quânticos com tempos de aquecimento distintos (1, 4, 8 e 12h). Amostras dos pontos quânticos de CdTe-AMP em luz ambiente (c) e sob excitação ($\lambda_{exc} = 365\text{ nm}$) (D) com tempos de aquecimento	37

Figura 17 - FTIR da sílica LUNA®, SATS e CdTe/SATS in pastilhas de KBr no intervalo de 4000 a 400 cm ⁻¹	39
Figura 18 - Análise de TGA da sílica Luna antes e após a modificação da superfície e com a ancoragem dos PQs de CdTe (CdTe/SATS)	40
Figura 19 - Difrátogramas de raios-X das amostras de sílica Luna, SATS e SATS/CdTe.....	41
Figura 20 - Imagens de Microscopia eletrônica (SEM) da sílica Luna® (a), SATS (b) e do CdTe/SATS (c), e mapeamento de superfície EDX (d) do compósito SATS/CdTe identificando Si, O, S e Cd, respectivamente.	42
Figura 21 - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) com PQs de CdTe acoplados à superfície da sílica LUNA® (A), a interface da superfície da SATS (B), e plano cristalográfico (111) detalhado correspondente à estrutura de blenda de zinco (C)	43
Figura 22 - Espectro de EDX do sistema SATS/CdTe	44
Figura 23 - Adsorção física de N ₂ em condições isotérmicas (BET) da sílica LUNA®, SATS e SATS/CdTe.....	45
Figura 24 - Espectros de absorção e emissão das amostras de SATS/CdTe sob excitação por luz UV λ_{exc} = 365 nm (a), curva de Tauc (b) e amostras de SATS/CdTe sob luz ambiente e sob exposição ao UV (c).	47
Figura 25 – Ensaio de adsorção e razão de intensidades (a) e (c), e ensaio de fotodegradação e razão de intensidades (b) e (d) para amostra SATS	49
Figura 26 - Ensaio de adsorção e razão de intensidades (a) e (c), e ensaio de fotodegradação e razão de intensidades (b) e (d) para amostra SATS/CdTe-Vermelho.....	50
Figura 27 - Ensaio de adsorção e razão de intensidades (a) e (c), e ensaio de fotodegradação e razão de intensidades (b) e (d) para amostra SATS/CdTe-Laranja.....	51
Figura 28 - Ensaio de adsorção e razão de intensidades (a) e (c), e ensaio de fotodegradação e razão de intensidades (b) e (d) para amostra SATS/CdTe-Amarelo.....	52
Figura 29 - Ensaio de adsorção e razão de intensidades (a) e (c), e ensaio de fotodegradação e razão de intensidades (b) e (d) para amostra SATS/CdTe-Verde.....	53

Figura 30 - Posicionamento relativo de bandas dos pontos quânticos de CdTe-AM.....	55
Figura 31 - Amostras após a etapa de centrifugação mantendo preservadas a luminescência e estabilidade.....	57
Figura 32 - Ensaio de adsorção e razão de intensidades (a) e (c), e ensaio de fotodegradação e razão de intensidades (b) e (d) para amostra SATS/CdTe-Verde (20 mg).....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades ópticas dos PQs de CdTe-AMP com diferentes tempos de aquecimento.....	37
Tabela 2 - Análise elementar da Silica Luna®, SATS e CdTe/SATS.....	39
Tabela 3 - Área superficial de BET, volume de macroporo e diâmetro de poro para as amostras de sílica LUNA®, SATS e SATS/CdTe.....	46
Tabela 4 - Dados comparativos de parâmetros eletrônicos, morfológicos e performance de fotodegradação dos sistemas SATS/CdTe.....	54

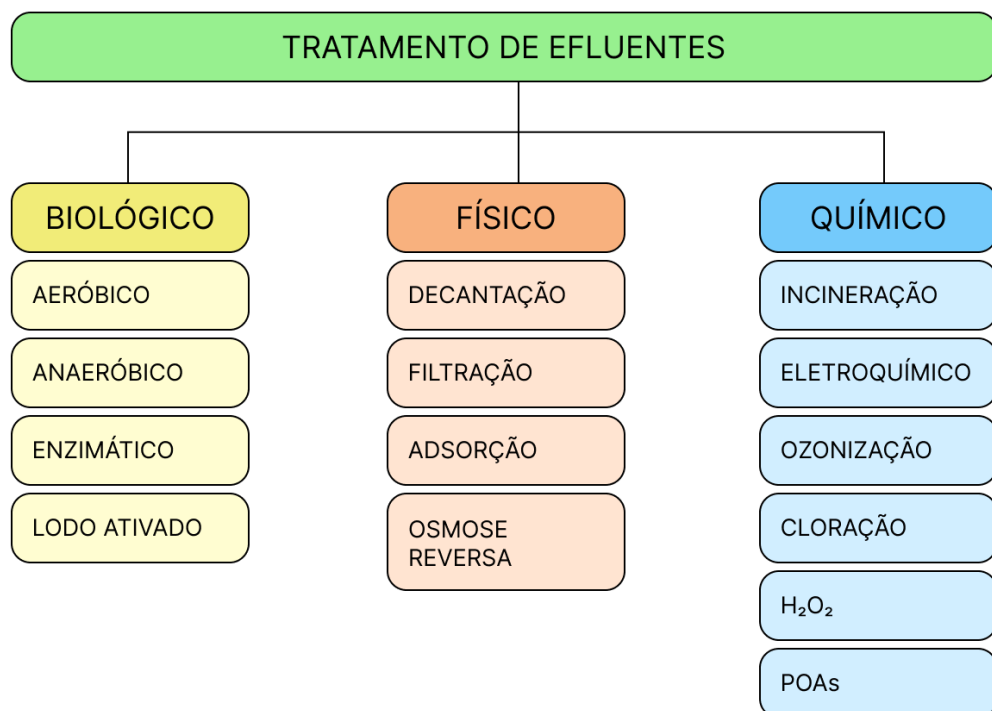
SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 REVISÃO DE LITERATURA	19
3.1 PONTOS QUÂNTICOS	19
3.2 SÍNTESE ELETROQUÍMICA	23
3.3 SÍLICA LUNA®	24
3.4 FOTOCATÁLISE	26
4 METODOLOGIA	29
4.1 SÍNTESE DOS PONTOS QUÂNTICOS	30
4.2 MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA SÍLICA	30
4.3 ANCORAGEM DOS PQS	31
4.4 FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO	32
4.5 CARACTERIZAÇÃO	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 ELETROSSÍNTESE E PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS PONTOS QUÂNTICOS DE CDTE-AMP	36
5.2 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ESTRUTURAL DO CDTE/SATS	38
5.3 FOTODEGRADAÇÃO	48
6 CONCLUSÃO	59
PERSPECTIVAS	60
REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

O tratamento de rejeitos e efluentes contendo material orgânico vem sendo estudado com mais afinco nos últimos anos, haja vista que o planeta vem sofrendo as consequências do uso indevido dos recursos naturais. Resíduos de pigmentos orgânicos na água, por exemplo, são despejados por diversas indústrias, como indústria têxtil e de papel. Exemplificativamente, o volume médio de resíduos de corantes aquosos gerados pela indústria têxtil é da ordem de 200 L por quilograma de roupas e tecidos processados (KISHOR *et al*, 2021). Este efluente é direcionado para as estações de tratamento de esgoto do município ou são despejadas diretamente nos cursos hídricos. Normalmente, o resíduo com corante é tratado por tecnologias tradicionais de tratamento primário, como adsorção e floculação, secundário, por meio de métodos biológicos, e processos químicos, como cloração e ozonização, vide figura 1.

Figura 1 - Processos tradicionais de tratamentos de efluentes industriais.



Fonte: A autora (2022)

A desvantagem desses métodos convencionais é que a matéria poluente é apenas transferida, o que requer um novo tratamento destes pigmentos em etapas posteriores. Uma estratégia para sanar este problema é utilizar métodos de oxidação utilizando nanopartículas semicondutoras como mediadores. [HEIGHT *et al*, 2005]

A fotocatalise heterogênea proposta neste trabalho é um exemplo de método de oxidação onde há um processo de degradação de materiais orgânicos, especialmente os corantes, por meio da incidência de luz. Por se tratar de um fotocatalisador sólido que constitui uma fase separa dos reagentes e produtos, o método oferece vantagem operacional, econômica e ambiental, uma vez que o material pode ser facilmente recuperado, a partir de métodos físicos simples, e até mesmo reutilizado. Neste processo de catálise, o semicondutor absorve fótons para formar pares elétron-buraco que participam da oxidação do componente poluente. Nanopartículas promissoras para este tipo de aplicação apresentam alta fotossensibilidade, alta estabilidade e uma grande largura de banda.

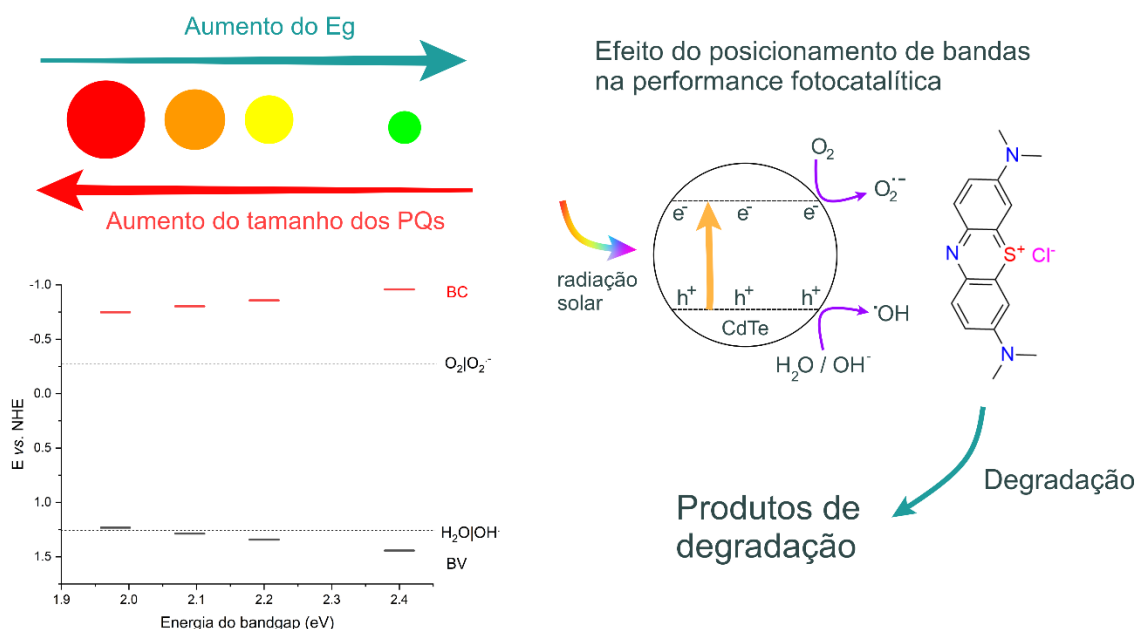
Considerando a aplicação citada, pontos quânticos binários vêm sendo investigados nas últimas décadas devido às suas propriedades ópticas particulares passíveis de sintonização de cor de emissão a partir da escala de tamanho, atributo este capaz de alterar o posicionamento das bandas de valência e condução. Esta mudança é suma importância, pois mudando a cor de emissão do ponto quântico, o desempenho fotocatalítico também é alterado. Estas características tornam o material bastante promissor para diferentes aplicações, desde marcação celular e aplicação em dispositivos fotovoltaicos, até a fotodegradação de corantes propriamente dita.

Nanopartículas de TiO_2 (CHENA *et al*, 2007), CdS (GAO, 2012), ZnS (TALEBI, 2017) e CdTe (PANDEY, 2018) são muito utilizadas para processos de degradação oxidativa, onde o telureto de cádmio (II) (CdTe) possui posição de destaque devido à relativa estabilidade a diferentes ambientes químicos, alta luminescência e emissão modulável em uma ampla gama do espectro visível até o infravermelho próximo.

Por se tratar de nanopartículas em suspensão, uma dispersão, onde as partículas possuem sua interface sólido/líquido passivada por agentes estabilizantes, há uma tendência a formar aglomerados, seja por metodologias de síntese aquosas ou orgânicas, o que oferece uma limitação parcial quanto à utilização destas nanopartículas como parte ativa em dispositivos (FREITAS, 2015). Nesse contexto, acoplar as nanopartículas em um suporte sólido se mostra uma alternativa bastante promissora, especialmente se as características do sólido forem mantidas.

Visto a fronteira de pesquisa no desenvolvimento de nanossistemas estáveis, quimicamente, e dedicados a fotocatalise, o trabalho objetivou o desenvolvimento de um sistema fotocatalítico baseado em pontos quânticos de telureto de cádmio (CdTe) suportados na superfície de micropartículas de óxido de silício (SiO₂) modificada pelo agente sililante N-β-aminoetil-γ-amino-propil-trimetóxisilano (AEAPTS). A partir do sistema, espera-se verificar a efetividade do material fotoativo (PQs de CdTe) para degradação do corante modelo azul de metileno (MB), sendo avaliado também o efeito do posicionamento relativo de bandas e energia de intervalo de bandas (*band gap*) na fotocatalise. A figura 2 apresenta um esquema para a prova do conceito da influência do posicionamento relativo de bandas nas propriedades fotocatalíticas e de modo específico, na fotodegradação do azul de metileno

Figura 2 - Esquema da prova de conceito da influência do posicionamento relativo de bandas no desempenho fotocatalítico do sistema SATS/CdTe para degradação do corante modelo azul de metileno.



Fonte: A autora (2022)

O sistema proposto como prova de conceito (POC, *proof of concept*) da influência do posicionamento relativo de bandas no desempenho fotocatalítico,

apresenta vantagens frente a sistemas tradicionais de tratamento de efluentes, sendo uma alternativa economicamente e ambientalmente viável.

A seguir serão apresentados os procedimentos experimentais e resultados dos experimentos realizados. Os resultados foram organizados de forma a apresentar as etapas de modificação da superfície da sílica, síntese dos pontos quânticos de telureto de cádmio, sensibilização e fotodegradação do corante modelo, azul de metileno.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir fotocatalisadores baseados em estruturas hierárquicas (nano- e micropartículas) de pontos quânticos de CdTe estabilizados por AMP ancorados sobre superfície de micropartículas de sílica modificada pelo agente sililante AEAPTS (N- β -aminoetil- γ -amino-propil-trimetóxisilano), visando a alto desempenho para fotocátalise de corantes orgânicos em solução.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Eletrossintetizar pontos quânticos de CdTe com diferentes posicionamentos relativos de intervalo de bandas e suas energias;
- Modificar a superfície das micropartículas de SiO₂ LUNA® com o agente sililante AEAPTS;
- Ancorar as nanopartículas de CdTe na superfície da sílica;
- Caracterizar estruturalmente o novo material CdTe/SATS por técnicas de absorção e emissão de UV-Vis, análise termogravimétrica (TGA), análise elementar, análise de difração de raios x, microscopia eletrônica de transmissão (SEM) e análise por adsorção de nitrogênio (BET);
- Avaliar o efeito do posicionamento relativo de bandas do CdTe com emissões no verde, amarelo, laranja e vermelho;
- Verificar o desempenho do CdTe/SATS para a fotodegradação da molécula alvo modelo azul de metileno.

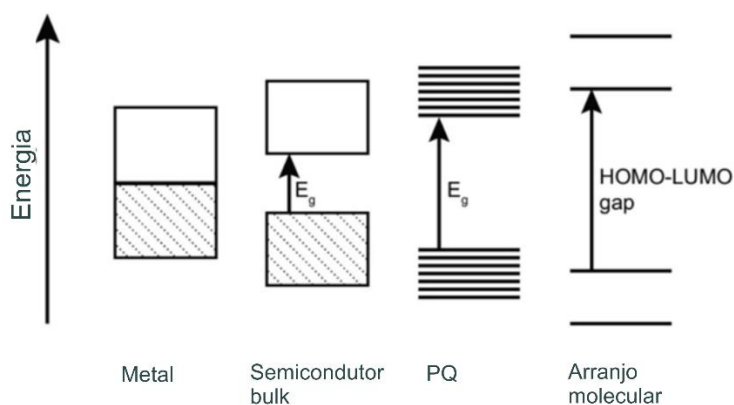
3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 PONTOS QUÂNTICOS

Os pontos quânticos são nanopartículas semicondutoras com diâmetros em escala nanométrica (entre 2 a 10 nm) que possuem propriedades ópticas e eletrônicas únicas devido às características inerentes ao material como, por exemplo, o posicionamento de bandas, tamanho da partícula e o regime de confinamento quântico (BERA *et al*, 2020). O método de síntese dos PQs é selecionado a depender da sua aplicação, podendo ser em meio aquoso, para uso em marcação celular, ou orgânico, para uso em dispositivos fotovoltaicos, por exemplo. Entretanto, a estratégia de síntese não se mostra como um limitador das possíveis aplicações (HEIGHT, 2005; MAZING *et al*, 2015). Os Pontos quânticos possuem grande foto estabilidade, grande deslocamento de Stokes ($\Delta S > 50$ nm) e rendimento quântico (RQ) podendo chegar a 80% (SMYDER, KRAUSS, 2011). Entender o sistema e controlar o crescimento das nanopartículas são etapas necessárias no estudo desta substância, pois isto é o que define as características ópticas e físicas do material.

Os pontos quânticos são formados a partir do empacotamento de várias moléculas em uma rede ordenada denominada cristalina. A evolução da estrutura eletrônica dos semicondutores e particularmente os pontos quânticos é apresentada na figura 3.

Figura 3 - Esquema de discretização de estados.

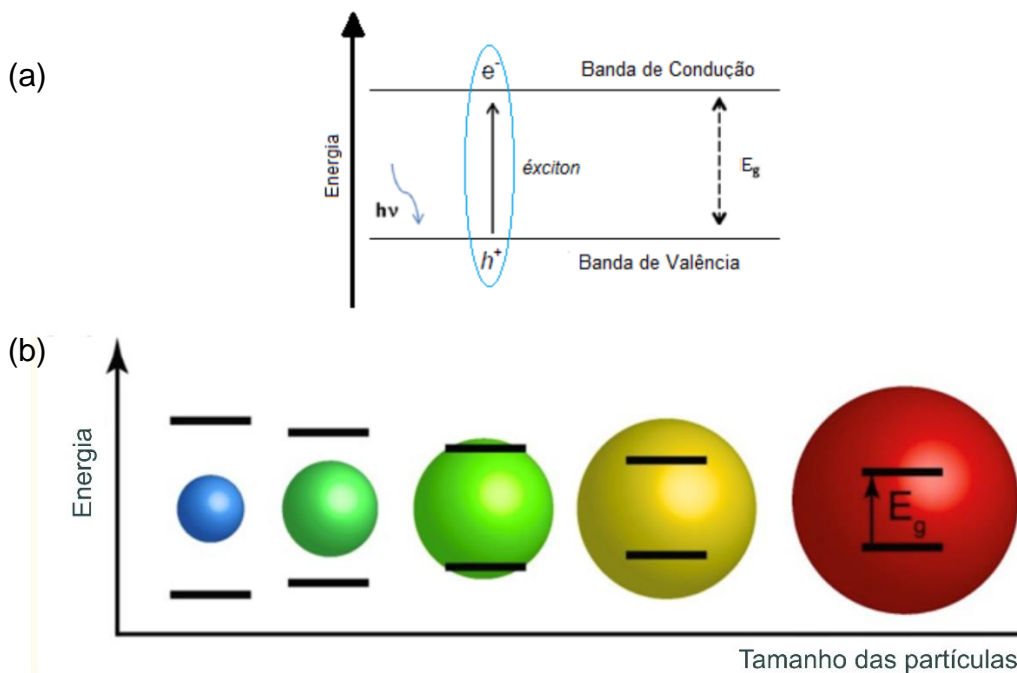


Fonte: adaptado de HONG (2021).

A partir da interação dos orbitais atômicos, formando orbitais moleculares e a progressiva interação inicia-se o processo de discretização de estados de energia, formando a estrutura de bandas (EDVINSSON, 2018). Esta rede formada faz com que a estrutura eletrônica promova respostas de comportamento individuais, assim como aos orbitais moleculares.

No formalismo da teoria de bandas, as bordas das bandas de menor e maior energia, denominadas bandas de valência (BV) e condução (BC), respectivamente, são separadas por uma região de energia proibida, também denominada de intervalo de bandas (figura 4a). Estes valores de energia descritos são parametrizados a partir do potencial elétrico no vácuo ou em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (NHE), se mostrando um parâmetro importantíssimo para aplicações que envolvam trocas de elétrons na superfície dos semicondutores. O valor da separação entre essas bandas é que determina em qual faixa do espectro será a emissão da radiação dos pontos quânticos após serem excitados.

Figura 4 – (a) Representação da estrutura de bandas de valência e banda de condução, da energia de *intervalo de bandas* (E_g) e do *éxciton* (par elétron-buraco), onde e^- representa o elétron e h^+ , representada o buraco de elétron e (b) Relação entre o tamanho, band-gap e emissão dos nanocristais.



Fonte: adaptado de HONG (2021) e PIMENTEL (2015).

A emissão de luz é devido à absorção de energia na forma de fótons, sendo esta energia superior a energia de separação das bandas de valência e condução. Isto promove o elétron da banda de valência para a banda de condução, formando a saída de um elétron da banda de valência, formando um buraco de elétron (h^+) na BV e um elétron injetado na banda de condução (FREITAS *et al*, 2017). Esse par é definido como par elétron-buraco de elétron ($e^- - h^+$), que é fisicamente definido como uma quase-partícula denominada de éxciton, que está ligada por atração eletrônica entre o par, e possui tempo de vida na ordem de nanosegundos. A razão entre a separação de cargas e o tamanho das partículas é que definirá o regime de confinamento quântico, como ilustrado na figura 4b. O decaimento energético de volta para a banda de valência é chamado de recombinação excitônica, responsável pela luminescência do material.

O tamanho das nanopartículas semicondutoras não define apenas o intervalo de bandas e seus posicionamentos relativos, mas também define as características ópticas e físicas do material. Especificamente, o telureto de cádmio (II) CdTe, cujo E_g^{bulk} é em torno de 1,43 eV (sendo bulk o material em macroescala) e quando em confinamento quântico, por conta da produção das nanopartículas, o espectro de absorção e emissão que pode ir desde o infravermelho até o verde (figura 5). Por este motivo, o controle do crescimento das nanopartículas é imprescindível e o estabilizante desempenha papel fundamental na síntese.

Figura 5 - Pontos quânticos de CdTe aquecidos de 0,5 h a 3 h sob excitação à luz UV $\lambda_{exc} = 365$ nm).

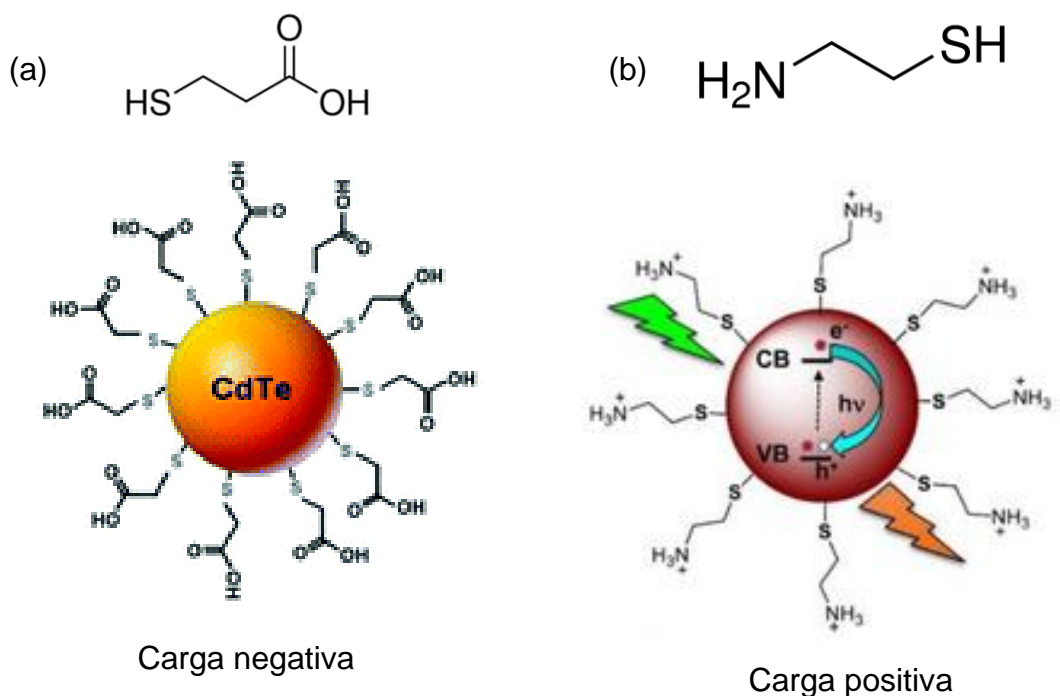


Fonte: FREITAS (2015).

Agentes estabilizantes são definidos por Alexandridis (2011) como substâncias utilizadas na nanotecnologia para manter a forma e o tamanho das partículas de modo a controlar o seu volume e a área de superfície. De forma geral, a aglomeração das nanopartículas é prevenida por forças eletrostáticas e impedimentos estéricos. O fato das nanopartículas não se encontrarem planas sobre a superfície oferece uma repulsão entre as duas camadas.

O tipo de nanopartícula e o processo de síntese também interfere na escolha dos estabilizantes, pois ela deve evitar a adesão das partículas e promover uma suspensão firme de partículas (NGUYEN *et al*, 2022). Em função dos grupos funcionais presentes nos estabilizantes, é possível modular a carga de superfície das nanopartículas, que possui ação direta nas possíveis aplicações e mecanismos de fotocatalise, visto que apresentarão estabilidade coloidal em função do pH (nível de desprotonação). A Figura 6 apresenta nanopartículas de CdTe estabilizadas por diferentes estabilizantes: ácido 3-mercaptopropiônico (AMP) (figura 6a) e cisteamina (cys) (figura 6b). Onde o primeiro confere as partículas carga negativa e o segundo carga positiva.

Figura 6 - (a) CdTe estabilizado pelo ácido-3-mercaptopropiônico e (b) por cisteamina, evidenciando as diferentes cargas de superfície obtidas para as partículas.



Fonte: SHI *et al.* (2013) e RAMIREZ-HERRERA *et al.* (2019).

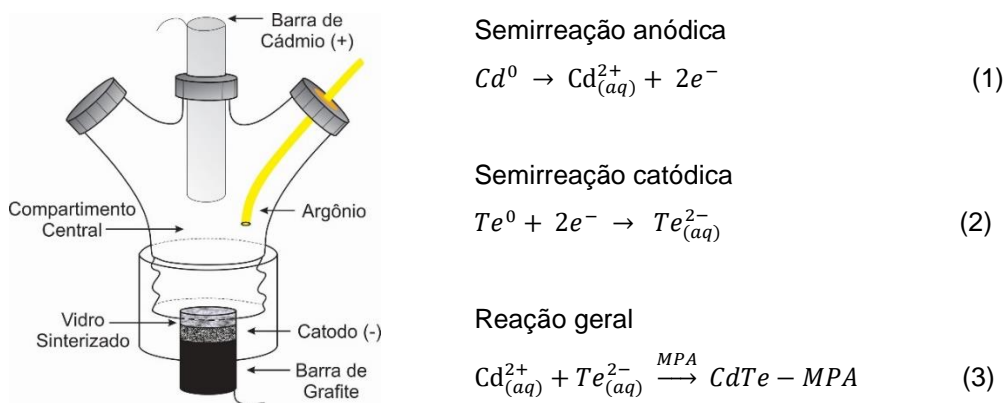
Para o atual trabalho, foi selecionado o ácido 3-mercaptopropiônico (AMP) como molécula estabilizante dos nanosistemas.

Os pontos quânticos podem ser preparados por diversas rotas como injeção a quente, ablação, entre outros, entretanto, estes outros métodos utilizam redutores fortes para geração de ânions, o que resulta na geração de subprodutos de notável toxicidade. Dito isto, a estratégia eletroquímica se mostra mais vantajosa e mais interessante, pois permite a redução *in situ* de telúrio ou outros calcogênios, formando os ânions $\text{HTe}^-_{(\text{aq})}$ no equilíbrio químico, que ficarão disponíveis para reação.

3.2 SÍNTESE ELETROQUÍMICA

A síntese dos pontos quânticos é versátil e pode ser feita utilizando diversos precursores, seja em meio orgânico ou aquoso, e tendo como uma grande vantagem frente a outras estratégias o não uso de agentes redutores, tendo processos de interface nos eletrodos provendo etapas de oxidação e redução. A fim de agregar o conceito da química verde a partir da não utilização de agentes redutores químicos, a metodologia utilizada neste projeto foi a de síntese aquosa em célula eletroquímica de cavidade, como mostrado na figura 5, no qual se baseia na eletrorredução do Telúrio elementar no macroeletrodo de carbono, que é expelido da cavidade por difusão até a solução alcalina. O esquema de síntese eletroquímica é apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Modelo de célula eletroquímica de cavidade utilizada para a síntese dos PQs e semirreações catódicas e anódicas.



Fonte: Adaptado de PASSOS (2016).

A célula eletroquímica de cavidade apresentada na figura 7 é composta por 3 compartimentos, sendo um anódico (onde ocorre a oxidação da barra metálica de

cádmio), um macroeletrodo de carbono que compõe o compartimento catódico (onde ocorre a redução do telúrio elementar) e o compartimento central da célula, onde ocorrem as etapas de formação de complexos, nucleação e crescimento das nanopartículas.

Na barra de cádmio (ânodo) ocorre a oxidação do metal, gerando in situ íons Cd^{2+} em solução, fazendo o papel de um ânodo de sacrifício. Tendo a geração de íons Cd^{2+} controlada por carga elétrica, como apresentado na equação 1.

Os íons Cd^{2+} eletrogerados formam o composto de coordenação, $[\text{Cd}(\text{AMP})_2]^{2-}$, com os ligantes (ácido mercaptopropiônico desprotonado), sendo a espécie estável de cádmio em solução. O compartimento central é preenchido com uma solução de ácido mercaptopropiônico (AMP) e na presença do eletrólito NaClO_4 .

O cátodo para eletrorredução do telúrio elementar é preparado pela redução direta do telúrio. Para tal é preparado um macroeletrodo de pó de carbono e telúrio em pó. Onde o pó de grafite atua como transportador de elétrons. Esse sistema de pós é prensado sobre uma barra de grafite e separado do compartimento central por meio de um vidro sinterizado, previamente sonicado com solução de NaClO_4 .

Ao submeter o sistema a um procedimento cronopotenciométrico, onde aplica-se uma corrente constante ao sistema, observando a resposta de potencial, ocorrem as etapas eletroquímicas das reações de oxidação do ânodo de Cd^0 a Cd^{2+} (1) e a reação de redução do cátodo de Te^0 a Te^{2-} (2). Tendo a formação dos primeiros núcleos de CdTe no compartimento central da célula eletroquímica de cavidade (3).

A via eletroquímica descrita apresenta um melhor arranjo de formação de partículas devido ao maior controle na eletro redução dos calcogenetos, que se reduzem integralmente antes da reação de síntese dos pontos quânticos. (FREITAS, 2011).

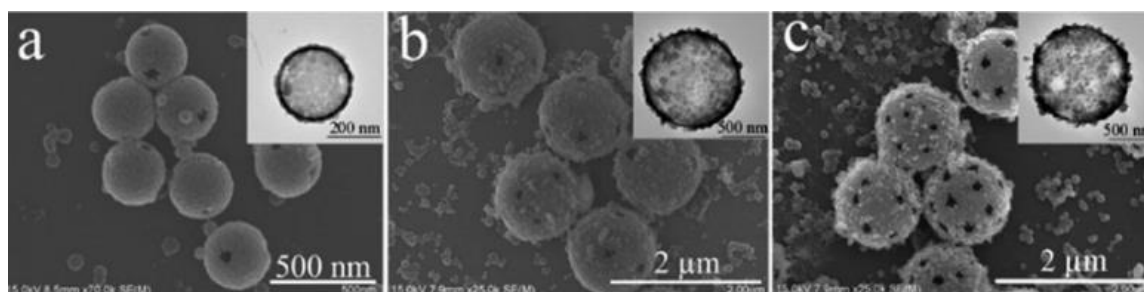
3.3 SÍLICA LUNA[®]

As propriedades das superfícies de alguns sólidos têm sido objeto de pesquisas por conta do seu amplo conjunto de aplicações. A sílica gel é um polímero inorgânico inerte, resistente a tração e à ataques químicos, amorfo e com alta porosidade, composto basicamente por Silício e Oxigênio. A sílica se apresenta em unidades tetraédricas (SiO_4), sendo composta por grupos silanos, Si-O-Si , em seu interior, e

grupos silanóis, Si-OH, dispostos em sua superfície. Para tornar a sílica reativa é necessário, inicialmente, realizar a ativação da sua superfície através de aquecimento. Sendo assim, os grupos silanóis estarão livres. (AIROLDI; FARIAS, 2000 e PRADO *et al*, 2005)

Para uso em fases estacionárias, melhores resultados são obtidos ao utilizar partículas de tamanho médio e formato e área superficial específica. A sílica LUNA®, especificamente, possui alta pureza, formato esférico (figura 8), tamanho de partícula de 10 μm , tamanho de poro de 100 Å e área superficial de 400 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, sendo uma potencial candidata para os procedimentos propostos neste trabalho. A superfície uniforme da sílica LUNA® também reduz a probabilidade de cisalhamento e quebra das partículas durante a preparação do compósito. (MALDANER, 2010)

Figura 8 – Imagens de SEM and TEM de microesferas de sílica após calcinação em diferentes proporções (a) 540 nm/280 nm, (b) 540 nm/1100 nm e (c) 260 nm/1100 nm.



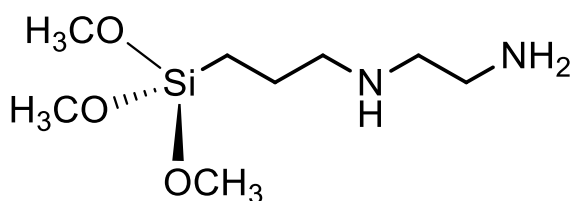
Fonte: A autora (2022).

A superfície da sílica interage de maneiras diferentes com moléculas orgânicas devido à polaridade distintas. A depender da substância que se desejar acoplar à superfície da sílica, é razoável considerar a utilização de agentes sililantes, no qual podem proporcionar uma ligação mais efetiva entre a parte orgânica do agente com o suporte orgânico do óxido (BARACHO *et al*, 2015). Neste estudo, a modificação da superfície da sílica por um agente sililante foi realizada visando promover a ancoragem do CdTe à superfície da sílica de forma covalente ou por ligações de hidrogênio efetivas.

A escolha do agente sililante deve ser feita de forma cuidadosa, pois a estrutura do sólido não pode ser alterada. A sililação efetiva em meio aquoso é sujeito à disponibilidade dos grupos silanóis na superfície da sílica, ressaltando a importância do aquecimento anterior ao processo de modificação.

Na imensa maioria das vezes, a fixação do agente sililante envolve métodos que combinam mais de uma forma de ligação, sendo elas: ligação covalente, poli condensação, adsorção ou revestimento do suporte. (FARIAS, 2009). O agente sililante escolhido para realizar os experimentos foi o 3-2-aminoetil- γ -aminopropil-trimetoxissilano (AEAPTS) (figura 9). A sililação deve ocorrer em atmosfera inerte para evitar não apenas a hidrólise dos grupos metoxila do agente sililante e a consequente polimerização desses grupos na superfície da sílica, mas também a adsorção de água dos grupos silanóis disponíveis (DIAS, 2011).

Figura 9 - Estrutura química do N- β -aminoetil-gama-aminopropil-trimetoxissilano (AEAPTS).



Fonte: A autora (2022).

Apesar das vantagens na introdução das funcionalidades específicas do material adsorativo, atualmente, poucos trabalhos relatam a utilização de pontos quânticos de CdTe suportados em materiais sintéticos como a sílica (GAO *et al*, 2012). Além disso, a ancoragem das nanopartículas em um suporte sólido oferece a versatilidade de utilização do pó, em vez da solução coloidal.

3.4 FOTOCATÁLISE

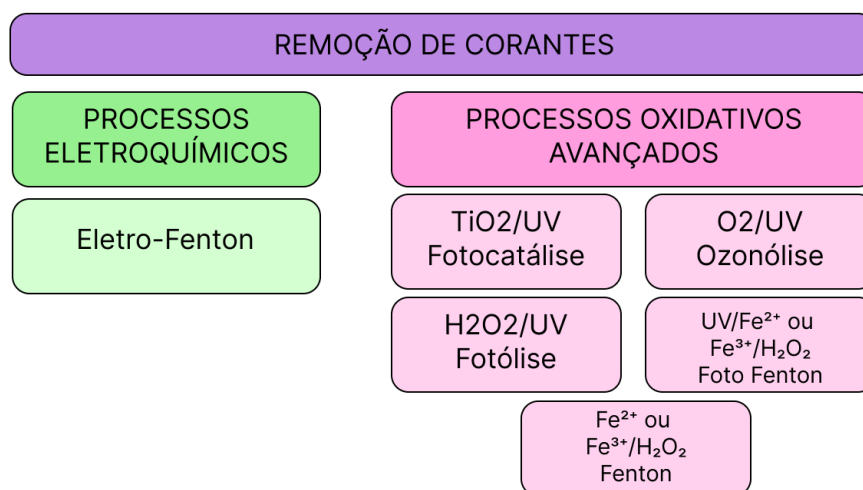
Os avanços nos estudos de mecanismos de fotodegradação, especialmente na remoção de corantes de efluentes de tinturarias industriais, se mostraram expressivos na última década, principalmente devido à legislação ambiental cada vez mais exigente e a redução dos custos de tratamento cada vez mais importantes (MOHABANSI *et al*, 2001).

Os processos oxidativos avançados são uma alternativa promissora já que expõe o agente oxidante à forte radiação ultravioleta, gerando radicais hidroxila ($OH\cdot$) livres, os quais são oxidantes também muito fortes (OPPENLANDER, 2003). Este método apresenta uma vantagem econômica por não requerer uso de outros agentes químicos. Contudo, a adoção de processos oxidativos avançados (POA) em escala

industrial, especialmente no tratamento de efluentes ainda é pouco explorada. Estudos avaliam apenas o comportamento de efluentes sintéticos em baixas concentrações (KAMMRADT, 2004).

Os POAs (figura 10) podem ser empregados isoladamente ou em combinação com outros tratamentos, podendo ser realizado na fase de pré ou pós tratamento, com principal objetivo de transformar ou remover compostos tóxicos e transforma-los em substancias facilmente degradáveis ou removíveis por processamentos físico-químicos. A nanopáticula de CdTe suportada na superfície da sílica desenvolvida neste trabalho é um fotocatalisador e se enquadra na categoria de processos oxidativos avançados.

Figura 10 - Principais métodos de tratamento para remoção de corantes sintéticos a partir de efluentes.



Fonte: Adaptado de NETO (2016).

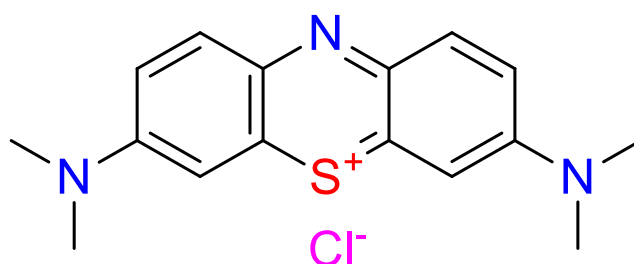
Como visto nas seções anteriores, para que haja a degradação eficiente dos corantes e pigmentos, o fotocatalisador precisa de um posicionamento de bandas adequado, além de uma boa propriedade adsortiva, que está associado a composição química de superfície. Estudos mostram que nanopartículas de CdTe é um material promissor para determinada aplicação devido ao seu posicionamento relativo de bandas, sendo capaz de produzir os íons radicais necessários para os processos oxidativos dos corantes (SOLTANI *et al*, 2012).

Este processo de degradação visa a quebra das cadeias do corante com o intuito da total descoloração, buscando a mineralização completa dos poluentes. O processo de mineralização dos corantes é avaliado a partir do teor de carbono

orgânico total, uma vez que resulta na formação de gás carbônico e água (SOLTANI *et al*, 2012).

As estratégias de fotocatalise dos corantes podem seguir mecanismos puramente eletroquímicos, onde o corante é oxidado na interface dos semicondutores, ou via oxidação com íons radicais. Sendo ambas dependentes do tamanho e área das nanopartículas, tendo direta influência no posicionamento relativo de bandas. O azul de metileno (Methylthioninium chloride) apresentado na figura 11, faz parte do grupo das tiazinas, segundo a classificação de acordo com a estrutura química (SANTANA, 2012).

Figura 11 - Representação da molécula do azul de metileno.

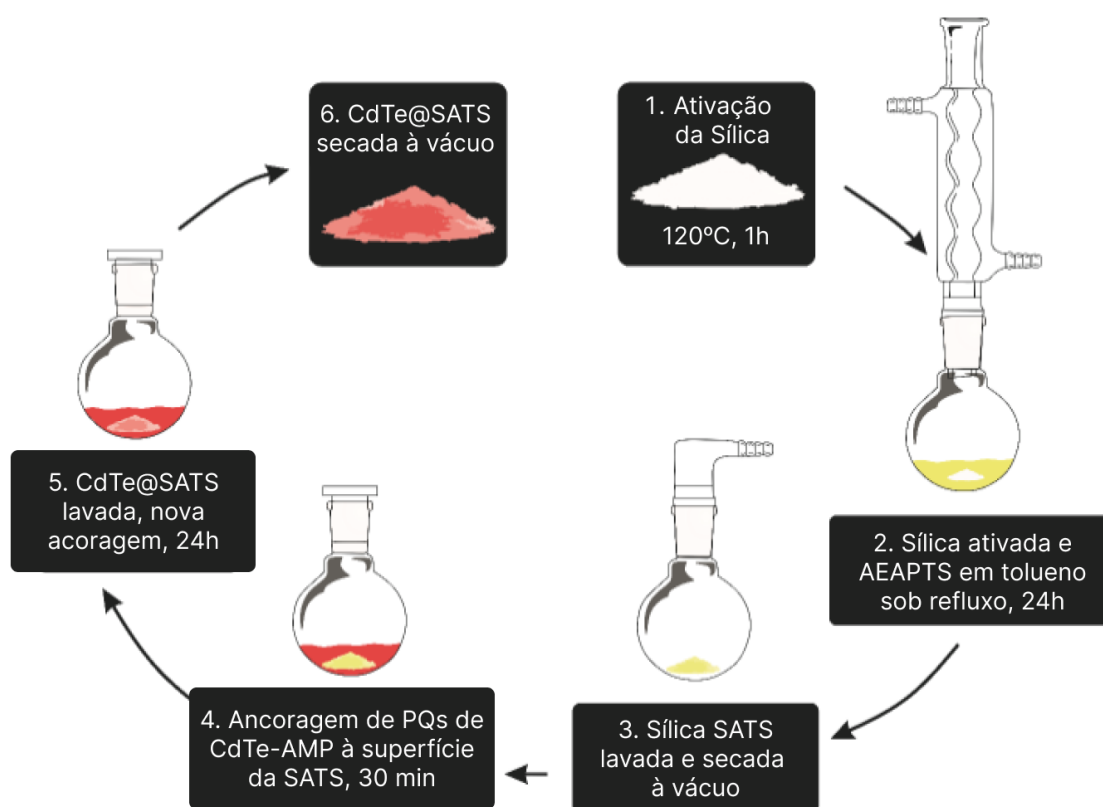


Como pode ser notado através do esquema, a eficiência das reações de degradação depende da quantidade de fotocatalisador e de oxigênio dissolvido na água, uma vez que o aumento destas substâncias promove um número maior de moléculas de corantes adsorvidas e, conseqüentemente, um número maior de fótons absorvidos (SOLTANI *et al*, 2012). É importante ressaltar que o sistema minimiza a lixiviação do material, processo capaz de causar danos ao meio ambiente. Isto pode ser explicado devido ao fato do CdTe estar ancorado na superfície da sílica. Além disso, utilizar o sistema CdTe/SATS não gera contaminantes adicionais, apresentando uma vantagem ambiental e econômica.

4 METODOLOGIA

Na primeira etapa do trabalho, serão avaliadas as melhores condições para obtenção de PQs suportados em sílica gel modificada seguido pela caracterização desse novo nano compósito, a fim de utilizá-lo posteriormente no desenvolvimento da metodologia de fotodegradação do azul de metileno. Uma esquematização da visão geral das etapas de síntese desenvolvidas neste trabalho está ilustrada na figura 12.

Figura 12 - Esquema geral de síntese de CdTe/SATS a partir de pontos quânticos de CdTe e sílica LUNA® após modificação de superfície.



Fonte: A autora (2022).

Todos os materiais foram utilizados sem tratamento prévio. Onde os reagentes NaClO_4 ($\geq 98\%$), Te^0 (pó, $99,8\%$, 200 mesh), ácido 3-mercaptopropiônico (AMP, $\geq 99,8\%$) e grafite (tamanho de partícula $< 20\ \mu\text{m}$) foram obtidos pela Sigma Aldrich. NaOH ($> 98\%$) obtido pela Vetec. Cd (barra, $99,99\%$) foi obtida através da Goodfellow. Água deionizada ($17,3\ \mu\text{S/cm}$).

4.1 SÍNTESE DOS PONTOS QUÂNTICOS

Os PQs de CdTe foram sintetizados através da metodologia descrita por Passos *et al.*, (2016) onde ocorre a formação das nanopartículas em uma célula eletroquímica de cavidade. Os precursores de síntese, neste caso o Cd^{2+} e o Te^{2-} , são produzidos simultaneamente por processos eletroquímicos de redução e oxidação, como ilustrado na figura 7 (seção 3.2).

Para a síntese, utilizou-se uma barra de cádmio (Cd^0), que possui as funções de anodo e de precursor metálico da reação. O compartimento intermediário foi preenchido com uma solução de perclorato de sódio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (NaClO_4) e ácido 3-mercaptopropiônico ($30 \text{ } \mu\text{L}$, $0,3 \text{ mmol}$), utilizado como estabilizante, tendo pH acertado para 7 com solução 1 mol L^{-1} de NaOH. Entre o vidro sinterizado e a barra de grafite (no qual atua como terminal do cátodo) é inserido a mistura constituída de telúrio em pó (Te^0) e grafite numa proporção 1:10 em massa. A barra de grafite atua como transportador de elétrons para que haja a redução do telúrio e o vidro sinterizado é utilizado para separar o catodo da solução presente no compartimento intermediário.

Os precursores desta síntese (Te:Cd:AMP) foram utilizados numa proporção molar de 1:3:6, com pH 7 e sob aeração com argônio, usando $0,05 \text{ mmol}$ de Te^0 , 344 mmol do estabilizante AMP e uma corrente de -30 mA por 965 s , totalizando uma carga de $28,95 \text{ C}$, desta forma ocorreu a oxidação de $0,15 \text{ mmol}$ de Cd.

A solução contendo os primeiros núcleos das nanopartículas de CdTe foram levadas posteriormente para o aquecimento, sob refluxo, a fim de crescer as nanopartículas e controlar a emissão dos pontos quânticos obtidos. As alíquotas da solução foram retiradas após 1h, 4h, 8h e 12h de aquecimento visando obter PQs de CdTe com emissão no verde, amarelo, laranja e vermelho, respectivamente. Após preparação, o material é armazenado a $4 \text{ }^\circ\text{C}$ no escuro, para posterior interação com a sílica modificada.

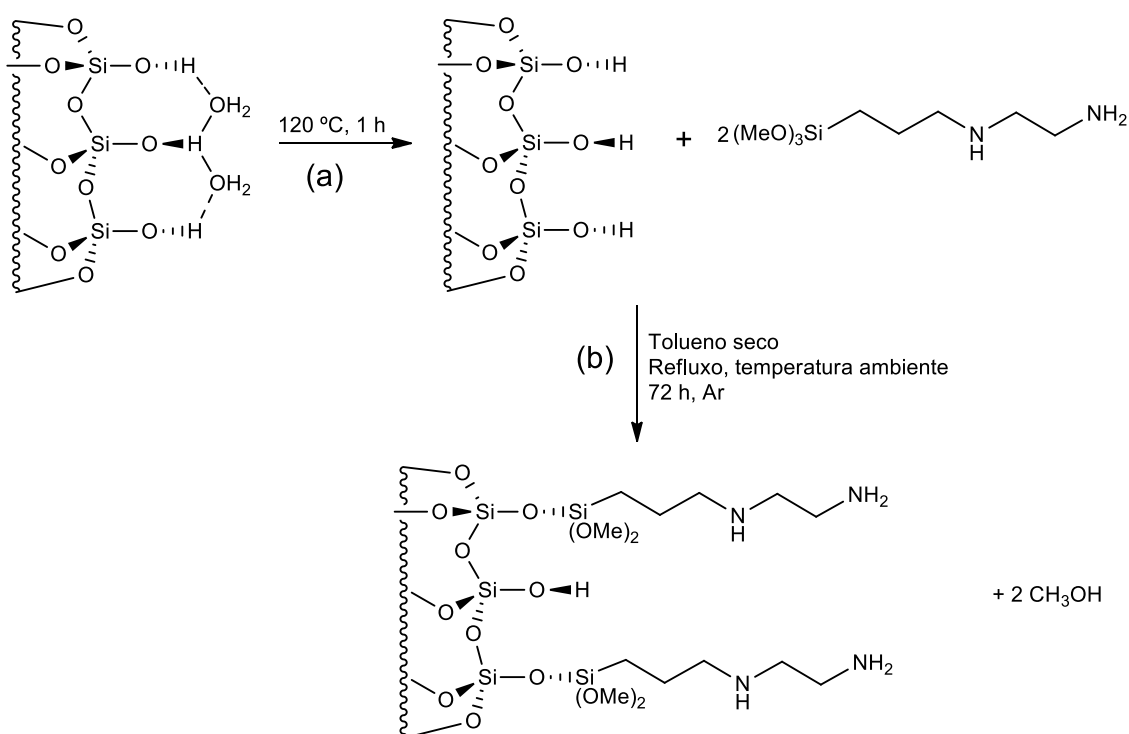
4.2 MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA SÍLICA

A modificação da superfície sílica é realizada em diversas etapas, a iniciar pela ativação em forno horizontal a 200°C por 2 horas. A ativação do material é necessária pois dessa forma há retirada das moléculas de água da superfície da sílica, tornando

livres os grupos silanóis, o que possibilita a etapa posterior de modificação de superfície.

Em seguida, a sílica é submetida à imobilização covalente a partir da reação com o agente sililante N-β-aminoetil-γ-amino-propil-trimetóxisilano (AEATPS) por 72h. A esquematização do processo de obtenção da sílica SATS pode ser conferido na figura 13. O material obtido será filtrado e lavado repetidamente utilizando diferentes solventes: THF, diclorometano, metanol e hexano, para a retirada do agente sililante que não foi imobilizado. Uma vez seco em forno horizontal por 5h a 100°C, o material será caracterizado por técnicas de caracterização estrutural e morfológica como análise elementar (AE), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Figura 13 - Ativação da sílica LUNA® (A) e modificação da superfície com o agente sililante AEATPS (B).



4.3 ANCORAGEM DOS PQS

A ancoragem foi realizada em duas etapas: 0,1 g da sílica gel com superfície modificada com agente sililante (denominada SATS) devidamente caracterizada foi adicionada à 5mL da solução de CdTe previamente sintetizada pelo método

eletroquímico e agitada vigorosamente sob refluxo por 30 min. Após a primeira ancoragem, a solução é decantada e o sobrenadante é retirado com uma pipeta. O precipitado é lavado três vezes com acetona e três vezes com água. Feito isso, adiciona-se mais 5 mL da solução de CdTe à vidraria contendo o precipitado e deixa-se reagir sob agitação vigorosa e refluxo por 24h. Realiza-se a segunda lavagem, e o sólido será removido por centrifugação e lavado com água. O produto final (denominado SATS/CdTe) foi caracterizado por análise elementar, espectroscopia de FTIR, MEV e suas propriedades espectroscópicas de emissão e absorção foram estudadas.

4.4 FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

As medidas de geração de fotodegradação foram conduzidas em condições fotocatalíticas. Os fotocatalisadores heterogêneos (SATS/CdTe) e solução dos corantes foram dispostos em um reator de quartzo encamisado, tendo água em refluxo, a fim de garantir procedimentos isotérmicos a 25 °C, visando minimizar o efeito da temperatura na degradação dos corantes (figura 14).

Figura 14 - Reator de quartzo encamisado.

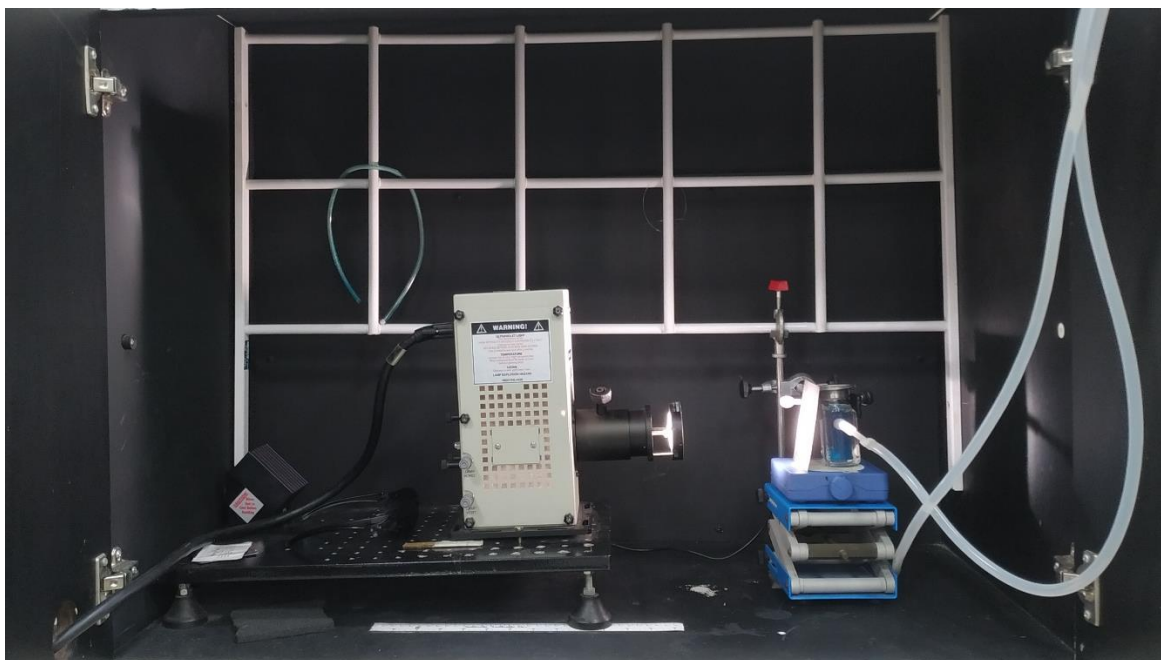


Fonte: A autora (2022).

As irradiações foram feitas utilizando um simulador de radiação solar Newport, modelo 69907, equipado com lâmpada de Xe com potência de 300 W, além do uso de um filtro AM 1.5 G (81094). As medidas de fotodegradação foram realizadas utilizando uma taxa de irradiação constante com densidade de potência de 100 W.cm⁻², que corresponde a densidade de potência fornecida pelo Sol em condições sendo

calibrado por um fotodiodo com resposta conhecida. A visão geral do sistema fotocatalítico é apresentada na figura 15.

Figura 15 - Sistema para fotocatalise utilizando simulador solar.



Fonte: A autora (2022).

Os fotocatalisadores foram pesados (10 mg) e dispostos no reator com 20 mL de solução aquosa 20 ppm de azul de metileno, sob constante agitação magnética. O material passou inicialmente por etapa de adsorção, por 30 minutos. A cada medida, a alíquota coletada foi centrifugada permitindo a recuperação do fotocatalisador e feita a leitura por absorção no UV-vis com o sobrenadante, sendo o conjunto devolvido ao reator após cada etapa de leitura (TZOUNIS et al, 2014).

Após a etapa de adsorção, o reator passará a ser exposto à fonte de radiação solar simulada, sendo esta a etapa de fotodegradação. A cada leitura as alíquotas serão retiradas, centrifugadas, lidas no espectrômetro de absorção e devolvidas ao reator. Sendo a etapa de separação do fotocatalisador do sobrenadante um diferencial para o trabalho, visto que não é necessário utilizar solventes adicionais para forçar a precipitação por variação de constante dielétrica e não é necessário o uso de procedimentos de alto custo.

4.5 CARACTERIZAÇÃO

A eletrólise com corrente controlada foi realizada em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 30 e uma célula de cavidade (figura 7). Os espectros de absorção e emissão foram obtidos a partir de alíquotas de 2 mL de cada solução coloidal de CdTe estabilizados por AMP e registrados no espectrofotômetro Agilent 8453 UV-Vis-NIR (lâmpadas de tungstênio e deutério) nos comprimentos de onda entre 190 e 110 nm, com resolução de 1 nm.

Os espectros de reflectância difusa do material CdTe/SATS foi obtido a partir do espectrofotômetro CARY 5000 UV-Vis (Agilent Technologies), equipado com uma esfera integrada usando BaSO₄ como referência, entre os comprimentos de onda de 200 a 800 nm, com 1 nm de resolução.

Os espectros de emissão foram registrados em um espectrofluorímetro Fluorolog3 Horiba Jobin Yvon equipado com um fotomultiplicador Hamamatsu R928P e uma lâmpada 150W XeHg. O rendimento quântico de luminescência para o CdTe-AMP foi calculado usando rodamina 6G em etanol como padrão (RQ = 95%, λ_{exc} = 365 nm), onde as amostras possuem densidade óptica abaixo de 0,1 para evitar reabsorção de fótons (Brouwer, 2011).

Os diferentes níveis de modificação estrutural do material foram analisados via difração de raios-X de pó, utilizando um difratômetro de raios-X Bruker, modelo D8 Advance, no intervalo de 2 θ entre 10° a 70°, com acréscimos de 0,02°.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas utilizando um microscópio FEI Quanta 200F utilizando canhão de emissão de campo (field emission gun scanning electron microscope, FEG-SEM), sob potencial de 30 kV, sob diferentes níveis de ampliação. Foram obtidos espectros de energia dispersiva de raios-X (EDX), permitindo qualificar os elementos químicos na superfície das amostras, e criar mapas elementares.

A caracterização da interface entre SATS/CdTe foi baseada em imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de alta resolução, por meio da deposição do material sobre grids de cobre-hole carbon, e a aquisição das imagens no microscópio Tecnai G2-20-FEI (HRTEM) sob uma voltagem de 100 kV, com detector de EDX para análise química elementar *in situ*.

Os PQs de CdTe foram analisados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Thermo Fischer, Nicolet 6700) no intervalo entre 400

e 4000 cm^{-1} , e entre 4000 e 1500 cm^{-1} e usando 64 escaneamentos de resolução de 2 cm^{-1} .

A análise termogravimétrica foi efetuada no Shimadzu TA-6 Thermal Analysis Workstation equipado com um analisador diferencial e gravimétrico S-50 series a uma taxa de $15\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob a atmosfera de nitrogênio.

A área de superfície foi investigada por método BET (Brunauer-Emmett-Teller) onde através da adsorção de moléculas de gases sobre o sólido pode-se aceder a informações sobre a área específica e tamanho de poros na estrutura. As amostras de sílica Luna®, SATS, e SATS/CdTe foram medidas sobre a dinâmica de adsorção-desorção de nitrogênio, utilizado o equipamento Quantachrome Autosorb-iQ instrument. Para a análise elementar, 200 mg das amostras foram tratadas a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 h, tendo as leituras feitas no analisador Perking Elmer 2400 Series II CHNS/O.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ELETROSSÍNTESE E PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS PONTOS QUÂNTICOS DE CDTE-AMP

Os pontos quânticos de CdTe-AMP foram sintetizados eletroquimicamente a partir dos precursores Cd^{2+} e Te^{2-} *in situ*, em uma célula eletroquímica de cavidade (PASSOS *et al.*, 2011). O compartimento anódico contém a solução de eletrólitos e o ânodo de sacrifício de cádmio. O compartimento catódico é composto por 4,2 mmol de grafite em pó, que cumpre o papel de um macroeletrodo, facilitando a passagem da corrente elétrica, homogeneizado em 0,05 mmol de Te em pó, prensados sob uma pressão de $P = 3,2 \text{ kg.cm}^{-2}$ durante 10 minutos.

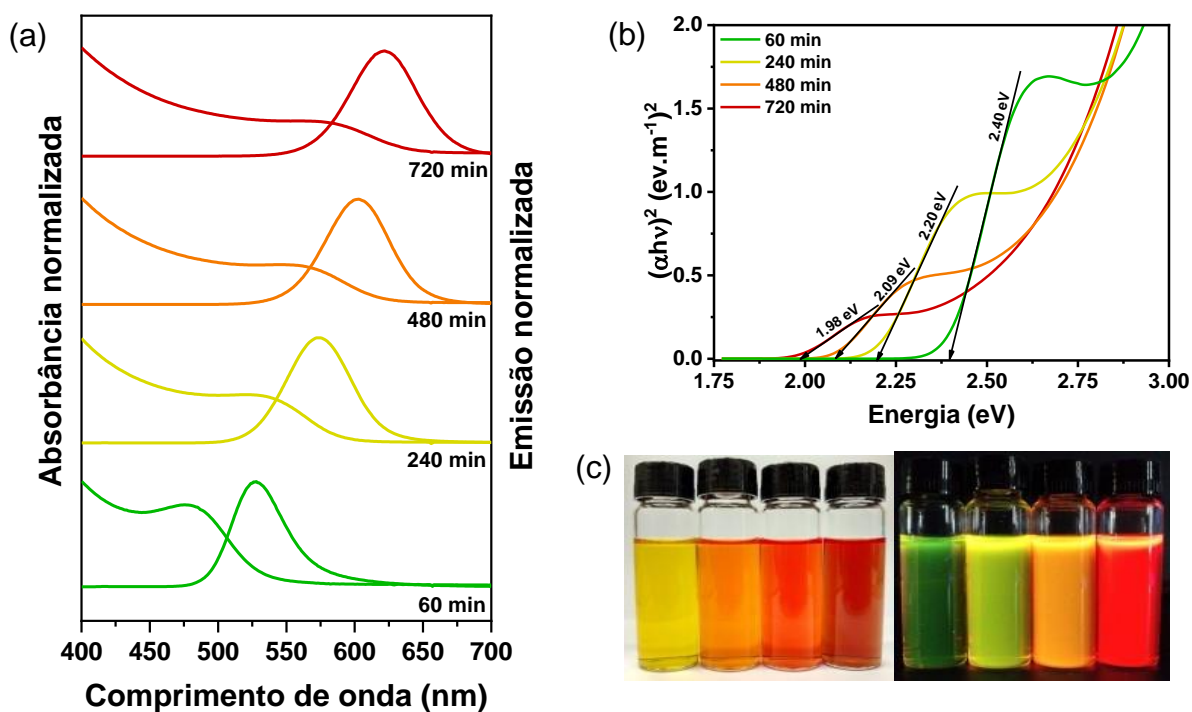
Os compartimentos foram separados por meio de um vidro sinterizado (elevada porosidade) de 10 mm de diâmetro, o qual permite a passagem apenas aos íons de calcogeneto gerados no cátodo. Dessa forma, ao aplicar uma corrente constante de 30 mA por 984 s, há a liberação simultânea dos íons Cd^{2+} e Te^{2-} , que reagem em meio aquoso em uma solução contendo 0,3 mmol de AMP e 25 mL de NaClO_4 0,2 mol.L⁻¹ a pH 7,0.

Durante a reação, primeiramente são formados os complexos Cd-AMP e por hidrólise os ânions $\text{Te}_{(aq)}^{2-}$ formam $\text{HTe}_{(aq)}^-$. Onde, posteriormente, o CdTe-AMP é formado, sendo regido pela constante do produto de solubilidade. Após a síntese, a solução é aquecida, em banho de óleo de silicone, sob-refluxo para a modulação das propriedades ópticas. As alíquotas foram coletadas após 1, 4, 8 e 12 horas para obtenção dos PQs no verde, amarelo, laranja e vermelho, respectivamente. Os espectros de absorção e emissão dos pontos quânticos de CdTe são mostrados na figura 16a, cujos máximos de absorção e emissão podem ser visualizados na tabela 1.

O aquecimento provoca um deslocamento batocrômico, isto é, um deslocamento da curva de absorção para maiores valores de comprimento de onda, configurando um deslocamento para o vermelho. As bandas de absorção da nanopartícula de CdTe vai de 476 nm (1 h) para 581 nm após 12 h de tratamento térmico. Este fenômeno pode ser explicado devido ao efeito de confinamento quântico, no qual o processo de aglomeração leva ao aumento do tamanho da

partícula, sem comprometer a estabilidade coloidal, reduzindo a energia de *intervalo de bandas* do material de 2,4 eV (1 h) para 1,98 eV (12 h).

Figura 16 - Espectros de emissão por UV-vis (a) e gráfico de Tauc (b) dos pontos quânticos com tempos de aquecimento distintos (1, 4, 8 e 12h). Amostras dos pontos quânticos de CdTe-AMP em luz ambiente (c) e sob excitação ($\lambda_{exc} = 365$ nm) (D) com tempos de aquecimento.



Fonte: A autora (2022).

Tabela 1 - Propriedades ópticas dos PQs de CdTe-AMP com diferentes tempos de aquecimento.

Amostra	Tempo de aquecimento (h)	λ_{abs} (nm)	E_g (eV)	Tamanho (nm)	λ_{em} (nm)	FHWM (nm)	RQ* (%)
1	1	476	2,40	1,53	528	45,6	4,5
2	4	523	2,20	2,86	574	55,2	13
3	8	559	2,09	3,34	603	55,2	9,2
4	12	581	1,98	3,51	622	57,7	8,7

*RQ foi determinado utilizando a rodamina 6G como padrão (λ_{exc} : 488 nm).

Fonte: A autora (2022).

Concomitantemente, pode-se observar que há um alargamento das bandas de absorção e deslocamento do máximo (FWHM, Tabela 1) com o aumento do tempo de tratamento térmico. Isso pode indicar maior grau de polidispersividade de tamanhos e/ou maior número de centros de recombinação de carga.

Comportamento semelhante pode ser observado a partir do espectro de emissão (figura 16a). O comprimento de onda do máximo de emissão é deslocado de 528 nm (1h) para 622 nm (12 h), com largura à meia altura (FWHM) que vai de 45,6 nm (1 h) para 57,6 nm (12 h). O aumento da largura a meia altura da banda de emissão é resultado do aumento da polidispersividade de tamanhos causada pelo crescimento das nanopartículas.

Os valores das energias dos intervalos de bandas (E_g) foram calculados através dos gráficos de Tauc (figura 16b). Durante o aquecimento, observa-se que os valores de E_g decrescem à medida que as partículas aumentaram de tamanho. Mas os valores mantêm-se acima da energia de intervalo de banda do CdTe bulk, que é de 1,50 eV (SARKAR e SARKAR, 2012). Dessa forma, pode-se afirmar que o fenômeno do confinamento quântico ocorre [RAMANERY *et al*, 2013].

Os tamanhos das nanopartículas foram calculados a partir do modelo empírico proposto por Yu (2003), e tem seus valores de 1,53 nm para 3,51 nm para 1h e 12h de aquecimento, respectivamente, com luminescência do verde para o vermelho quando excitados por radiação ultravioleta $\lambda_{exc} = 365$ nm. O rendimento quântico foi determinado utilizando a rodamina 6G como parâmetro, alcançando um máximo de 13% nos PQs de CdTe com 4h de aquecimento.

5.2 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ESTRUTURAL DO CDTE/SATS

Inicialmente, a ativação térmica da superfície da sílica Luna® foi necessária para remover todas as moléculas de água adsorvidas, garantindo que os grupos silanóis estivessem livres para reagir com o agente sililante. A adição do 3-2-aminoetil- γ -aminopropil-trimetoxissilano (AEAPTS) aos grupos silanóis ocorreram via reação de condensação, com a sílica podendo ser coordenada por um grupo de até três grupos Si-OH, a depender da cristalinidade local da sílica.

A adição covalente do agente sililante à superfície da sílica foi investigada por análise elementar (tabela 2) e espectroscopia de infravermelho (FTIR) (figura 17).

Após o processo de adição do AEAPTS, pode-se observar que há um aumento das quantidades de C, H e o N na amostra SATS, confirmando a presença do agente sililante na superfície da sílica. Após a ancoragem dos pontos quânticos, a proporção de C/N é modificada, devido ao aumento do número de átomos de carbono, especialmente por conta da adição do estabilizante AMP à composição do material CdTe/SATS.

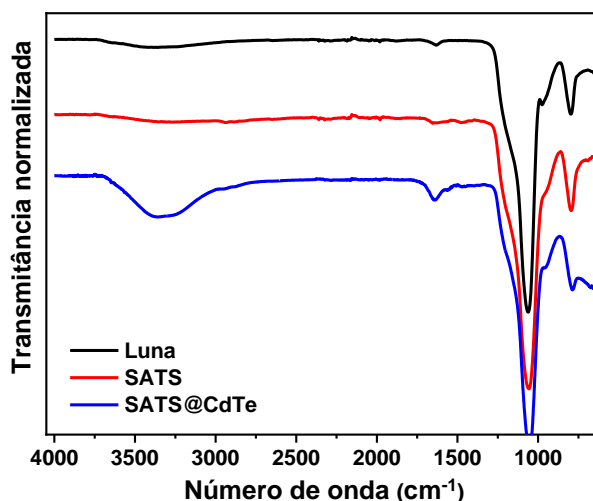
Tabela 2 - Análise elementar da Sílica Luna®, SATS e CdTe/SATS.

Entrada	Amostra	C %	H %	N %
1	Sílica Luna®	0,24	0,56	0,04
2	SATS	12,39	2,73	4,45
3	CdTe/SATS	8,50	0,21	2,43

Fonte: A autora (2022).

Comparando os espectros de FTIR (figura 17) da sílica LUNA®, da sílica SATS e do compósito SATS/CdTe, observou-se estiramentos bem definidos associados às ligações de Si-C (799 cm^{-1}) e Si-O (1052 cm^{-1}) em todas as curvas. Já no SATS e no SATS/CdTe, os estiramentos associados às deformações de plano das ligações de C-H em 1475 cm^{-1} foram presentes. Estiramentos associados às ligações de C-H em 2847 cm^{-1} e 2939 cm^{-1} , e deformações das ligações de N-H (1550 cm^{-1}) também foram verificadas.

Figura 17 - FTIR das amostras de sílica LUNA®, SATS e CdTe/SATS no intervalo de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$.

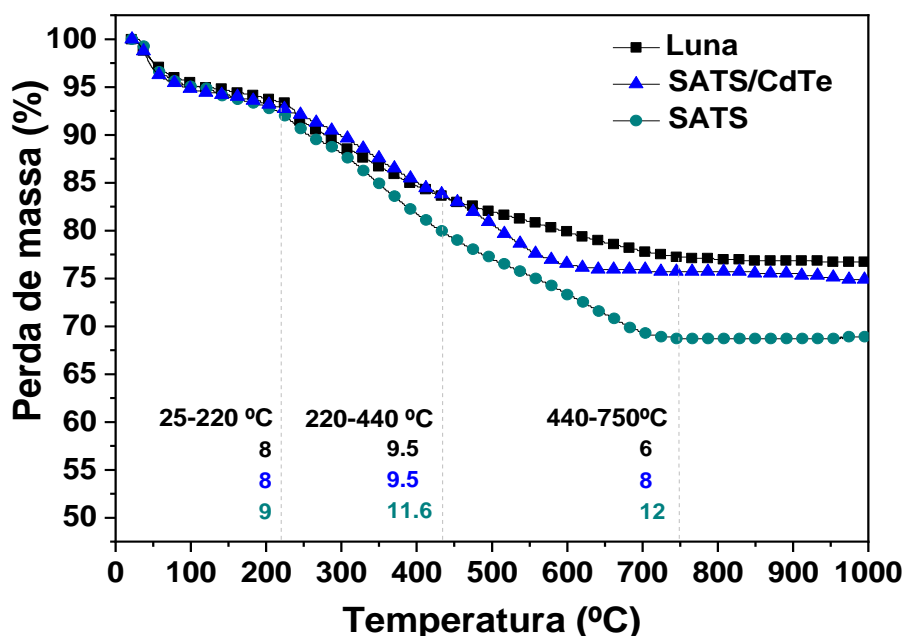


Fonte: A autora (2022).

Após a adição do CdTe à superfície da SATS observa-se um aumento dos estiramentos das ligações de O-H (3200 cm^{-1}) e C=O (1640 cm^{-1}) devido à presença do AMP na estrutura do novo material SATS/CdTe.

Outra evidência da interação covalente do AEAPTS e da Luna® foi observado por análise termogravimétrica (TGA) mostrada na figura 18, onde a Luna® apresentou perda de massa total de 23,5%, no qual 8% ocorreu entre 25 e 220°C, decorrente da perda de água, solventes e gases, 9,5% ocorreu entre 220 e 440°C, decorrente de moléculas orgânicas ligadas covalentemente à superfície da sílica, e 6% entre 440°C e 750°C, decorrente da água coordenada nos grupos silanóis. A SATS apresentou perda de massa total de 32,6%, sendo 8% entre 25 e 220°C, decorrente dos solventes e gases, 11,6% ocorreu entre 220 e 440°C, decorrente da termodegradação do AEAPTS, e 12% entre 440°C e 750°C, decorrente da água coordenada e dos grupos silanois.

Figura 18 - Análise de TGA da sílica Luna antes e após a modificação da superfície e com a ancoragem dos PQs de CdTe (CdTe/SATS).



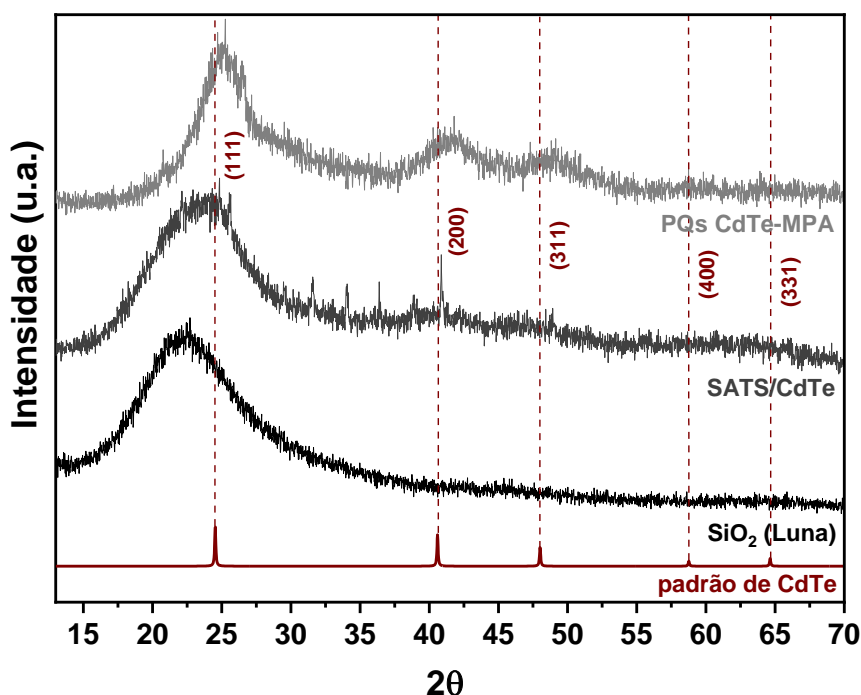
Fonte: A autora (2022).

As amostras do composto SATS/CdTe apresentaram perda de massa total de 25,5%, uma porcentagem mais baixa que a SATS, uma vez que este composto possui mais componentes inorgânicos não-voláteis. Na primeira etapa, o SATS/CdTe perdeu 9% de massa entre 35 e 220°C devido à perda de água e gases adsorvidos, seguido

pela decomposição dos grupos AEAPTS e AMP, correspondendo a uma perda de 9,5% entre 220 e 440°C. Na última etapa, entre 440° e 750°C, com perda de 8% em massa, há a degradação dos grupos sianóis (especificamente entre 681 e 750°C).

As modificações de superfície foram acompanhadas estruturalmente por difração de raios-X e as morfologias e escala de tamanhos por microscopias eletrônicas. Os difratogramas de raios-X (DRX) da sílica LUNA®, SATS e CdTe/SATS foram apresentados na figura 19. O padrão de DRX da SATS apresenta um pico alargado centralizado em 2θ de 23° característico da sílica amorfa. Por outro lado, o difratograma do CdTe mostra picos de difração em valores de 2θ de 24°, 41° e 47° relacionados aos planos (111), (220) e (311), respectivamente, provindos da estrutura da blenda de zinco. De maneira análoga, no gráfico do SATS/CdTe observou-se os mesmos picos presentes no difratograma do CdTe com um alargamento do pico na região entre 15° e 30°, associado ao plano (111) do CdTe e do pico da sílica. Tal observação permite afirmar que a existe a deposição do CdTe sobre a superfície da SATS.

Figura 19 - Difratogramas de raios-X das amostras de sílica Luna, SATS e SATS/CdTe.

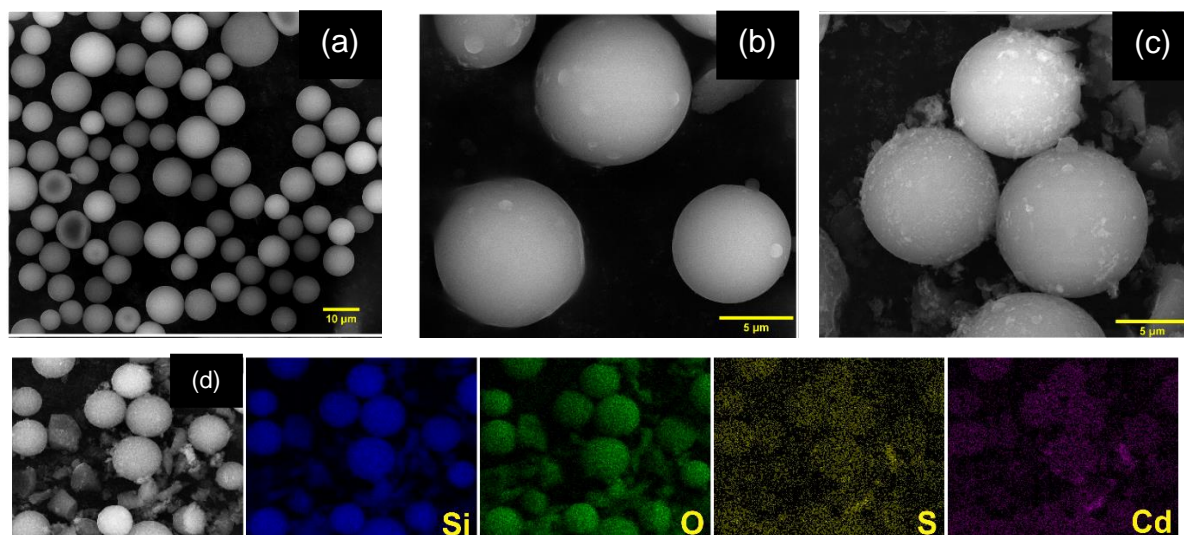


Fonte: A autora (2022).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (figura 20) evidenciam o grau de modificação da superfície desde a sílica LUNA® até a SATS/CdTe. Observa-

se que à medida que se faz as modificações na superfície, mais irregularidades podem ser observadas. Fato associado a incorporação do agente sililante à superfície e também dos pontos quânticos de CdTe.

Figura 20 - Imagens de Microscopia eletrônica (SEM) da sílica Luna® (a), SATS (b) e do CdTe/SATS (c), e mapeamento de superfície EDX (d) do compósito SATS/CdTe identificando Si, O, S e Cd, respectivamente.



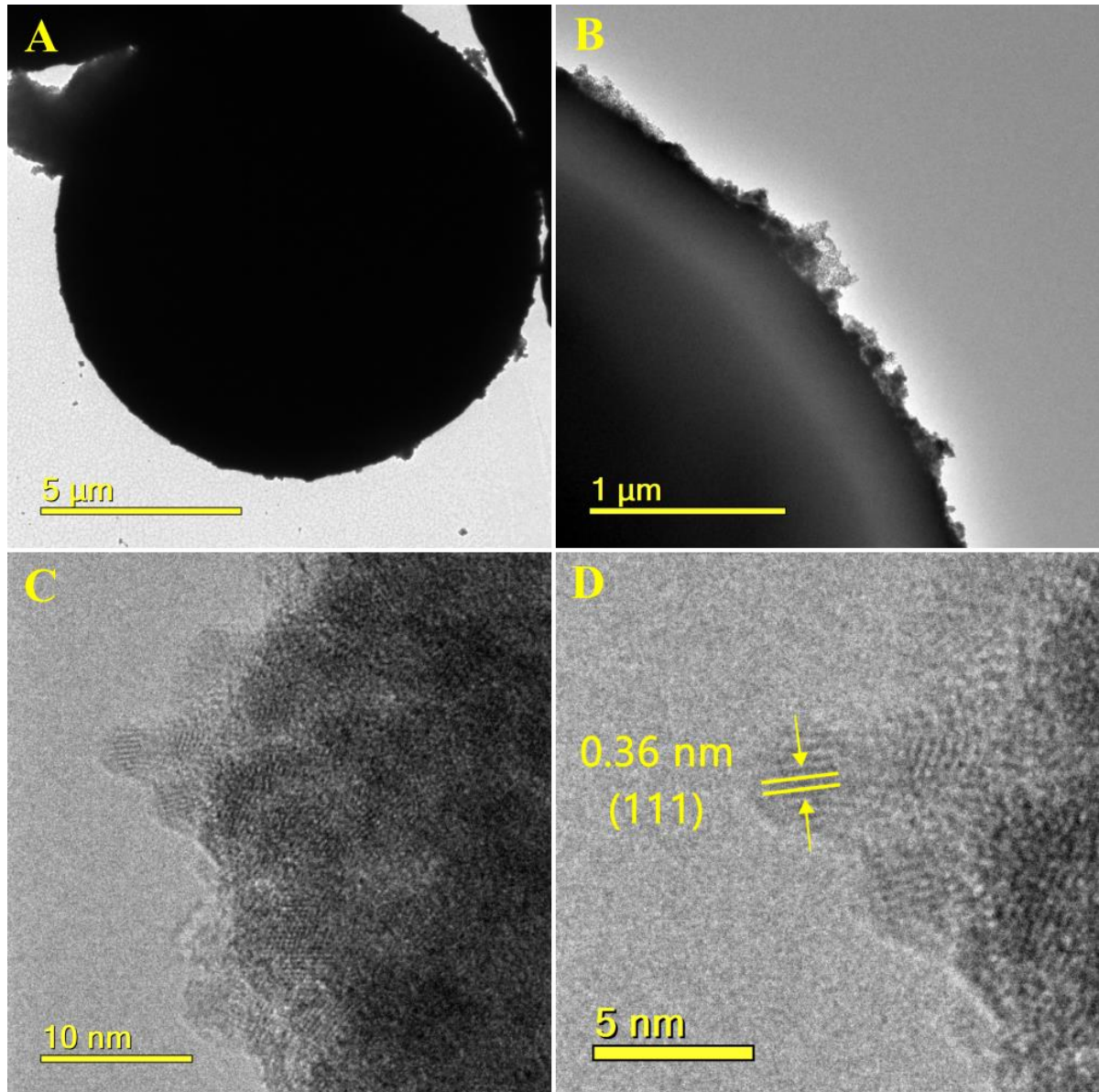
Fonte: A autora (2022).

A composição química da superfície foi determinada pelos espectros de EDX, montando mapas de composição, mostrando a presença de Cd, Te e S provindos do estabilizante AMP (figura 20d). O Si identificado na mesma análise corresponde às microesferas de SiO_2 . O mapeamento elemental do SATS/CdTe foi executado para os elementos Si, O e Cd (figura 20d), no qual confirmou que a composição da microesfera de sílica, SiO_2 . O enxofre e o cádmio são provenientes dos pontos quânticos de CdTe.

A fim de visualizar em maior detalhe a interface SATS/CdTe foram registradas imagens por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) (figura 21). cuja composição elemental foi por realizada por meio de medidas de EDX. Nas imagens, é possível observar através de uma perspectiva nanométrica a interação das nanopartículas de CdTe com a superfície da microesfera de sílica. A figura 21a revela o caráter esférico da Sílica LUNA® modificada com os PQs aglomerados no exterior. Ampliando a magnificação da imagem de microscopia (figura 21b) é possível observar

a curvatura da sílica LUNA® e que a distribuição das nanopartículas sobre a superfície é uniforme.

Figura 21 - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) com PQs de CdTe acoplados à superfície da sílica LUNA® (A), a interface da superfície da SATS (B), e plano cristalográfico (111) detalhado correspondente à estrutura de blenda de zinco (C).

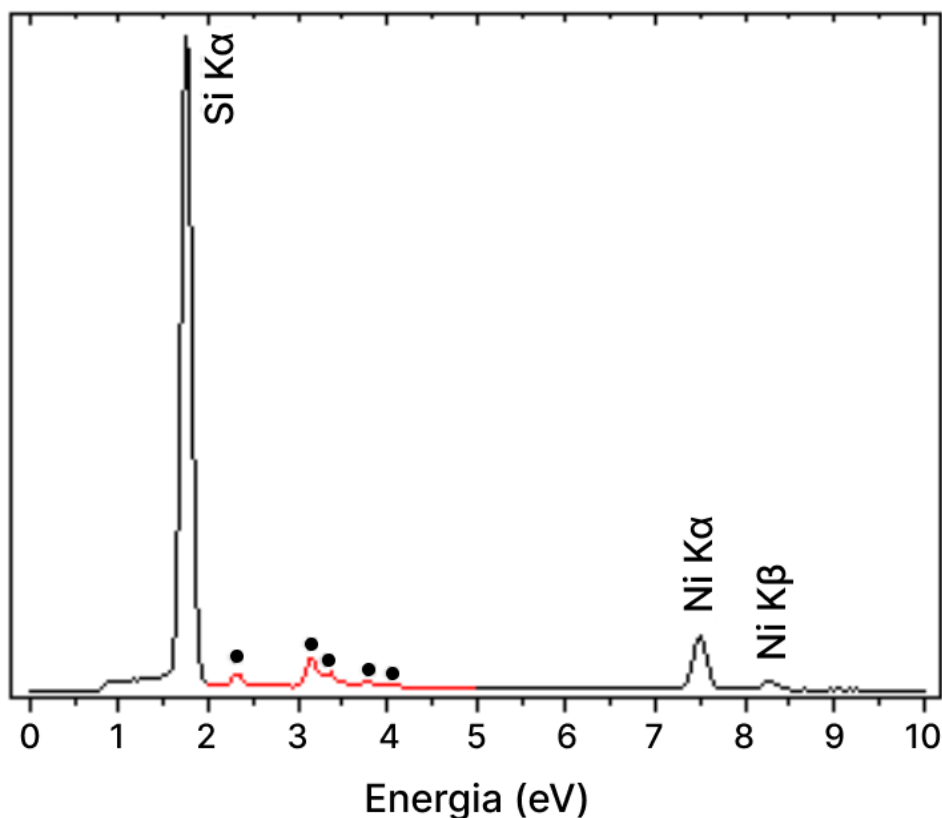


Fonte: A autora (2022).

Nas figuras 21c e 21d é possível observar os pontos quânticos com morfologia esférica sobre a superfície da SATS. Os pontos quânticos são confirmados por sua distância interplanar de 0,36nm (figura 21d), característica inerente da estrutura de blenda de zinco do plano (111) das nanopartículas de CdTe, como constatado na

análise de DRX. O espectro de EDX registrado para esse conjunto de amostras confirmou a presença dos sinais espectroscópicos das linhas K α Si (1,75 eV), K α Cd (7,48 eV).

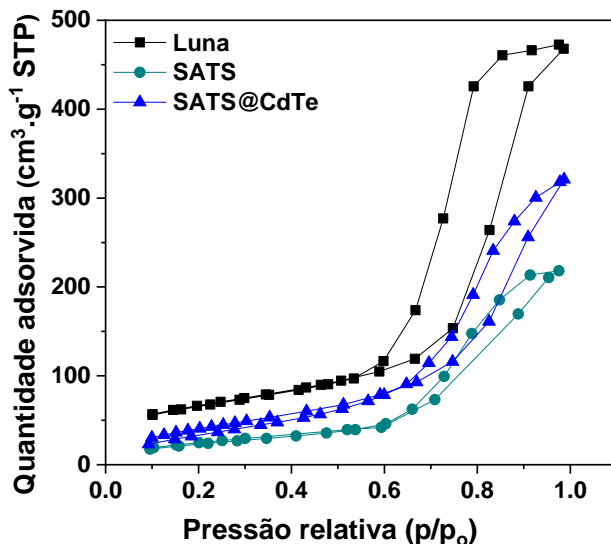
Figura 22 - Espectro de EDX do sistema SATS/CdTe.



Fonte: A autora (2022).

O material desenvolvido é dedicado para fotocatálise de corantes orgânicos. Dessa forma, o conhecimento sobre a área superficial e tamanho dos poros é fundamental. Foram realizadas medições para definir características da sílica LUNA® após a modificação da superfície pelo agente sililante AEAPTS e ancoragem dos pontos quânticos de CdTe. Através da análise de Brunauer-Emmett-Teller (BET), a área superficial foi calculada por adsorção física isotérmica do Nitrogênio utilizando o ponto múltiplo de pressão padrão P/P_0 entre 0,05 e 0,30 como mostrado na figura 23.

Figura 23 - Adsorção física de N₂ em condições isotérmicas (BET) da sílica LUNA®, SATS e SATS/CdTe.



Fonte: A autora (2022).

As amostras mostram perfis de adsorção do tipo IV, que ocorre quando há uma condensação dos gases nos poros muito pequenos material a uma pressão abaixo da pressão de saturação do gás. Esta configuração de isoterma de adsorção é comum na caracterização de materiais com diâmetro de poro entre 2 e 50 nm. [DAVIS, 1986] A curva também possui histerese tipo H1, sugerindo a presença de uma estrutura macroporosa (RIBEIRO *et al*, 2018), que é corroborado pelos valores de diâmetro do poro dispostos na tabela 3.

Ao promover a modificação da superfície da sílica com o agente sililante AEAPTS, a área superficial tem uma redução de 148 m².g⁻¹ para 35 m².g⁻¹, como pode ser verificado na tabela 3, o que reforça os resultados obtidos através do MEV e FTIR, que mostram a efetividade do processo de modificação de superfície. A partir do aumento dos valores de volume de macroporo, pode-se concluir que a estrutura do CdTe/SATS possui mais imperfeições e, portanto, possui maior área superficial se comparado com a SATS, o que pode ser explicado pela agregação das nanopartículas à superfície da sílica (RIBEIRO *et al*, 2018).

Tabela 3 - Área superficial de BET, volume de macroporo e diâmetro de poro para as amostras de sílica LUNA®, SATS e SATS/CdTe.

Entrada	Amostra	Total S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	Macroporo V_P ($cm^3.g^{-1}$)	D_P (Å)
1	Luna® sílica	148	49.1	67
2	SATS	35	33.7	19
3	CdTe/SATS	77.9	73.1	18

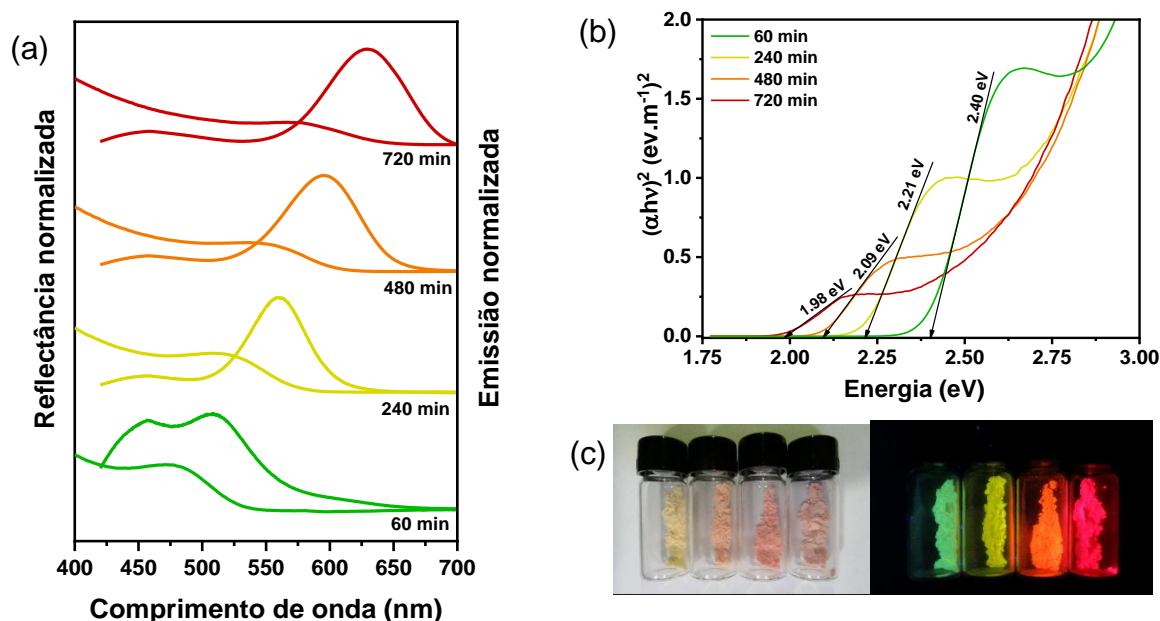
Fonte: A autora (2022).

Analizando o processo de ancoragem de PQs de CdTe na superfície da SATS, pode ser observado que ao acoplar os pontos quânticos na superfície da estrutura, o volume do macroporo sofre redução de $49,1 \text{ cm}^3.g^{-1}$ para $33,7 \text{ m}^2.g^{-1}$, assim como o diâmetro de poro vai de 67 Å para 19 Å . Por outro lado, a área superficial do compósito após ancoragem é ampliada de $35 \text{ m}^2.g^{-1}$ para $77,9 \text{ m}^2.g^{-1}$, se comparado com a SATS, o qual está relacionado com a alta razão de aspecto dos pontos quânticos.

O diâmetro do poro do CdTe/SATS permanece praticamente inalterado se comparado à sílica SATS, (18 Å e 19 Å , respectivamente), indicando uma distribuição uniforme dos PQs na superfície da microesfera de sílica. Apesar de observar-se uma diminuição da área total S_{BET} após completo ciclo de ancoragem (da sílica Luna® até SATS/CdTe) observa-se também o aumento do volume dos poros, o que pode indicar a manutenção do desempenho fotocatalítica e possíveis mecanismos de transferência de carga que podem ocorrer nas interfaces dos semicondutores.

Para avaliar as propriedades ópticas do SATS/CdTe, foram registrados os espectros de absorção na região do UV-Vis por reflectância difusa usando a função de Kubelka-Munk (HECHT, 1976) cujas curvas normalizadas se apresentam na figura 24. Na figura 24a também pode ser observados os espectros de emissão sob luz UV ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).

Figura 24 - Espectros de absorção e emissão das amostras de SATS/CdTe sob excitação por luz UV $\lambda_{exc}= 365$ nm (a), curva de Tauc (b) e amostras de SATS/CdTe sob luz ambiente e sob exposição ao UV (c).



Fonte: A autora (2022).

O material em pó apresenta as mesmas características ópticas da solução coloidal de pontos quânticos de CdTe estabilizados por AMP, comprovando que as características ópticas dos PQs foram mantidas e não suprimidas pelo processo de ancoragem. Um comparativo das curvas de Tauc pode ser visualizado na figura 24b, que mostra o decaimento de energia de *intervalo de bandas* (E_g) e o alargamento da banda de absorção. É possível constatar que houve um deslocamento batocrômico de $\lambda_{abs}= 485$ nm (1h) para $\lambda_{abs}= 585$ nm (12h).

Na figura 24 pode-se observar que o máximo da banda de emissão foi deslocado de 528 nm (1h) para 622 (12h), com aumento da largura à meia altura (FWHM) de 45,6 nm para 57,6 nm, respectivamente. Observa-se também uma banda de emissão adicional em todos os espectros com máximo local em 450 nm, sendo associada a fluorescência da sílica, tendo, portanto, sua contribuição na emissão. Como discutido na seção de propriedades ópticas dos PQs de CdTe, o alargamento das bandas de emissão é provindo da polidispersividade das nanopartículas e processos de emissão e reabsorção de fótons.

Dentre os compostos hierárquicos produzidos, SATS/CdTe 8h e 12h foram os que apresentaram maior estabilidade em exposição ao ar, chegando a manter luminescência ativa após mais de 3 anos de sua produção. Já a amostra SATS/CdTe

1h perde luminescência referente a banda em 520 nm alguns dias após sua produção. Isso pode ser explicado devido a razão área superficial/tamanho das nanopartículas, que cresce com o decréscimo do tamanho dos cristais.

Com a maior área superficial, a amostra SATS/CdTe 1h possui uma maior porção dos átomos dos PQs de CdTe presentes na superfície dos nanocristais, implicando que a oxidação causada pelo ar atmosférico afete mais a luminescência destes PQs.

5.3 FOTODEGRADAÇÃO

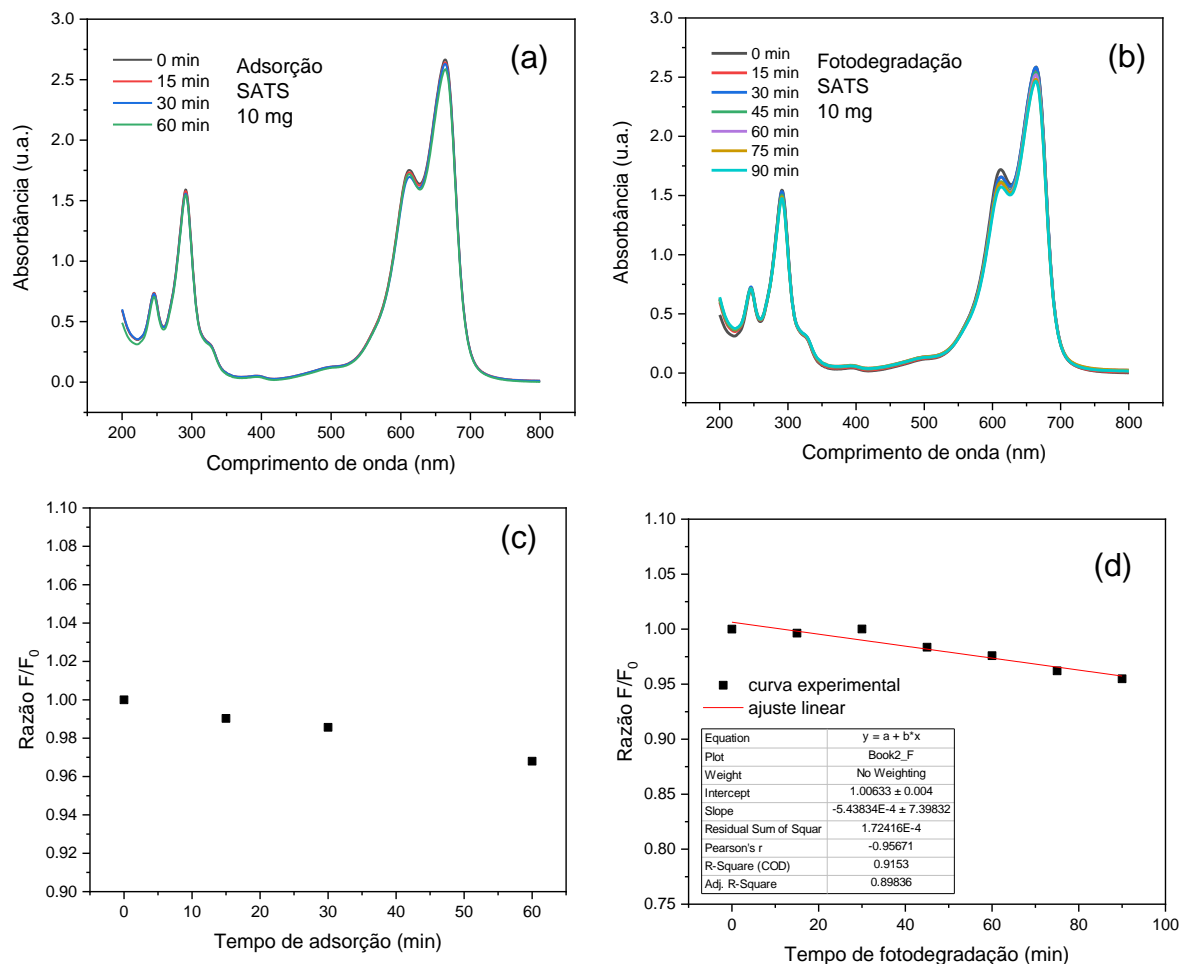
Como prova de conceito da importância do posicionamento relativo de bandas foram realizados experimentos de fotodegradação do azul de metileno, na presença de 10 mg da sílica modificada (SATS) e das diferentes amostras de SATS ancoradas com pontos quânticos com diferentes posicionamentos relativos de bandas e energias de *intervalo de bandas* (SATS/CdTe). Os experimentos foram realizados utilizando o corante modelo azul de metileno, padrão internacional para ensaios de fotodegradação de corantes. Os experimentos foram realizados com solução estoque de azul de metileno com concentração de 20 ppm, sendo o pH da solução de valor 5.

A sílica Luna® modificada apresenta grupos $-NH_2$ em sua superfície, sendo, portanto, um grupo lábil para protonação. Os resultados dos espectros de absorção para as etapas de adsorção e fotodegradação do azul de metileno utilizando a SATS como material com atividade fotocatalítica é apresentado na figura 25.

Para a construção das curvas de correlação de razão de intensidades de absorção F/F_0 , foi observado o valor de absorbância no comprimento de onda de 662 nm, permitindo construir as curvas de adsorção e fotodegradação.

Observa-se nos espectros da figura 25a, a adsorção do corante sobre a superfície da SATS, onde obteve-se um percentual de adsorção de 3 % do material inicial (figura 25c). Durante a etapa de irradiação com luz solar simulada, observou-se uma sutil fotodegradação do corante azo (figura 25b). Chegando a um percentual de fotodegradação de 5% durante os 90 minutos de ensaio sob irradiação.

Figura 25 – Ensaio de adsorção e razão de intensidades (a) e (c), e ensaio de fotodegradação e razão de intensidades (b) e (d) para amostra SATS.



Fonte: A autora (2022).

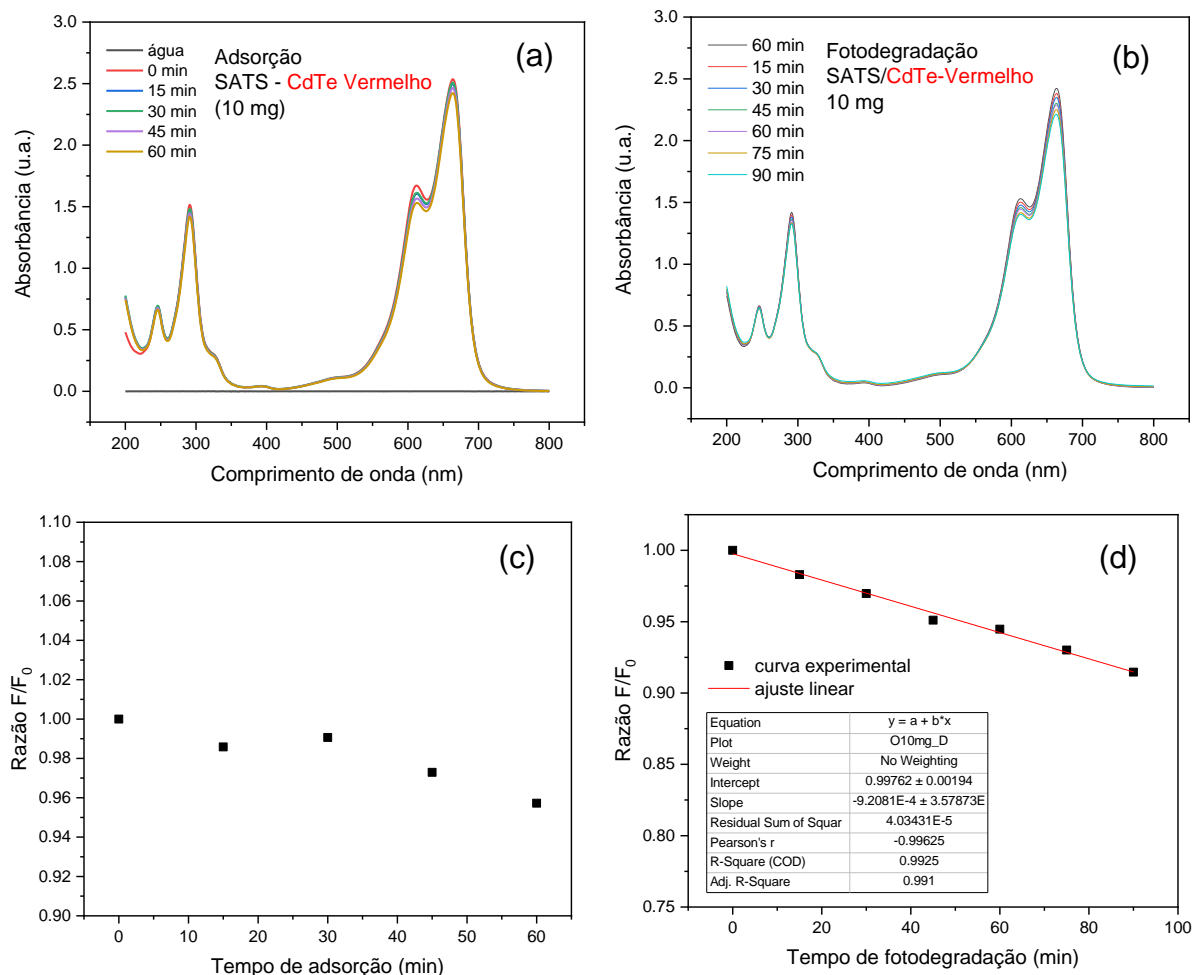
O processo de fotocatalise observado é associado a processos de fotocatalise mediado nos grupos funcionais do AEAPTS, permitindo assim a geração de radicais. A carga de superfície do grupo AEAPTS quando em meio prótico é positivo, fato que pode interferir de modo não construtivo no desempenho fotocatalítico. O intervalo de bandas do SiO_2 é da ordem de 9,0 eV, estando a BC posicionada a -1 eV vs. vácuo e BV posicionada a -10 eV vs vácuo (CHUA, 2011). Sendo assim, a energia a ser dispendida para excitar o material é muito além da ofertada no experimento.

Dessa forma, esperava-se que o desempenho fotocatalítico mensurado para as amostras de SATS/CdTe seria devido ao posicionamento de bandas das diferentes nanopartículas semicondutoras de CdTe estabilizadas por AMP.

Os pontos quânticos de CdTe utilizados nos experimentos possuem emissão desde o vermelho (1,98 eV), laranja (2,09 eV), amarelo (2,20 eV) até o verde (2,40

eV). Dessa forma, o posicionamento relativo de bandas das nanopartículas ganha novos dimensionamentos em função do tamanho. Os resultados dos experimentos de adsorção e fotodegradação do azul de metileno utilizando o fotocatalisador SATS/CdTe-Vermelho é apresentada na figura 26.

Figura 26 - Ensaio de adsorção e razão de intensidades (a) e (c), e ensaio de fotodegradação e razão de intensidades (b) e (d) para amostra SATS/CdTe-Vermelho.



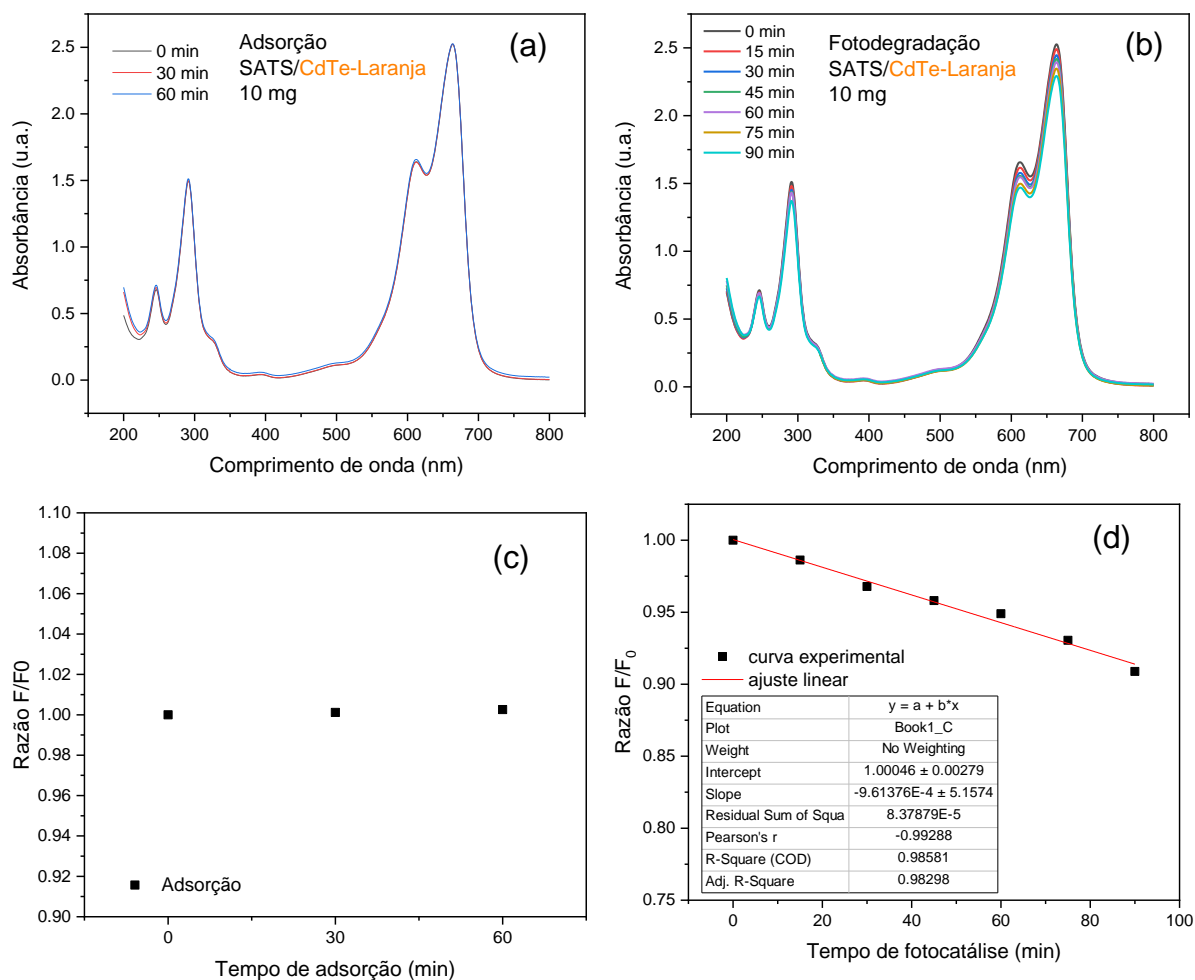
Fonte: A autora (2022).

As amostras de SATS/CdTe-Vermelho apresentaram um perfil de adsorção de 4% após 60 minutos de experimento (figuras 26a e 26c). Com o processo de irradiação com luz solar simulada durante 90 minutos, sob condições isotérmicas, pode-se observar o processo de fotodegradação, verificado por meio da diminuição da absorbância em 662 nm, figura 26b. A curva de resposta de fotodegradação é apresentada na figura 26d, onde verifica-se uma linear fotodegradação com respeito ao tempo de irradiação, com coeficiente de correlação linear (R^2) de 0,991. Para as

amostras de SATS/CdTe-Vermelho, em pH 5, obteve-se fotodegradação de 8,6 % do azul de metileno.

Para as amostras de SATS incorporadas com nanopartículas de CdTe com emissão no laranja (2,09 eV) os resultados são apresentados na figura 27.

Figura 27 - Ensaio de adsorção e razão de intensidades (a) e (c), e ensaio de fotodegradação e razão de intensidades (b) e (d) para amostra SATS/CdTe-Laranja.

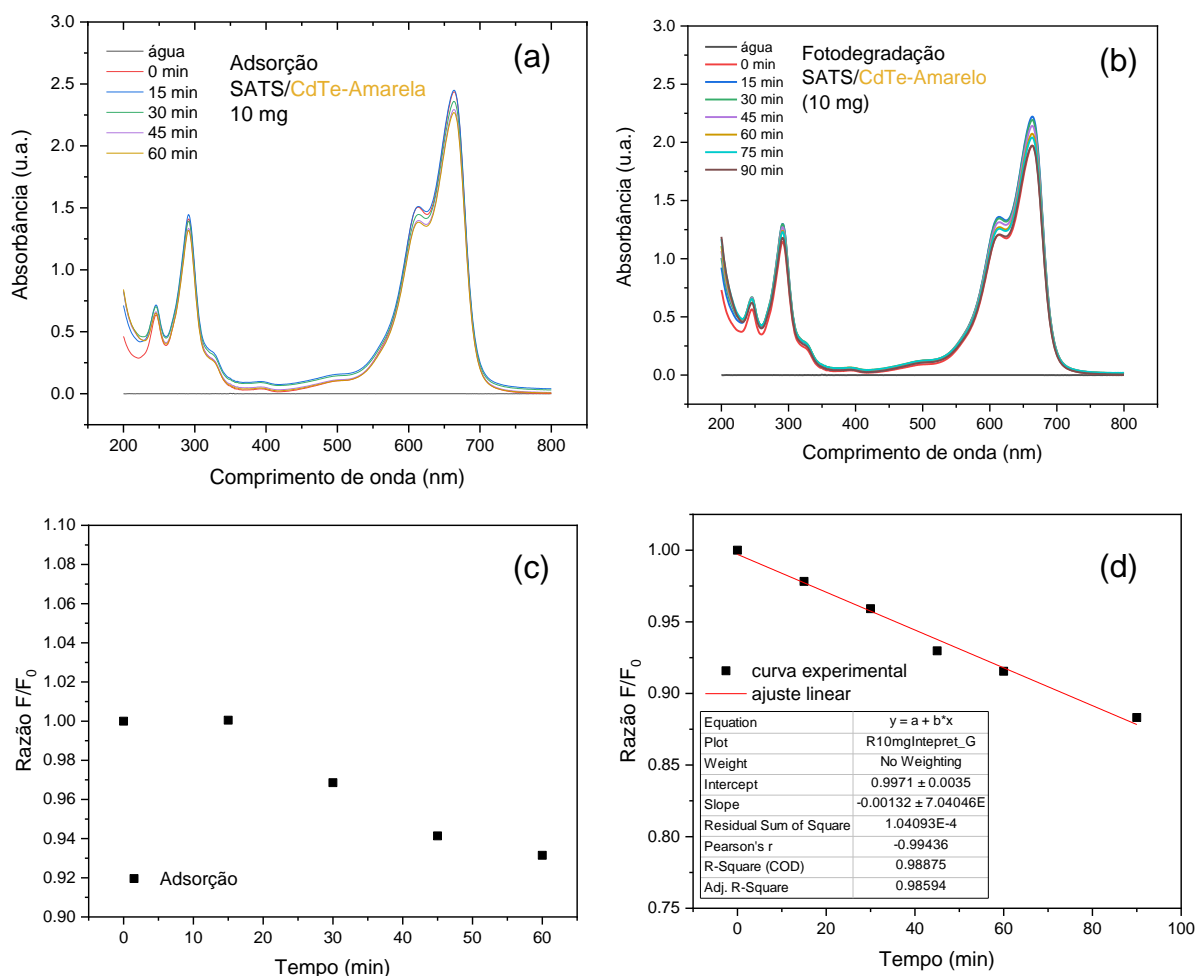


Fonte: A autora (2022).

De diferente modo ao reportado para os sistemas anteriores não foi observado um efetivo processo de adsorção na superfície do sistema SATS/CdTe-Laranja, verificável nas figuras 27a e 27c. Durante o processo de fotodegradação (figura 27c) observou-se a diminuição da intensidade de absorção relativa a banda centrada em 662 nm. Onde pode-se observar na curva de razão de intensidades (figura 27d) a diminuição da intensidade da absorção em 662 nm, chegando a fotodegradação de 11%.

Os resultados dos experimentos realizados com as amostras de SATS/CdTe-Amarelo são apresentados na figura 28.

Figura 28 - Ensaio de adsorção e razão de intensidades (a) e (c), e ensaio de fotodegradação e razão de intensidades (b) e (d) para amostra SATS/CdTe-Amarelo.

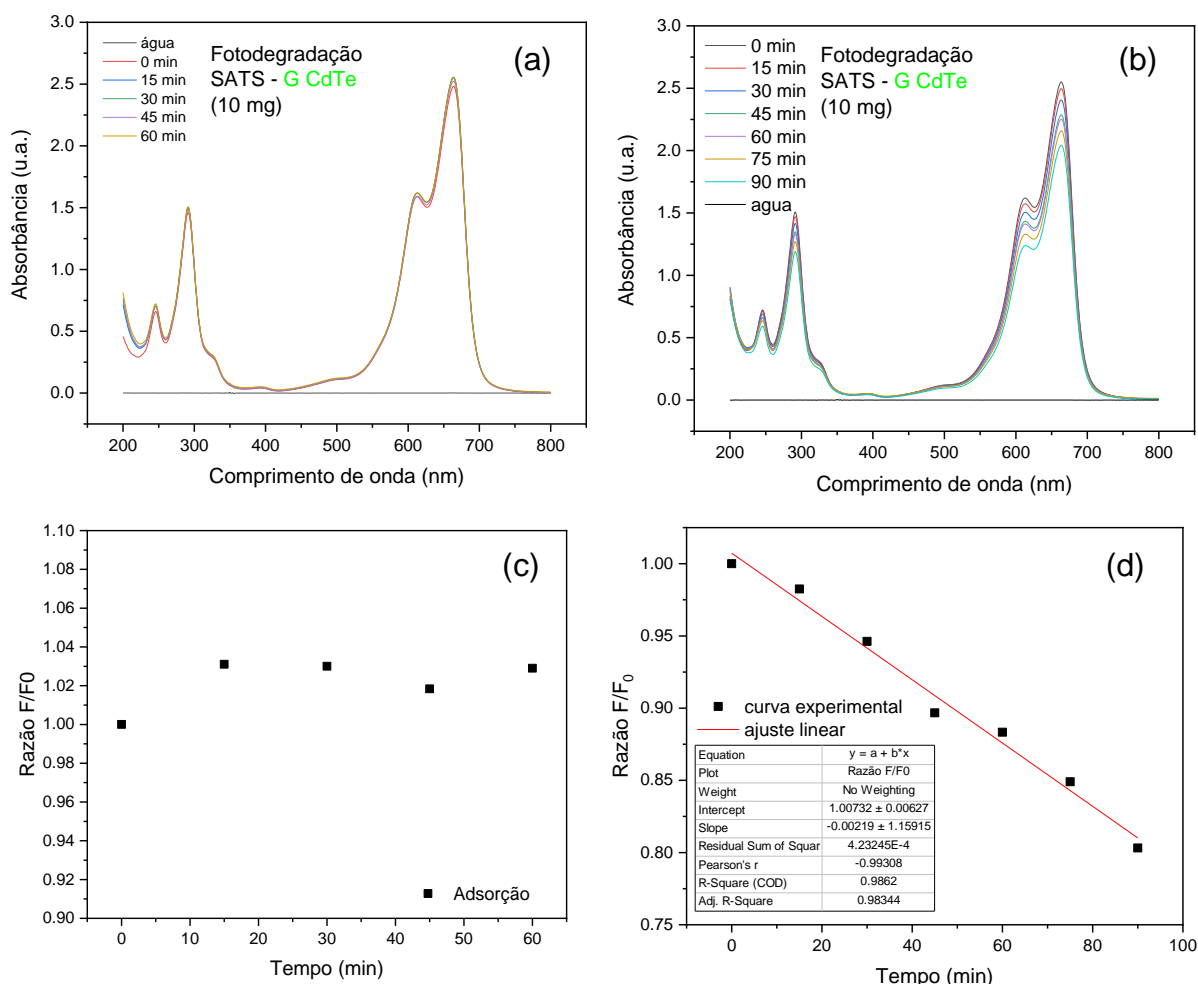


Fonte: A autora (2022).

Observou-se durante os experimentos que após 60 minutos, houve um processo gradual de adsorção, chegando a 6 % de adsorção do corante sobre a superfície do SATS/CdTe-Amarelo (figuras 28a e 28c). Com os ensaios de fotodegradação (figura 28b) observou-se a diminuição da intensidade de absorção em função do tempo de irradiação. Obtendo valores de fotodegradação da ordem de 12% (figura 28d).

O último ponto da investigação foram as amostras de SATS/CdTe-Verde, onde os resultados dos experimentos realizados são apresentados na figura 29.

Figura 29 - Ensaio de adsorção e razão de intensidades (a) e (c), e ensaio de fotodegradação e razão de intensidades (b) e (d) para amostra SATS/CdTe-Verde.



Fonte: A autora (2022).

De similar forma a amostra SATS/CdTe-Amarela, a amostra SATS/CdTe-Verde apresentou um perfil de baixa adsorção (figuras 29a e 29c). Fato que pode estar associado a escala de tamanho das nanopartículas e o impedimento estérico para processos de aproximação coplanares, promovido pelo agente AEAPTS e AMP.

Durante a etapa de fotodegradação, a amostra de SATS/CdTe-Verde promoveu progressiva fotodegradação do corante em função do tempo (figura 29b) e alcançando fotodegradação de 20 % do corante azul de metileno presente na solução (figura 29d).

A diferença entre os tamanhos do CdTe com emissão no vermelho e o CdTe com emissão no verde é de aproximadamente 1,98 nm, dessa forma, a interface exposta do CdTe-vermelho é menos influenciada espacialmente pelo AEAPTS do que o CdTe-verde (Tabela 4). Entretanto, o posicionamento relativo de bandas se mostra

o parâmetro mais importante para comparação do desempenho fotocatalítica. As amostras alcançaram progressivo aumento do percentual de azul de metileno fotodegradado em função do tempo de irradiação, alcançando a máxima fotodegradação (20 %) ao utilizar o fotocatalisador SATS/CdTe-Verde (Tabela 4). Tendo flutuações nas amostras onde foram ancoradas

Tabela 4 - Dados comparativos de parâmetros eletrônicos, morfológicos e performance de fotodegradação dos sistemas SATS/CdTe.

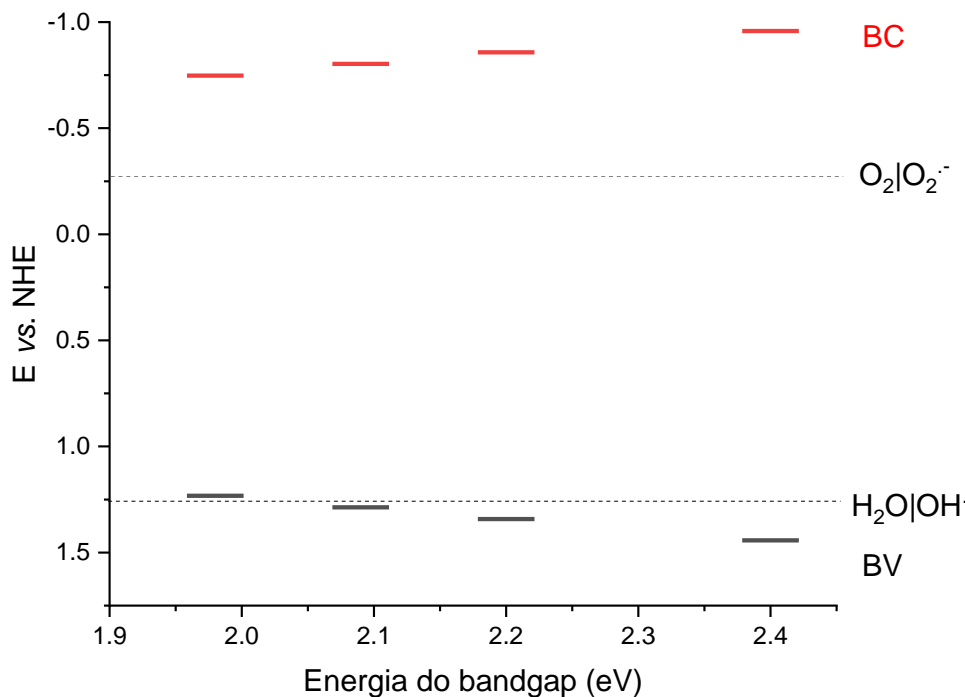
Amostra	Tempo de aquecimento (h)	λ_{abs} (nm)	E_g (eV)	Tamanho (nm)	Declive dos ajustes das curvas de fotodegradação (abs/min)	Máxima fotodegradação (%)
SATS	-	-	-	-	$- 5.438 \times 10^{-4}$	4,5
SATS/CdTe-Vermelha	12	581	1.98	3.51	$- 9,21 \times 10^{-4}$	8,6
SATS/CdTe-Laranja	8	559	2.09	3.34	$- 9,61 \times 10^{-4}$	11,0
SATS/CdTe-Amarela	4	523	2.20	2.86	$- 1,32 \times 10^{-3}$	12,0
SATS/CdTe-Verde	1	476	2.40	1.53	$- 2,19 \times 10^{-3}$	20,0

Fonte: A autora (2022).

A análise dos declives dos ajustes lineares das curvas de fotodegradação (Tabela 4) mostrou que com o aumento do E_g observa-se a diminuição do valor do declive, parâmetro que indica que a velocidade da reação de fotodegradação é maior para as amostras SATS/CdTe com menores tamanhos.

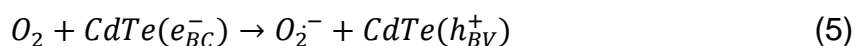
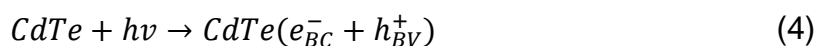
Esperava-se que com o aumento do *intervalo de bandas* e reposicionamento das bandas de valência e condução, que houvesse um progressivo aumento do desempenho fotocatalítica. Tal como apresentado no esquema proposto na figura 30:

Figura 30 - Posicionamento relativo de bandas dos pontos quânticos de CdTe-AMP.

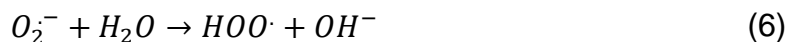


Fonte: A autora (2022).

Em uma análise termodinâmica, o posicionamento relativo de bandas em relação ao potencial de redução das espécies radicalares permite a verificação da possível formação dos radicais necessários para que ocorram processos de oxidação dos corantes. O potencial de redução do $O_2|O_2^{\cdot-}$ é de -0,18 V vs. NHE (KOPPENOL et al., 2010). Frente ao valor do potencial das bordas de condução, termodinamicamente, é favorável a formação de espécies $O_2^{\cdot-}$, visto que possuem os valores mais positivos de potencial elétrico ($E_{cel} = E_{red} - E_{oxi} > 0$). Portanto ao promover os elétrons da banda de valência para condução (eq. 4), um dos caminhos de recombinação de carga é a transferência de elétrons para o oxigênio molecular segundo a equação 5:



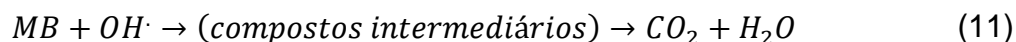
Em sucessivas etapas de recombinação de carga/massa haveria a formação do radical HO_2 (eq. 6) bem como a formação de OH^{\cdot} . (eq. 7, eq.8), sendo este último, o íon radical mais importante para oxidação do azul de metileno, segundo Nagamine (2020).



Para fechamento do ciclo fotocatalítico e reinserção do elétron na banda de valência do CdTe, evitando, assim, a fotocorrosão, são possíveis dois caminhos termodinâmicos: a oxidação direta do azul de metileno (eq. 9) ou a oxidação da água para formação do $OH\cdot$ (eq. 10).



De modo genérico a fotodegradação do azul de metileno seria descrita pela equação (11) levando a formação de dióxido de carbono e água, sendo esta a etapa completa de mineralização do corante:



Dessa forma, tem-se que o pH do meio exerce importante função cinética, associada a concentração de íons OH^- . Os resultados reportados por outros grupos apontam para a eficiência do sistema de telureto de cádmio para fotodegradação de corantes. Hanifehpour *et al.* (2016) reportaram 83,14 % de fotodegradação utilizando sistema CdTe:Nd e Nagamine (2020) reportaram fotodegradação na ordem de 80 % para azul de metileno, utilizando pontos quânticos de CdS.

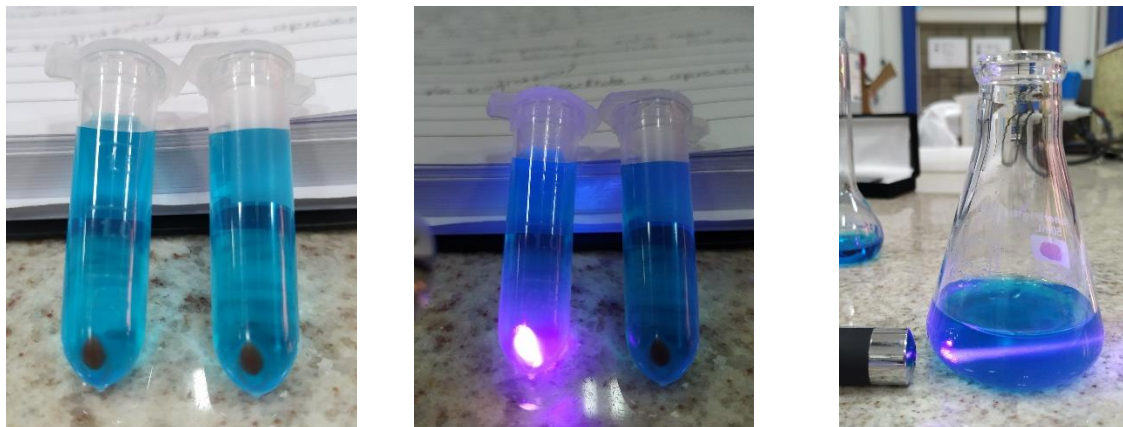
Entretanto, os experimentos foram conduzidos em meio ácido (pH = 5), sendo um dos caminhos de recombinação de carga e massa segundo a formação do peróxido de hidrogênio em meio ácido ($E = +0,91$ V vs NHE) (eq. 8) (KOPPENOL *et al.*, 2010):



Nestas condições, os elétrons podem ser reinseridos na banda de valência dos pontos quânticos. O que justifica a não observação de *quenching* de luminescência

durante os experimentos. A figura 31 mostra o aspecto das fases MB e SATS/CdTe, durante o processo de fotodegradação.

Figura 31 - Amostras após a etapa de centrifugação mantendo preservadas a luminescência e estabilidade.

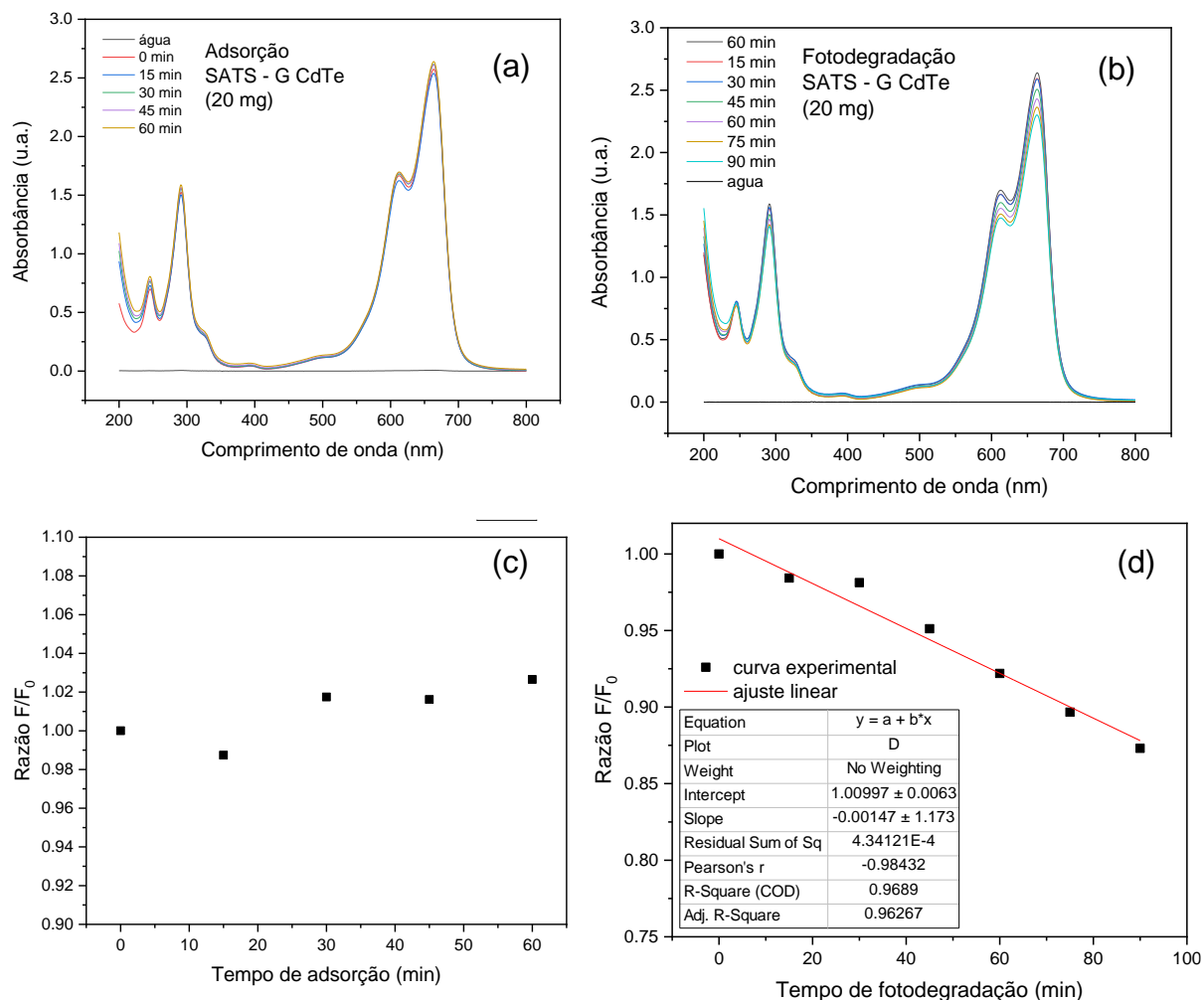


Fonte: A autora (2022).

Dessa forma, o pH de fotocatalise, levou a interrupção da etapa descrita na equação 6, não permitindo a formação em quantidades apreciáveis de $OH\cdot$. Dessa forma, os resultados apresentados são de alguma forma subdimensionados. Requerendo a investigação do efeito do pH sobre o desempenho fotocatalítico, visto que a fotodegradação baseada em oxidação com espécies radiculares, está ligada a concentração de espécies $OH_{(aq)}^-$ em solução.

No sentido de verificar o aumento do desempenho ainda dentro da região de pH 5, foi realizado o experimento de fotodegradação utilizando 20 mg de SATS/CdTe-Verde. Verificou-se o mesmo perfil de adsorção (figuras 32a e 32c) que o visualizado na amostra SATS/CdTe-Verde (10 mg). Obteve-se o perfil de fotodegradação em função do tempo de irradiação com luz solar simulada (figura 32b), alcançando 23 % de fotodegradação e declive de $-1,47 \cdot 10^{-3}$ Abs/min (figura 32d).

Figura 32 - Ensaio de adsorção e razão de intensidades (a) e (c), e ensaio de fotodegradação e razão de intensidades (b) e (d) para amostra SATS/CdTe-Verde (20 mg).



Fonte: A autora (2022).

Com tal experimento, verificou-se que não há maiores ganhos de fotodegradação ao dobrar a massa do fotocatalisador. No entanto, este resultado também foi influenciado pelo pH 5.

Com o trabalho pode-se vislumbrar toda a etapa de design estratégico de materiais dedicados para fotocatalise, desenvolvendo a síntese, hierarquização e caracterização do fotocatalisador proposto. Sendo um importante marco para o desenvolvimento futuro de novos e mais eficientes materiais fotocatalisadores.

6 CONCLUSÃO

É evidente que é necessário pensar e desenvolver formas alternativas de tratamentos de efluentes a fim de otimizar os recursos financeiros e ambientais. Neste trabalho, foram produzidas estruturas luminescentes fotocatalisadoras baseadas na micro/nano estrutura do CdTe/SATS com o intuito de realizar o tratamento de efluentes de forma a degradar o corante modelo azul de metileno em solução.

Foi utilizado um método eletroquímico para a síntese dos PQs de CdTe estabilizados por AMP e a superfície da sílica foi modificada, permitindo o acoplamento das nanopartículas na estrutura, cujas características adsorvente e luminescente foram mantidas, como comprovado pelas análises fotoluminescentes e de BET. A nova metodologia oferece uma alternativa de sensibilização da superfície da microesfera de sílica modificada visando a melhoria das propriedades de adesão, o qual melhorou o contraste, a sensibilidade e a seletividade se comparado aos métodos tradicionais.

Além disso, o trabalho propõe a análise da efetividade dos PQs com posicionamento relativos de bandas distintos modulados em diferentes cores (verde, amarelo, laranja e vermelho) a partir dos tempos de aquecimento (1h, 4h, 8h e 12h, respectivamente) na fotodegradação do corante azul de metileno, no qual o CdTe-Verde se mostrou mais efetivo, com uma maior velocidade da reação de fotodegradação, chegando a degradar 20% do corante em solução. A partir de testes adicionais, verificou-se ainda que o aumento da quantidade de fotocatalisador (de 10mg para 20 mg) não influencia nos resultados de fotodegradação.

PERSPECTIVAS

- ✓ Outros níveis que serão investigados são a relação fotocatalisador/corante (m/m), pH da solução de MB e tempo de exposição na etapa de fotodegradação.
- ✓ Elucidação completa do mecanismo de fotodegradação será investigado aplicando um radical scavenger.
- ✓ Caracterizar os produtos de degradação.
- ✓ Aplicação de outros fotocatalisadores baseados em quantum dots (CdS e CdSe).
- ✓ Avaliar a possibilidade de reutilização do substrato pensando no âmbito da química verde.
- ✓ Avaliar a eficiência de diferentes agentes estabilizantes.
- ✓ Aferir a curva de irradiação do MB sem o fotocatalisador.
- ✓ Construir curva de calibração do MB em diferentes concentrações para cálculo da eficiência de fotodegradação, visando o cálculo de eficiência de fotodegradação.

REFERÊNCIAS

- AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. O uso da sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, v. 23, n.4, p. 496 – 503, 2000.
- ALEXANDRIDIS, P. Gold Nanoparticle Synthesis, Morphology Control, and Stabilization Facilitated by Functional Polymers, **Chem. Eng. & Tech.**, 2011, 34, 1, 15-28.
- BARACHO, R. V.; CARVALHO, L. B.; ANDRADE, J. M.; VENCESLAU, A. F. A.; ROCHA, D. A.; PINTO, L. M. A. Obtenção e caracterização de material híbrido entre sílica e ciclodextrinas. **Química Nova**, v. 38, n. 8, p. 1063 – 1067, 2015.
- BROUWER, A.M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report), **Pure Appl. Chem.**, 2011, 83, 2213–2228.
- BERA, D.; QIAN, L.; TSENG, T.; HOLLOWAY, P. H. Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review. **Materials (Basel)**, 2010, 3(4): 2260–2345.
- CHENA, C.C.; LUA, C. S.; CHUNG, Y. C.; JANA, J. L. UV light induced photodegradation of malachite green on TiO₂ nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, 2007, 141, 520-528.
- DAGTEPE, P.; CHIKAN, V./ JASINSKI, J.; LEPPERT, V. J. Quantized growth of CdTe quantum dots; Observation of magic sizes cdte quantum dots. **J. Hphys. Chem. C**, 2007, 111, 14977 –14983.
- DAVIS, B. H.; J. **Phys. Chem.** 2986, 90, 4702.
- DIAS, J. M. M. **Desenvolvimento de fases estacionárias quirais para cromatografia líquida de alta eficiência a partir de polipirrois e politiofenos contendo centros estereogênicos**. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2011.
- EDVINSSON, T. Optical quantum confinement and photocatalytic properties in two-, one- and zero-dimensional nanostructures. **R. Soc. Open Sci.**, 2018, 5, 180387.
- FARIAS, R. F. de. **Química de coordenação fundamentos e atualidade**. 2 ed. São Paulo: Átomo, 2009. 420p.
- FREITAS, D. de V. **Eletrossíntese e caracterização de Pontos quânticos de CdTe e CdSe**. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2015.
- FREITAS, D. V.; PASSOS, S. G. B.; DIAS, J. M. M.; MANSUR, A; CARVALHO, S. M.; MANSUR, H.; NAVARRO, M. **Sensors Actuators, B Chem.**, 2017, 250, 233–243.
- GAO F.; HAN J.; LV C.; WANG Q.; ZHANG J.; LI Q.; BAO L.; LI X. Application of core-shellstructured CdTe@SiO₂ quantum dots synthesized via a facile solution method for improving latent fingerprint detection. **J Nanoparticle Res.**, 2012, 14, 1191.

GAO, P.; LIU, J.; ZHANG, T.; SUN, D. D.; NG, W. Hierarchical TiO₂/CdS “spindle-like” composite with high photodegradation and antibacterial capability under visible light irradiation - **Journal of Hazardous Materials.**, 2012, Volumes 229–230, 209-216.

GAPONIK, N.; ROGACH, A. L. **Phys. Chem.**, 2010, 12, 8685–93.

HANIFEHPOUR, Y.; HAMNABARD, N.; KHOMAMI, B.; JOO, S. W.; MIN, B.; JUNG, J. H. A novel visible-light Nd-doped CdTe photocatalyst for degradation of Reactive Red 43: Synthesis, characterization, and photocatalytic properties. **Journal of Rare Earths.**, 2016, 34, Pages 45-54

HECHT, H.G. The Interpretation of Diffuse Reflectance Spectra, **J. Res. NBS A Phys. Ch.**, 1976, 80, 567–583.

HEIGHT, M. J.; PRATSINIS, S. E.; MEKASUWANDUMRONG, O.; PRASERTHDAM, P. Ag-ZnO catalyst for UV-photodegradation of methylene blue. **Applied Catalysis B: Environmental.**, 2005, 63 p. 305–312.

HERMANN, J. M.; Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal os various types of aqueous pollutants. **J. Catal. Today.**, 1999, 53, 115-129.

HONG, H. S.. **ZnSe-Based Quantum Dots.** [Acesso em 26/04/22]. Disponível em: <https://www.materialsquare.com/blog/column-znse-based-quantum-dots-en>

HWANG, N.; BARRON, A. R. **BET surface area analysis of nanoparticles.** 2011. [Acesso em 11/05/22]. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Hassan_Alshamsi/post/can_I_use_BET_to_astimate_the_porosity_of_a_thin_layer_few_microns_made_of_metal_NP_and_polymer/attachment/59d64e5c79197b80779a7b8a/AS:492443244400640@1494419026422/download/bet-surface-area-analysis-of-nanoparticles-1.pdf

KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de rocesso de oxidação avançada.** Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2004.

KISHOR, R.; PURCHASE, D.; SARATALE, G. D.; FERREIRA, L. F. R.; BILAL, M. CHANDRA, R. BHARAGAVA, R. N. Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety. **Journal of Environmental Chemical Engineering.**, 2021, 105012, 2213-3437.

KOPPENOL, W. H.; STANBURY, D. M.; BOUNDS, P. L. Electrode potentials of partially reduced oxygen species, from dioxygen to water. **Free Radical Biology and Medicine.**, 2010, 49, 317-322.

MALDANER, L.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Fases estacionárias modernas para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa. **Química Nova**, 2020, 33, 7, 1559.

MANSUR, H. S. Wiley Interdiscip. **Rev. Nanomed. Nanobiotechnology**, 2010, 2, 113–29.

MAZING, D.S.; BROVKO, A. M.; MATYUSHKIN, L.B.; ALEKSANDROVA, O. O.; MSHNIKOV, V. A. Preparation of cadmium selenide colloidal quantum dots in non-coordinating solvent octadecene. **J. of Phys: Conf. Ser.**, 2015, 661, 012033.

MOHABANSI, N. P.; PATIL, V. B.; YENKIE, N. A comparative study on photo degradation of methylene blue dye effluent by advanced oxidation process by using TiO₂/ZnO photo catalyst. **Nagpur: Rasayan J. Chem.**, 2011.

NAGAMINE, M.; OSIAL, M.; JACKOWSKA, K.; KRYSINSKI, P.; WIDERA-KALINOWSKA, J. Tetracycline Photocatalytic Degradation under CdS Treatment. **J. Mar. Sci. Eng.**, 2020, 8 (7), 483;

NETO, J. E. F. **Oxidação química do corante azul de metileno utilizando Processos Oxidativos Avançados (POAs)**. Morrinhos: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, 2016.

NGUYEN, V. K.; PHAM, K. D.; TRAN, N. Q.; DANG, L. H.; NGUYEN N. H.; NGUYEN T. M.; VIET, N. T.; OH, J.; BUI, T.; LUONG B. T. Stabilizers on Mn ZnSe quantum dots synthesized by using green method. **Green Proc. and Syn.**, 2022, 11, 327-337.

OPPENLANDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air**. Weinheim: Wiley-Vch Veriag, 2003.

PANDEY, A. K.; AHMAD, M. S.; ALIZADEH, M.; RAHIM, N. A. Improved electron density through hetero-junction binary sensitized TiO₂/ CdTe / D719 system as photoanode for dye sensitized solar cell - **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, 2018, 101, 139-143.

PASSOS, S.G. B.; FREITAS, D. V.; DIAS, J. M. M.; NETO, E. T.; NAVARRO, M. One-pot electrochemical synthesis of CdTe quantum dots in cavity cell. **Electrochimica Acta**, 190, 2016, 689-694.

PIMENTEL, C. S. de L. **Pontos quânticos de CdTe: obtenção, caracterização e marcação frente a larvas de aedes aegypti**. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2015.

RAMANERY, F. P.; MANSUR. A. A.; MANSUR, H. S. One-step colloidal synthesis of biocompatible water-soluble ZnS quantum dot/chitosan nanoconjugates., **Nanoscale Res. Lett.**, 2013, 8, 512-525.

RAMÍREZ-HERRERA, D. E.; REYES-CRUZALEY, A. P.; DOMINGUEZ, G.; PARAGUAY-DELGADO, F.; TIRADO-GUÍZAR, A.; PINA-LUIS, G. CdTe Quantum Dots Modified with Cysteamine: A New Efficient Nanosensor for the Determination of Folic Acid. **Sensors**, 2019, 19(20), 4548.

RIBEIRO, A.T.S.; BEZERRA, V.V.L; BARTOLOMEU, R.A.C; ABREU, C.A.M.; FILHO, N.M.L; SILVA A.O.O; MARANHÃO, L.C.A; MERINO, D.; SANZ, O.; MONTES, M.;

MACAHADO, M.; ALMEIDA, L. C. Influence of sucrose addition and acid treatment of silica-supported Co-Ru catalysts for Fischer-Tropsch synthesis, **Fuel**, 2018, 231, 157–164.

SHAFQAT, S. S.; KAHN A.A.; ZAFAR, M.N.; ALHAJI, M.H.; SANAULLAH. K.; SHAQFAT S. R.; MURTAZA, S.; PANG, S.C. Development of amino-functionalized silica nanoparticles for efficient and rapid removal of COD from pre-treated palm oil effluent, **J. Mater. Res. Technol.**, 2019, 8, 385–395.

SHI, Y.; WANG, J.; LI, S.; WANG, Z.; ZANG, X.; ZU, X.; ZHANG, X.; GUO, F.; TONG, G. Photoluminescence-enhanced CdTe quantum dots by hyperbranched poly(amidoamine)s functionalization. **Jou. of Mat. Res.**, 2013, 28, 1940 – 1946

SANTANA, V. S. **Estudo da descoloração de efluentes de indústrias têxteis, sintéticos e naturais, pela ação fotocatalítica de óxidos semicondutores.** Maringá: Universidade Federal de Maringá, 2012.

SARKAR, S.; SARKAR, P. Electronic structure and *intervalo de bandas* engineering of CdTe semiconductor nanowires, **J. Mater. Chem.**, 2012, 22, 10716–10724.

SMYDER, J. A.; KRAUSS, T. D. Coming attractions for semiconductor quantum dots. **Materials Today**, v. 14, p. 382–387, 2011

SOLTANI, N.; SAION, E.; HUSSEIN, M. Z.; ERFANI, M.; ABEDINI, A.; BAHMANROKH, G.; NAVASERY, M. VAZIRI, P. Visible light-induced degradation of methylene blue in the presence of photocatalytic ZnS and CdS nanoparticles. **Int. J. Mol. Sci.**, 201, 13, 122242-122258.

SOUSA, F. L. N. **Eletrossíntese De Nanocristais De Calcogenetos (S, Se E Te) De Prata Índio: Caracterização E Aplicação.** Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2021.

TZOUNIS, L.; CONTREAS-CACERES, R.; SCHELLKPF, L.; JAHNICHEN, D.; FISCHER, D. CAI, C.; UHLMANN, P.; STAMM, M. Controlled growth of Ag nanoparticles decorated onto the surface of SiO₂ spheres: a nanohybrid system with combined SERS and catalytic properties. **RSC Adv.**, 2014, 4, 17846–17855.

TALEBI, S.; CHAIBASKHSH, N.; MORADI-SHOEILI, Z. Application of nanoscale ZnS/TiO₂ composite for optimized photocatalytic decolorization of a textile dye. **Journal of Applied Research and Technology**, 2017, 15, 378-385.

YU, W. W.; QU, L.; GUO, W.; PENG, W. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. **Chem. Mater.**, 2003, 15, 14, 2854-2860.

ZHANG, W.; LI, Z.; SHI, L.; LI, Z.; LUO, Y.; LIU, Q.; HUANG, R. Methyltrichlorosilane modified hydrophobic silica aerogels and their kinetic and thermodynamic behaviors. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, 2019, 89, 448–457.