

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

CRISTIANE DA CUNHA NASCIMENTO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM  
FOTOCATÁLISE DE NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES  
DE SULFETO DE CÁDMIO SUPORTADOS EM ARGILA  
TIOLADA.

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL

MARÇO DE 2011

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM FOTOCÁLISE DE  
NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES DE SULFETO DE CÁDMIO  
SUPPORTADOS EM MONTMORILLONITA TIOLADA.

CRISTIANE DA CUNHA NASCIMENTO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:



---

Prof.<sup>a</sup> Iara de Fátima Gimenez, Dr.



---

Prof.<sup>a</sup> Alexilda Oliveira Souza, Dr.



---

Prof. Adriano Bof de Oliveira, Dr.

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL

MARÇO DE 2011

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

N244s Nascimento, Cristiane da Cunha  
Síntese, caracterização e aplicação em fotocatalise de nanocristais semicondutores de sulfeto de cádmio suportados em argila tiolada / Cristiane da Cunha Nascimento. – São Cristóvão, 2011.  
139 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2011.

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Iara de Fátima Gimenez

1. Nanotecnologia. 2. Nanocristais. 3. Fotocatálise. 4. Quantum dots. 5. Sulfeto de cádmio. 6. Montmorillonita tiolada. I. Título.

CDU 606:546.48

*Dedico todo este trabalho a minha avó e madrinha Aurelina (In memoriam),  
uma das pessoas mais célebres que já conheci em toda a minha vida,  
a qual tento espelhar-me em diversos momentos da vida.*

*Pois, mesmo não estando aqui nesse momento,  
tenho certeza que estarás torcendo por mim.*

*“O correr da vida embrulha tudo. A vida é assim, esquenta e esfria, aperta e depois afrouxa, aquieta e depois desinquieta. O que ela quer da gente é coragem. O que Deus quer é ver a gente aprendendo a ser capaz de ficar alegre e amar, no meio da alegria. E ainda mais no meio da tristeza. Todo o caminho da gente é resvaloso, mas cair não prejudica demais, a gente levanta, a gente sobe, a gente volta”.*

*(João Guimarães Rosa em “Grande Sertão Veredas”, 1956).*

## AGRADECIMENTOS

- ☒ Antes de tudo agradeço a Deus por esse momento memorável, pois apesar dos diversos problemas enfrentados, me mostrou através do seu infinito amor que é possível alcançar tudo que sonhamos.
- ☒ Aos meus pais José e Izabel por toda a luta e incentivo nessa jornada de estudos. Aos meus irmãos Clevérton, que apesar de todas as brigas possui um coração bondoso e a Maísa minha irmã querida, que mesmo sendo muito capitalista sempre fez tudo que eu lhe pedisse (mas tinha que ser pago...rsrsrs).
- ☒ Ao meus tios, tias, avós, avôs, primos e primas que comemoraram a cada vitória alcançada.
- ☒ Ao meu noivo Silvânio, quem encontrei de forma inusitada, que possui uma grandiosa maneira de amar e uma generosidade sem igual. Na verdade não encontro palavras para te descrever devidamente.....
- ☒ A minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr. Iara de Fátima Gimenez pela orientação, bons conselhos e demonstração de amizade desde a iniciação científica.
- ☒ Ao Prof<sup>o</sup>. Dr. Marcelo Leite, por ser a minha maior inspiração na vida acadêmica, já no meu primeiro período de curso.
- ☒ Ao Prof<sup>o</sup>. Dr. Nirvan Bezerra da Costa Jr. pela paciência durante boa parte da iniciação científica, que mesmo com sua desorganização consegue ser uma das pessoas a qual admiro muito.
- ☒ A Prof<sup>a</sup>. Dr. Ledjane Silva Barreto, uma mulher que contemplo muito, com uma competência inigualável.

- ☒ Aos meus amigos do laboratório LQC, Leandro (grande pofe), Danilo (tô sofrendo), Grazi (sem juízo), Kelly (ohhh Kelly), Maria (prefeita de Itabaiana), Luciano (das galinhas), Douglas (Peitinho), Silvando e Júlio (Pipus) por todos os momentos de baderna.
- ☒ Aos amigos do laboratório QUIIOM, Osmir, Thiago, Kubota, Liliane, Erick e Berg (agregado) pelo companheirismo e dedicação ao trabalho.
- ☒ Aos amigos de turma tanto da graduação quanto do mestrado, em especial, Cintya, Juh, Tonho, Tamâra, Wdvan, Samuel, Rafa, Janaina, Elisângela, Josi, Iuri e Fabricio pelo sacrifício que enfiaram em diversas disciplinas.
- ☒ A todos os amigos particularmente a Joana, Valéria, Magali, Ronaldo, Wesley, Rafaela, Edu, Thalita e Genelane por todos os momentos juntos.
- ☒ Ao meu amigo Ricardo, pessoa a qual admiro muito e com certeza fez e fará parte de toda a minha vida. Sempre foi uma pessoa para todos os momentos, difíceis, alegres, angustiantes, em fim, eu nunca vou esquecer esse magrelo e meu obrigada por tudo...
- ☒ A minha amiga Gabi, guerreira de todas as horas....te admiro muito!!!
- ☒ Ao Prof<sup>o</sup>. Dr. Mario Ernesto e ao Prof<sup>o</sup> Dr. Frederico de Carvalho Cunha por ajudarem a manusear diversos aparelhos de fundamental importância em todo trabalho.
- ☒ A Capes, CNPq e Fapitec pelos auxílios concedidos.
- ☒ A todos aqueles que, de forma direta e indireta ajudaram na realização e elaboração desse trabalho.....

**Muito Obrigada!!!!!!**

## RESUMO

Resumo da dissertação apresentada ao P<sup>2</sup>CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (M.Sc.)

### SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE DE NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES DE SULFETO DE CÁDMIO SUPORTADOS EM ARGILA TIOLADA.

Cristiane da Cunha Nascimento

Março/2011

Orientador: Iara de Fátima Gimenez

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

O desafio da nanotecnologia, ciência que estuda os fenômenos e manipulação de materiais em escala nanométrica (1-100 nm), é o controle de composição, forma e tamanho de nanomateriais, parâmetros que influenciam as propriedades físicas, químicas, óticas e eletrônicas. Dentro desse contexto, os *quantum dots* (QDs) são nanopartículas semicondutoras que têm atraído uma atenção considerável devido as suas propriedades óticas e eletrônicas, que são fortemente dependente da sua dimensão. Os QDs de sulfeto de cádmio (CdS) apresentam importantes propriedades de fotoluminescência, que possibilitam aplicações em sistemas optoeletrônicos, nanosemicondutores, fotocatalise, fotodegradação de poluentes na água etc. Neste trabalho, apresentamos os resultados da síntese, caracterização e aplicação em fotocatalise e adsorção dos nanocristais de CdS, na presença e na ausência de dopagem com íons Mn (II), suportados em Montmorilonita Tiolada (MT). Os materiais obtidos

foram caracterizados por Espectroscopia de Absorção no UV-vis, Difração de Raios-X, Fotoluminescência e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução. Os efeitos do tamanho das nanopartículas foram estudados por espectroscopia de UV-visível que mostraram uma absorção máxima em 470 e 460 nm para diferentes proporções da MT. Os difratogramas indicaram três picos relacionados às nanopartículas do CdS que corresponde a fase cúbica do CdS, o que foi corroborado com os dados de HRTEM. Os espectros de fotoluminescência mostram bandas de emissão em torno de 470, 476, 484 e 495 nm atribuídas à recombinação direta dos pares elétron-buraco, e a presença de um ombro em torno de 578 nm, atribuída a recombinação radiativa em níveis de armadilhas provenientes de imperfeições do material. As imagens de HRTEM para a amostra de CdS/MT 200 mg sugerem a presença de nanocristais de CdS monocristalinos, com diâmetro de aproximadamente 4,8 nm, agregados na forma de partículas policristalinas com um tamanho aproximadamente entre 45 nm intercalados nas lamelas da argila. A atividade fotocatalítica do CdS/MT e do CdS:Mn/MT foi estudada através da fotodegradação da Rodamina 6G (R6G) sob irradiação solar. Os resultados evidenciaram uma diminuição da intensidade das bandas e um deslocamento de 526 para 505 nm do máximo de absorção com o aumento do tempo, indicando a formação de intermediários de degradação. De acordo com os resultados de fotocatalise, após 80min de reação praticamente, praticamente todo o corante havia sido degradado, enquanto que para o ensaio de adsorção após os 20 primeiros minutos não houve mudanças significativas na concentração do corante nas amostras. A taxa de descolorização do corante mostrou que, depois de 80 min, os QDs tiveram uma efetiva indução na degradação da R6G e que a descoloração fotocatalítica da R6G pode ser descrita por um modelo cinético de pseudo primeira ordem.

**Palavras-Chave:** *Quantum Dots*, Sulfeto de Cádmio, Montmorillonita Tiolada, Fotocatálise, Rodamina 6G.

# ABSTRACT

Abstract of Dissertation presented to P<sup>2</sup>CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Materials Science and Engineering (M.Sc.)

## SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION IN PHOTOCATALYSIS OF SEMICONDUCTOR CADMIUM SULFIDE NANOCRYSTALS SUPPORTED ONTO THIOLATED CLAY

Advisors: Iara de Fátima Gimenez

Department: Materials Science and Engineering

The challenge of nanotechnology, the science that studies the phenomena as well as the manipulation of materials at nanoscale (1-100 nm) is the control of composition, shape and size of nanoparticles, parameters that influence the physical, chemical, optical and electronic properties. In this context, the so-called quantum dots (QDs) are semiconductor nanoparticles which have attracted considerable attention due to their heavily size-dependent optical and electronic properties. Cadmium sulfide (CdS) QDs exhibit important photoluminescent properties, allowing applications in optoelectronic systems, photocatalysis, photodegradation of pollutants in the water medium etc. In this work, we present the results of the synthesis and characterization of CdS nanocrystals, in the absence and in the presence of doping Mn (II) ions, supported on Montmorillonite thiolated (MT) as well as their application as photocatalysts. The materials were characterized by UV-Vis absorption spectroscopy, X-ray diffractometry, photoluminescence spectroscopy and High-Resolution transmission electron microscopy. The effects of nanoparticle size, evaluated first by UV-visible spectroscopy, showed that the absorption maximum changed from 470 to 460 nm for different proportions of the support relative to CdS precursors. The XRD patterns showed three peaks of CdS nanocrystals related to the cubic phase of CdS. The photoluminescence spectra have shown emission bands around 470, 476, 484 and 495

nm, attributed to direct recombination of electron-hole pairs, and the presence of a shoulder around 578 nm, attributed to radiative recombination in trap levels from surface defects. HRTEM images for the sample of CdS/MT 200 mg suggest the presence of monocrystalline CdS nanocrystals with approximately 4.8 nm which assemble together forming polycrystalline aggregates with a size from about 45 nm intercalated into clay layers. The photocatalytic activity of CdS/MT and CdS:Mn / MT was studied by Rhodamine 6G (R6G) photodegradation under sunlight irradiation. The results have shown a decrease in the intensity of the bands in addition to a shift from 526 to 505 nm in the absorption maximum with increasing time. According to the results of photocatalysis after 80min practically all the dye had been degraded, on the other hand, for the adsorption test, after the first 20 minutes there were no significant changes in the dye concentration. The rate of decolorization of dye showed that after 80 min the QDs have an effective induction in the degradation of R6G and the photocatalytic decolorization of R6G can be described by a pseudo first order kinetic model.

**Key-words:** Quantum Dots, Cadmium Sulfide, Tiolated Montmorillonite, Photocatalysis, Rhodamine 6G.

# SUMÁRIO

Sumário.....	ix
Lista de Figuras.....	xii
Lista de Tabelas.....	xv
Lista de Símbolos.....	xvi
<b>CAPÍTULO 1</b>	
1. Introdução.....	02
<b>CAPÍTULO 2</b>	
2. Revisão Bibliográfica	
2.0 Nanotecnologia: Breve Histórico e Aspectos Gerais.....	06
2.1 Semicondutores	
2.1.1 Orbitais Moleculares e Estruturas de Bandas.....	09
2.1.2. Nível de Fermi.....	11
2.1.3 Semicondutores Intrínsecos.....	12
2.1.4 Semicondutores Extrínsecos.....	13
2.2 Confinamento Quântico.....	15
2.3 Éxcitons.....	18
2.4 Raio de Bohr.....	19
2.5 Massa Efetiva.....	20
2.6 Quantum Dots de Sulfeto de Cádmio.....	21
2.7 Montmorillonita: Uma abordagem geral.....	23
2.8 Processos Oxidativos Avançados.....	27
2.9 Fotocatálise Heterogênea.....	29
2.10 Mecanismo de Fotodegradação Catalítica.....	31
2.11 Fatores que afetam a fotocatálise.....	33
2.12 Fotocatálise aplicada a degradação da Rodamina 6G.....	36

## **CAPÍTULO 3**

### **3. Objetivos**

3.1. Objetivo Geral.....	40
3.2. Objetivos Específicos.....	40

## **CAPÍTULO 4**

### **4. Metodologia**

4.1. Metodologia de Síntese de CdS/MT.....	43
4.2. Metodologia de Síntese de CdS:Mn/MT.....	44
4.3. Metodologia da Fotocatálise e Adsorção do CdS/MT.....	45
4.4. Caracterização das Amostras.....	46

## **CAPÍTULO 5**

### **5. Resultados e Discussões**

5.1. Estudo dos nanocompósitos de CdS/MT por Espectroscopia Uv-vis.....	49
5.2. Estudo dos nanocompósitos de CdS/MT por difração de Raios-X.....	52
5.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM).....	55
5.4. Estudo dos nanocompósitos de CdS/MT por medidas de Fotoluminescência.....	58
5.5. Estudo dos nanocompósitos dopados CdS:Mn/MT por Espectroscopia Uv-visível.....	62
5.6. Estudo dos nanocompósitos dopados CdS:Mn/MT por difração de Raios-X.....	64
5.7. Fotoluminescência do CdS:Mn/MT.....	66
5.8. Fotocatálise.....	70
5.8.1. Espectro de Absorção no Uv-vis do corante.....	71
5.8.2. Descolorização do Corante.....	74
5.8.3. Mecanismo de Fotodegradação.....	76
5.8.4. Estudo Cinético.....	79

## **CAPÍTULO 6**

### 6. Considerações Finais

6.1. Considerações Finais.....	84
--------------------------------	----

## **CAPÍTULO 7**

### 7. Trabalho Futuros

7.1. Trabalhos Futuros.....	88
-----------------------------	----

## **CAPÍTULO 8**

### 8. Referências Bibliográficas

8.1. Referências Bibliográficas.....	90
--------------------------------------	----

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01	Aumento no número de publicações em jornais sobre a nanotecnologia vinculados a editora Elsevier.....	08
Figura 02	Representação esquemática da formação de bandas de valência e condução pelo rearranjo de orbitais.....	10
Figura 03	Representação simplificada de possíveis estruturas de bandas.....	11
Figura 04	Representação das distâncias entre as bandas em um semicondutor intrínscio.....	13
Figure 05	Estrutura de banda em semicondutores do tipo n.....	14
Figure 06	Descrição esquemática das mudanças de densidades de energia em função do confinamento quântico.....	16
Figure 07	Ocupação dos estados eletrônicos.....	18
Figura 08	Estrutura molecular da montmorillonita filossilicatos 2:1.....	25
Figure 09	Versão adptada da representação esquemática da partícula de um semicondutor.....	30
Figura 10	Estrutura Química do anel xanteno, da rodamina e da fluoresceína.....	36
Figura 11	Espectro de Absorção no UV-vis dos nanocompósitos de CdS/MT 100mg, CdS/MT 150mg, CdS/MT 200mg e CdS/MT 300mg.....	50
Figura 12	Difratograma de Raio-X da MT e do CdS/MT em diferentes proporções.....	53
Figura 13	HRTEM de aglomerados de CdS/MT 200mg numa escala de 200nm...	56

Figura 14	HRTEM de NCs de CdS/MT 200mg numa escala de 50nm.....	57
Figura 15	HRTEM de NCs de CdS/MT 200mg numa escala de 10nm.....	58
Figura 16	Representação esquemática dos possíveis processos de fotoluminescência.....	59
Figura 17	Espectro de emissão dos nanocompósitos de CdS/MT em diferentes proporções com uma excitação no comprimento de onda de 450nm.....	61
Figura 18	Espectro de Absorção no UV-vis dos nanocompósitos de CdS:Mn/MT em diversas proporções e do CdS/MT 200mg.....	64
Figura 19	Difratograma de Raio-X dos nanocompósitos de CdS:Mn/MT em diversas proporções e do CdS/MT 200mg.....	65
Figura 20	Representação esquemática do mecanismo proposto do CdS dopado com Mn <sup>2+</sup> .....	67
Figura 21	Espectro de emissão dos nanocompósitos de CdS:Mn/MT em diversas proporções e do CdS/MT 200mg com uma excitação no comprimento de onda de 450nm.....	70
Figura 22	Representação da estrutura molecular da Rodamina 6G.....	71
Figura 23	Espectro de absorção da R6G em presença do catalisador CdS/MT 200mg sob irradiação solar a diferentes intervalos de tempo.....	72
Figura 24	Espectro de absorção da R6G em presença do catalisador CdS:Mn/MT 0,5 sob irradiação solar a diferentes intervalos de tempo..	72
Figura 25	Dependência da absorbância em 526nm em função do tempo nos ensaios de adsorção e fotocatalise da R6G nos catalisadores CdS/MT 200mg e CdS:Mn/MT 0,5 a diferentes intervalos de tempo.....	74
Figura 26	Variação da eficiência da descolorização da R6G para o CdS/MT	76

	200mg e CdS:Mn/MT 0,5 em função do tempo.....	
Figura 27	Gráfico de $\ln C_0/C$ da degradação da R6G versus irradiação do tempo (min) representativo de uma cinética de pseudo primeira ordem.....	80
Figura 28	Sistema CdS/MT 200mg.....	82
Figura 29	Sistema CdS:Mn/MT 0,5.....	82

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 01	Principais sistemas de processos oxidativos avançados.....	28
Tabela 02	Tamanho das partículas por Uv-visível e DRX do CdS/MT.....	55
Tabela 03	Tamanho das partículas por Uv-visível e DRX.....	66

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVEATURAS

$\theta$	-	Ângulo de difração de raios-x.
$\beta$	-	Largura do pico de difração de raios-x.
$\lambda$	-	Comprimento de onda do raio-x
$\epsilon$	-	Constante dielétrica.
BC	-	Banda de Condução.
BV	-	Banda de Valência.
CdS	-	Sulfeto de Cádmiio.
D	-	Tamanho da partícula.
DMF	-	Dimetilformamida.
$e$	-	Carga do elétron.
$E_{g,bulk}$	-	Energia do <i>band gap</i> do semiconductor na forma de <i>bulk</i> .
$E_g$	-	Energia do <i>band gap</i> de energia entre a banda de valência e a banda de condução.
$h$	-	Constante de Plank.
$I_{rel}$	-	Intensidade Relativa.
K	-	Constante da forma das partículas.
$m_e$	-	Massa efetiva do elétron.
$m_h$	-	Massa efetiva do buraco.
MMT	-	Montmorillonita
Mn		Mangânes
MT	-	Montmorillonita Tiolada
TEM	-	Microscopia Eletrônica de Transmissão
NCs	-	Nanocristais
POAs	-	Processos Oxidativos Avançados
QDs	-	Quantum dots
R6G	-	Rodamina
CdS/MT 100mg	-	Nanocompósito sintetizado na presença de 100 mg de MT.
CdS/MT 150mg	-	Nanocompósito sintetizado na presença de 150 mg de MT.

- CdS/MT 200mg - Nanocompósito sintetizado na presença de 200 mg de MT.
- CdS/MT 300mg - Nanocompósito sintetizado na presença de 300 mg de MT.
- CdS:Mn/MT 0,5 - Nanocompósito dopado com 0,5% de Mn.
- CdS:Mn/MT 2,5 - Nanocompósito dopado com 2,5% de Mn.

---

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

---

*“Olhar um átomo muda-o,  
olhar um homem transforma-o,  
olhar o futuro subverte-o”.*

*(Gaston Berger)*

## ***INTRODUÇÃO***

A nanotecnologia vem despertando grande interesse por parte de distintas comunidades científicas nos últimos anos, por se tratar de um campo da ciência e tecnologia de impacto abrangente. Seria na verdade um campo “multidisciplinar”, resultante da interação entre diversas áreas do conhecimento como a física, a química, a biologia, as engenharias e etc. Neste contexto, um dos maiores objetivos da nanotecnologia é o controle da matéria numa escala de tamanhos da ordem de nm, atingindo dessa forma o controle em nível atômico e molecular [1]. Uma classe de nanomaterial que vem sendo muito estudado refere-se aos *quantum dots* (QDs), semicondutores nanoestruturados que apresentam propriedades fortemente dependentes do diâmetro das suas partículas [2]. As propriedades dos QDs são amplamente estudadas na produção de sensores, células solares, fotocatalise, dentre outras.

Esta classe de nanomateriais vêm sendo amplamente estudada na descontaminação do meio ambiente [3], pois tem propriedades fotocatalíticas que se constituem numa alternativa eficaz no tratamento de efluentes. O crescimento desenfreado da população urbana e o aumento da produção industrial têm freqüentemente ocasionado problemas ambientais críticos. O crescimento exorbitante das grandes cidades tem gerado grandes quantidades de lixo, que são jogados na maioria das vezes em rios e lagos. Isto sem contar a atividade industrial, que tem uma contribuição marcante nesse contexto, pois as indústrias têm produzido grande quantidade de rejeitos gasosos, líquidos, sólidos, todos os quais potencialmente nocivos ao meio ambiente e de difícil degradação.

Com isso, o controle da quantidade de poluentes orgânicos em efluentes aquosos, industriais e domésticos, tem mobilizado agentes de proteção ambiental, discutindo-se a necessidade de criar novas técnicas de tratamento para despoluição das águas.

Os processos de descontaminação biológicos e físico-químicos são os mais utilizados para remoção de corantes em efluentes líquidos. No entanto, tem-se notado que os corantes, por apresentarem uma estrutura química relativamente complexa, são recalcitrantes à degradação biológica, dificultando a remoção da cor dos efluentes. Como tais compostos não são biodegradados, o efeito cumulativo pode atingir altas concentrações no organismo de seres aquáticos levando-os a morte e, em seres humanos, a aumento de problemas de saúde tais como tumores malignos [4,5].

Estudos recentes descrevem o uso do tratamento fotoeletroquímico para a remoção de cor em efluentes. Entretanto, além de tais técnicas apresentarem um alto custo para as indústrias, na realidade não eliminam ou destroem o material orgânico, ocorrendo somente uma transferência de poluição de um meio para outro, dado visarem apenas a remoção da cor. Como opções para tal problema, têm-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que são baseados na formação do radical hidroxila como espécie quimicamente oxidante [6,7,8,9].

Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea vem ganhando destaque nos últimos anos, principalmente no que se refere à remediação de efluentes. A fotocatalise heterogênea sobre semicondutores é um processo através do qual se pode conseguir a degradação de vários poluentes orgânicos, promovendo a quebra de moléculas orgânicas, o que resulta na sua completa ou parcial mineralização, na forma de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e outros ânions inorgânicos. Os íons metálicos presentes no efluente e nas espécies

orgânicas podem ser reduzidos e oxidados simultaneamente pelos elétrons e vacâncias fotogerados, tornando-o assim um interessante campo de estudo no tratamento de águas residuais [10,11,12].

Estudos apontam que os semicondutores nanocristalinos apresentam uma maior atividade fotoquímica quando comparados com materiais macrocristalinos, uma vez que suas propriedades óticas podem ser controladas mediante a diminuição do seu tamanho [13]. Dentre os semicondutores nanoparticulados que vem sendo utilizados na fotocatalise heterogênea, observa-se que os QDs de CdS de interesse no presente trabalho tem mostrado uma eficiência satisfatória, com vantagens tais como absorção no visível e facilidade de preparação.

A fotocatalise heterogênea baseia-se na irradiação de um fotocatalisador com energia luminosa (solar ou artificial) igual ou maior que a energia do seu *band gap*, ocasionando a excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução, levando a formação de pares elétron/buraco. Os elétrons da banda de condução e os buracos da banda de valência podem, quando na superfície do catalisador, reagir com espécies adsorvidas e participar das reações de oxidação e redução [14].

Desse modo, fica clara a relevância da realização de um estudo na área da fotocatalise heterogênea com o uso de QDs de CdS, uma vez que ela proporciona uma parcial ou total mineralização de compostos orgânicos, evitando assim uma transferência do poluente para a fase sólida, aliada a uma alta eficiência com a utilização da luz solar. Portanto, este trabalho vai ao encontro das novas perspectivas ambientais, o que o torna importante como uma nova técnica para o tratamento de efluentes, inserido dentro do contexto da nanotecnologia.

---

## Capítulo 2

# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

*"Se não houver frutos, valeu a beleza das flores; se não houver flores, valeu a sombra das folhas; se não houver folhas, valeu a intenção da semente".*

*(Henfil)*

## **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2. Nanotecnologia: Breve Histórico e Aspectos Gerais**

O desenvolvimento de novos materiais com propriedades planejadas e controláveis tem se tornado o alvo principal de inúmeros grupos de pesquisa. Neste contexto, a possibilidade de estudar e controlar diversas propriedades em nível atômico e molecular é explorada cada vez com mais sucesso com relação aos chamados nanomateriais. Neste termo, que se refere a materiais com pelo menos uma das dimensões em escala de nanômetros, o prefixo grego “nano” significa “anão. Tal prefixo é usualmente empregado para designar um bilionésimo de uma unidade, de modo que o nanômetro é uma referência ao bilionésimo de um metro ( $10^{-9}$  m).

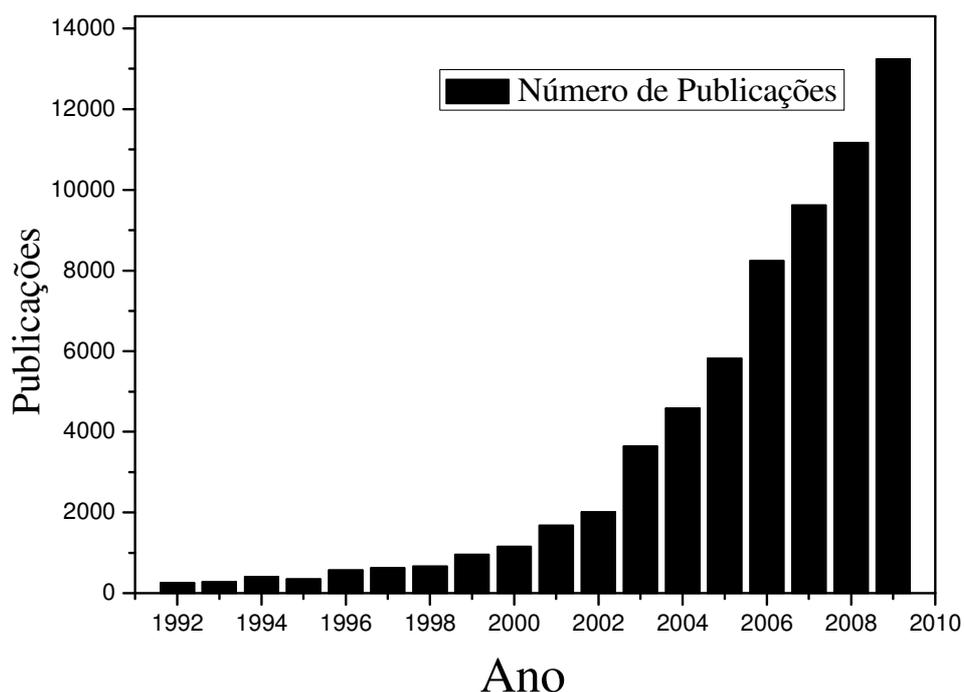
Historicamente, destaca-se como marco importante quando Richard Feynman, laureado com o Prêmio Nobel de Física de 1965 previu, em uma palestra na reunião anual da *American Physical Society* de 1959, que a ciência iria evoluir a ponto de ser possível escrever as páginas dos 24 volumes da Enciclopédia Britânica na cabeça de um alfinete e que, em poucos anos, seria possível manipular os átomos individualmente. Para Feynman, seria possível criar e condensar ao máximo um material e, a partir daí, criar materiais em uma escala extremamente pequena e com propriedades inteiramente novas [15]. O termo “nanotecnologia” foi cunhado e utilizado primeiramente em 1974 por Norio Taniguchi, que propôs a seguinte definição: “Nanotecnologia consiste fundamentalmente do processo, separação, consolidação e deformação de materiais por

um átomo ou molécula”. Desse modo, Taniguchi descreveu a fabricação de produtos com dimensões menores do que  $1\mu\text{m}$  (1000 nm) [16].

Devido às grandes dificuldades em se trabalhar com materiais em escala nanométrica, somente a partir dos anos 80 a proposta de Feynman começou a se concretizar, devido ao surgimento de microscópios de varredura por sonda (STM, AFM) e de microscópios eletrônicos de varredura (SEM) e transmissão (TEM). Entre as décadas de 1980 e 1990, Erick Drexler divulgou a nanotecnologia através de seus livros populares, tais como “Engines of Creation” (1986) e “Nanosystems” (1992), onde ele descreveu os momentos em que trabalhou como cientista com materiais em nanoescala [17].

Em virtude de seu caráter interdisciplinar, a nanotecnologia está ligada a diversos campos, dentre os quais destacam-se a química, física, biologia, entre outras, as quais empregam abordagens comuns para preparação de nanomateriais [18]. Uma destas abordagens é conhecida como “*bottom-up*”, na qual os nanomateriais são construídos a partir de componentes moleculares ou atômicos. Aqui, as propriedades químicas das moléculas individuais são usadas para levá-las espontaneamente a se organizar na conformação desejada. Por outro lado, na abordagem chamada de “*top-down*”, parte-se do material em macroescala para se chegar a nanoescala. Nesse caso, os métodos de microfabricação são usados através de ferramentas físicas que são controladas por um operador para cortar, fabricar e modelar materiais na forma desejada [19]. Dessa maneira, os materiais nanoestruturados são formados em média por uma quantidade pequena de átomos ( $10^2 - 10^7$  átomos), apresentando-se em pequenas dimensões (1-100 nm) e por isso situando-se em uma escala intermediária entre as moléculas individuais e o material massivo (*bulk*).

O crescimento e o avanço das atividades voltadas à produção dos nanomateriais, unindo controle de propriedades e aumento de quantidade, são observados continuamente com o passar dos anos. O número de pesquisadores e grupos ativos neste campo aumenta mundialmente a cada dia, o que é demonstrado através de diversas publicações, fruto especialmente de trabalhos apoiados pelos governos. Estima-se que, em 2004, foram gastos 8,6 bilhões de dólares no mercado mundial com a nanotecnologia, dos quais pouco mais da metade foram oriundos de fundos governamentais. Uma consequência direta deste fato é o aumento no número de trabalhos que são publicados a cada ano [20], como mostra a Figura 01.



**Figura 01:** Aumento no número de publicações em jornais sobre a nanotecnologia vinculados a editora Elsevier (levantamento feito com base no Science Direct).

Desse modo, a nanotecnologia desencadeou uma revolução tecnológica de grande alcance e impacto em diversos campos da ciência, na busca do homem pelo controle da obtenção e das propriedades de materiais a partir do nível atômico.

## **2.1 Semicondutores**

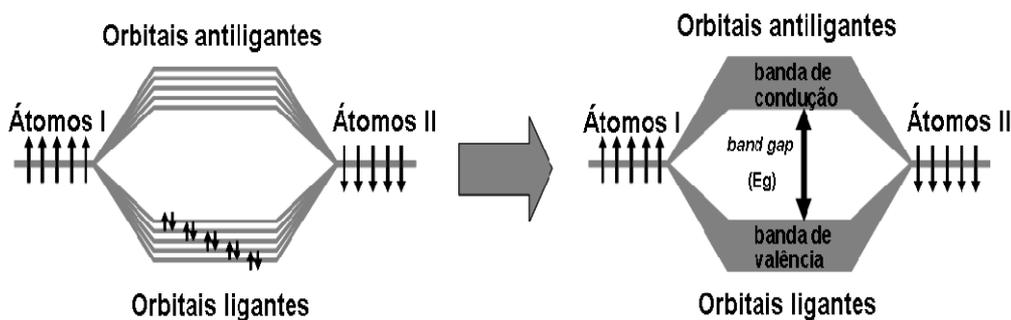
Neste tópico será descrita, inicialmente, a formação de um semicondutor a partir da ligação de átomos distintos, de forma a ilustrar simplificada a formação da estrutura de bandas característica e, com isto, justificar o critério de classificação de sólidos na referida categoria, com base no comportamento da condutividade elétrica.

### **2.1.1 Orbitais Moleculares e Estrutura de Bandas**

Podemos representar a estrutura eletrônica dos sólidos partindo da estrutura eletrônica das moléculas. Uma molécula é formada por no mínimo dois orbitais moleculares, sendo um orbital de menor energia, denominado de orbital ligante e um orbital de maior energia denominado orbital antiligante. O resultado do empacotamento de inúmeras moléculas idênticas, de forma ordenada, com certa estabilidade devido às forças de coesão entre as mesmas é denominado de material cristalino. O empacotamento molecular resulta numa perturbação mútua entre os orbitais de uma molécula com os orbitais das moléculas vizinhas. Subseqüentemente, tal perturbação procede com uma mistura de orbitais, os quais são forçados a se rearranjarem energeticamente, resultando na distribuição da energia total em toda a extensão do

material cristalino, dando finalmente lugar a uma estrutura eletrônica denominada de banda.

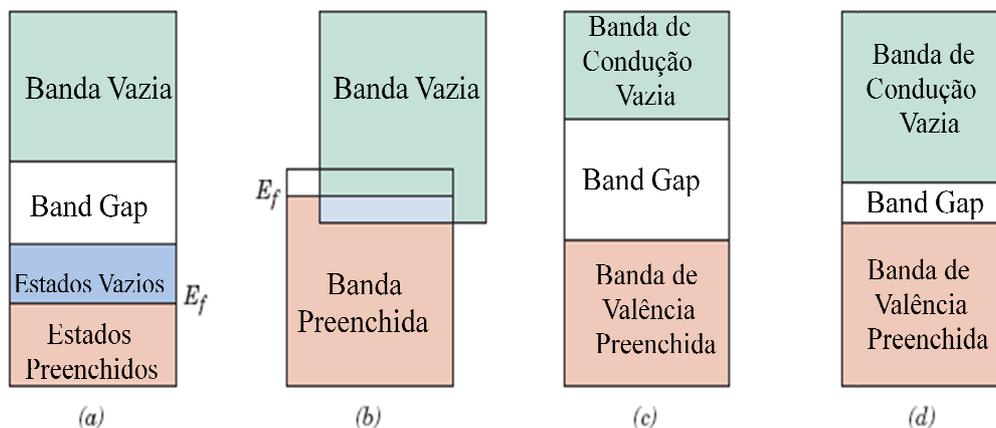
A banda formada pelos orbitais ligantes de maior energia (em analogia ao HOMO) é denominada de banda de valência (BV) e a banda formada pelos orbitais antiligantes de menor energia (em analogia ao LUMO) é denominada de banda de condução (BC). A estrutura eletrônica característica para os semicondutores é tal que as bandas de valência e as bandas de condução são separadas energeticamente por uma região chamada de banda proibida do material, conhecida como *band gap* energético ( $E_g$ ). Esta região pode ser entendida como o valor da mínima energia que o elétron deve receber para que seja elevado da banda de valência para a banda de condução. A Figura 02 demonstra o comportamento de formação de bandas.



**Figura 02:** Representação esquemática da formação de bandas de valência e condução pelo rearranjo dos orbitais.

### 2.1.2 Nível de Fermi

A  $T=0$ , os elétrons ocupam orbitais moleculares individuais das bandas, de acordo com o princípio da construção. Se cada átomo fornece um elétron  $s$ , então, a  $T=0$  os  $\frac{1}{2} N$  orbitais mais baixos estão ocupados. O orbital mais alto ocupado é chamado de nível de Fermi ( $E_f$ ), encontrando-se próximo ao centro da banda, como pode ser visto na Figura 03.



**Figura 03:** Representação simplificada de possíveis estruturas de bandas nos sólidos a 0K. Em (a) a estrutura de banda encontrada em metais tipo o cobre. Em (b) estrutura de banda encontrada em metais como o magnésio. Em (c) estrutura de banda característica dos isolantes. Em (d) a estrutura de banda encontrada nos semicondutores.

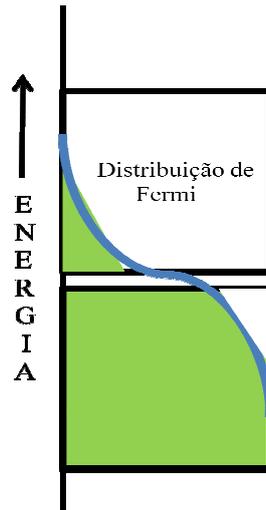
Quatro tipos diferentes de estruturas de bandas são possíveis [21] a 0K. Na primeira (Figura 03a), uma banda mais externa está parcialmente preenchida com elétrons, onde o estado preenchido mais elevado a 0K corresponde à energia de Fermi descrita anteriormente. Essa estrutura de banda é característica de alguns metais, em particular daqueles que possuem um único elétron de valência, a exemplo do cobre.

Para a segunda estrutura de banda (Figura 03b), também encontrada em metais, como exemplo o magnésio, há superposição de uma banda vazia com uma banda preenchida.

Para a terceira e quarta estruturas de banda há uma semelhança entre as mesmas, sendo que a banda de valência completamente preenchida com elétrons está separada de uma banda de condução vazia, existindo um espaçamento entre as bandas. A diferença entre as duas estruturas está no espaçamento entre as bandas, que nos materiais isolantes, é relativamente largo (Figura 03c), sendo estreito nos semicondutores (Figura 03d). Por fim, a energia de Fermi para estas duas estruturas está localizada dentro do espaçamento entre as bandas, próximo à sua região central.

### 2.1.3 Semicondutores Intrínsecos

Em um semicondutor intrínseco, a separação de energia entre as bandas é tão pequena que a distribuição de Fermi resulta em alguns elétrons ocupando a banda vazia superior como pode ser visto na Figura 04. Essa ocupação da banda de condução introduz portadores negativos (elétrons) no nível superior, e buracos no nível inferior [22]. Os semicondutores intrínsecos apresentam um *band gap* relativamente estreito, geralmente menor do que 2eV. Os dois semicondutores básicos são o silício (Si) e o germânio (Ge), que possuem energia de espaçamento entre as bandas de 1,1 e 0,7 eV, respectivamente. Os compostos formados por elementos do Grupo IIB e VIA também exibem um comportamento semicondutor, a exemplo do sulfeto de cádmio (CdS) e o telureto de zinco (ZnTe).



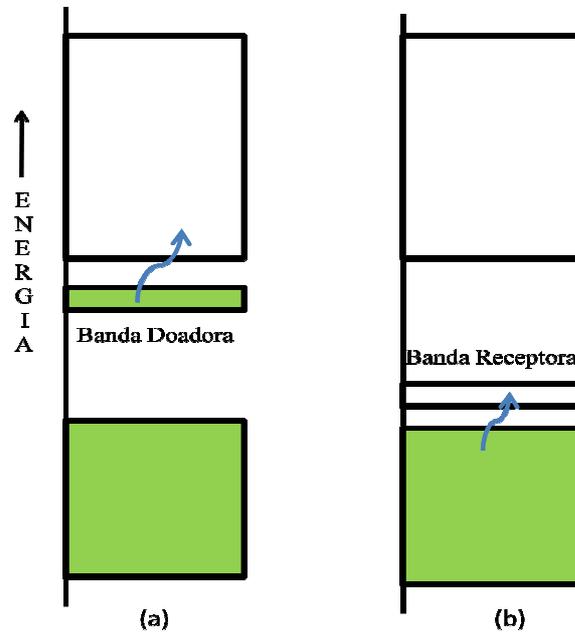
*Figura 04: Representação das distâncias entre as bandas em um semicondutor intrínseco.*

#### 2.1.4 Semicondutores Extrínsecos

Em semicondutores extrínsecos, a quantidade de portadores de carga (buracos, elétrons e éxcitons) pode aumentar se átomos com um número diferente de elétrons, em relação ao elemento original, forem introduzidos pelo processo chamado de dopagem [23]. Se átomos de arsênio (As) forem introduzidos em um cristal de silício, um elétron adicional estará disponível para cada átomo de dopante que é inserido. Nesse caso, a dopagem é classificada como substitucional, no sentido de que o átomo dopante toma lugar de um átomo de Si. Neste caso, se os doadores, como os átomos de As, estiverem distanciados um do outro, seus elétrons serão localizados e a banda doadora será muito estreita, como pode ser visto na Figura 05a.

Para  $T > 0$ , alguns de seus elétrons são promovidos termicamente para banda de condução vazia e, desse modo, a excitação térmica permitirá a transferência de um elétron de um átomo de As para orbitais vazios de um átomo de Si vizinho. Dessa forma, ele será capaz de migrar através da rede pelos orbitais moleculares formados pela

sobreposição Si-Si. Esse processo ocorre para semicondutores do tipo n, onde “n” indica que os portadores de carga são elétrons negativos.



**Figura 05:** Estrutura de banda em semicondutores do tipo n (a) e semicondutores do tipo p (b).

Um processo substitucional alternativo é dopar o silício com átomos de um elemento com um número menor de elétrons de valência por átomo, como o gálio. Um átomo dopante desta espécie efetivamente introduz vacâncias no sólido. Mais formalmente, os átomos dopantes formam uma banda receptora vazia muito estreita que se encontra acima da banda preenchida do Si, como pode ser visto na Figura 05b.

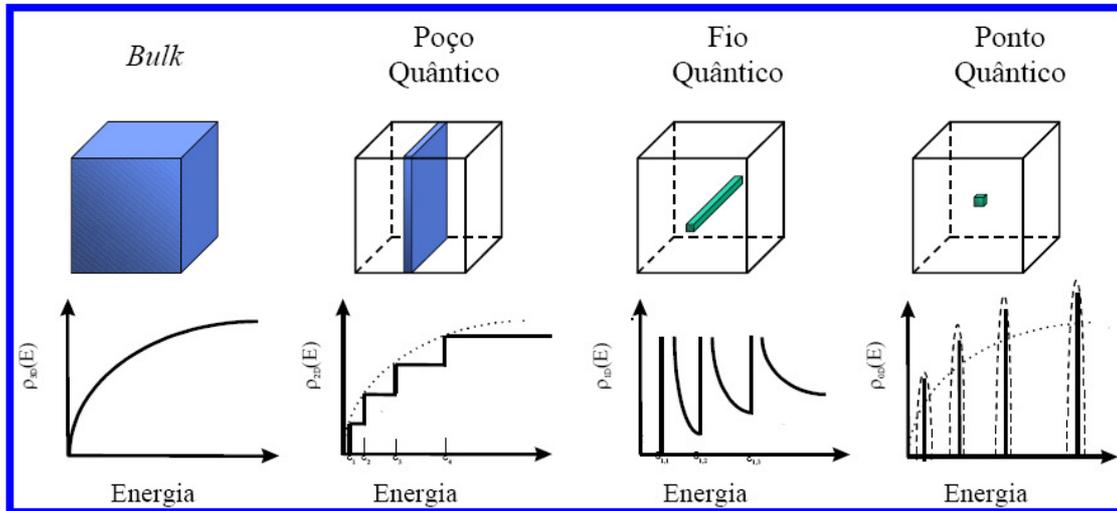
Para  $T=0$ , a banda receptora está vazia, mas a altas temperaturas ela pode receber elétrons termicamente excitados da banda de valência do Si. Com isso, ele introduz buracos nesta última e permite que os elétrons remanescentes na banda tornem-se móveis. Como portadores de carga agora são buracos positivos na banda inferior, este tipo de semicondutor é denominado de semicondutor do tipo p.

## 2.2 Confinamento Quântico

O Confinamento Quântico é um efeito que altera de forma significativa as propriedades ópticas dos materiais, por levá-los a ter uma estrutura eletrônica que consiste em estados discretos, assemelhando-se aos estados eletrônicos de átomos e moléculas, o que difere dos “quase-contínuos” de energia presentes em semicondutores na forma de *bulk*. Os portadores confinados, por terem seu movimento limitado ao interior de uma região reduzida, geram um aumento da própria energia cinética. Isto faz com que os estados permitidos de energia sofram deslocamentos entre si, o que determina o deslocamento do *gap* de absorção para o azul (energias maiores). Quanto menor o tamanho do material, maior é o afastamento entre os níveis de energia, que se tornam discretos [24].

No caso de semicondutores na forma de *bulk* (massiva 3-D), a densidade de estados  $\rho(E)$  permitidos aos elétrons varia continuamente. Quando se colocam barreiras de potencial limitando o seu movimento em uma das direções, dentro de regiões com tamanhos da ordem de raios de Bohr dos portadores de carga no material, verifica-se que ocorre uma mudança na densidade de estados de energia permitidos. Com a limitação de um dos lados deste cubo, os elétrons ficam aprisionados em duas dimensões e a densidade de estados eletrônicos se torna quantizada, como mostra a Figura 06. Estes são os chamados poços quânticos (2-D, também conhecidos como *quantum wells*). Se continuarmos limitando as dimensões teremos então os chamados fios quânticos (1-D ou *quantum wires*) e os pontos quânticos (0-D ou *quantum dots*, que será a denominação aqui adotada) [25,26] (Figura 06). A densidade de estados de um *quantum dot*, diferentemente das estruturas com outras limitações de dimensão, é

discreta e tem características similares a átomos. Por isso são chamados de átomos artificiais.



**Figura 06:** Descrição Esquemática das mudanças de densidades de energia em função do confinamento quântico.

A redução do tamanho nas três direções em *quantum dots* (QDs), além de modificar a densidade de estados, faz com que os portadores de carga sofram um confinamento quântico, aumentando a energia do *band gap*. Alguns exemplos de nanoestruturas de cada categoria, juntamente com algumas propriedades e potenciais de aplicação, são descritos a seguir.

Com relação aos Poços Quânticos (Materiais 2-D) o exemplo mais conhecido são os filmes finos, que resultam da deposição de uma ou mais camadas de um material nanoestruturado em uma superfície, sendo a espessura total menor do que 100 nm. Dependendo do material depositado, propriedades ópticas [27], mecânicas [28], elétricas [29], entre outras, podem ser exploradas. Uma aplicação interessante dos filmes finos refere-se a dispositivos capazes de responder a mudanças no ambiente,

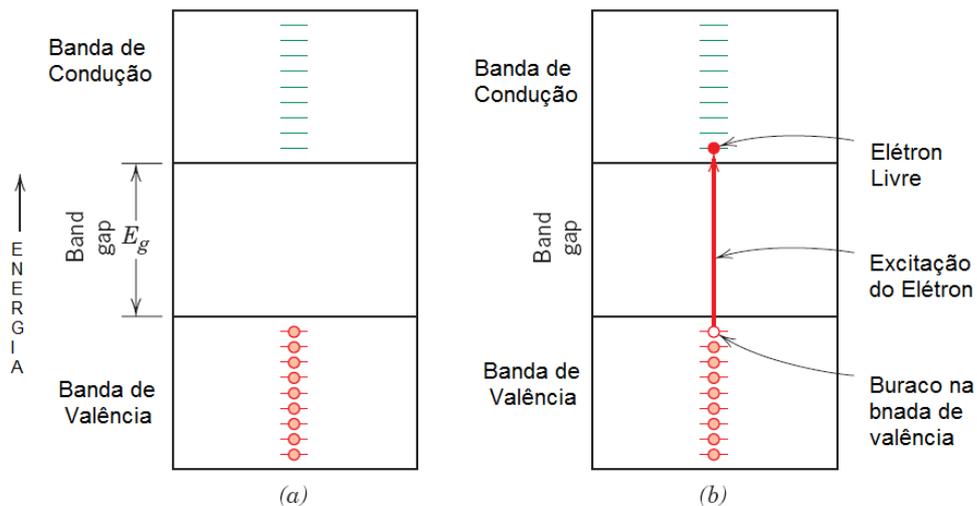
como temperatura, sendo utilizados como isolantes térmicos (como por exemplo, filmes de prata aplicados em vidros para refletir radiação térmica).

Na categoria de Fios Quânticos (Materiais 1-D), destacam-se os nanotubos, nanofios e nanofibras, sendo aqueles feitos de carbono provavelmente os mais conhecidos. São inúmeras as áreas de potencial aplicação dessas estruturas. Nanofibras, por exemplo, podem ser vantajosas na fabricação de órgãos e implantes artificiais, visto que diversos tecidos biológicos possuem estruturas desse tipo como músculos, vasos sanguíneos e ossos. Os nanofios podem apresentar propriedades elétricas, ópticas, magnéticas, podendo ser usados em engenharia biomédica (manipulação de células em campos magnéticos), dispositivos eletrônicos (LED's, sensores, detectores, transistores), entre outros. Neste contexto, em especial, os nanotubos de carbono são mecanicamente fortes, maleáveis e bons condutores de eletricidade.

Por fim, dentre os Pontos Quânticos (Materiais 0-D) estão incluídas as nanopartículas. São partículas com dimensões abaixo de um determinado raio crítico, geralmente abaixo de 100 nm, que possuem grande área superficial e propriedades diferentes do material *bulk*. Os fulerenos e os QDs podem ser considerados como exemplos particulares de nanopartículas. Os fulerenos são moléculas formadas apenas por átomos de carbono, sendo o *buckyball* a estrutura mais conhecida, com 60 átomos de carbono arranjados em uma estrutura esférica. Os pontos quânticos, por sua vez, são nanopartículas que possuem dimensões da ordem de 1 a 10 nm e despertam grande interesse entre pesquisadores devido às propriedades conferidas pelo efeito de confinamento quântico, que provoca o deslocamento do *band gap* do material para energias maiores à medida que o tamanho das partículas é reduzido [30].

### 2.3 Éxcitons

Quando um material é excitado, por exemplo, absorvendo luz de energia suficiente, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência. Este elétron pode permanecer ligado ao buraco através de uma atração eletrostática existente entre eles, do mesmo modo que um elétron permanece ligado a um próton. O sistema ligado elétron-buraco é chamado de éxciton, o qual modifica os espectros de absorção óptica criando uma estrutura para energias abaixo do *gap* do material, onde se esperaria não haver estados permitidos [31]. Os níveis de éxciton em relação à banda de condução podem ser visualizados na Figura 07.



**Figura 07:** Ocupação dos estados eletrônicos (a) antes e (b) depois de uma excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, onde tanto um elétron livre quanto um buraco são gerados representando a formação de um éxciton.

Os éxcitons são eletricamente neutros, podendo se mover através de um cristal transportando energia de excitação. Eles também podem ser tratados em dois casos diferentes, dependendo das propriedades do material de que ele é formado. Quando a constante dielétrica de um material é bastante pequena, a interação Coulombiana do par elétron-buraco é bastante forte, de maneira que o éxciton formado possui um raio com a mesma ordem de grandeza de um dos parâmetros da rede cristalina. Este tipo de éxcitons são chamados de éxcitons Frenkel e podem se propagar em um cristal na forma de uma onda, porém o elétron fica sempre próximo do buraco. Por outro lado, em semicondutores, a constante dielétrica é geralmente grande e, portanto, a interação Coulombiana do par elétron-buraco tende a ser bastante fraca, o que resulta na formação de um éxciton com um raio grande, comparado com um parâmetro da rede cristalina. Este tipo de éxciton é chamado de éxciton Mott-Wannier [32].

## 2.4 Raio de Bohr

Adotando-se o modelo de Bohr para o éxciton, enquanto o elétron se desloca de maneira orbital em torno do buraco, os dois transladam na estrutura cristalina da rede semicondutora, formando assim um par hidrogenóide. O éxciton é análogo a um átomo de hidrogênio e pode ser comparado ao estado eletrônico menos excitado de um sólido. A distância média entre os dois portadores, durante o movimento dos mesmos na rede cristalina, é denominada raio de Bohr do éxciton ( $a_{Bexc}$ ), como é mostrado na equação abaixo.

$$a_{Bexc} = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty\hbar^2}{m_0e^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*} \right) = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty\hbar^2}{m_0e^2} \frac{1}{\mu^*}$$

Onde  $\epsilon_\infty$  é a constante dielétrica do meio onde se encontra o elétron e o buraco,  $m_e^*$  e  $m_b^*$  as massas efetivas do elétron e do buraco, relativas a  $m_0$  é a massa do elétron em repouso e  $\mu^*$  é a massa reduzida [33]. O Raio de Bohr resultante para os éxcitons em semicondutores é muito maior que o de um átomo de hidrogênio, uma vez que as massas efetivas dos portadores são menores que a de um elétron em repouso e  $\epsilon_\infty$  é consideravelmente maior que 1 para um semicondutor. Por exemplo, os Raios de Bohr do éxciton para os semicondutores CdS e CdSe são 3,1 nm e 6,1 nm, respectivamente, sendo que o Raio de Bohr do éxciton pode ser dividido em Raio de Bohr do elétron e Raio de Bohr do buraco.

## 2.5 Massa Efetiva

O significado de massa efetiva  $m^*$  pode ser exemplificado através de um sistema massa-mola (oscilador harmônico) de certa constante elástica e frequência de oscilação. Neste caso, o que aconteceria se a experiência fosse realizada dentro de um líquido, como por exemplo, um tanque com água? Provavelmente, o período de oscilação mudaria e, conseqüentemente, o valor medido da massa. Qual o significado desse novo valor de massa? De certa forma, esse novo valor refletirá as propriedades do líquido, ou seja, o valor medido embute as interações do objeto que se move com o meio no qual ele está inserido. Desse modo, diz-se que foi medida uma massa efetiva. A massa

efetiva corresponde à massa real do objeto, revestida das interações entre ele e o meio. O mesmo ocorre com o elétron no metal, ou seja, como não se conhecem os detalhes das interações entre o elétron e os íons da rede, inclui-se tudo isso dentro da massa efetiva do elétron, que passa a ser chamada de massa efetiva [34].

A massa efetiva é uma característica de cada banda de energia, ou seja, cada uma possui o seu próprio valor.

## 2.6 Quantum Dots de Sulfeto de Cádmio

Um *quantum dot* é formado por milhares de átomos, que se unem formando nanocristais que apresentam propriedades de confinamento quântico nas três direções espaciais. São, adicionalmente, sistemas que podem ser utilizados para investigar o comportamento dos semicondutores em um regime de tamanho nanométrico, daí a sua inserção na nanotecnologia [35,36]. A depender do tamanho e da forma, estes QDs podem absorver e emitir luz em toda a região do espectro visível [37,38].

Os QDs são aplicados em diversas áreas, tais como a fotoeletrônica [39], a fotocatalise [40,41], conversão de energia solar, fotodegradação de poluentes na água [42,43], na rotulagem biológica de tumores [44], etc. A razão para sua ampla utilização em diferentes campos diz respeito as suas propriedades fotofísicas, que os tornam interessantes em relação a outros materiais. Os QDs apresentam como características, um amplo espectro de absorção, espectros de emissão com bandas estreitas, longo tempo de vida de fluorescência e uma fotoestabilidade elevada.

A primeira notícia correlacionado partículas semicondutoras com propriedades ópticas foi relatada em 1967 por Berry [45] ao estudar partículas de CdS e AgI. Em seguida Brus deu continuidade aos estudos de CdS, descrevendo o processo de síntese para a preparação de nanopartículas de CdS, envolvendo a nucleação controlada das mesmas em uma solução de  $\text{CdSO}_4$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Daí em diante, outros estudiosos como Wang e Herron voltaram sua atenção para as propriedades ópticas do CdS [46].

Devido a sua extrema importância, nos últimos anos, a fabricação de QDs de sulfeto de cádmio (CdS) despertou um grande interesse pela comunidade científica [47], devido principalmente as suas propriedades ópticas [48,49]. Neste caso, dado as propriedades das nanopartículas de CdS serem dependentes do tamanho, da forma e da composição das mesmas, esforços têm sido direcionados para o desenvolvimento de técnicas de processamento para a obtenção de um melhor controle destas características [50]. Dentre estes métodos, estão os de química coloidal [51], de micelas reversas [52], processo sol-gel [53], técnicas de microemulsão hidrotermal [54], processos de polimerização [55] e método de crescimento em solventes [56]. Entretanto, a técnica de crescimento no solvente é uma das efetivas no controle da distribuição do tamanho dos nanocristais, baseando-se em solventes de alto ponto de ebulição como TOP (trioctilfosfina).

Uma das limitações iniciais deste importante semicondutor era um rendimento quântico limitado por determinados defeitos superficiais, que favoreciam a recombinação não-radiativa do par elétron-buraco. Dentre os antecedentes mais relevantes da literatura, que permitiram superar tal limitação, temos a produção de QDs do tipo caroço-casca (*core-shell*), em que o núcleo é formado por CdS revestido por uma camada externa de ZnSe tinha defeitos minimizados para tamanhos de partícula

extremamente reduzidos. Tais pesquisadores mostraram que estes QDs podem ser usados como elementos ativos para a construção de novos lasers mais eficientes [57]. Além das mencionadas, aplicações em sensores e biossensores também se beneficiaram destas conquistas.

Temos presenciado, mais recentemente, o surgimento de um novo campo de interesse com base nas propriedades luminescentes dos nanocristais semicondutores dopados com metais de transição [58], com modificações significativas nas propriedades ópticas. Desde o primeiro relato sobre as propriedades de nanocristais de ZnS [59] dopados de  $Mn^{2+}$ , muitos grupos de pesquisas [60,61] começaram a estudar as propriedades ópticas, magnéticas e fluorescentes de nanocristais do grupo II-VI, a exemplo do CdS dopado com  $Mn^{2+}$ .

Ampliando a gama de aplicações para o cotidiano das pessoas, pesquisadores do Instituto Indiano de Ciência conseguiram produzir QDs de CdS dopados com  $Mn^{2+}$ , que apresentaram emissão de luz branca. Os resultados desta pesquisa abrem as portas para a fabricação de LEDs (Light-Emitting Diodes) de luz branca, os quais são muito mais eficientes do que as lâmpadas fluorescentes e incandescentes e poderão representar uma diminuição significativa no consumo de eletricidade para fins de iluminação [62]. Diante de tantas possibilidades de aplicações, fica evidenciada a importância dos QDs de sulfeto de cádmio, motivando o desenvolvimento desta pesquisa.

## **2.7 Montmorillonita: Uma abordagem geral**

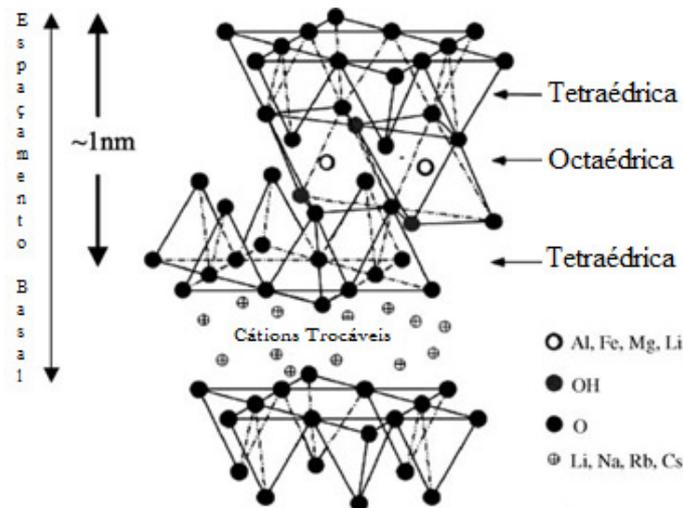
As argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina (partículas com um diâmetro inferior a 2  $\mu m$ ) e são constituídas de silicatos hidratados de alumínio, ferro e

magnésio. Uma argila pode conter um único argilomineral ou ser constituída pela mistura de diversos [63]. Os argilominerais são formados por aluminossilicatos hidratados, a exemplo do magnésio, do ferro e de outros íons metálicos [64]. Existem diversos tipos de argilominerais, os quais são divididos em grupos com base nas semelhanças de composição química e na estrutura cristalina.

Um importante argilomineral do grupo esmectítico é a montmorillonita (MMT), principal constituinte da argila bentonita. A MMT origina-se da erosão da cinza vulcânica e, na sua forma original é denominada bentonita, a qual apresenta resíduos de quartzo, feldspato, zircônio e outros minerais, que são geralmente encontrados em rochas vulcânicas, sendo necessário um processo de purificação como uma primeira etapa para a preparação de um nanocompósito. Esta argila tem uma alta capacidade de intumescimento (inchaço), que é fundamental para uma intercalação eficiente, além de resistência a solventes, às altas temperaturas utilizadas na preparação de nanocompósitos e das temperaturas e atrito no processo de extrusão [65].

A MMT pertence ao grupo estrutural dos filossilicatos 2:1, com estrutura em camadas, onde cada camada é composta de duas folhas tetraédricas contendo silício e oxigênio com uma folha central octaédrica de alumínio e oxigênio, que se mantêm ligadas por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas (Figura 08). As camadas de silicato apresentam dimensões laterais que podem variar de 300 Å a vários microns, uma espessura de aproximadamente 1 nm para o silicato em camadas na forma hidratada. As camadas se empilham devido às atrações de Van der Waals, e entre elas existem lacunas chamadas de galerias ou camadas intermediárias. Os espaçamentos entre as camadas são ocupados por cátions trocáveis, tipicamente o  $\text{Na}^+$  e/ou o  $\text{Ca}^{2+}$ , os quais balanceiam a deficiência de carga resultante da substituição isomórfica parcial do

$Al^{3+}$  por íons metálicos de menor valência. A troca iônica dos cátions entre as camadas permite a mudança das superfícies e aumenta o espaçamento interlamelar para intercalação de espécies como polímeros e nanopartículas.



**Figura 08:** Estrutura molecular da montmorilonta filossilicatos 2:1.

Materiais que incorporam fases interpenetradas, de modo a gerar um compósito ou nanocompósito, a depender das características dimensionais, são de grande interesse no desenvolvimento de materiais avançados com novas estruturas e propriedades modificadas [66]. Os compósitos de CdS com vários agentes inorgânicos têm recebido muita atenção nos últimos anos [67]. Este semiconductor não é estável em soluções aquosas sob radiação porém, quando suportado, seu desempenho e estabilidade aumentam significativamente, pois seu componente ativo está disperso sobre um suporte, o qual oferece heterojunções para os elétrons e buracos e restringem a recombinação da carga [68].

A seleção da matriz para materiais compósitos contendo o CdS depende da aplicação do material [69]. Dessa forma, argilas do grupo esmectitas, a exemplo da

MMT, oferecerem recursos úteis, tais como uma grande área de superfície, um comportamento de inchaço, adsorção e propriedades de troca para o acolhimento de espécies orgânicas e convidados inorgânicos, tornando-se uma matriz bastante adequada. O fato de buscarmos um material com baixo custo e com diversas propriedades estruturais interessantes nos levou a investigar as argilas, como uma maneira simples de sintetizar nanocristais semicondutores de CdS suportados em montmorillonita tiolada (MT) [70,71].

Neste contexto, um estudo recente mostrou a formação de partículas de sulfeto de manganês (MnS) entre as camadas da MMT [33]. A intercalação dos cátions de manganês foi evidenciada através da mudança de cor após uma reação térmica, já a intercalação dos íons sulfeto foi verificada através dos resultados de DRX. O estudo da formação do MnS e das propriedades ópticas foi conduzido por medidas espectroscópicas no UV-Vísivel, de difração de raios-X e de fotoluminescência, evidenciando diferenças no tamanho das partículas e no espaçamento interlamelar da montmorilonita. Todavia, apesar dos resultados promissores, observaram-se diminuições na intensidade da fotoluminescência do CdS causadas por impurezas presentes na MMT. Há outros antecedentes relevantes diretos deste tipo de material, porém com distribuições heterogêneas do semicondutor no suporte, irregularidades de tamanho, baixa reprodutibilidade e quantidades reduzidas incorporadas na matriz. Portanto, a presente proposta busca melhorias nestas características com o uso de argilas quimicamente modificadas, a fim de propiciar maior afinidade com o suporte e sítios específicos de interação.

## **2.8 Processos Oxidativos Avançados (POA)**

Pesquisas [72,73,74] na área de oxidação química têm conduzido à obtenção de bons resultados em tratamentos de águas residuárias, utilizando os processos oxidativos avançados (POAs). POAs são tecnologias extremamente eficientes para a remoção de compostos orgânicos de difícil degradação, muitas vezes presentes em baixas concentrações. Podem ser consideradas tecnologias limpas, pois há a minimização da formação de subprodutos sólidos, além do que os poluentes não são simplesmente transferidos de uma fase para outra [75].

Estes processos têm como característica a geração, principalmente, de radicais hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ) que apresentam tempos de vida curtos (da ordem de nanosegundos). Os radicais  $\text{OH}\cdot$  são espécies altamente oxidantes, que destroem os contaminantes de maneira rápida e não-seletiva, conduzindo à mineralização parcial ou completa do mesmo [76,77,78]. Tais radicais podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes (como ozônio e peróxido de hidrogênio), semicondutores (dióxido de titânio, sulfeto de cádmio e/ou irradiação ultravioleta).

Os POAs podem ser classificados em homogêneos (ocorrendo em um sistema de uma única fase) e heterogêneos (ocorrendo em um sistema de mais de uma fase). Geralmente, os processos heterogêneos possuem catalisadores na forma sólida. Nos sistemas homogêneos, utilizam-se geralmente processos de oxidação aliados à fotólise direta com ultravioleta (UV), uma vez que as reações de radicais hidroxila são, em alguns casos, lentas, podendo ser auxiliadas pela fotólise. Por outro lado, a fotólise direta atuando sozinha tem, geralmente, uma eficiência mais baixa se comparada com processos envolvendo geração de radicais hidroxila. Desta forma, obtém-se uma melhor

eficiência com dois processos atuando de forma de conjunta, como por exemplo:  $\text{H}_2\text{O}_2$  /UV,  $\text{O}_3$ /UV e  $\text{H}_2\text{O}_2$ /  $\text{O}_3$ /UV.

Nos processos com sistema heterogêneo há, comumente, a presença de um catalisador, normalmente na fase sólida, formando um sistema polifásico. Estes catalisadores ativados, na maioria das vezes através de irradiação de fótons ( $h\nu$ ), aumentam a velocidade da reação, atingindo o equilíbrio químico mais rapidamente. Os principais POAs estão apresentados na Tabela 01

**Tabela 01:** Principais sistemas de processos oxidativos avançados.

<b>Sistemas</b>		
<b>Processos</b>	<b>Homogêneos</b>	<b>Heterogêneos</b>
Com Radiação	$\text{O}_3$ /UV	Fotocatalisador/ $\text{O}_2$ /UV
	$\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{Fe}^{+2}$ /UV (Foto-Fenton)	Fotocatalisador/ Feixe de Elétron
Sem Radiação	$\text{O}_3$ / $\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2$ /UV
	$\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{Fe}^{+2}$ (Fenton)	Eletro-Fenton

Os POAs apresentam uma série de vantagens, entre elas destacam-se: mineralizar o poluente e não somente o transferir de fase; aplicarem-se a compostos refratários a outros tratamentos; poderem ser usados com outros processos (pré e pós tratamento); terem um forte poder oxidante com cinética de reação elevada; geralmente não necessitarem de um pós tratamento ou disposição final; melhorarem as propriedades organolépticas da água tratada; possibilitarem tratamento *in situ*; em muitos casos, consumirem menos energia, proporcionando um menor custo [79] etc.

## **2.9 Fotocatálise Heterogênea**

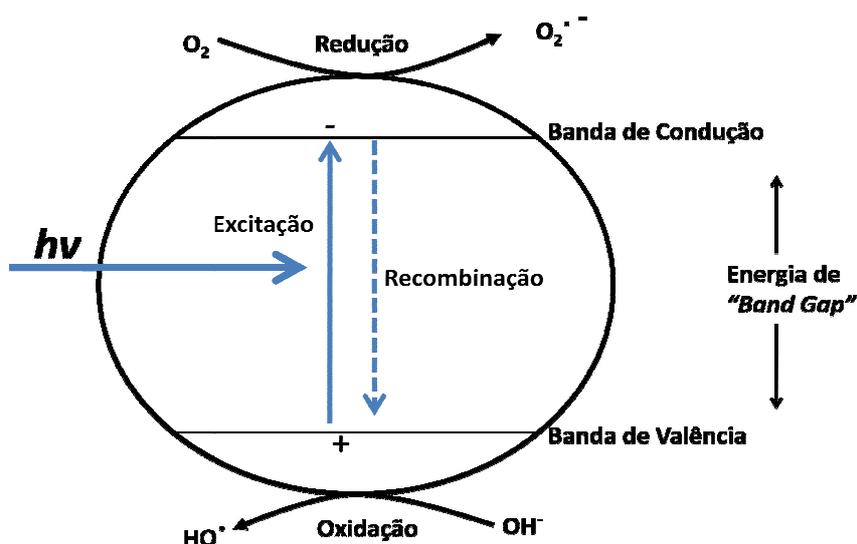
A fotocatalise heterogênea originou-se na década de 70, quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo da produção de combustíveis a partir de materiais mais baratos, visando à transformação da energia solar em química. Em 1972, num trabalho pioneiro, Fujishima e Honda reportaram o desenvolvimento da primeira célula eletroquímica para a produção de hidrogênio e oxigênio a partir da água, utilizando eletrodos semicondutores [80]. Desde então, muitos estudos foram e estão sendo realizados com materiais semicondutores, com o propósito de transformar energia luminosa em energia química ou elétrica.

O termo fotocatalise (fotoquímica + catalise) pode ser definido como um processo catalítico em que o catalisador é um semicondutor ativado pela radiação. Não existe uma definição única para fotocatalise, encontrando-se outras definições tais como: a catalise das reações fotoquímicas, a fotoativação de catalisadores, a ativação fotoquímica de processos catalíticos, enfim, os fotocatalisadores são espécies que interferem nas reações químicas, baixando a energia de ativação e aumentando a velocidade da reação [81].

A possibilidade de aplicação da fotocatalise foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden, e col. [82] onde foi mostrada a total mineralização do clorofórmio e tricloroetileno, gerando íons inorgânicos durante iluminação em presença de suspensão de  $\text{TiO}_2$ . A partir daí, vários estudos com a fotocatalise heterogênea vem sendo realizados, para elucidar e desenvolver este processo, devido a sua potencialidade de aplicação como método de degradação de poluentes [83,84].

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (CdS, TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZnS etc.) por luz solar ou artificial. O processo fotocatalítico se inicia quando a superfície do material semicondutor absorve fótons com energia maior ou igual ao *band gap* do material. A absorção destes fótons promove a passagem de elétrons da banda de valência para a banda de condução do material, gerando buracos positivos na banda de valência do semicondutor [85,86,87].

As espécies portadoras das cargas geradas ( $e_{bc}^-$  e  $h_{bv}^+$ ) formam sítios oxidantes e sítios redutores, que podem reagir com espécies doadoras ou aceptoras de elétrons adsorvidas na superfície do semicondutor ou presentes na interface sólido-líquido. Alternativamente, tais espécies podem se recombinar, dissipando a energia absorvida e, neste caso, o consumo de elétrons por uma espécie aceptora é necessário para o balanço de cargas no processo fotocatalítico [88]. Uma representação esquemática da partícula de um semicondutor<sup>84</sup> é mostrada na Figura 09.

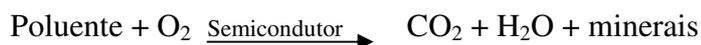


**Figura 09:** Versão adaptada da representação esquemática da partícula de um semicondutor.

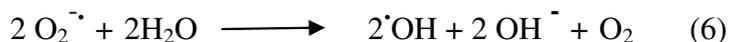
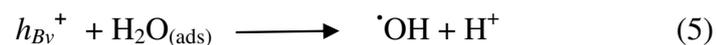
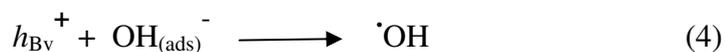
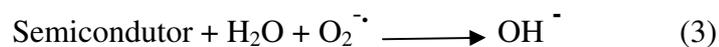
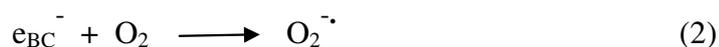
Um dos pontos atraentes da fotocatalise heterogênea é a possibilidade da utilização de luz solar para ativação do semicondutor. Muitos trabalhos têm mostrado ser possível a degradação de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, inseticidas, corantes e outros na presença de semicondutores irradiados com luz solar [89,90].

## 2.10 Mecanismo de Degradação Fotocatalítica

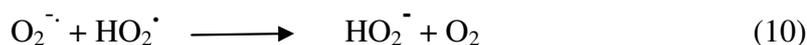
O processo global de fotodegradação de um composto orgânico pode ser representado pelo esquema reacional abaixo.



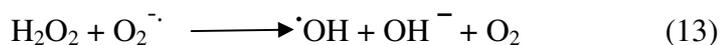
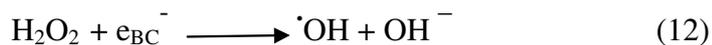
O mecanismo abaixo proposto na degradação dos compostos segue as seguintes reações<sup>13</sup>:



A equação (1) mostra a ativação do semicondutor, absorvendo o fóton ( $h\nu$ ) com energia maior ou igual à energia do *band gap* com a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, formando um buraco ( $h^+$ ) na banda de valência. Este par elétron/buraco ( $e_{BC}^- / h_{BV}^+$ ) pode se recombinar, com a liberação de energia na forma de calor. O elétron promovido para a banda de condução ( $e_{BC}^-$ ) pode ser capturado pelo oxigênio presente no meio, formando assim o íon radical superóxido ( $O_2^-$ ), como mostra a equação (2). A equação (3) mostra a geração do grupo  $OH^-$  que, ao ser adsorvido e oxidado pelo buraco ( $h_{BV}^+$ ), gera radicais hidroxila. Alternativamente, o radical hidroxila também pode ser gerado pela água adsorvida e oxidada pelo buraco, (equação (5)) e pela reação da água com o íon radical superóxido, (equação (6)). O oxigênio possui uma característica marcante nas reações catalisadas por semicondutores, aprisionando o elétron da banda de condução com íon radical superóxido ( $O_2^-$ ), evitando o processo de recombinação elétron-buraco e desencadeando uma serie de reações (equações de 7 a 11), mostradas a seguir, que levam a formação e quebra de peróxido de hidrogênio [91,92,93].



O peróxido de hidrogênio formado pode gerar mais radicais hidroxilas, como mostra as reações abaixo (equações 12 e 13):



Como um exemplo significativo dos inúmeros trabalhos descrevendo a degradação fotocatalítica de corantes, utilizando *quantum dots* como fotocatalisadores, que podem ser encontrados na literatura, destacamos o trabalho de Wang [94] e col. Os autores estudaram a degradação fotocatalítica de oito corantes comerciais com estruturas diferentes, utilizando o  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador suspenso em solução aquosa dos corantes, sob irradiação solar. Todos os experimentos foram realizados em condições idênticas e no mesmo dia, horário e local e diversas alíquotas foram retiradas em intervalos regulares de tempo para análises. O estudo demonstrou que certos corantes comerciais podem se descolorizar e mineralizar por irradiação solar, demonstrando assim, a importância da radiação solar como uma fonte de luz para ativar o catalisador, como uma fonte de baixo custo.

## 2.11 Fatores que afetam a fotocatalise

Estudos a respeito da fotocatalise mostram que a atenção a alguns fatores é imprescindível ao se estudar um sistema fotocatalítico, tais como: natureza do fotocatalisador, oxidantes auxiliares, arquitetura do reator, comprimento de onda e fluxo radiante, concentração inicial do poluente, temperatura e pH. Alguns fatores são discutidos a seguir.

### 2.11 .1 Fotocatalisador

Um fotocatalisador apropriado deve atender a alguns requisitos, dentre os quais: alta atividade química, estabilidade em diferentes condições físico-químicas, disponibilidade, baixo custo e baixa toxicidade [95]. Com isso, vários semicondutores podem atuar mediante irradiação através de reações redox, a exemplo de CdS, ZnS, TiO<sub>2</sub> etc.

### 2.11 .2 Oxidantes Auxiliares

Há diversos oxidantes auxiliares que são utilizados na fotocatalise heterogênea, dentre os quais temos o oxigênio, o ozônio, o peróxido de hidrogênio e os sais de ferro. O oxigênio é o mais usado, por ser economicamente viável e não competir com o substrato na etapa de adsorção. Ele atua como um receptor de elétrons diminuindo o efeito da recombinação dos pares elétron/buraco [96].

### 2.11 .3 Comprimento de Onda

O comprimento de onda deve ser suficiente para permitir superar o *band gap* de energia para a excitação do catalisador. A possibilidade de utilização de luz solar para a excitação do catalisador é bastante positiva, resultando numa considerável economia de energia [97].

#### *2.11.4 Concentração inicial do poluente e dosagem do catalisador*

A dependência da degradação fotocatalítica com a concentração inicial do poluente é característica de cada sistema poluente/catalisador, dependendo da sua natureza química e complexidade de compostos existentes no meio. Por outro lado, o aumento na dosagem do catalisador faz com que a taxa de degradação aumente, devido ao maior número de fótons adsorvidos e de sítios reacionais [98].

#### *2.11.5 Temperatura*

Geralmente os sistemas fotocatalíticos são usados a temperatura ambiente, mas com a liberação de energia devido à recombinação do par elétron/buraco, a temperatura pode aumentar. Entre 20°C e 80°C, a degradação fotocatalítica possui uma baixa dependência da temperatura. Caso a temperatura ultrapasse de 80°C sistemas de refrigeração devem ser utilizados [99].

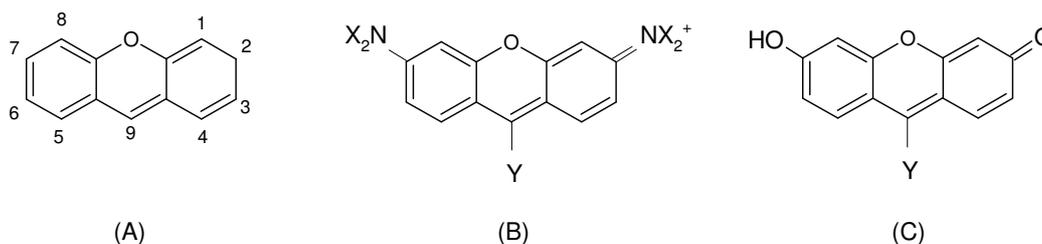
#### *2.11.6 pH*

Um processo oxidativo pode sofrer diversas alterações em função do pH por diversas razões, tais como: efeito sobre as propriedades superficiais do semicondutor incluindo a carga das partículas, sobre tamanho dos agregados e sobre a posição das bandas de condução e valência. Adicionalmente, pode provocar alterações na interface catalisador/líquido, gerar modificações nos potenciais redox e nas propriedades de adsorção e dessorção do semicondutor [100].

## 2.12 Fotocatálise aplicada a degradação da Rodamina 6G

As Rodaminas pertencem à família dos corantes xantenos, cujo nome deriva da presença de um anel tricíclico substituído com um átomo de oxigênio em ponte, conhecido por anel xanteno (Figura 10).

Os corantes desta classe se dividem em dois grupos: (a) Rodaminas, nas quais as posições 2 e 7 do anel xanteno são substituídas por grupos aminas ( $\text{NH}_2$ ) e (b) Fluoresceínas, onde as posições 2 e 7 são substituídas por grupos cetona ( $\text{C}=\text{O}$ ) e hidroxilas [101] ( $\text{OH}$ ) (c).



**Figura 10:** Estrutura química a) anel xanteno, b) rodamina e c) fluoresceína.

Dentre a família das Rodaminas estão a Rodamina 6G, Rodamina B, Rodamina 110, Rodamina 101, dentre outras, as quais possuem elevados coeficientes de absorvidade molar. Em geral, os corantes dessa classe são muito usados em indústria de corantes, na manufatura de cartuchos para impressoras a jato de tinta, em lasers, dentre outras. Desse modo, os diversos processos industriais envolvidos produzem grandes volumes de efluentes líquidos de cor intensa e indesejável, além de seus subprodutos serem potencialmente tóxicos ao homem e ao meio ambiente, podendo provocar desde alergias até câncer. Além disto, as águas altamente coloridas impedem a

penetração da luz solar, diminuindo a atividade fotossintética no ambiente aquático [102,103,104]. Por estas razões, selecionamos a Rodamina 6G (R6G) para avaliação do desempenho dos nanocompósitos CdS/MT como fotocatalisador da degradação fotocatalítica do corante, mediante irradiação com luz solar.

Pelas características destacadas anteriormente, tal corante já atraiu atenção em estudos de degradação fotocatalítica utilizando semicondutores. Neste contexto, Asiri [105], e col. estudaram a degradação fotocatalítica do vermelho fenol e da R6G com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> de diferentes tamanhos, sob irradiação da luz solar, avaliando-se os parâmetros que afetam o processo de degradação. Os resultados indicaram que a degradação do vermelho fenol foi mais rápida, sob as mesmas condições de irradiação da R6G, devido à ancoragem dos grupos sulfônicos e fenólicos da superfície do catalisador. Foi observado também que as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> com as menores dimensões são mais efetivas na fotodegradação de ambos corantes, devido a sua grande área superficial, na ausência de uma interação eletrostática positiva entre o catalisador e o corante. Por fim, os estudos cinéticos mostraram que as reações são de pseudo-primeira ordem.

Kansal [106] e col. estudaram a fotocatalise de degradação de corantes como a R6G e o azul de metileno com vários semicondutores (TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub> e CdS), os quais foram comparados com base na eficiência da descolorização. Após a seleção de qual catalisador seria mais ativo, outros estudos foram realizados com o intuito de investigar os efeitos de diversos parâmetros (catalisador, pH e concentração inicial do corante) sobre o desempenho do catalisador no processo. Os resultados indicaram que a atividade fotocatalítica para os diversos semicondutores foi bem mais expressiva para o ZnO como catalisador, tanto para a descolorização da R6G quanto para o azul de

metileno. Os trabalhos também revelaram que a atividade fotocatalítica do ZnO foi maior na presença da energia solar do que na luz UV, que a taxa inicial da fotodegradação aumenta com o aumento da quantidade do catalisador e houve uma diminuição na taxa de descolorização com aumento da concentração inicial de cada corante.

Em função do exposto acima, ficam claros o contexto, a atualidade e a relevância de estudos dedicados à fotocatalise de degradação de corantes por nanocristais de semicondutores, processo que pode ser estendido a outros tipos de poluentes.

---

## Capítulo 3

# OBJETIVOS

---

*"Se não puder se destacar pelo  
talento vença pelo esforço".*

*(Dave Weinbaum)*

## **OBJETIVOS**

### **3.1. Objetivo Geral**

- ✎ Sintetizar, caracterizar e aplicar os *quantum dots* de CdS suportados em montmorillonita tiolada (CdS/MT), com diferentes proporções do suporte, a fim de verificar o efeito sobre o tamanho de partículas e propriedades influenciadas por este fator, e desse modo, estudar o desenvolvimento de um fotocatalisador a base de CdS na fotodegradação do corante Rodamina 6G sob irradiação solar.

### **3.2. Objetivos Específicos**

- ✎ Caracterizar os nanocompósitos de CdS/MT, através das técnicas de Espectroscopia de Absorção no UV-vis, Difração de Raios-X, Fotoluminescência e Microscopia Eletrônica de Transmissão.
- ✎ Dopar o sistema CdS/MT com os íons manganês (II) ( $Mn^{2+}$ ) com diferentes proporções de dopante.
- ✎ Estudar a luminescência e o controle de tamanho das partículas dos sistemas descritos.

- ✎ Estudar a fotocatalise do corante Rodamina 6G em presença do catalisador CdS/MT e CdS:Mn/MT sob irradiação solar em diferentes intervalos de tempo, comparando-se com a adsorção desse corante ao abrigo da luz.
  
- ✎ Avaliar a cinética de degradação fotocatalítica da Rodamina 6G para o CdS/MT e CdS:Mn/MT.

---

## Capítulo 4

# METODOLOGIA

---

*"A condição natural dos corpos não  
é o repouso, mas o movimento."*

*(Galileu Galilei)*

## ***METODOLOGIA***

### **4.1 Metodologia de Síntese de CdS/MT**

Os reagentes de partida para a síntese do CdS/MT foram: o acetato de cádmio (Acros Organics), a tiouréia (Acros Organics), a dimetilformamida (DMF) (VETEC). As amostras da argila montmorillonita funcionalizada com mercaptopropil trimetoxissilano (MPTMS) (chamada aqui de montmorillonita tiolada), foi cedida gentilmente pela prof<sup>a</sup> Eunice Fragoso, o referido material foram preparadas rigorosamente de acordo com o método proposto por Walcarius e col. [107], baseado na condensação de MPTMS com montmorillonita.

Para a preparação das amostras dos nanocompósitos semicondutor/argila tiolada, variou-se a quantidade relativa do suporte frente aos precursores dos semicondutores, a fim de se avaliar o efeito de tal parâmetro sobre o tamanho e, conseqüentemente, sobre as propriedades espectroscópicas resultantes. Para isto, procedeu-se com a pesagem inicial de (quantidades típicas) 267 mg de acetato de cádmio, 142,8 mg de tiouréia e de quantidades variáveis da montmorillonita tiolada, a saber: 100, 150, 200 e 300 mg. Tais precursores foram acondicionados em balão de fundo redondo, seguido da adição de 25 mL de DMF. Após serem submetidos à agitação à temperatura ambiente por alguns minutos para homogeneização da mistura, os meios reacionais foram submetidos a aquecimento a uma temperatura de cerca de 135°C por 10 minutos, sob agitação constante. A seguir, deixou-se o material esfriar, seguindo-se de filtração e lavagem

com acetona para remover as impurezas presentes. Após a etapa de lavagem, as amostras foram secas em estufa a 45°C durante 12 horas [108]. O resultado foi um sólido de cor amarela intensa.

#### **4.2 Metodologia de síntese de CdS:Mn/MT**

Para sintetizar o sistema CdS:Mn/MT, além dos materiais de partida já mencionados, usou-se  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ISO FAR) como fonte de íons  $\text{Mn}^{2+}$ .

Para dopar o sistema CdS:Mn/MT com íons  $\text{Mn}^{2+}$ , utilizou-se um procedimento análogo ao de obtenção do referido compósito com 200 mg de montmorillonita tiolada, porém foi preparada uma solução estoque de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em uma concentração de  $0,00155 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  em DMF. A seguir, foram retiradas alíquotas de 4,0 e 20 mL para diluições num balão de 25 mL, completando-se o restante com DMF. Os 4,0 mL correspondem a 0,5% de íons de  $\text{Mn}^{2+}$  em relação aos íons de cádmio e os 20 mL a 2,5% de íons de  $\text{Mn}^{2+}$  em relação aos íons cádmio. Após isto, os precursores foram adicionados a balão de fundo redondo e todas as etapas foram conduzidas de modo idêntico ao anterior.

### **4.3 Metodologia da fotocatalise e adsorção do CdS/MT**

#### **4.3.1 Degradação do corante Rodamina 6G por Fotocatalise**

Na fotocatalise foram usados 30 mg do nanocompósito de CdS/MT 200 mg ( por apresentar o menor tamanho de partícula a partir das equações de Brus e Scherrer que serão descritas posteriormente) e 10 mL de uma solução do corante Rodamina 6G ( $3,12 \times 10^{-4}$  mol/L). A mistura foi adicionada em um béquer e mantida em agitação (magnética) sob irradiação solar. A cada 20 minutos era retirada uma alíquota de 1 mL, que era centrifugada a 4000 rpm por 1 min e medidas por espectrofotometria. As duas primeiras medidas foram diluídas 4 vezes e multiplicadas pelo fator de correção, porém a partir dos 60 min não houveram mais diluições. O tempo de duração total foi de 140 min. Todas as medidas foram feitas em duplicata.

#### **4.3.2 Adsorção do corante Rodamina 6G**

O teste de adsorção seguiu o mesmo procedimento descrito anteriormente. Contudo, nesse caso, a amostra ficou ao abrigo da luz e todas as alíquotas foram centrifugadas, diluídas 4 vezes e multiplicadas pelo fator de correção. Todas as medidas também foram feitas em duplicata.

Para a fotocatalise e adsorção do nanocompósito dopado seguiu-se os mesmos procedimentos descritos anteriormente, com a única diferença de que foi empregada a amostra CdS:Mn/MT 0,5%.

## 4.4 Caracterização das Amostras

### **Espectroscopia Eletrônica (UV-Visível)**

Os espectros de absorção UV-visível foram colhidos no aparelho, *OCEAN - HIGH-RESOLUTION SPECTROMETER HR 2000*, equipado com uma fibra óptica e uma esfera integradora. As medidas foram realizadas através da refletância, onde os valores foram convertidos automaticamente para absorbância.

Para as medidas em solução aquosa, utilizou-se um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 45.

### **Difração de Raios-X (DRX)**

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro da *Rigaku Ultima Plus RINT 2000/PC*, à temperatura ambiente, no modo varredura contínua, 2°/min, usando radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) num intervalo de  $2\theta$  de 5° a 60°.

### **Espectroscopia de Fotoluminescência**

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos usando um espectrofluorímetro *ISS/PC1 - Photon Counting Spectrofluorometer* equipado com uma lâmpada 300 W de Xe e fendas de 2 mm.

### **Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)**

As medidas de HRTEM foram realizadas no “Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg/CNRS – Departament de Surfaces et Interfaces” - França. O equipamento utilizado foi um modelo TOPCON 00B 200KV, PP=UHR, com definição de 0,18nm com sistema de EDX Noran.

---

## Capítulo 5

# RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

*"Só sabemos com exatidão quando sabemos pouco; à medida que vamos adquirindo conhecimentos, instala-se a dúvida."*

*(Johann Wolfgang von Goethe)*

## Resultados e Discussões

### 5.1 Estudo dos nanocompósitos de CdS/MT por Espectroscopia UV-visível

Através da espectroscopia eletrônica (UV-visível), foi possível determinar os comprimentos de onda máximos de absorção das amostras, além de realizar uma estimativa do valor do *band gap* e também avaliar o tamanho dos NCs de CdS através da equação de Brus. Os espectros eletrônicos do CdS/MT, obtidos em diferentes proporções de MT são mostrados na Figura 11. O máximo de absorção observado para a amostra CdS/MT 100 mg foi de 470 nm, sendo que para as demais (CdS/MT 150 mg, CdS/MT 200 mg e CdS/MT 300 mg) permaneceu inalterado em 460 nm. Em princípio, este resultado pode sugerir que, com o aumento da quantidade relativa de MT, a banda de absorção se desloca para comprimentos de onda menores. Especificamente, a diferença de 10 nm poderia estar associada ao tamanho da partícula, mostrando que a quantidade de MT age no controle do diâmetro do CdS. A seguir apresentaremos uma estimativa dos tamanhos de partícula calculados com base nestes dados, para uma avaliação mais específica do comportamento observado. Através dos máximos de absorção ( $\lambda$ ) das amostras citados anteriormente, foi possível determinar o valor do *band gap* ( $E_g$ ) de acordo com a equação abaixo [109].

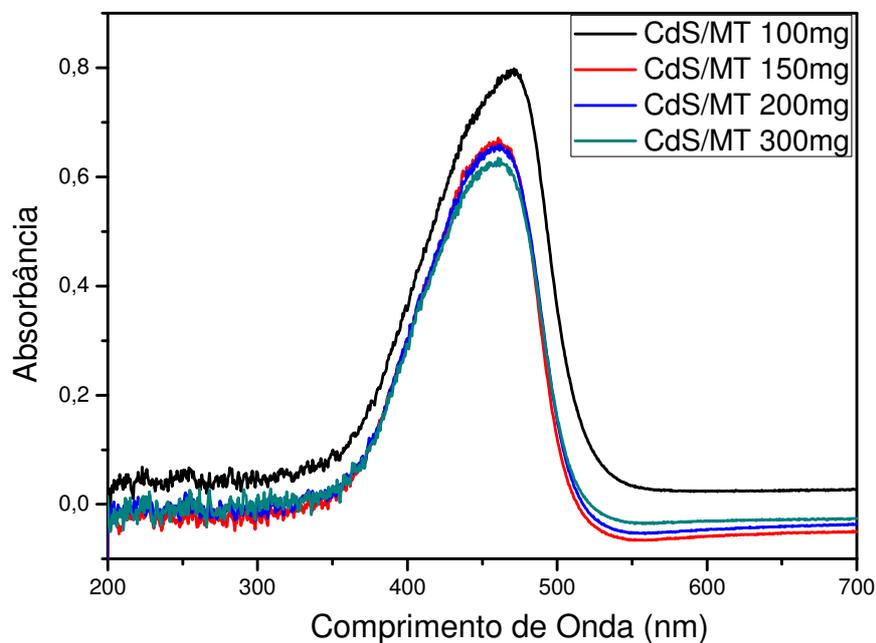
$$E_g = 1240/\lambda$$

Onde:

$E_g = \textit{band gap}$

$\lambda$  = máximos de absorção

Os valores calculados para os *band gaps* foram de 2,64 para a amostra CdS/MT 100 mg e 2,69 eV para as demais. Com isso, nota-se que tais valores são maiores do que 2,41 eV (valor do *band gap* do *bulk* CdS), indicando a presença do confinamento quântico e, por conseguinte, de CdS provavelmente na forma de nanocristais [110,111].



**Figura 11** – Espectro de Absorção no UV-vis dos nanocompósitos de CdS/MT 100 mg, CdS/MT 150 mg, CdS/MT 200 mg e CdS/MT 300mg.

A partir dos valores de *band gap* determinados a partir de informações contidas na Figura 11, estimou-se o tamanho médio dos NCs de CdS através da equação de Brus [112], descrita abaixo.

$$E_g = E_{g,bulk} + \left( \frac{h^2}{2d^2} \right) x \left\{ \left( \frac{1}{m_e} \right) + \left( \frac{1}{m_h} \right) \right\} - \left( \frac{3.6e^2}{4\pi\epsilon d} \right)$$

Onde:

$E_{g,bulk}$  = band gap do bulk (2,41 eV)

$h$  = constante de Plank

$d$  = diâmetro da partícula

$m_e$  = massa efetiva do elétron

$m_h$  = massa efetiva do buraco

$e$  = carga do elétron

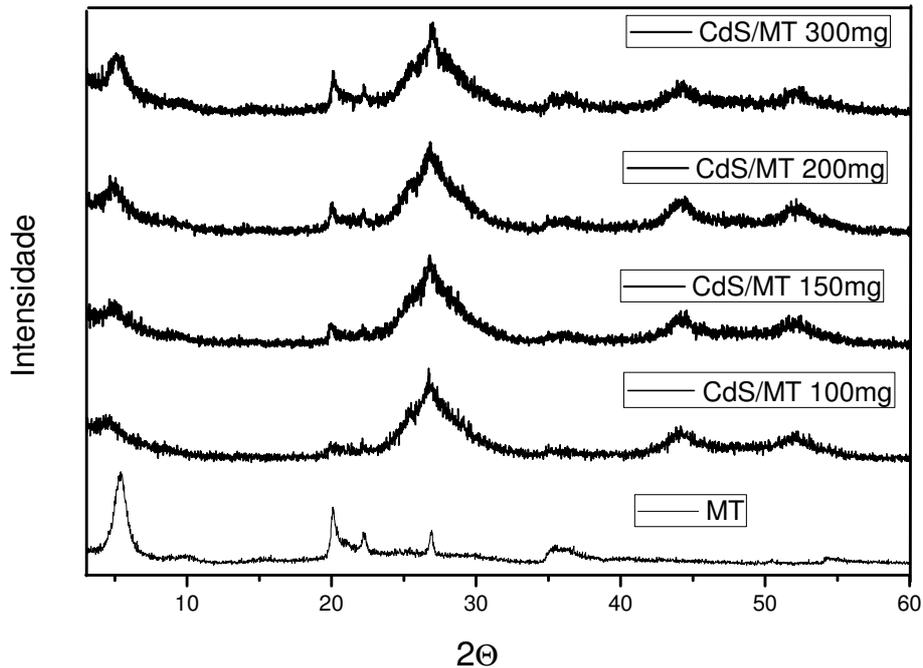
$\epsilon$  = constante dielétrica do semiconductor

Com base nos cálculos a partir da equação de Brus, os diâmetros dos NCs de CdS para a amostra CdS/MT 100 mg foi de 4,9 nm e 4,5 nm para as demais, confirmando a presença de materiais nanoestruturados.

Porém, apesar de reprodutível, os resultados observados sugerem que de fato a proporção Cd/MT não é um fator preponderante para o tamanho dos *quantum dots* de CdS. Em determinados casos, a argila atua como molde com base na formação dos nanocristais nos espaçamentos interlamelares ou em sítios específicos da superfície. Tal comportamento poderá ser compreendido, com mais clareza, com base nas medidas de difração de raios-X e em imagens de microscopia eletrônica de transmissão, discutidas adiante.

## **5.2 Estudo dos nanocompósitos de CdS/MT por Difração de Raios-X (DRX)**

A Figura 12 mostra os difratogramas da montmorillonita tiolada e dos nanocompósitos de CdS/MT para todas as proporções de matriz utilizadas. Em geral, os difratogramas obtidos se apresentaram bastante ruidosos e com picos largos e fracos devido ao pequeno tamanho das nanopartículas, características essas que podem estar associadas a materiais de dimensões reduzidas e/ou de cristalinidade relativamente baixa [113]. Para a argila tiolada utilizada, o difratograma é semelhante ao da argila original, com picos em  $5,3^\circ$ ,  $20,1^\circ$  e  $35,5^\circ$ , referentes aos planos presentes na estrutura do argilomineral. Os difratogramas das amostras de nanocompósitos apresentam três picos que podem ser atribuídos ao CdS, em valores de  $2\theta = 26,6^\circ$ ,  $43,9^\circ$ ,  $51,9^\circ$  para a amostra de 100 mg,  $26,7^\circ$ ,  $44,2^\circ$ ,  $52,2^\circ$  para a amostra de 150 mg,  $26,8^\circ$ ,  $44,0^\circ$ ,  $52,1^\circ$  para amostra de 200 mg e  $26,9^\circ$ ,  $44,2^\circ$ ,  $52,1^\circ$  para amostra de 300 mg, os quais correspondem aos planos (111), (220) e (331), respectivamente para a fase cúbica do CdS [114].



**Figure 12** – Difratoograma de Raio-X da MT e do CdS/MT em diferentes proporções.

Os difratogramas apresentados na Figura 12 mostram que há um pequeno deslocamento e espaçamento do pico basal ( $5,3^\circ$ ) com o aumento na quantidade de MT. O espaçamento basal foi de 4,4 para o CdS/MT 100 mg, 4,8 para o CdS/MT 150 mg e 200 mg, e de 5,2 para o CdS/MT 300 mg, sugerindo uma intercalação do nanocompósito no espaço interlamelar da MT [115,116,117]. Apesar das variações absolutas das distâncias interlamelares serem inferiores aos tamanhos de partículas estimados com a equação de Brus, variações desta ordem também foram realizadas por Han, e col<sup>66</sup>. relativas à formação de nanocompósitos de CdS/MT. No referido trabalho, foi observado nos difratogramas um alargamento e um deslocamento do pico basal sugerindo a intercalação e uma mudança na intergaleria da MT. O fato de que não ocorre intercalação entre todas as lamelas adjacentes, além da intercalação de poucas partículas em cada região interlamelar foram apontados como responsáveis pela

dimensão dos deslocamentos observados. Outros trabalhos descrevem comportamentos semelhantes para outras argilas.

Através das análises de (DRX), também foi feita uma estimativa do tamanho médio dos NCs de CdS, através da fórmula de Scherrer [118], a partir da largura à meia altura do pico (111). A equação de Scherrer é representada da seguinte maneira:

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

Onde:

D = tamanho da partícula

$\lambda$  = comprimento de onda do raio-X

K = constante que depende da forma das partículas (cujo valor recomendado para partículas esféricas é de 0,89)

$\theta$  = ângulo de difração

$\beta$  = largura do pico de difração na meia altura em radianos

Os valores estimados para o diâmetro dos NCs nas amostras CdS/MT 100 mg, CdS/MT 150 mg, CdS/MT 200 mg e CdS/MT 300 mg foram de 5,2, 5,0, 4,8 e 5,5 nm, respectivamente. Este resultado não corrobora diretamente com a estimativa calculada a partir equação de Brus, o que pode ter sido causado pela baixa qualidade dos difratogramas, comum a este tipo de material, além do fato de envolver aproximações tais como a forma das partículas, que na realidade ainda desconhecemos.

A Tabela 02 permite uma comparação entre os tamanhos dos NCs de CdS, calculados por DRX e pelo UV-visível nas diferentes proporções. Através da proximidade dos resultados, sugere-se que a amostra CdS/MT 200 mg tem nanocristais

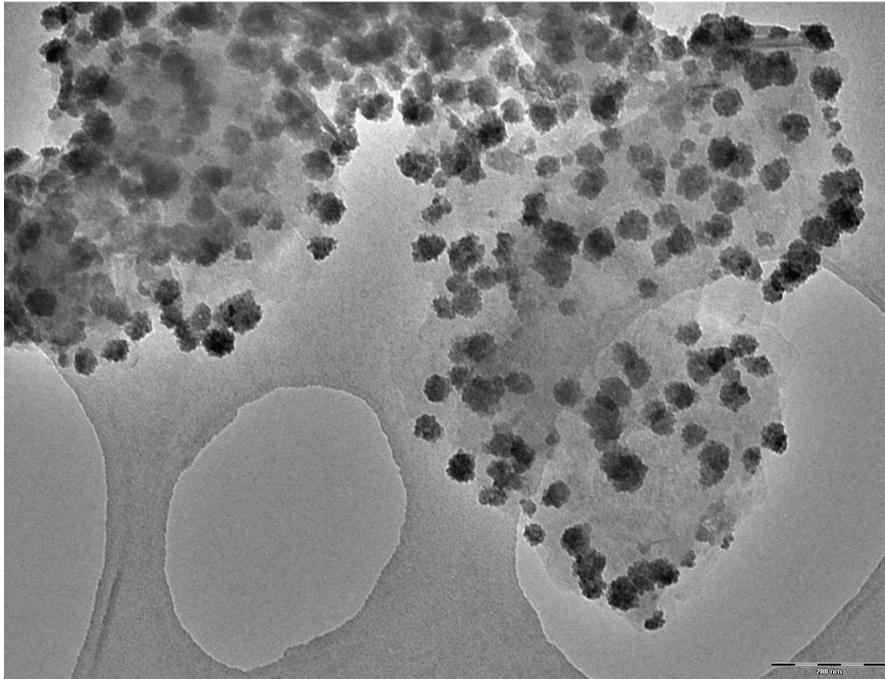
com menores tamanhos de partícula. De maneira geral, os resultados sugerem que quanto maior for a quantidade de MT, menor será a dimensão dos NCs de CdS.

**Tabela 02 – Tamanho das partículas por Uv-visível e DRX do CdS/MT.**

<b>Amostras</b>	<b>Tamanho da Partícula do Uv-visível (nm)</b>	<b>Tamanho da Partícula do DRX (nm)</b>
<b>MT 100 mg</b>	<b>4,9</b>	<b>5,2</b>
<b>MT 150 mg</b>	<b>4,5</b>	<b>5,0</b>
<b>MT 200 mg</b>	<b>4,5</b>	<b>4,8</b>
<b>MT 300 mg</b>	<b>4,5</b>	<b>5,5</b>

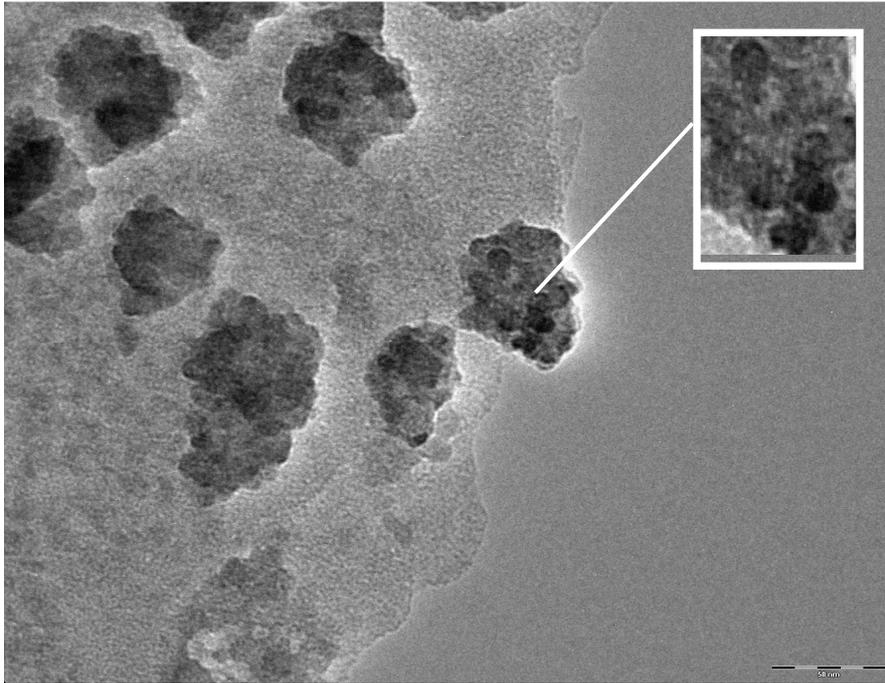
### **5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)**

A Figura 13 mostra uma imagem de HRTEM do CdS/MT 200 mg que fornece uma visão geral da amostra, sendo possível observar regiões ricas em argila, em baixo contraste, além de partículas de forma aproximadamente esférica, correspondentes a CdS. Os NCs de CdS exibem um contraste mais escuro do que a MT e se apresentam em pequenos aglomerados intercalados nas lamelas da argila com um tamanho de aproximadamente 45 nm. Tal proposta se baseia no fato de que é possível observar a presença de CdS na superfície externa em algumas regiões e, em outras, recobertas por folhas transparentes de argila [119].



*Figure 13 – HRTEM de aglomerados de CdS/MT 200mg numa escala de 200nm.*

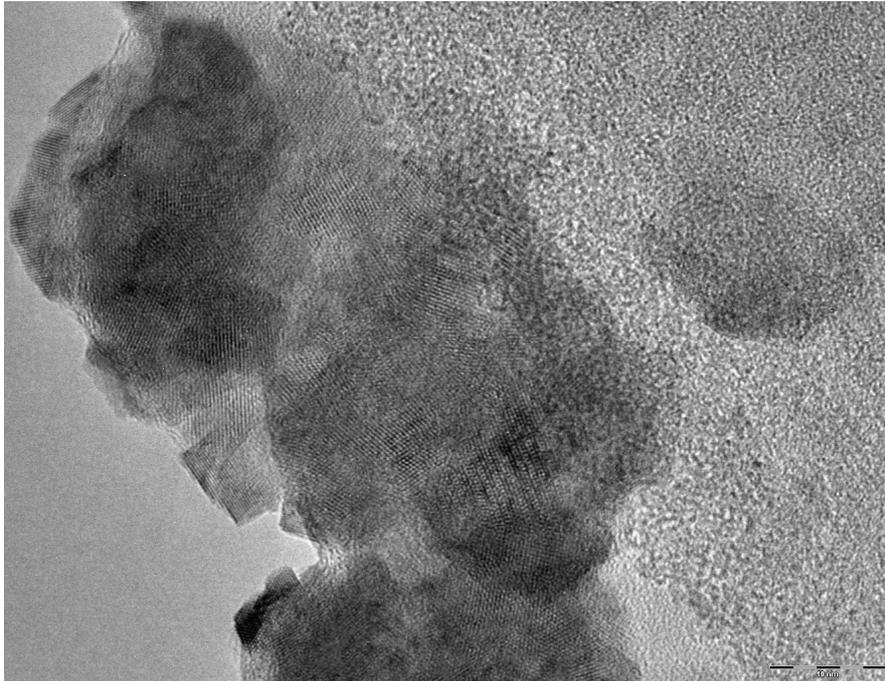
Através da Figura 14, obtida com maior magnificação, foi possível determinar que cada uma das partículas observadas na Figura anterior na realidade se tratavam de agregados policristalinos de nanocristais de CdS, ou seja, os nanocristais de CdS (estes monocristalinos) se agregam em partículas maiores, ainda nanométricas, com relativo controle de tamanhos nos dois níveis. Para os nanocristais monocristalinos, que na realidade são os que se manifestam nas medidas espectroscópicas e difratométricas, estimou-se o tamanho dos NCs de CdS para a amostra CdS/MT 200 mg, sugerindo que há nanopartículas com diâmetros em torno de 4,8 nm. Portanto, este valor corrobora com a estimativa feita a partir das equações de Brus e Scherrer.



**Figure 14** – HRTEM de NCs de CdS/MT 200mg numa escala de 50nm.

A imagem de HRTEM (Figura 15) mostra típicos NCs de CdS com uma rede cristalina que pode ser visualizada através de franjas na amostra, com um espaçamento de aproximadamente 0,318 e 0,329 nm. Apesar de em diversos trabalhos ser possível, através de imagens de altas resolução como esta, determinar o tipo de estrutura cristalina do CdS (cúbica ou hexagonal), tentativas de realizar tais avaliações não foram conclusivas [120,66].

Como um comentário final sobre a possibilidade de controle de tamanho dos nanocristais através da variação da proporção CdS/MT, medidas com todas as amostras ainda não estão concluídas. Porém é possível sugerir que a argila, por meio de seus sítios tiolados, induziu a agregação de nanocristais, levando a formação de agregados maiores. É possível que, na realidade, haja um efeito sobre os agregados, ao invés dos nanocristais monocristalinos. Porém, isto somente será elucidado mediante o exame completo de todas as imagens.



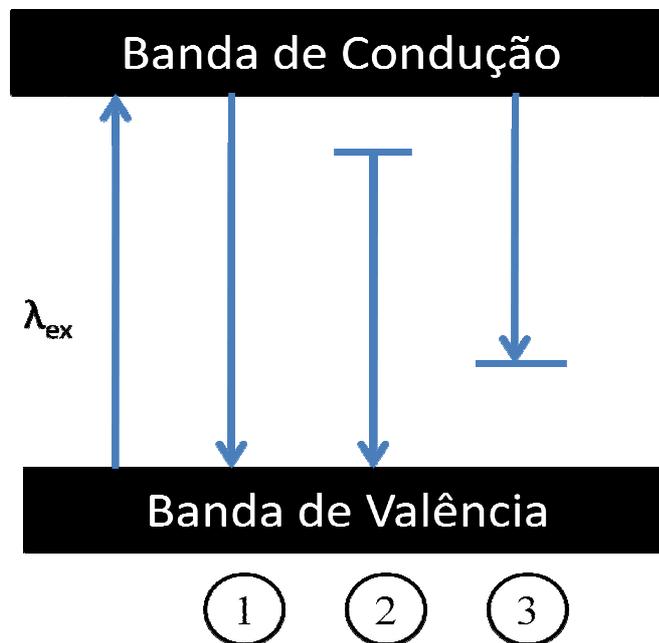
*Figure 15 – HRTEM de NCs de CdS/MT 200mg numa escala de 10nm.*

#### **5.4 Estudo dos nanocompósitos de CdS/MT por medidas de Fotoluminescência**

Os espectros de fotoluminescência dos nanocompósitos de CdS/MT nas diferentes proporções de MT foram medidos com excitação em 450 nm e são apresentados na Figura 17. Uma representação esquemática [121] dos possíveis processos de fotoluminescência é mostrada na Figura 16.

Para descrevermos os processos apresentados na Figura 16, vamos traçar as seguintes considerações, algumas delas já abordadas na Introdução desta dissertação. Um semicondutor é caracterizado por uma estrutura de bandas de energia, simplificada, caracterizado pela presença da banda de condução (BC) e da banda

de valência (BV) que estão separadas por um *band gap* ou banda proibida [122]. Assim sendo, inicialmente os elétrons são promovidos da BV para a BC e conseqüentemente deixam buracos na BV. Os elétrons da BC e os buracos da BV podem se recombinar, já que os buracos são instáveis (processo 1). Durante o processo de recombinação foto-induzida dos portadores de carga, uma certa quantidade de energia química pode ser liberada, possibilitando a sua transformação em energia luminosa. A energia luminosa pode ser dissipada como radiação, o que resulta em uma emissão de luminescência do material semiconductor, processo chamado de fotoluminescência dos semicondutores. Dessa forma, quando o elétron da BC é preso por rasas ou profundas armadilhas, o elétron preso pode se recombinar com o buraco da BV para emitir um fóton (processo 2). Quando um buraco da BV é aprisionado por uma armadilha, o elétron da BC pode se recombinar e emitir um fóton (processo 3).



**Figura 16** – Representação esquemática dos possíveis processos de fotoluminescência.

Desta forma, pode-se observar valores de energia de fotoluminescência menores comparáveis à energia do *band gap* do semiconductor.

Os espectros de fotoluminescência dispostos na figura 17 apresentam bandas de emissão em torno de 470, 476, 484 e 495nm, além da presença de um ombro em torno de 578 nm. Podemos atribuir as bandas em torno de 470, 476, 484 e 485 nm a recombinação direta dos pares elétron-buraco e o ombro em 578 nm à recombinação radiativa em níveis de armadilhas provenientes de imperfeições na superfície do material [123], como se pode inferir por ter uma energia menor que a do *band gap*.

As mudanças no perfil das bandas de emissão para as diferentes proporções de argila tiolada podem ser avaliadas de acordo com a razão da intensidade relativa, como mostra a equação abaixo.

$$I_{rel} = I_{578}/I_{495}$$

Onde:

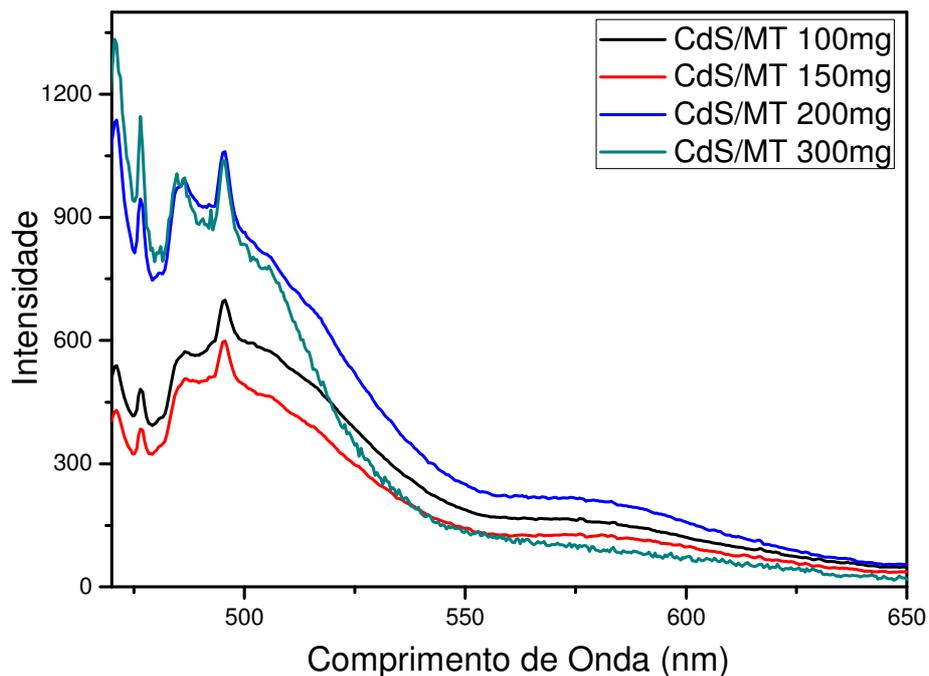
$I_{rel}$  = intensidade relativa

$I_{578}$  = intensidade em 578 nm (associada aos defeitos de superfície)

$I_{495}$  = intensidade em 495 nm

Os valores calculados para as intensidades relativas foram 0,23, 0,21, 0,20 e 0,09 para CdS/MT 100 mg, CdS/MT 150 mg CdS/MT 200 mg e CdS/MT 300 mg, respectivamente. Apesar dos valores de intensidade relativa serem próximos entre si, observa-se claramente que os valores de intensidade vão diminuindo com o aumento da proporção da matriz. Considerando-se que a amostra CdS/MT 300 mg apresenta o menor valor de intensidade relativa, provavelmente isto, reflete numa diminuição da importância dos defeitos da superfície do material em relação a recombinação direta dos

pares elétron-buraco. Para justificarmos tal observação, precisamos considerar inicialmente que, quanto menor a partícula, maior a fração de átomos na superfície e, por consequência, maior seria a probabilidade de defeitos. Porém, a amostra CdS/MT 200 mg foi aquela que apresentou os menores tamanhos de partícula, não sendo, portanto, compatível com esta hipótese, a qual seria mais pertinente a QDs não passivados. Por outro lado, é possível que neste caso a proporção maior da argila possa estar passivando a superfície dos NCs de modo mais eficiente, diminuindo a quantidade de defeitos e, conseqüentemente, a sua banda de emissão.



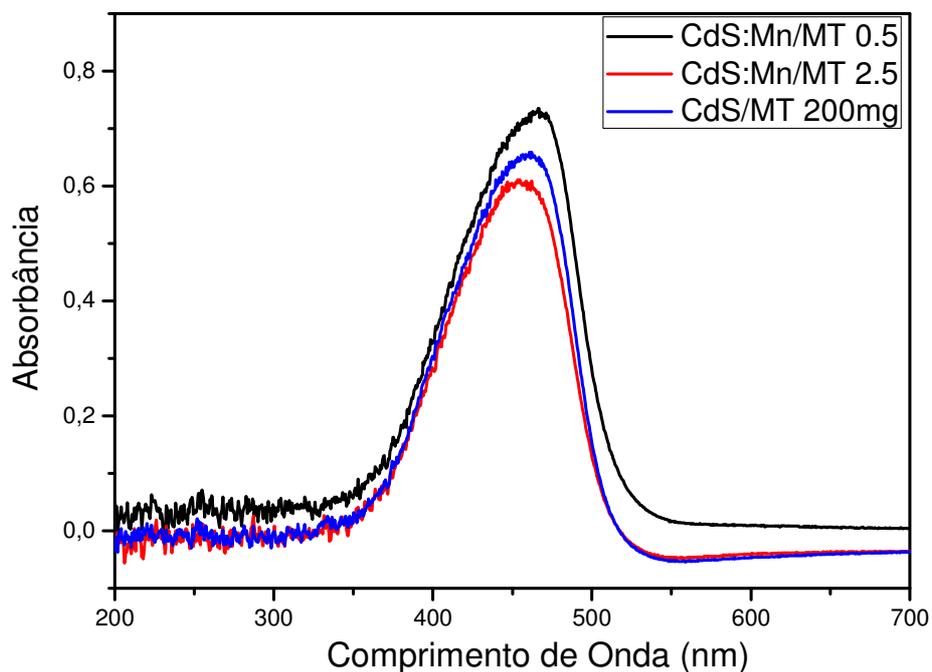
**Figura 17** – Espectro de emissão dos nanocompósitos de CdS/MT em diferentes proporções com uma excitação no comprimento de onda de 450nm.

## 5.5 Estudo dos nanocompósitos dopados CdS:Mn/MT por espectroscopia UV-visível

Para este estudo a amostra CdS/MT 200 mg foi escolhida neste momento por ter apresentado (em princípio, segundo as estimativas espectroscópicas, pois ainda não temos as imagens das outras amostras) o menor tamanho dos NCs com relação às demais preparadas. Os espectros eletrônicos das amostras do nanocompósito não dopados (CdS/MT 200 mg) e dopado com íons  $Mn^{2+}$  (CdS:Mn/MT) em diferentes proporções de Mn são mostrados na Figura 18. Observa-se que a banda de absorção em torno de 460,0 nm para o CdS/MT, se desloca para comprimentos de onda diferentes com a adição de íons  $Mn^{2+}$ , para a dopagem com 0,5% de  $Mn^{2+}$  (CdS:Mn/MT 0,5) a banda se deslocou para um comprimento de onda de 465,6 nm e para a dopagem de 2,5% de  $Mn^{2+}$  (CdS:Mn/MT 2,5) foi de 456,8 nm. Desta forma, a banda de absorção deslocou-se significativamente para o azul, com a dopagem de 2,5% de  $Mn^{2+}$ , em contraste com a dopagem de 0,5%, para a qual não houve esse deslocamento para o azul, já que a concentração de  $Mn^{2+}$  é relativamente baixa. A partir dos valores dos máximos de absorção das amostras CdS:Mn/MT 0,5, CdS:Mn/MT 2,5 e CdS/MT 200 mg, os valores de *band gaps* ( $E_g$ ) associados aos mesmos são de 2,66, 2,71 e 2,69 eV, respectivamente. Esses valores são maiores que 2,41 eV (valor do *band gap* do *bulk* CdS), indicando a presença do confinamento quântico. Levy et al. [124] observaram um aumento não linear do *band gap* de nanocristais de  $Cd_{1-x}Mn_xS$  com o aumento da quantidade de Mn. Este efeito é consistente com nossa observação do deslocamento da banda de absorção do CdS para o azul com a adição de  $Mn^{2+}$ .

O efeito observado com a dopagem pode estar associado, em princípio, a uma variação no tamanho das partículas provocado pelo dopante. Para avaliarmos esta possibilidade, o tamanho médio dos NCs de CdS foi calculado através da equação de Brus, descrita anteriormente. Diante dos valores de  $E_g$ , os diâmetros dos NCs de CdS para as amostras de CdS:Mn/MT 0.5, CdS:Mn/MT 2.5 e CdS/MT 200 mg foram de 4,7, 4,4 e 4,5 nm, o que sugere que a presença do Mn teve influência no tamanho das partículas de CdS. Este resultado será confirmado com a obtenção de imagens de TEM, pois a expressão de Brus não leva em conta a dopagem, uma vez que usa a constante dielétrica do semicondutor não-dopado.

Por outro lado, é provável que estejamos frente a um efeito de alteração na estrutura eletrônica do semicondutor, pois a mudança no valor da borda de absorção pode sugerir que novos níveis de energia foram introduzidos no *band gap*, modificando as transições eletrônicas possíveis da banda de condução à banda de valência.

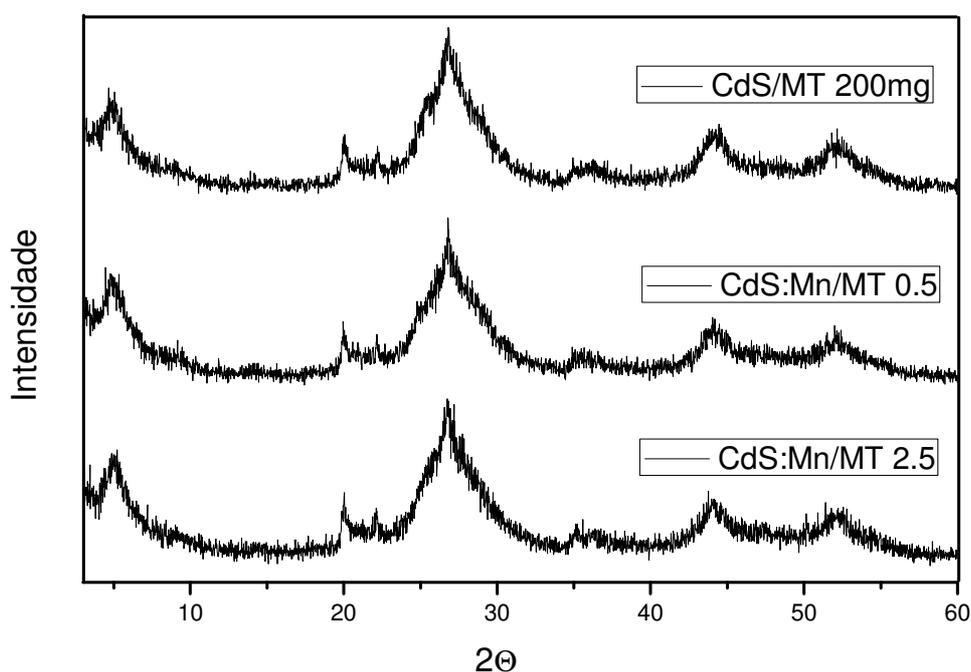


*Figura 18 – Espectro de Absorção no UV-vis dos nanocompósitos de CdS:Mn/MT em diversas proporções e CdS/MT 200mg.*

## 5.6 Estudo dos nanocompósitos dopados CdS:Mn/MT por Difração de Raios-X (DRX)

O difratograma de raios-X das amostras dos nanocompósitos não dopados (CdS/MT 200 mg) e dopados com íons  $\text{Mn}^{2+}$  (CdS:Mn/MT) são mostrados na Figura 19. Os três picos relacionados ao CdS, já mencionados anteriormente, são observados em valores de  $2\theta = 26,8^\circ$ ,  $44,1^\circ$  e  $52,1^\circ$  para o CdS:Mn/MT em todas as proporções de  $\text{Mn}^{2+}$ , correspondendo aos planos (111), (220) e (331), respectivamente para a fase

cúbica do CdS [125]. Por comparação com os valores observados para amostras inicialmente descritas, obtidas com a variação na quantidade de montmorillonita tiolada, que foram da mesma magnitude, os deslocamentos observados com a presença de dopante não parecem ser significativos, tampouco indicativos de perturbações estruturais.



**Figura 19** – Difratoograma de Raio-X dos nanocompósitos de CdS:Mn/MT em diversas proporções e do CdS/MT 200mg.

O tamanho médio dos NCs de CdS foi calculado usando a equação de Scherrer. O valor calculado para o diâmetro das nanopartículas para o CdS:Mn/MT 0,5, CdS:Mn/MT 2,5 e MT 200 mg foram 4,9, 5,2 e 4,8 nm respectivamente. Através da Tabela 03, verifica-se pelas aproximações de Brus e de Scherrer que a adição do Mn tornou o tamanho dos NCs de CdS ligeiramente maior do que o material não dopado.

**Tabela 03 – Tamanho das partículas por Uv-visível e DRX.**

<b>Amostras</b>	<b>Tamanho da Partícula do Uv-visível (nm)</b>	<b>Tamanho da Partícula do DRX (nm)</b>
<b>CdS:Mn/MT 0,5</b>	<b>4,7</b>	<b>4,9</b>
<b>CdS:Mn/MT 2,5</b>	<b>4,4</b>	<b>5,2</b>
<b>CdS/MT 200 mg</b>	<b>4,5</b>	<b>4,8</b>

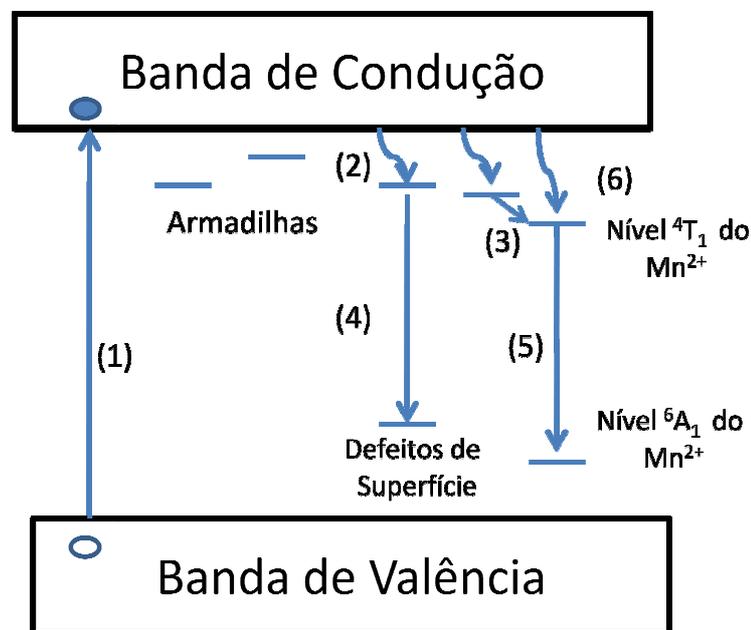
### 5.7 Fotoluminescência do CdS:Mn/MT

Os espectros de fotoluminescência para a amostra do CdS/MT 200 mg, bem como, para dopada com diferentes proporções de íons  $Mn^{2+}$  obtidos mediante excitação em 450 nm são apresentados na Figura 21.

Quando um íon dopante como o  $Mn^{2+}$  está presente em uma rede, os pares elétron-buraco móveis produzidos durante o processo inicial de excitação da BV para BC podem excitar o íon dopante por meio de um processo de transferência de energia. Este processo conduz à processos internos de emissão (por exemplo, a emissão  $d \rightarrow d$ ) característica de um íon dopante. Uma representação esquemática do mecanismo proposto para o CdS dopado com íons  $Mn^{2+}$  é mostrado na Figura 20.

Após a excitação do elétron do CdS (1) presente na BV, os portadores de carga ficam presos nas armadilhas, e assim esses elétrons ficam presos em armadilhas abaixo da BC (2). Um quadro semelhante pode ser criado para a representação dos buracos. Desse modo, o aprisionamento dos portadores de carga é seguido por uma transferência de energia para o estado excitado  ${}^4T_1$  do íon  $Mn^{2+}$  (3), ou de uma recombinação

radioativa com o buraco preso a um defeito de superfície (4). A etapa (3) é seguida de um decaimento radiativo do estado excitado  ${}^4T_1$  para o estado fundamental  ${}^6A_1$  do íon  $Mn^{2+}$  dando uma luminescência laranja ao  $Mn^{2+}$  (5). Com o aumento da temperatura as armadilhas logo abaixo da BC são termicamente esvaziadas, resultando em uma diminuição de ambos os defeitos de emissão relacionados ao CdS e ao  $Mn^{2+}$ . Se o estado excitado  ${}^4T_1$  do íon  $Mn^{2+}$  for preenchido diretamente da BC (6), a emissão tanto para o CdS quanto para o  $Mn^{2+}$  deve ser diferente [126,127,128].



**Figura 20** – Representação esquemática do mecanismo proposto do CdS dopados com  $Mn^{2+}$ .

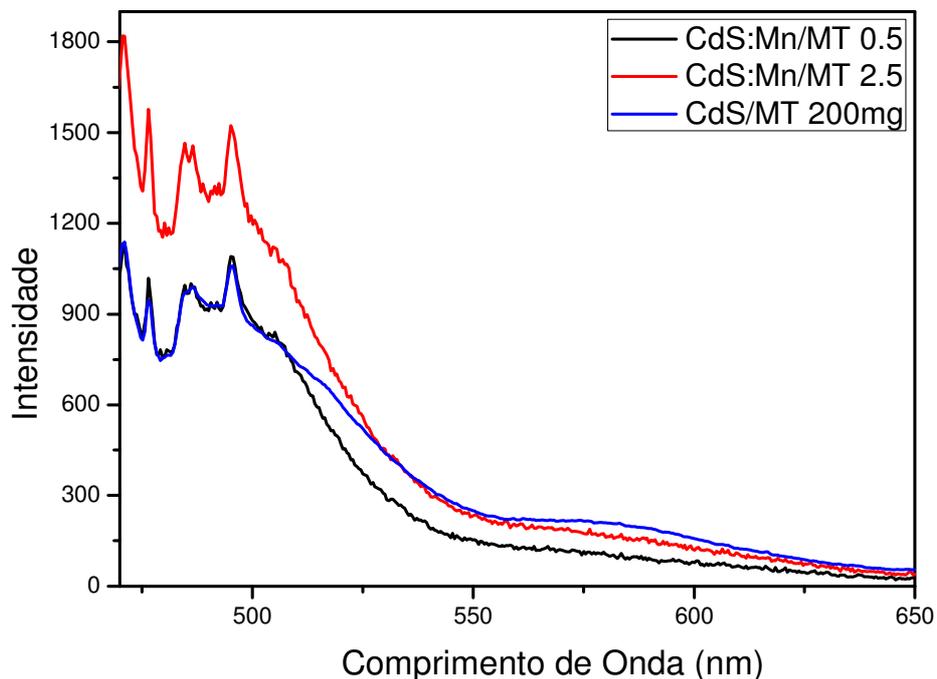
Os espectros (Figura 21) apresentam 4 bandas de emissão, sendo que as bandas em torno de 471, 477, 485, 486 e 495 nm estão associadas à recombinação direta dos pares elétron-buraco. Em nanocristais de CdS dopados com  $Mn^{2+}$  tem sido relatado [129,130] que materiais com uma baixa concentração do dopante emitem em cerca de 580 nm e com altas concentrações em torno de 700 nm. Tanto em 580 nm quanto em

700 nm as bandas de emissão são atribuídas as transições d-d entre o estado excitado  ${}^4T_1$  e o estado fundamental  ${}^6A_1$  do íon  $Mn^{2+}$ . Desse modo, nós atribuímos um pequeno ombro em torno de 580 nm a essa transição, pois uma diminuição na transferência de energia para as redes do  $Mn^{2+}$  com uma excitação da BV para BC ou aumentos não radiativos com o aumento da temperatura podem ser os responsáveis por esses efeitos, já que os níveis *d* do  $Mn^{2+}$  encontram-se próximos a região do *band gap*, o que pode facilitar a captura dos elétrons excitados bem como dos defeitos de superfície [131,132]. Notamos que a banda em torno de 580 nm para o CdS/MT 200 mg não dopada é bem expressiva e praticamente desaparece com a dopagem. Isso se deve ao fato dos íons do manganês provavelmente passaram a ocupar as vacâncias da superfície do CdS ou também é resultado da distribuição, tamanho ou aglomeração das nanopartículas [133]. Portanto, com a entrada desses íons a quantidade de defeitos diminui, deixando menos expressivo o ombro em torno de 580 nm, conseqüentemente a intensidade das bandas em torno de 495 nm aumentam, como pode ser notado para o CdS:Mn/MT 2,5. Este aumento não é significativo para o CdS:Mn/MT 0,5, devido a baixa concentração do dopante.

O perfil das bandas no espectro foi avaliado de acordo com a equação da intensidade relativa, descrita anteriormente. Os valores calculados foram de 0,20, 0,10 e 0,11 para o CdS/MT 200 mg, CdS:Mn/MT 0,5 e CdS:Mn/MT 2,5, respectivamente. O pico de emissão em torno de 580 nm foi atribuído aos defeitos na superfície, os quais induziram a fluorescência, e conseqüentemente envolveram a recombinação de elétrons presos dentro de uma vacância de enxofre com um buraco na banda de valência das nanopartículas de CdS [134,135]. Recentemente, Paul, e col. [136] mostraram que as propriedades de luminescência das nanopartículas de CdS dopadas também podem ser

atribuídas a passivação da superfície das partículas, pois esta pode minimizar esses defeitos e melhorar a recombinação elétron-buraco. Desta maneira, nossos resultados sugerem que, com a incorporação dos íons  $Mn^{2+}$  nos NCs semicondutores de CdS, há uma diminuição na intensidade relativa. Isto se reflete numa diminuição da emissão relacionada a defeitos por conta de transferência de energia de modo não radiativo para os íons  $Mn^{2+}$ , que também são luminescentes [137,138]. Porém só observamos a emissão deste para a amostra mais concentrada, o que explica a diminuição seguida do aumento da intensidade da fotoluminescência, adicionalmente ao aumento da intensidade relativa da recombinação direta.

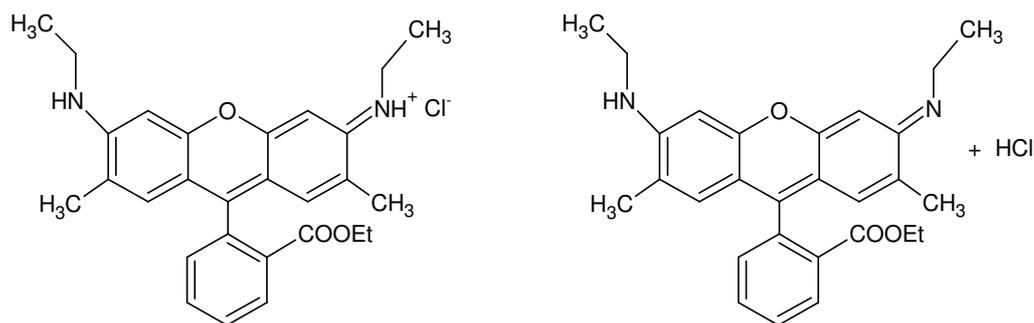
Muitos dos nanocristais de CdS dopados com  $Mn^{2+}$  sintetizados e descritos na literatura apresentam limitações tais como uma baixa emissão por parte dos íons manganês. Na realidade, em geral tal emissão é invisível à temperatura ambiente, sendo observada preferencialmente à baixa temperatura [139]. Além disto, as emissões associadas a estados oriundos de defeitos superficiais e as emissões dos íons  $Mn^{2+}$  ocorrem na mesma região espectral, gerando uma única banda larga e tornando difícil distinguir as contribuições. Desta forma, qualquer inferência a este respeito em geral é feita em função de mudanças observadas com a variação da quantidade do dopante.



*Figura 21 – Espectro de emissão dos nanocompósitos de CdS:Mn/MT em diversas proporções e CdS/MT 200 mg com uma excitação no comprimento de onda de 450nm.*

## 5.8 Fotocatálise

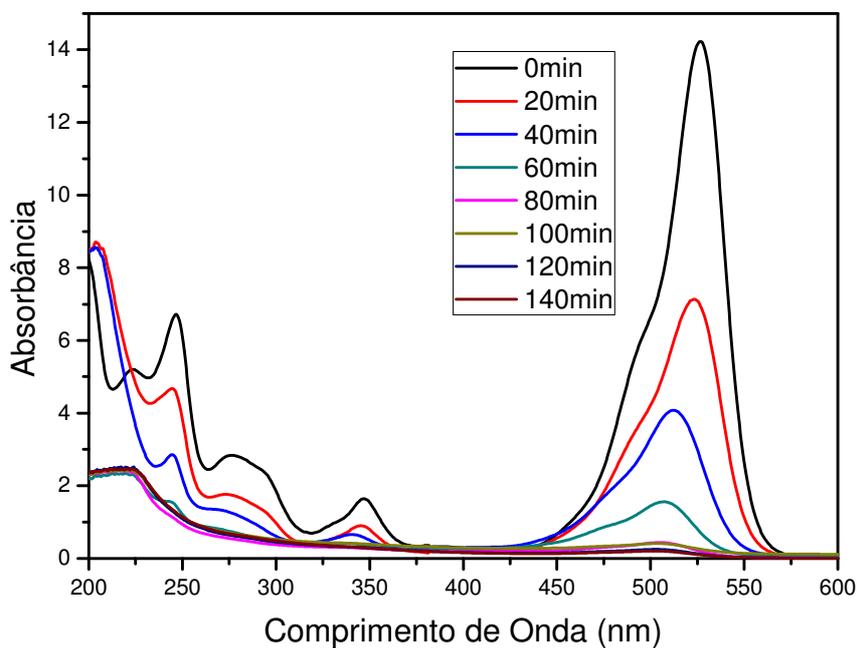
A Rodamina 6G apresenta estrutura molecular e grupos funcionais, característicos do grupo xanteno [140], como mostra a Figura 22, com uma absorção centrada em 526 nm. Os experimentos de fotocatálise foram realizados sob irradiação solar durante um intervalo de tempo de 140 min, e com isso estudos de absorção no UV-vis e adsorção, eficiência e estudos cinéticos foram realizados nos sistemas CdS/MT e CdS:Mn/MT.



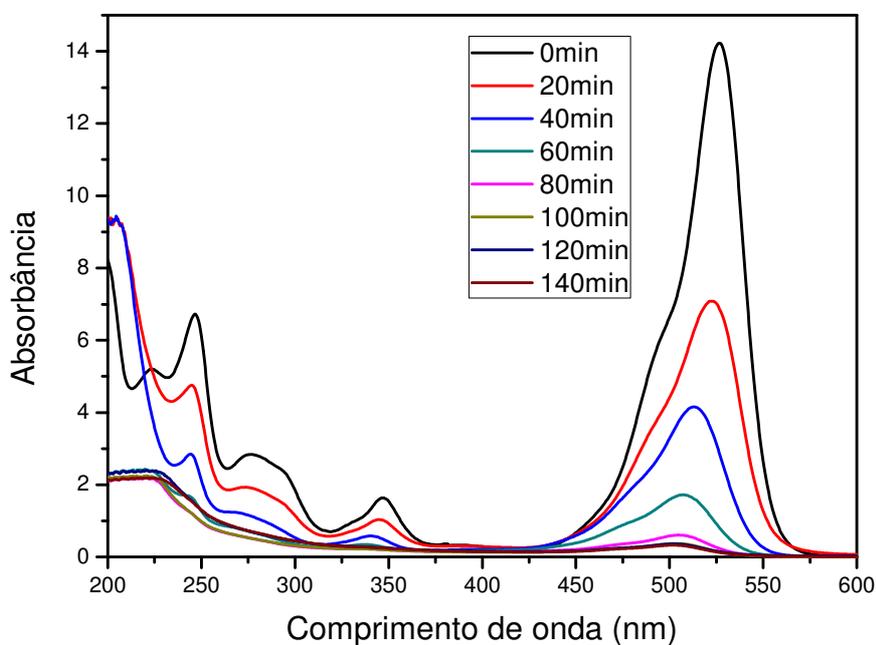
**Figura 22:** Representação da estrutura molecular da Rodamina 6G.

### 5.8.1 Espectros de Absorção no UV-vis do Corante

As Figuras 23 e 24 mostram a mudança do espectro de absorção da Rodamina 6G em presença dos catalisadores CdS/MT 200mg e CdS:Mn/MT 0,5 durante uma fotoirradiação solar, num intervalo de tempo de 0 a 140 min. A R6G apresenta uma absorção da banda intensa em 526 nm na região do visível e outras duas bandas em 245 e 276 nm na região do ultravioleta [141]. Mudanças significativas nas bandas de absorção características desse corante são notórias, pois a diminuição da intensidade das bandas de absorção, juntamente com um deslocamento da banda em 526 para 505 nm com o aumento do tempo é evidente. Nos espectros, as bandas praticamente desaparecem num intervalo de tempo de 80 min para o CdS/MT e de 100 min para o CdS:Mn/MT, sugerindo a degradação do corante [142]. Os motivos para o deslocamento observado serão discutidos a seguir.



**Figura 23** – Espectro de absorção da R6G em presença do catalisador CdS/MT 200mg sob irradiação solar a diferentes intervalos de tempo.

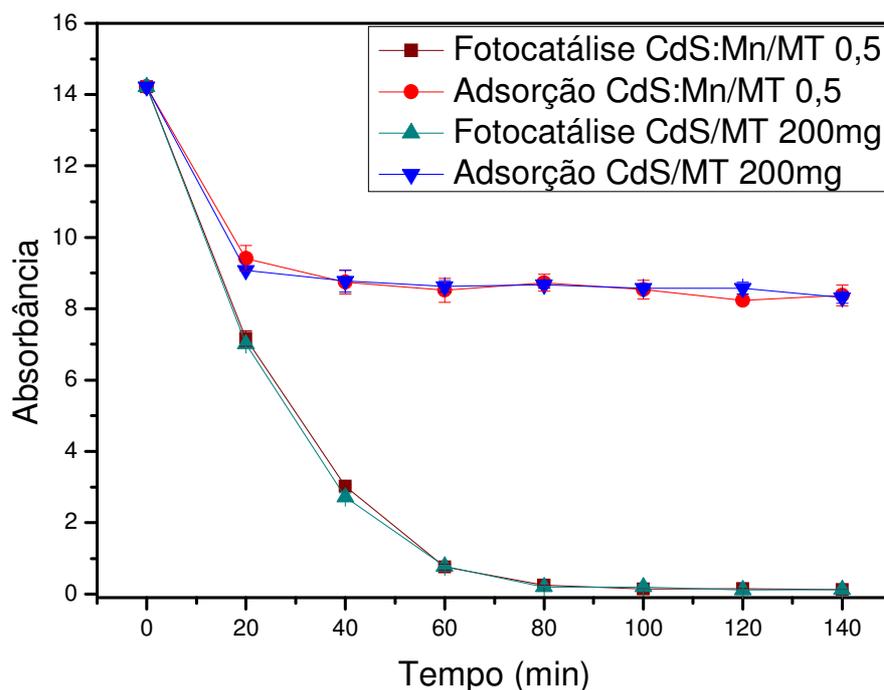


**Figura 24** – Espectro de absorção da R6G em presença do catalisador CdS dopado com Mn (CdS:Mn/MT 0,5) sob irradiação solar a diferentes intervalos de tempo.

A seguir, serão apresentados dados que comprovam que a diminuição das intensidades de absorção em todo o espectro não se deve meramente a um processo de adsorção do corante na fase sólida.

A fim de investigar o comportamento de adsorção da R6G nos diferentes intervalos de tempo, as suspensões foram preparadas de maneira análoga à descrita para a fotocatalise e mantidas por determinados períodos de tempo no escuro, sob agitação constante, sendo em seguida centrifugadas. A absorbância para R6G foi medida em 526 nm. Os resultados experimentais estão dispostos na Figura 25 para os catalisadores CdS/MT 200mg e CdS:Mn/MT 0,5, a qual propicia uma comparação dos efeitos da fotocatalise e da adsorção para os dois sistemas. Pode-se observar que há, durante os 20 primeiros minutos, adsorção da R6G na matriz do CdS/MT. Após os 20 min não houve mudanças significativas na intensidade da banda de absorção, permanecendo em equilíbrio no restante do tempo. Deve-se destacar que a adsorção não é um efeito indesejável, pois se trata da etapa inicial, imprescindível para o processo de fotocatalise. Além do mais, uma simples adsorção somente reduziria a intensidade das bandas, sem o deslocamento observado da banda em 526 nm para próximo a 500 nm. Segundo a literatura [143], ocorre a N-desetilação da molécula.

De acordo com os resultados de fotocatalise nota-se que depois dos 80 min praticamente todo o corante foi degradado. Este intervalo de tempo é da mesma ordem de grandeza daquele descrito por Sud e col. para a fotocatalise da degradação da R6G usando ZnO como catalisador [144].



**Figure 25** – Dependência da absorbância em 526nm em função do tempo nos ensaios de adsorção e fotocatalise da R6G nos catalisadores CdS/MT 200mg e CdS:Mn/MT 0,5 a diferentes intervalos de tempo.

### 5.8.2 Descolorização do Corante

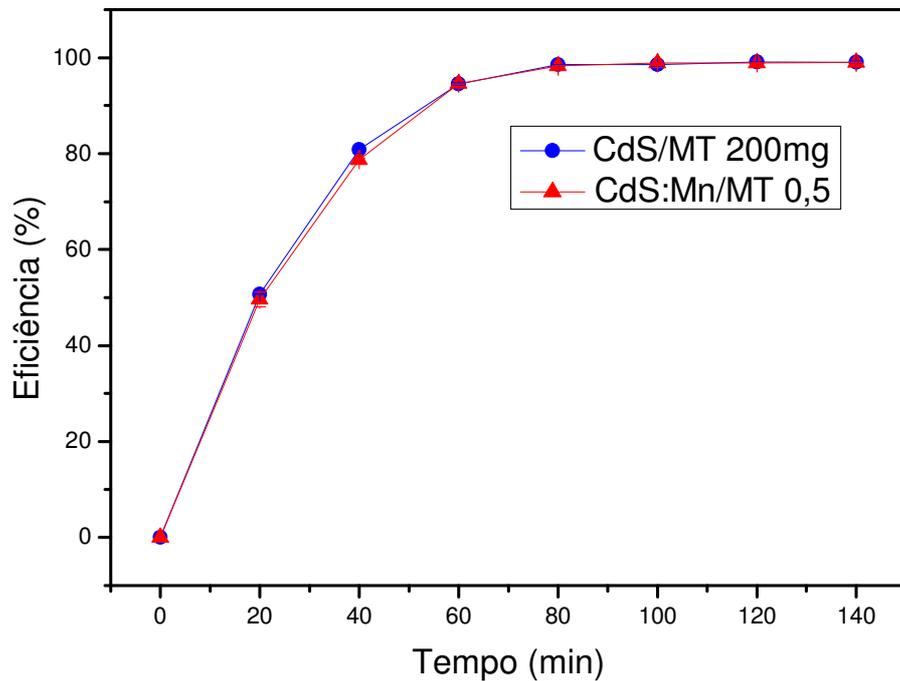
A taxa da descolorização foi observada em termos da mudança na intensidade no comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\max}$ ) do corante. A eficiência da descolorização foi calculada com a seguinte equação [145]:

$$Eficiência (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

Onde  $C_0$  é a concentração inicial do corante e  $C$  a concentração do corante depois da fotoirradiação.

Os resultados (Figura 26) mostram que depois de 80 min de fotoirradiação, a eficiência fotocatalítica dos QDs sobre a R6G atingiu cerca de 99,4 e 98,0% para o CdS/MT 200mg e CdS:Mn/MT 0,5, respectivamente, o que sugere que os QDs tiveram uma efetiva indução na degradação da R6G. Isto é significativo, pois, embora a luz solar tenha apenas 5% de uma energia adequada para uma fotoexcitação catalítica e, como consequência, para degradação de poluentes, ela pode ser uma fonte segura e com um custo baixo, se comparado com uma fonte UV<sup>143</sup>. Esta é uma vantagem do CdS em relação ao TiO<sub>2</sub>, que é o fotocatalisador mais estudado, o qual em geral necessita de excitação UV. Não obstante, a taxa de recombinação do par elétron/buraco no TiO<sub>2</sub> é a mais baixa.

Com relação ao efeito do dopante utilizado (Mn<sup>2+</sup>), vale ressaltar que o objetivo de seu uso foi uma possível melhoria na atividade fotocatalítica do CdS, por meio da diminuição na taxa de recombinação dos pares elétron-buraco. Contudo, os métodos de dopagem do CdS com vistas às aplicações fotocatalíticas são escassos, de forma que somente um trabalho foi encontrado para dopagem de CdS nesse contexto específico [146]. Além disto, o teor do dopante precisa ser otimizado, pois dependendo deste fator a atividade fotocatalítica pode até diminuir. Tal estudo será feito nos trabalhos futuros.

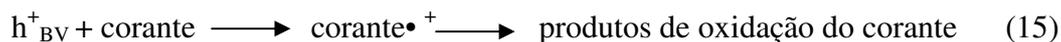
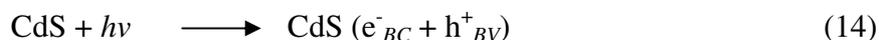


**Figure 26** – Variação da eficiência da descolorização da R6G para o CdS/MT 200mg e CdS:Mn/MT 0,5 em função do tempo.

### 5.8.3 Mecanismo de Fotodegradação

O processo geral de fotocatalise tem início com a fotoexcitação do semicondutor, seguido da formação dos pares elétron-buraco, que podem migrar para a superfície do catalisador. Dessa forma, os seguintes eventos ocorrem nas etapas iniciais do processo: Quando os QDs de CdS são irradiados com a luz solar, os elétrons da camada de valência são excitados para a banda de condução gerando um par elétron-buraco, que em geral migra para a superfície dos QDs, como pode ser observado na equação (14). Neste contexto, vários eventos subsequentes podem ocorrer. Em um

deles, o alto potencial oxidativo do buraco ( $h^+_{BV}$ ) nos QDs permite a oxidação direta do corante para intermediários reativos, como mostra a equação (15) [147,148,149,150].

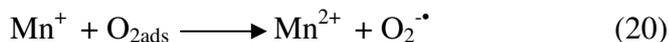
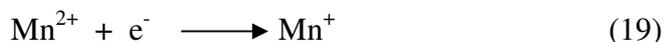


Alternativamente, outro intermediário reativo que pode ser responsável pela degradação do corante é o radical hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ). Ele é formado pela decomposição da água induzida pelo buraco (Eq.16) ou pela reação do buraco com íons  $\text{OH}^-$  (Eq.17). O radical hidroxila é um oxidante não-seletivo extremamente forte (2,8 eV), que leva a uma degradação de corantes orgânicos (Eq.18).



No caso do sistema CdS:Mn/MT 0,5 que temos a presença do íon  $\text{Mn}^{2+}$  como dopante, onde o mecanismo segue da seguinte forma. O  $\text{Mn}^{2+}$  apresenta uma configuração eletrônica do tipo  $3d^5$ , de modo que se os íons  $\text{Mn}^{2+}$  atuarem como armadilhas para os elétrons, sua configuração eletrônica semipreenchida será perturbada (equação 19). Com isso o elétron adicional pode ser transferido para uma molécula de oxigênio, que forma um radical superóxido (equação 20), ou uma molécula do corante, levando à formação de um radical do corante (equação 21) [151]. Por este processo o

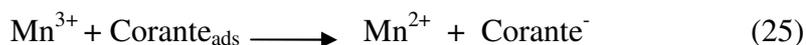
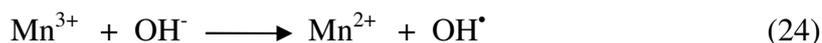
Mn retém o estado de oxidação estável +2 da sua configuração eletrônica semipreenchida [152,153,154].



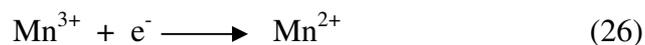
Alternativamente, o manganês pode conservar sua estrutura eletrônica estável, através do aprisionamento do buraco na banda de valência (22).



Se o íon  $\text{Mn}^{2+}$  se comportar como uma armadilha de buraco, a sua configuração eletrônica semipreenchida é novamente perturbada (equação 23). Daí, os buracos presos podem ser transferidos para um anion hidroxila adsorvido na superfície do catalisador, levando a formação de um radical hidroxila ( equação 24), ou também podendo ser transferido para uma molécula do corante adsorvido para formar um radical do corante (equação 25).



Além disto, o  $\text{Mn}^{3+}$  também pode capturar um elétron da banda de condução e se reduzir para  $\text{Mn}^{2+}$  (equação 26)



Porém, neste caso não foi observado um efeito significativo para a concentração do  $\text{Mn}^{2+}$  utilizada.

#### 5.8.4 Estudo Cinético

##### 5.8.4.1 Reações de Primeira Ordem

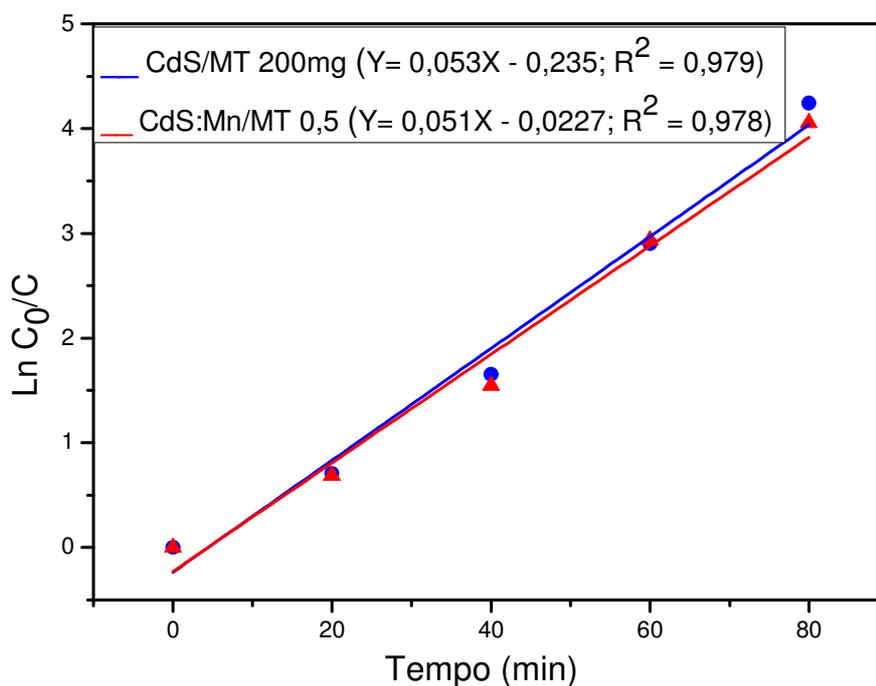
De acordo com o grande número de trabalhos na literatura, a influência da concentração inicial do corante na fotocatalise heterogênea é descrita obedecendo ao mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, por uma cinética de pseudo primeira ordem [155,156,157] descrito abaixo (ver dedução no apêndice 1).

$$R = -\frac{dC}{dt} = \frac{K_1 KC}{1 + KC}$$

Onde  $K_1$  e  $K$  são constantes. Em baixas concentrações do corante e quando o produto  $KC \ll 1$ , o termo  $KC$  é desprezível, assemelhando-se a uma expressão aplicada a cinética de primeira ordem (ver dedução no apêndice 2).

$$-\frac{dC}{dt} = K_1 KC = K' KC$$

Os resultados mostram que a descoloração fotocatalítica da R6G pode ser descrita pelo modelo cinético de pseudo-primeira ordem [158,159],  $\ln C_0/C = kt$ , onde  $C_0$  é a concentração inicial e  $C$  é a concentração em qualquer tempo. Através da Figura 27 notamos que os valores da constante de velocidade ( $k$ ) para o CdS/MT 200mg e para o CdS:Mn/MT 0,5 são 0,053 e 0,051  $\text{min}^{-1}$ , respectivamente, não havendo uma diferença muito notória, já que a dopagem foi muito pequena (0,5%). Dessa forma, notamos que a concentração do reagente diminui exponencialmente com o tempo, numa velocidade determinada pela constante  $k$ . A constante de correlação para a linha ajustada foi calculada com valor de  $R^2 = 0,979$  e  $R^2 = 0,978$  para o CdS/MT 200mg e CdS:Mn/MT 0,5, respectivamente.



**Figura 27**—Gráfico de  $\ln C_0/C$  da degradação da R6G versus irradiação do tempo(min) representativo de uma cinética de pseudo primeira ordem

#### 5.8.4.2 Tempo de Meia-Vida

Um parâmetro conveniente de uma reação química de primeira ordem é a meia-vida,  $t_{1/2}$ , isto é, o intervalo de tempo necessário para a concentração de um reagente cair à metade do seu valor inicial. Este intervalo de tempo, no qual a concentração  $[C]$  cai de  $[C]_0$  até  $\frac{1}{2}[C]_0$ , é dado na reação de primeira ordem, como mostra a equação abaixo:

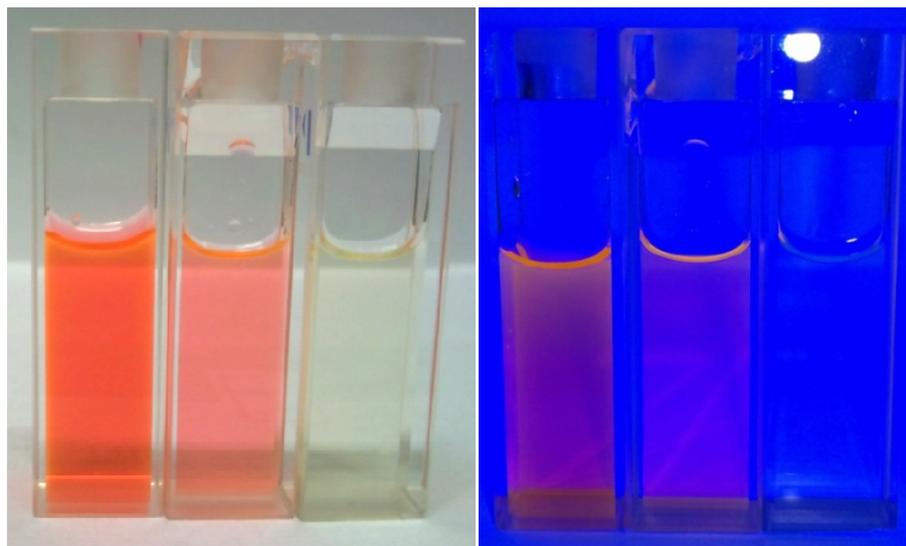
$$k \cdot t_{\frac{1}{2}} = -\ln\left(\frac{\frac{1}{2}[C]_0}{[C]_0}\right) = -\ln\frac{1}{2} = \ln 2$$

Logo,

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$$

Dessa forma, o tempo de meia-vida foi calculado de acordo com a equação acima. Os valores do tempo de meia-vida para o CdS/MT 200mg e para o CdS:Mn/MT 0,5 foram 13,01 e 13,60 min. Com isso, o tempo necessário para que a concentração de um reagente caísse à metade do seu valor inicial foi ligeiramente maior para o CdS:Mn/MT 0,5, porém isto não é provável e significativo, como já foi discutido.

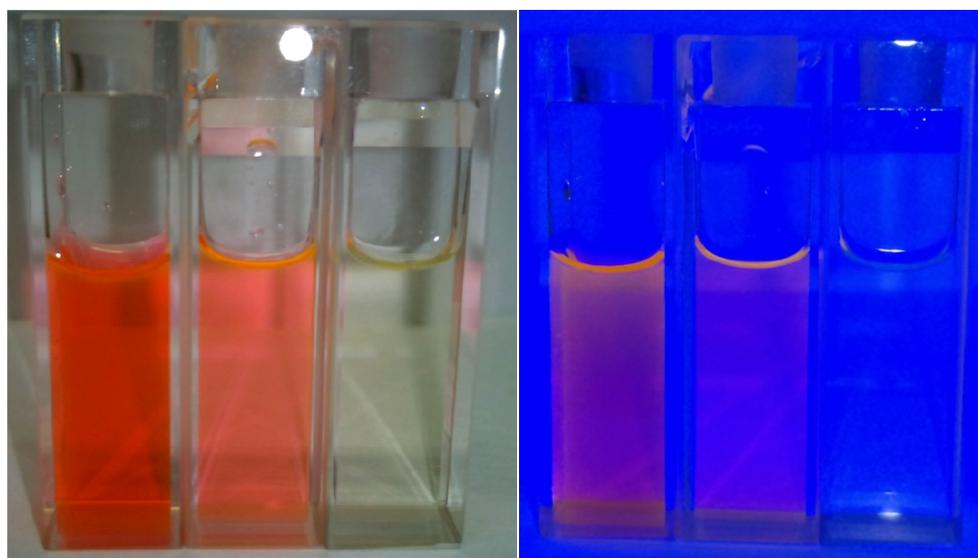
Fica evidente que a R6G quando exposta ao sol durante a fotocatalise e a adsorção apresenta uma mudança relativa na sua coloração tanto para o CdS/MT 200mg quanto para o CdS:Mn/MT 0,5, evidenciado o final da reação, isto pode ser visualizado nas Figuras 28 e 29.



(a)

(b)

**Figura 28** – (a) Sistema CdS/MT 200mg, a esquerda a R6G, em seguida adsorção da R6G em presença sem irradiação e depois de uma irradiação solar durante 140 min e (b) segue a mesma sequência anterior, só que irradiados com uma lâmpada UV.



(a)

(b)

**Figura 29** – (a) Sistema CdS:Mn/MT 0,5, a esquerda a R6G, em seguida adsorção da R6G em presença sem irradiação e depois de uma irradiação solar durante 140 min e (b) segue a mesma sequência anterior, só que irradiados com uma lâmpada UV.

---

## Capítulo 6

# CONSIDERAÇÕES FINAIS

---

*"A originalidade é impossível. No máximo, podemos variar muito ligeiramente o passado, dar-lhe um novo matiz, uma nova entonação. Cada geração escreve o mesmo poema, conta o mesmo conto. Com uma pequena diferença: a voz".*

*(Jorge Luís Borges)*

## ***Considerações Finais***

- A partir dos espectros eletrônicos pudemos notar que a banda de absorção do CdS/MT se deslocou para o azul, porém não sistematicamente, sugerindo que a variação na proporção de MT não age significativamente no controle do diâmetro dos nanocristais de CdS.
- Os tamanhos dos NCs, calculados através da equação de Brus, mostraram-se em escala nanométrica. Estes resultados indicam que os NCs de CdS se comportam como QDs devido ao aumento do *band gap*.
- Através dos difratogramas de raios-X notou-se um alargamento e deslocamento do pico basal sugerindo a intercalação e uma mudança na intergaléria da MT.
- Espectros de fotoluminescência das amostras CdS/MT apresentaram bandas de emissão em torno de 470, 476, 484 e 495 nm, e um ombro em torno de 578 nm. As bandas em torno de 470, 476, 484 e 485 nm foram atribuídas a recombinação direta dos pares elétron-buraco e o ombro em 578 nm à recombinação radiativa em níveis de armadilhas provenientes de imperfeições na superfície do material.

- Com a adição em maior concentração de íons  $Mn^{2+}$  nas amostras de CdS/MT, a banda de absorção no UV-vis deslocou-se para o azul, sugerindo que o tamanho da partícula tornou-se menor.
- As imagens de HRTEM sugerem a presença de nanocristais de CdS, com diâmetros de aproximadamente 4,8 nm, legitimando as aproximações a partir das equações de Brus e Scherrer. A distribuição dos agregados, os quais apresentaram diâmetros em torno de 45 nm, mostrou-se relativamente homogênea ao longo da matriz argilosa.
- No espectro de absorção Uv-Vis da R6G durante a fotocatalise, houve uma diminuição da intensidade das bandas, juntamente com um deslocamento da banda em 526 para 505nm com o aumento do tempo. Nos espectros as bandas praticamente desapareceram num intervalo de tempo de 80 min para o CdS/MT 200mg e de 100 min para o CdS:Mn/MT 0,5, sugerindo a degradação do corante.
- A taxa de descolorização do corante mostrou que depois de 80 min de fotoirradiação, a eficiência dos QDs sobre a R6G atingiu cerca de 99,4 e 98,0% para o CdS/MT e CdS:Mn/MT, respectivamente, o que sugere que os QDs tiveram uma efetiva indução na degradação da R6G.
- O estudo cinético mostrou que a descoloração fotocatalítica da R6G pode ser descrita pelo modelo cinético de pseudo primeira ordem, e que os valores da

constante de velocidade ( $k$ ) para o CdS/MT e para o CdS:Mn/MT são 0,235 e 0,227  $\text{min}^{-1}$ , respectivamente, não havendo uma diferença notória.

- O tempo de meia vida foi ligeiramente maior para o CdS:Mn/MT.

---

## **Capítulo 7**

# **TRABALHOS FUTUROS**

---

## ***Trabalhos Futuros***

- Realizar estudos de microscopia eletrônica de transmissão para o restante das amostras, a fim de ter uma evidência direta e inequívoca com relação aos tamanhos dos NCs de CdS.
- Complementar a caracterização dos nanocompósitos de CdS/MT através da Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).
- Dopar os nanocompósitos CdS:Mn/MT nas diferentes proporções da argila, bem como complementar os estudos com outros dopantes, a exemplo do cobre e do európio.
- A fim de se conhecer a proporção dos íons dopados presentes nos nanocompósitos de CdS/MT, serão realizadas análises de EDX.
- Realizar estudos de cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa, com o intuito de conhecer os produtos formados pela degradação da rodamina 6G.

---

## **Capítulo 8**

# **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

## **Referências Bibliográficas**

- [1] SAVOLAINEN, K.; ALENIUS, H.; NORPPA, H.; PYLKKÄNEN, L.; TUOMI, T.; KASPER, G. “Risk assessment of engineered nanomaterials and nanotechnologies - A review”, *Toxicology*, v. 269, pp. 92-104, 2010.
- [2] HIGUCHI, Y.; OKA, M.; KAWAKAMI, S.; HASHIDA, M. “Mannosylated semiconductor quantum dots for the labeling of macrophages”, *Journal of Controlled Release*, v. 125, pp. 131-136, 2008.
- [3] NEPPOLIAN, B., CHOI, H.C, SAKTHIVEL, S. “Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes”, *Journal of Hazardous Materials B*, v. 89, pp. 303-317, 2002.
- [4] LU, J.; ZHANG,T.; MA, J.; CHEN, Z. “Evaluation of disinfection by-products formation during chlorination and chloramination of dissolved natural organic matter fractions isolated from a filtered river water”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, pp. 140-145, 2009.
- [5] COLEMAN, H.M.; MARQUIS, C.P.; SCOTT, J.A.; CHIN, S. S.; AMAL, R. “Bactericidal effects of titanium dioxide-based photocatalysts”, *Chemical Engineering Journal*, v. 113, pp. 55-63, 2005.

- [6] BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. “Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico”, *Quim. Nova*, v. 25, No. 3, pp. 477-482.
- [7] ARAUJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. “Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV”, *Quim. Nova*, v. 29, No. 1, pp. 11-14, 2006.
- [8] PADMANABHANA, P.V.A; SREEKUMARA, K.P.; THIYAGARAJANA, T.K.; SATPUTE, R.U.; Bhanumurthyb, K.; Senguptab, P.; Deyb, G.K.; Warriar,K.G.K. “Nano-crystalline titanium dioxide formed by reactive plasma synthesis”, *Vacuum*, v. 80, pp. 1252–1255, 2006.
- [9] CORDEIRO, A. C. S.; LEITE, S. G. F.; DEZOTTI, M. “Inativação por oxidação fotocatalítica de *escherichia coli* e *pseudomonas sp*”, *Quim. Nova*, v. 27, No. 5, pp. 689-694, 2004.
- [10] ROIG, B.; GONZALEZ, C.; THOMAS, O. “Monitoring of phenol photodegradation by ultraviolet spectroscopy”. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 59, pp. 303-307, 2003.
- [11] DOBOSZ, A.; SOBCZYNSKI, A. “The influence of silver additives on titania photoactivity in the photooxidation of phenol”, *Water Research*, v. 37, pp. 1489-1496, 2003.

- [12] HOUAS, A.; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOU, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. “Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 31, pp. 145-157, 2001.
- [13] HOFFMAN, M.R., MARTIN, S.T, CHOI W. “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis”, *Chem. Rev.*, v. 95, pp. 69-96, 1995.
- [14] HERRMANN, J. M.; GUILLARD, C.; PICHAT, P. “Heterogeneous Photocatalysis: An Emerging Technology for Water Treatment”, *Catalysis Today*, v. 17, pp. 7-20, 1993.
- [15] FEYNMAN, R. P. *There's plenty of room at the bottom*. In: ANNUAL MEETING OF THE AMERICAN PHYSICAL SOCIETY, 29 dez. 1959, California Institute of Technology (Caltech). Eng. Sci. Califórnia: Caltech, 1960. Disponível em: <<http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>> Acesso em: 10 jun. 2010
- [16] ZHANG, L.; WEBSTER, T. J. “Nanotechnology and Nanomaterials: Promises for improved tissue regeneration”, *Nano Today*, v. 4, pp. 66-80, 2009.
- [17] MAMALIS, A. G.; VOGTLÄNDER, L.O.G. A. MARKOPOULOS. “Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes”, *Precision Engineering*, v. 28, pp. 16-30, 2004.

- [18] SCHOONMAN, J. “Nanostructured materials in solid state ionics”, *Solid State Ionics*, v. 135, pp. 5-19, 2000.
- [19] MAMALIS, A.G.; VOGTLÄNDER, L.O.G.; MARKOPOULOS, A. “Nanotechnology and nanostructured materials:trends in carbon nanotubes”, *Precision Engineering*, v. 28, pp. 16-30, 2004.
- [20] PITKETHLY, M. J., *Nanotoday*, 2004, 20-29.
- [21] CALLISTER, W. D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 7 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2008.
- [22] SHRIVER e ATKINS., *Química Inorgânica*. 3 ed. Porto Alegre, Bookman, 2006.
- [23] SPENCER.; BODNER.; RICKARD., *Química: Estrutura e Dinâmico*. 3 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2006.
- [24] PRIERO, R. E. M., *Dinâmica de Femtossegundos em Pontos Quânticos de CdTe*. Tese D. Sc., UNICAMP/CAMPINAS, Campinas,SP, Brasil, 1998.
- [25] SILVA, M. J. *Crescimento e Caracterização de Pontos Quânticos de InAs Auto-Formados*., Tese D. Sc., USP/ SÃO PAULO, São Paulo, SP, 1999.
- [26] POOLE, C. P.; OWENS, F. J., *Introduction to Nanotechnology*. Wiley, 2003.

- [27] KRYSHTAB, T.; KHOMCHENKO V. S.; ANDRACA-ADAME J. A.; SAVIN A. K.; KRYVKO A.; JUAREZ G.; PEN-SIERRA R. “Luminescence and structure of ZnO-ZnS thin films prepared by oxidation of ZnS films in air and water vapor”, *Journal of Luminescence*, v. 129, pp. 1677-1681, 2009.
- [28] ALEXOPOULOS, P. S.; SULLIVAN, T. C. “Mechanical properties of thin films”, *Annual Review of Materials Science*, v. 20, pp. 391-420, 1990.
- [29] FARIA, R. M.; OLIVEIRA JR, O. N. “Exploiting the electrical properties of thin films of semiconducting polymers”, *Brazilian Journal of Physics*, v. 29, pp. 360-367, 1999.
- [30] ALIVISATOS, A. P.; GU, W.; LARABELL, C. “Quantum dots as cellular probes”, *Annual Review of Biomedical Engineering*, v. 7, pp. 55-76, 2005.
- [31] KITTEL, C., *Introdução a Física do Estado Sólido*. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1978.
- [32] AGUIAR, M. C. O., *Dinâmica Excitônica em Poços Quânticos Semicondutores*. Dissertação de M. Sc. UNICAMP/CAMPINAS, São Paulo, SP, Brasil, 1999.
- [33] REDÍGOLO, M.L., *Caracterização Óptica de Pontos Quânticos de CdTe em Matrizes Vítreas*. Tese de D. Sc. UNICAMP/CAMPINAS, São Paulo, SP, Brasil, 2002.

- [34] OLIVEIRA, I. S., *Física Moderna: Para Iniciados, Interessados e Aficionados*. Rio de Janeiro, CBPF, 2000.
- [35] NEELESHWAR, S.; CHEN, C. L.; TSAI C. B., CHEN, Y. Y. “Size-dependent properties of CdSe quantum dots”, *Physical Review B*, v. 71, 2005.
- [36] VENKATRAM, N.; REDDEPPA, T.; SATHYAVATHI, R.; BHATTA, U. M.; SATYAM, P.V.; RAO, D. N. “Au<sup>2+</sup> ion-beam irradiation effects on optical properties of CdSe and CdS quantum dots”, *Physics Research B*, v. 266, pp. 1816–1819, 2008.
- [37] MENDES, J. D. R., *Crescimento e Caracterização de Nanocristais Semicondutores em Matrizes Vítreas*. Dissertação de M. Sc., UFU/UFU, Uberlândia, MG, Brasil, 2004.
- [38] YAO, H.; ZHANG, Y.; XIAO, F.; XIA, Z.; RAO, J. “Quantum Dot/Bioluminescence Resonance Energy Transfer Based Highly Sensitive Detection of Proteases”, *Angew. Chem. Int.* v. 46, pp. 4346 – 4349, 2007.
- [39] Korgel, B.A.; Monbouquette, H. G. “Synthesis of Size-Monodisperse CdS Nanocrystals Using Phosphatidylcholine Vesicles as True Reaction Compartments”, *J. Phys. Chem*, v. 100, pp. 346–351, 1996.
- [40] GRAETZEL, C. K.; GRAETZEL, M. “Hydrogen evolution from the photolysis of alcoholic benzophenone solutions via redox catalysis”, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 101, pp. 7741-7743, 1979.

- [41] LEE Y.L.; CHI, C.F.; LIAU, S.Y. “CdS/CdSe co-sensitized TiO<sub>2</sub> photoelectrode for efficient hydrogen generation in a photoelectrochemical cell”, *Chem. Mater*, v. 22, pp. 922-927, 2010.
- [42] WADA, Y.; KURAMOTO, H.; ANAND, J.; KITAMURA, T.; SAKATA, T.; MORI, H.; YANAGIDA, S.J. “Microwave-assisted size control of CdS nanocrystallites”, *Mater. Chem*, v. 11, pp. 1936–1940, 2001.
- [43] OHARA, Y. Y.; NAKABAYASHI, T.; IWASAKI, K.; TORIMOTO, T.; OHTANI, B.; HIRATANI, T.; KONISHI, K.; OHTA, N. “Electric-Field-Induced Changes in Absorption and Emission Spectra of CdS Nanoparticles Doped in a Polymer Film”, *J. Phys. Chem. B*, v. 110, pp. 20927-20936, 2006.
- [44] WU, W.; YE, H.; RUAN, X. “Luminescence dynamics of Te doped CdS quantum dots at different doping levels”, *Nanotechnology*, v. 21, pp. 265704, 2010.
- [45] BERRY, C. R. “Structure and Optical Absorption of AgI Microcrystals”, *Phys. Rev.* v. 161, pp. 848, 1967.
- [46] WANG, Y.; HERRON, N. J. “Optical properties of cadmium sulfide and lead(II) sulfide clusters encapsulated in zeolites”, *Phys. Chem.* v. 91, pp. 257, 1987.

- [47] MADAN, S.; KUMAR, J.; SINGH, I.; MADHWAL, D.; BHATNAGAR, P. K.; MATHUR, P. C. “The effect of cadmium vacancies on the optical properties of chemically prepared CdS quantum dots”, *Phys. Scr*, v. 82, pp. 45702, 2010.
- [48] DRIDI, C.; HAOUARI, M.; OUADA, H. B.; LEGRAND, A. P.; DAVENAS, J.; BERNARD, M.; ANDRE, J.J.; HAJ, A.; MATTOUSSI, F. “Spectroscopic investigations on hybrid nanocomposites: CdS:Mn nanocrystals in a conjugated polymer”, *Materials Science and Engineering C*, v. 26, 2006, pp. 415 - 420
- [49] BEAULAC, R.; ARCHER, P. I.; GAMELIN, D. R. “Luminescence in colloidal Mn<sup>2+</sup> doped semiconductor nanocrystals”, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 181, pp. 1582-1589, 2008.
- [50] BRUS, L.; “Chemical Approaches to Semiconductor Nanocrystals”, *Journal Phys. Chem. Solids*, v. 59, pp. 459, 1998.
- [51] TANAKA, M. “Photoluminescence properties of Mn<sup>2+</sup> doped II–VI semiconductor nanocrystals”, *Journal of Luminescence*, v. 100, pp. 163–173, 2002.
- [52] PILENI, M. P. “II–VI semiconductors made by soft chemistry: Syntheses and optical properties”, *Catalysis Today*, v. 58, pp. 151–166, 2000.
- [53] NOGAMI, N; NAGASAKA, K. “Oxidation of small-sized CdS crystals in sol-gel-derived glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 147, pp. 331, 1992.

- [54] LIU, B.; XU, G.Q.; GAN, L.M.; CHEW, C.H.; LI, W.S.; SHEN, Z.X. “Photoluminescence and structural characteristics of CdS nanoclusters synthesized by hydrothermal microemulsion”, *Journal Appl. Phys*, v. 89, pp. 1059, 2001.
- [55] MISAWA, K.; YAO, H.; HAYASHI, T.; KOBAYASHI, T. “Superradiative emission from CdS microcrystallites”, *Journal of Crystal Growth*, v. 117, pp. 617, 1992.
- [56] SPANHEL, L.; HAASE, M.; WELLER, H.; HENGLEIN, A. “Photochemistry of Colloidal Semiconductors. Surface Modification and Stability of Strong Luminescing CdS Particles”, *J. Am. Chem. Soc*, v. 109, pp. 5649-5655, 1987.
- [57] KLIMOV, V. I.; IVANOV, S. A.; NANDA, J.; ACHERMANN, M.; BEZEL, I.; MCGUIRE, J. A.; PIRYATINSKI, A. “Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals”, *Nature*, v. 447, pp. 441-446.
- [58] COUNIO, G.; ESNOUF, S.; GACOIN, T.; BOILOT, J. P. “CdS:Mn Nanocrystals in Transparent Xerogel Matrices: Synthesis and Luminescence Properties”, *J. Phys. Chem*, v. 100, pp. 20021-20026, 1996.
- [59] BHARGAVA, R. N.; GALLAGHER, D. “Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS”, *Phys. Rev. Lett.*, v. 72, pp. 416-419, 1994.

- [60] JINDAL, Z.; VERMA, N. K. “Effect of Mn Doping on Solvothermal Synthesis of CdS Nanowires”, *Materials Sciences and Applications*, v. 1, pp. 210-216, 2010.
- [61] CHENG, C.; XU, G.; ZHANG, H.; WANG, H.; CAO, J.; JI, H. “Solvothermal synthesis and photoluminescence properties of single-crystal Mn<sup>2+</sup> doped CdS nanowires”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 97, pp. 448- 451, 2006.
- [62] NAG, A.; SAPRA, S.; NAGAMANI, C.; SHARMA, A.; PRADHAN, N.; BHAT, S. V.; SARMA, D. D. “A Study of Mn<sup>2+</sup> Doping in CdS Nanocrystals”, *Chem. Mater*, v. 19, pp. 3252-3259, 2007.
- [63] LAN, T.; KAVIRATNA, P. D.; PINNAVAIA, T. J. “Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites”, *Chemistry of Materials*, v. 7, pp. 2144 –2150, 1995.
- [64] BERGAYA, F.; LAGALY, G. “Surface modification of clay minerals”, *Applied Clay Science*, v. 19, pp. 1-3, 2001.
- [65] RAY, S. S.; OKAMOTO, M. “Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing”, *Prog. Polym. Sci*, v. 28, pp. 1539–1641, 2003.
- [66] HAN, Z.; ZHU, H.; BULCOCK, S. R.; RINGER, S. P. “One-Step Synthesis and Structural Features of CdS/Montmorillonite Nanocomposites”, *J. Phys. Chem. B*, v. 109, pp. 2673-2678, 2005.

- [67] ENEAT, O.; ALLEN, J. Bard. "Photoredox Reactions at Semiconductor Particles Incorporated into Clays. CdS and ZnS + CdS Mixtures in Colloidal Montmorillonite Suspensions", *J. Phys. Chem*, v. 90, pp. 301-306, 1986.
- [68] XIAO, J.; PENG, T.; KE, D.; ZAN, L.; PENG, Z. "Synthesis, characterization of CdS/rectorite nanocompósitos and its photocatalytic activity", *Phys Chem Minerals*, v. 34, pp. 275-285, 2007.
- [69] MA, X.; XU, F.; CHEN, L.; YI, D.; ZHANG, Z. "Fabrication of the stable adduct CdS/CTAB/Clay with sandwich-like Nanostructures", *Journal of Nanoparticle Research*, v. 8, pp. 661-668, 2006.
- [70] KHAORAPAPONG, N.; ONTAM, A.; YOUNGME, S.; OGAWA, M. "Solid-state intercalation and in situ formation of cadmium sulfide in the interlayer space of montmorillonite", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 69, pp. 1107-1111, 2008.
- [71] KHAORAPAPONG, N.; ONTAM, A.; OGAWA, M. "Formation of MnS particles in the interlayer space of montmorillonite", *Materials Letters*, v. 62, pp. 3722-3723, 2008.
- [72] GOGATE, P.R.; PANDIT, A. B. "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions", *Advances in Environmental Research*, v. 8, pp. 501-551, 2004.

- [73] HERRMANN, J. M. “Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants”, *Catalysis Today*, v. 53, pp. 115-129, 1999.
- [74] PERALTA-ZAMORA, P.G; LIMA, L. “ Remediação de resíduos têxteis aquosos por processos fotoeletroquímicos”, *Química Têxtil*, v. 78, pp. 58-62, 2005.
- [75] DEZOTTI, M. “Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos: Processos Oxidativos Avançados”, *Escola Piloto Virtual*, COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2003.
- [76] LIN, S. H.; LO, C. C. “Fenton process for treatment of desizing Wastewater”, *Water Research*, v. 31, pp. 2050, 1997.
- [77] ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. “Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery”, *Catalysis Today*, v. 53, pp. 51-59, 1999.
- [78] CHACÓN, J. M.; LEAL, M. T.; L SÁNCHEZ, M.; BANDALA, E. R. “Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process”, *Dyes and Pigments*, v. 69, pp. 144-150, 2006.
- [79] <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>. Acessado em 13 de janeiro de 2010.

- [80] FUJISHIMA, A.; HONDA, K. “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode”, *Nature*, v. 238, pp. 37, 1972.
- [81] SAUER, T., *Degradação Fotocatalítica de Corante e Efluente Têxtil*. Dissertação de M. Sc. UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2002.
- [82] PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. “Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium-dioxide”, *Environmental Science & Technology*, v.17, pp. 628, 1983.
- [83] ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. “Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>”, *Química Nova*, v. 21, pp. 319-325.
- [84] NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. “A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental”, *Química Nova*, v. 21, pp. 69-72, 1998.
- [85] IZUMI, K.; DUNN, W. W.; WILBOURN, K. O.; FAN, F. R. F.; BARD, A. J. “Heterogeneous photocatalytic oxidation of hydrocarbons on platinized titanium dioxide powders”, *J. Phys. Chem.*, v. 84, pp. 3207-3210, 1980.
- [86] TITUS, P. M.; MOLINA, V. G.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. “Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, pp. 219-256, 2004.
- [87] OLLIS, D. F.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. “Destruction of water contaminants”, *Environ. Sci. Technol*, v. 25, pp. 1522-1529, 1991.

- [88] MAZZARINO, I.; PICCININI, P. ‘Photocatalytic oxidation of organic acids in aqueous media by a supported catalyst’, *Chemical Engineering Science*, v. 54, pp. 3107-3111, 1999.
- [89] MATTHEWS, R. W. “Photooxidative degradation of coloured organics in water supported catalysts TiO<sub>2</sub> on sand”, *Water Research*, v. 25, pp. 1169,1991.
- [90] MATTHEWS, R. W.; MCEVOY, S. R. “Destruction of phenol in water with sun, and photocatalysis”, *Solar Energy*, v. 49, pp. 507, 1992.
- [91] CHONG, M. N.; JIN, BO.; CHOW, C. W.K.; SAINT, C. “Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review”, *Water Research*, v. 44, pp. 2997-3027, 2010.
- [92] MUNNER, M.; PHILIP, R.; DAS, S. “Photocatalytic degradation of wastewater pollutants, titanium, dioxide-mediated oxidation of a textile dye acid blue 40”, *Chemical Research*, v. 23, pp. 233-246, 1997.
- [93] LEE, B.; LIAW, W.; LOU, J. “Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension”, *Environmental Engineer Science*, v. 16, pp.165-175, 1999.
- [94] WANG, Y. “Solar Photocatalytic Degradation of Eight Commercial Dyes in TiO<sub>2</sub> Suspension”, *Water Research*, v. 34, pp. 990-994, 2000.

- [95] CASSANO, A. E.; ALFANO, O. M. “Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors”, *Catalysis Today*, v. 58, pp.167-197, 2000.
- [96] DISJKTRA, M. F. J.; BUWALDA, H.; DE JONG, A. W. F.; MICHORIUS, A.; WINKEL-MAN, J. G. M.; BEENACKRES, A. A. C. M. “Experimental comparasion of three reactor designs for photocatalytic water purification”, *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 547-555, 2001.
- [97] FEITZ, A. J.; JONES, G. J.; BOYDEN, B. H.; ORR, P. I. “Photocatalytic degradation of the blue green algal toxin microcystin- LR in a natural organic-aqueous matrix”, *Environmental Science and Technology*, v. 33, pp. 243-249, 1999.
- [98] GONCALVES, M. S. T.; CAMPOS, A. M. F. O.; PINTO, E. M. M. S.; PLASENCIA, P. M. S.; QUEIROZ, M. J. R. P. “Photochemical Treatment of Solutions of Azo Dyes Containing TiO<sub>2</sub>”, *Chemosphere*, v. 39, pp.781-786, 1999.
- [99] FOX, M. A.; DULAY, M. T. “Heterogeneous Photocatalysis”, *Chemical Reviews*, v. 92, pp. 341-357, 1993.
- [100] MILLS, A.; HUNTE, S. L. “An Overview of Semiconductor Photocatalysis”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 108, pp.1-35, 1997.

- [101] SABARIS, T. P. P., *Estudos das propriedades ópticas e térmicas dos xerogéis de sílica dopados com rodamina B*. Dissertação de M. Sc. Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, 2006.
- [102] BIPARVA, P.; RANJBARI, E.; HADJMOHAMMADI, M. R. “Application of dispersive liquid–liquid microextraction and spectrophotometric detection to the rapid determination of rhodamine 6G in industrial effluents”, *Analytica Chimica Acta*, v. 674, pp.206-210, 2010.
- [103] GHASEMI, J.; NIAZI A, A.; KUBISTA, M. “Thermodynamics study of the dimerization equilibria of rhodamine B and 6G in different ionic strengths by photometric titration and chemometrics method”, *Spectrochimica Acta Part A*, v. 62, pp. 649- 656, 2005.
- [104] KHARE, R.; DAULATABAD, S.R. “A non-mixing technique for enhancement of the tuning range of Rhodamine 6G using Rhodamine B”, *Optics & Laser Technology*, v. 36, pp. 27-30, 2004.
- [105] ASIRI, A.M.; AMOUDI, M. S.; TALHI, T. A.; TALHI, A. D. “Photodegradation of Rhodamine 6G and phenol red by nanosized TiO<sub>2</sub> under solar irradiation”, *Journal of Saudi Chemical Society*, 2010, no prelo.
- [106] KANSAL, S. K.; SINGH, M.; SUD, D. “Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, pp. 581-590, 2007.

- [107] TCHINDA, A. J.; NGAMENI, E.; KENFACK I. T.; WALCARIUS, A. “One-Step Preparation of Thiol-Functionalized Porous Clay Heterostructures: Application to Hg(II) Binding and Characterization of Mass Transport Issues”, *Chem. Mater.*, v. 21, pp. 4111-4121, 2009.
- [108] GHOSH, G.; NASKAR, M. K.; PATRA, A.; CHATTERJEE, M. “Synthesis and characterization of PVP-encapsulated ZnS nanoparticles”, *Optical Materials*, v. 28, pp. 1047-1053, 2006.
- [109] BANEZ, J. G.; SOLORZA, O.; GOMEZ, E. “Production of CdS Thin Films and Estimation of Their Band Gap Energy”, *Journal of Chemical Education*, v. 68, pp. 872-875, 1991.
- [110] KOTKATA, M. F.; MASOUD, A.E.; MOHAMED, M.B.; MAHMOUD, E.A. “Structural characterization of chemically synthesized CdSe nanoparticles”, *Physica E*, v. 41, pp. 640-645, 2009.
- [111] LIU, J. K.; LUO, C. X.; YANG, X. H.; ZHANG, X.Y. “Ultrasonic-template method synthesis of CdS hollow nanoparticle chains”, *Materials Letters*, v. 63, pp. 124-126, 2009.
- [112] BRUS, L. “Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory”, *J. Phys. Chem*, v. 90, pp. 2555-2560, 1986.

- [113] MARANDI, M.; TAGHAVINIA, N.; SEDAGHAT, Z.; IRAJI, A. Z.; MAHDAVI, S. M. “Thermochemical growth of Mn-doped CdS nanoparticles and study of luminescence evolution”, *Nanotechnology*, v. 19, pp. 1-4, 2008.
- [114] LI, H.; SHIH, W. Y.; SHIH, W. H. “Synthesis and Characterization of Aqueous Carboxyl-Capped CdS Quantum Dots for Bioapplications”, *Ind. Eng. Chem. Res*, pp. 2013-2019, 2007.
- [115] AVALOS, F.; ORTIZ, J. C.; ZITZUMBO, R.; MANCHADO, M. A. L.; VERDEJO, R.; ARROYO, M. “Phosphonium salt intercalated montmorillonites”, *Applied Clay Science*, v. 43, pp. 27-32, 2009.
- [116] XIAO, J.; PENG, T.; KE, D.; ZAN, L.; PENG, Z. “Synthesis, characterization of CdS/rectorite nanocompósitos and its photocatalytic activity”, *Phys Chem Minerals*, v. 34, pp. 275-285, 2007.
- [117] KHAORAPAPONG, N.; ONTAM, A.; OGAWA, M. “Formation of ZnS and CdS in the interlayer spaces of montmorillonite”, *Applied Clay Science*, v. 50, pp. 19-24, 2010.
- [118] GUO L.; YANG, S. “Highly monodisperse polymer-capped ZnO nanoparticles: Preparation and optical properties”, *Applied Physics Letters*, v. 76, pp. 2901, 2000.

- [119] HAN, Z.; ZHU, H.; RATINAC, K. R.; RINGER, S. P.; SHI, J.; LIU, J.; “Nanocomposites of layered clays and cadmium sulfide: Similarities and differences in formation, structure and properties”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 108 pp. 168–182, 2008.
- [120] HE X.; GAO, L. “Morphology and Phase Evolution of Hierarchical Architectures of Cadmium Sulfide”, *J. Phys. Chem. C*, v. 113, pp. 10981–10989, 2009.
- [121] COSTA, V. C.; SHEN, Y.; BRAY, K. L. “Luminescence properties of nanocrystalline CdS and CdS:Mn<sup>2+</sup> doped silica-type glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 304, pp. 217- 223, 2002.
- [122] LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. JR. “Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results”, *Chem. Rev.*, v. 95, pp. 735-758, 1995.
- [123] MAJUMDER, M.; KARAN, S.; CHAKRABORTY, A. K.; MALLIK, B. “Synthesis of thiol capped CdS nanocrystallites using microwave irradiation and studies on their steady state and time resolved photoluminescence”, *Spectrochimica Acta Part A*, v. 76, pp. 115-121, 2010.
- [124] LEVY, L.; INGERT, D.; FELTIN, N.; PILENI, M.P. “Cd<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>S nanoparticles: absorption properties”, *Journal of Crystal Growth*, v. 184/185, pp. 377-382, 1998.

- [125] TIWARY, C.S.; SARKAR, R.; KUMBHAKAR, P.; MITRA, A.K. “Synthesis and optical characterization of monodispersed Mn<sup>2+</sup> doped CdS nanoparticles”, *Physics Letters A*, v. 372, pp. 5825-5830, 2008.
- [126] BOL, A. A.; BEEK, R. V.; FERWERDA, J.; MEIJERINK, A. “Temperature dependence of the luminescence of nanocrystalline CdS/Mn<sup>2+</sup>”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 64, pp. 247-252, 2003.
- [127] WANG, C.; WANG, H.M.; FANG, Z.Y. “Influence of Mn doping on the microstructure and optical properties of CdS”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 486, pp. 702-705, 2009.
- [128] LIU, S.M.; LIU, F.; GUO, H.Q.; ZHANG, Z. H.; WANG, Z.G. “Surface states induced photoluminescence from Mn<sup>2+</sup> doped CdS nanoparticles”, *Solid State Communications*, v. 115, pp. 615–618, 2000.
- [129] LEVY, L.; FELTIN, N.; INGERT, D.; PILENI, M. P. “Three Dimensionally Diluted Magnetic Semiconductor Clusters Cd<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>S with a Range of Sizes and Compositions: Dependence of Spectroscopic Properties on the Synthesis Mode”, *J. Phys. Chem. B*, v. 101, pp. 9153-9160, 1997.
- [130] WILSON, M. T.; LI, C.Y.; MACKENZIE, J. D.; HAEGEL, N. M. “Photoluminescence Excitation Spectroscopy Study of CdS Nanocrystals in Ormosils”, *Nanostructured Materials*, v. 2, pp. 391-398, 1993.

- [131] NAG, A.; SAPRA, S.; GUPTA, S. S.; PRAKASH, A.; GHANGREKAR, A.; PERIASAMY, N.; SARMA, D. D. “Luminescence in Mn-doped CdS nanocrystals”, *Mater. Sci.*, v. 31, pp. 561-568, 2008.
- [132] TRIPATHI, B.; VIJAY, Y. K.; SINGH, F.; AVASTHI, D. K.; WATE, S. “Study of C<sup>6+</sup> (80 MeV) ion induced effects on CdS:Mn system”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 459, pp. 118-122, 2008.
- [133] DRIDI, C.; HAOUARI, M.; OUADA, H. B.; LEGRAND, A.P.; DAVENAS, J.; BERNARD, M. ANDRE, J. J.; SAID, A. H.; MATTOUSSI, F. “Spectroscopic investigations on hybrid nanocomposites: CdS:Mn nanocrystals in a conjugated polymer”, *Materials Science and Engineering C*, v. 26, pp. 415 – 420, 2006.
- [134] WANG, Y.; HERRON, N. “Photoluminescence and Relaxation Dynamics of CdS Superclusters in Zeolites”, *J. Phys. Chem.* v. 92, pp. 4988-4994, 1988.
- [135] LIU, S.H.; QIAN, X. F.; YIN, J.; MA, X.D.; YUAN, J.Y.; ZHU, Z.K. “Preparation and characterization of polymer-capped CdS nanocrystals”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 64, pp. 455-458, 2003.
- [136] BRIEN, O. P.; PICKETT, N. L. “Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives”, *Chem. Mater*, v. 13, pp. 3843-3858, 2001.

- [137] NAG, A.; SARMA, D. D. “White Light from Mn<sup>2+</sup>Doped CdS Nanocrystals: A New Approach”, *The Journal of Physical Chemistry C Letters*, v. 111, pp. 13641-13644, 2007.
- [138] YANG, P.; BREDOL, M. “Surface Passivation and Photoluminescence of Mn-Doped ZnS Nanocrystals”, *Research Letters in Materials Science*, pp. 1-5, 2008.
- [139] NAG, A.; SAPRA, S.; NAGAMANI, C.; SHARMA, A.; PRADHAN, N.; BHAT, S. V.; SARMA, D. D. “A Study of Mn<sup>2+</sup> Doping in CdS Nanocrystals”, *Chem. Mater*, v. 19, pp. 3252-3259, 2007.
- [140] ESTEVES, M. J. T.; ARBELOA, F. L.; ARBELOA, T.L. ; ARBELOA, I. L. “Characterization of Rhodamine 6G Adsorbed onto Hectorite by Electronic Spectroscopy”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 171, pp. 439-445, 1995.
- [141] DUKKANCI, M.; GUNDUZ, G.; YILMAZ, S.; YAMAN, Y.C.; PRIKHOD’KO C, R.V.; STOLYAROVA, I.V. “Characterization and catalytic activity of CuFeZSM-5 catalysts for oxidative degradation of Rhodamine 6G in aqueous solutions”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 95, pp. 270-278, 2010.
- [142] ULLAH, R.; DUTTA, J. “Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 156, pp. 194-200, 2008.

- [143] WATANABE, T.; TAKIRAWA, T.; HONDA, K. "Photocatalysis through Excitation of Adsorbates. Highly Efficient N-Deethylation of Rhodamine B Adsorbed to CdS", *Journal of Physical Chemistry*, v. 81, pp. 19, 1977.
- [144] KANSAL, S. K.; SINGH, M.; SUD, D. "Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts", *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, pp. 581-590, 2007.
- [145] TALEBIAN, N.; NILFOROUSHAN, M.R. "Comparative study of the structural, optical and photocatalytic properties of semiconductor metal oxides toward degradation of methylene blue", *Thin Solid Films*, v. 518, pp. 2210-2215, 2010.
- [146] MA, J.; TAI, G.; GUO, W. "Ultrasound-assisted microwave preparation of Ag-doped CdS nanoparticles", *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 17, pp. 534-540, 2010.
- [147] GUO, Y.; WANG, L.; YANG, L.; ZHANG, J.; JIANG, L.; MA, X. "Optical and photocatalytic properties of arginine-stabilized cadmium sulfide quantum dots", *Materials Letters*, 2010, no prelo.
- [148] DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A.R. "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 162, pp. 317-322, 2004.

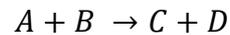
- [149] WU, L.; YU, J. C.; FU, X. “Characterization and photocatalytic mechanism of nanosized CdS coupled TiO<sub>2</sub> nanocrystals under visible light irradiation”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 244, pp. 25-32, 2006.
- [150] LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. “Photochemical processes for water treatment”, *Chem. Rev.*, v. 93, pp. 671, 1993.
- [151] DEVI, L. G.; KOTTAM, N.; KUMAR, S. G. “Preparation and Characterization of Mn-Doped Titanates with a Bicrystalline Framework: Correlation of the Crystallite Size with the Synergistic Effect on the Photocatalytic Activity”, *J. Phys. Chem. C*, v. 113, pp. 15593-15601, 2009.
- [152] GRACIEN, E. B.; SHEN, J.; SUN, X. RONG.; LIU, D.; LI, M.; YAO, S. D.; SUN, J. “Photocatalytic activity of manganese, chromium and cobalt-doped anatase titanium dioxide nanoporous electrodes produced by re-anodization method”, *Thin Solid Films*, v. 515, pp. 5287–5297, 2007.
- [153] NAIK, L.; KOTTAM, G. D.; SHIVASHANKAR, N.; KUMAR, G. “Photo Catalytic Degradation of Azo Dyes over Mn<sup>2+</sup> Doped TiO<sub>2</sub> Catalyst under UV/Solar Light: An Insight to the Route of Electron Transfer in the Mixed Phase of Anatase and Rutile”, *Chin. J. Chem.*, v. 28, pp. 2151-2161, 2010.
- [154] DEVI, L. G.; KUMAR, S. G.; MURTHY, B. N.; KOTTAM, N. “Influence of Mn<sup>2+</sup> and Mo<sup>6+</sup> dopants on the phase transformations of TiO<sub>2</sub> lattice and its

- photo catalytic activity under solar illumination”, *Catalysis Communications*, v. 10, pp. 794-798, 2009.
- [155] ASIRI, A. M.; AMOUDI, M. S.; TALHI, T.; TALHI, A. “Photodegradation of Rhodamine 6G and phenol red by nanosized TiO<sub>2</sub> under solar irradiation”, *Journal of Saudi Chemical Society*, 2010, no prelo.
- [156] RAJESHWAR, K.; OSUGI, M.E.; CHANMANEE, W.; CHENTHAMARAKSHAN, C.R.; ZANONI, M.V.B.; KAJITVICHYANUKUL, P.; AYER, R. K. “Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 9, pp.171–192, 2008.
- [157] HERRMANN, J-M. “Fundamentals and misconceptions in photocatalysis”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 216, pp. 85-93, 2010.
- [158] ATINKS, P.; PAULA, J. Atkins., *Físico-Química Volume 3*. 7ed. Rio de Janeiro, LTC, 2002.
- [159] BALL, D. W., *Físico-Química Volume 2*. São Paulo, Thomson, 2006.

# Apêndice

## Apêndice 1

O mecanismo de Langmuir-Hinshelwood é obtido na maioria dos casos como a taxa de reação  $r$  que pode ser escolhida como a expressão da atividade catalítica, sendo proporcional a superfície de cobertura dos reagentes. Em reação bimolecular do tipo:



A taxa varia como:

$$r = k\theta_A\theta_B$$

Cada cobertura  $\theta_i$  varia como:

$$\theta_i = \frac{K_i X_i}{(1 + K_i X_i)}$$

Onde  $K_i$  é a constante de adsorção (no escuro) e  $X_i$  representa a concentração na fase líquida. Portanto a taxa de reação  $r$  pode ser escrita como:

$$r = k\theta_A\theta_B = \frac{kK_A \cdot K_B \cdot X_A \cdot X_B}{(1 + K_A X_A)} (1 + K_B X_B)$$

Onde  $k$  é uma constante. Deve-se lembrar que, além da massa do catalisador, a constante da reação depende de um parâmetro muito importante que a temperatura, de acordo com a lei de Arrhenius.

$$k = k_o \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Onde  $E_a$  é a energia de ativação.

Da mesma forma, a constante de  $k_i$  varia com a temperatura de acordo com a lei de Van t'Hoff.

$$K_i = (K_i)_0 \exp(-\Delta H/RT)$$

Onde  $\Delta H_i$  é a entalpia de adsorção do reagente  $i$ . Por isso, a constante fotocatalítica é independente da temperatura  $T$ , e a taxa de reação  $r$  depende da temperatura, por causa da dependência da temperatura de cobertura  $\theta_A$  e  $\theta_B$ . Além disso, pode-se encontrar na literatura artigos que tanto  $k$  e  $K$  variam com a temperatura. Geralmente, um dos dois reagentes seja em excesso ou mantido constante. Portanto,  $\theta_B=1$  ou  $\theta_B = \text{constante}$ . Por exemplo, se  $\theta_B=1$  em uma reação na fase líquida, alternativamente  $\theta_B$  pode ser constante

mas  $<1$ , para esse caso B= reação de oxidação do oxigênio ou no ar ambiente ou em fase líquida através da dissolução pela lei de Henry's, logo:

$$r = k\theta_B\theta_B = k'\theta_A = \frac{k'K_A \cdot C_A}{(1 + K_A C_A)}$$

Com  $k' = k\theta_B =$  pseudo primeira ordem, existindo dois casos limites:

(i)  $C = C_{\max} \Rightarrow \theta_A = 1$  assim  $r = k'$

(ii)  $C \ll C_{\max} \Rightarrow \theta_A = K_A C_A / (1 + K_A C_A) \sim K_A C_A$  e assim,

$r \sim k' \cdot K_A C_A = k_{\text{app}}$  com  $k_{\text{app}} =$  evidenciando uma reação de primeira ordem.

## Apêndice 2

Uma reação de primeira ordem é aquela cuja cinética segue uma lei de velocidade onde a ordem global é 1, isto é (equação 01):

$$-\frac{d[C]}{dt} = k \cdot [C]^1$$

Podemos rearranjar a equação 01 para isolar todos os termos da espécie C em um lado, e todas as outras variáveis, no outro (equação 02):

$$\frac{d[C]}{dt} = -k \cdot dt$$

Nesta equação, deixamos de fora o expoente, já que se subentende que ele está presente. Se considerarmos que em determinado tempo inicial,  $t_i$ , a quantidade de C é representada por  $[C]_0$ , e em determinado tempo final,  $t_f$ , a quantidade de C é representada por  $[C]$ , podemos integrar ambos os lados da equação acima entre os limites da respectiva variável:

$$\int_{[C]_0}^{[C]} \frac{d[C]}{[C]} = \int_{t_i}^{t_f} -k \cdot dt$$

A integral no lado esquerdo é o logaritmo natural de C, calculada entre os dois limites. A integral no lado direito é simplesmente a variável  $t$  (tempo), calculada entre seus dois limites. Depois de fazer os cálculos em ambos os lados, obtemos

$$\ln \frac{[C]_o}{[C]} = -k(t_f - t_i)$$

O sinal negativo no início do lado direito pode ser removido invertendo o numerador e o denominador no termo logaritmo

$$-\ln \frac{[C]_o}{[C]} = -k.(t_f - t_i)$$

Os sinais de menos se anulam, dando como resultado

$$\ln \frac{[C]_o}{[C]} = k.t$$

---