

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E FOTOELETROQUÍMICA DE
NANOTUBOS DE TiO₂ IMPREGNADOS COM NANOPARTÍCULAS DE
METAIS NOBRES OU PONTOS QUÂNTICOS PARA APLICAÇÃO NA
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Ana Maria Dalcin Fornari

Orientador: Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel

Porto Alegre, Abril de 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANA MARIA DALCIN FORNARI

**ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E FOTOELETROQUÍMICA DE
NANOTUBOS DE TiO₂ IMPREGNADOS COM NANOPARTÍCULAS DE
METAIS NOBRES OU PONTOS QUÂNTICOS PARA APLICAÇÃO NA
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Daniel E. Weibel
Orientador

Porto Alegre, Abril de 2014

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março de 2013 (03/2013) e abril de 2015 (04/2015) no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professor Doutor Daniel Eduardo Weibel. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof^a. Dra. Leandra Franciscato Campo

Prof. Dr. Claudio Radtke

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

Prof. Dr. Daniele Eduardo Weibel

Mestranda Ana Maria Dalcin Fornari

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria primeiramente de agradecer enormemente aos meus pais, Viane e Zilá, que desde sempre investiram em mim e na minha educação, e mesmo com muitas dificuldades pelo caminho me ajudaram chegar até aqui. Amo muito vocês. E em especial minha mãe, não tem palavras para dizer tudo que ela fez por mim até hoje, sem ela realmente eu não seria nem parte do que sou. Meu amor por ti é incondicional. Agradeço muito e de todo coração minhas irmãs, Mônica e Gabriela, que estiveram ao meu lado realmente em todos os momentos, não importa o que fosse, amo muito vocês. Vocês foram fundamentais para eu ter chegado até o final.

Em segundo, mas não menos importante, queria agradecer a pessoa que me escolheu e a quem escolhi para ter perto em qualquer momento, muito obrigada a ti Enrique Ell Pereira. Não fazia ideia de como o amor podia ser simples, mesmo em meio a turbilhões. Obrigada por tudo! Te amo muito e tu é uma imensa parte de eu ter chegado até aqui. A família Pereira, também o meu obrigado por ter me acolhido.

Ao meu orientador, prof. Daniel E. Weibel, muito obrigada por ter sido a pessoa que me ajudou desde problemas técnicos e teóricos, incentivando minha pesquisa, aos meus “surto” com o mestrado. Aos meus colegas do laboratório LAFOS, aos que se foram e aos que ainda persistem, muito obrigada por toda ajuda em meu trabalho quando precisei e pelos momentos de descontração que me ajudaram a chegar até o fim. Ao Prof. Dr. Rodrigo Iglesias e a Fernanda Torresan, por toda ajuda e conhecimentos transmitidos. Ao Prof. Dr. Sérgio Teixeira e aos seus alunos, pela disponibilidade do laboratório e pela ajuda nos experimentos. A prof^a. Dr^a. Giovana Machado pelas microscopias de última hora.

Gabriela Chagas, Thomaz Rangel, Guilherme Belmonte, Maria Cirne e Camila Correa vocês foram os amigos que a UFRGS me deu, agradeço por estarem ao meu lado diariamente nesses últimos dois anos e tornarem os dias mais fáceis.

Aos meus amigos, foram tantas desculpas por não conseguir vê-los, obrigada por me entenderem e principalmente por me aguentarem esses últimos dois anos. Em especial, gostaria de agradecer a quem está ao meu lado mais do que esses dois anos e que tem me aturado a mim e a minhas “loucuras” por muito tempo e foi fundamental pra mim durante esses dois anos: Camila Fornari, obrigada por toda uma vida de

amizade, por estar sempre ao meu lado; Cristiane Zanotteli, de perto ou de longe sempre comigo, amizade que me dá suporte e não muda com distância nenhuma; Mariana Reinisch, que me escutou tantas vezes e esteve comigo sempre que solicitei ou não. E por me ajudar em todas as “loucuras” também, obrigada Renata Kuhn. Não tenho espaço aqui para citar como todos vocês fizeram parte da minha vida em algum momento e que foram/são importantes na minha caminhada até aqui, se não tive a oportunidade de falar antes, agora eu agradeço de coração a vocês: Leandra Franciscato Campo, Tatiana Schreiber, Fernanda Bastos, Cibele Umpierres, Karen Amaro, Flávia Piccoli, Douglas Marques, Ursula Bolke, Tatiana Calvete, Eduarda Guerino, Larissa Furini.

E por fim, dedico essa dissertação em especial para minha vó Amada, que como minha mãe teve um papel essencial na minha vida. As idas para Portela ficaram mais difíceis com o mestrado e no final não pude estar com ela tanto quanto eu queria. Mas tenho certeza que ela está orgulhosa de mim e sabe que meu amor por ela será eterno.

TRABALHOS GERADOS DURANTE O MESTRADO

1. Trabalhos apresentados em Congresso:

Fornari, A. M. D; Araújo, M.; Weibel, D. E. XXII Jornada de Jovens Investigadores AUGM. *Degradação de Soluções de Formol com simultânea geração de Hidrogênio utilizando NTs de TiO₂*. Valparaíso – Chile. Apresentação em forma oral pela mestranda.

Fornari, A. M. D; Torresan, F. M.; Iglesias, R.; Weibel, D. E; Teixeira, S. 3rd International Workshop on Fundamentals of Light-Matter Interaction. TiO₂ nanotubes sensitized with CdSe quantum dots for photoelectrochemical solar hydrogen and oxygen generation. Recife –PE. Apresentação em forma de pôster.

2. Trabalhos publicados

Fornari, A. M. D. (Maio/2015) Ozônio: Mil e uma utilidades! *Revista Glocal*, Edição 5, Ano 4, p. 16-17.

3. Participação projeto

Participação no projeto de colaboração Brasil-Argentina: “Células solares e fotogeração de hidrogênio por dissociação da água baseados em semicondutores nanotubulares impregnados com sensibilizadores inorgânicos (quantum dots)” CNPq Ref: processo: 490466/2011-7 coordenado pelo Prof. Sérgio Ribeiro Teixeira.

4. Trabalhos em preparação

Fornari, A. M. D., Araujo, M. B., Machado, G. Weibel, D. E. UV and visible-light-induced degradation of formaldehyde water solutions over TiO₂ nanotubes loaded with ultra-small Pt or Au nanoparticles.

Artigo em preparação para submissão em agosto de 2015 no revista International Journal of Hydrogen Energy.

Sumário

AGRADECIMENTOS	iv
TRABALHOS GERADOS DURANTE O MESTRADO	vi
LISTA DE FIGURAS	x
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv
1. INTRODUÇÃO.....	16
2. OBJETIVOS	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1. Produção fotocatalítica de H ₂ : <i>Water Splitting</i>	19
3.1.1. Princípios básicos	19
3.1.2. Por que o TiO ₂ ?	21
3.2. Aumento da eficiência da produção de H ₂ via fotocatalise	23
3.2.1. Nanotubos de TiO ₂	23
3.2.2. Impregnação de NTs de TiO ₂ com metais.....	25
3.2.2.1. <i>Sputtering</i>	28
3.2.3. Reagentes de sacrifício	28
3.2.3.1. Formaldeído.....	30
3.3. Produção fotoeletroquímica da H ₂ O: <i>Water Splitting</i>	32
3.3.1. Princípios básicos	32
3.4. Aumento da eficiência da produção de H ₂ via fotoeletroquímica.....	34
3.4.1. Sensibilização de NTs de TiO ₂	34
3.4.1.1. Pontos quânticos de CdSe.....	35
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	41
4.1. Considerações gerais	41
4.2. Produção de fotocatalisadores	41
4.2.1. Produção de Nanotubos de TiO ₂ puros.....	41

4.2.2.	Produção de Nanotubos de TiO ₂ impregnados com nanopartículas de Pt e Au	42
4.3.	Experimentos fotocatalíticos	42
4.4.	Experimentos fotoeletroquímicos.....	44
4.4.1.	Reator Fotoeletroquímico	44
4.4.2.	Síntese de Pontos Quânticos de CdSe	45
4.4.2.1.	Sensibilização dos NTs de TiO ₂ com PQs de CdSe	47
4.4.3.	Fotoresposta dos NTs sensibilizados com PQs de CdSe.....	47
4.4.4.	Técnicas de Caracterização	50
4.4.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).....	50
4.4.5.1.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	51
4.4.5.2.	Difração de Raios-X (DRX).....	51
4.4.5.3.	Espectroscopia por Refletância Difusa no UV-Visível (DRS UV-Vis) ...	53
4.4.5.4.	Espectrofotometria UV-Visível.....	53
4.4.5.5.	Espectrofotometria de Fluorescência.....	55
4.4.5.6.	Cromatografia Gasosa (CG)	55
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE TiO ₂ PUROS.....	57
5.1.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
5.1.2.	Análise de Difração de Raios-X	58
5.1.3.	Espectro de refletância UV-Vis.....	59
5.1.4.	NTs de TiO ₂ modificados com NPs de Au.....	60
5.1.4.1.	Análises de MEV e EDS	60
5.2.	EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS	62
5.2.1.	Produção fotocatalítica de H ₂ com simultânea degradação de formaldeído	62
5.2.1.1.	Efeito do carregamento de NPs de Au sobre os NTs de TiO ₂	65

5.2.1.2. Degradação do formaldeído.....	67
5.3. EXPERIMENTOS FOTOELETROQUÍMICOS	69
5.3.1. Caracterização de Pontos Quânticos de CdSe	69
5.3.2. Caracterização dos NTs sensibilizados com PQs de CdSe.....	73
5.3.2.1. MEV-EDS	73
5.3.2.2. Caracterização fotoeletroquímica de NTs de TiO ₂ com PQs de CdSe	74
6. CONCLUSÕES	81
7. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Princípio geral da quebra de água sobre a superfície de um semiconductor. ¹⁵	20
Figura 2. Diversos processos que ocorrem na quebra fotocatalítica da água pura. ²	21
Figura 3. Estruturas cristalinas do dióxido de titânio: (a) anatase, (b) rutilo, (c) bruquita. ¹⁹	21
Figura 4. Relação entre a estrutura de banda de um semiconductor e o potencial redox para quebra de água. ²	22
Figura 5. Espectro solar evidenciando região de ação para o TiO ₂ . ²¹	23
Figura 6. Esquema geral da anodização. (a) A anodização conduz primeiro a uma oxidação do metal e posterior formação de um óxido sólido na superfície do metal. (b) Dependência das condições experimentais de anodização, onde ΔU representa a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos. ²⁶	25
Figura 7. Esquema do metal atuando como cocatalisador na superfície do TiO ₂ , onde ocorre o equilíbrio do nível de Fermi (E_F) entre o metal-semiconductor. ³¹	26
Figura 8. Representação da oscilação de elétrons de condução de uma nanopartícula esférica induzida pela componente elétrica da luz visível. ³⁸	27
Figura 9. Mecanismo proposto para RPS para o sistema nanopartículas de Au sobre TiO ₂ . ⁷	27
Figura 10. Esquema representativo das reações fotocatalíticas para produção de H ₂ com simultânea degradação de um composto orgânico. ⁴⁸	29
Figura 11. Componentes de uma célula fotoeletroquímica. ⁶²	33
Figura 12. Mecanismo da fotoeletrólise da água em termos do modelo de bandas com e sem aplicação de uma diferença de potencial (ΔU) externa. ⁶⁹	34
Figura 13. Esquema representativo da injeção de elétrons do CdSe para TiO ₂ . ⁷⁸	36
Figura 14. Formação de níveis de energia nos pontos quânticos devido ao efeito do confinamento quântico, onde a energia de bandgap aumenta com a diminuição do tamanho dos nanocristais. ⁷⁹	37
Figura 15. Geração múltipla do par elétron-buraco em pontos quânticos. ¹⁰	38
Figura 16. Esquema do Modelo de La Mer mostrando as fases de nucleação e de crescimento para NCs monodispersos. ⁸³	39
Figura 17. Reator utilizado para os experimentos fotocatalíticos: (a) vista completa; (b) vista frontal (janela quartzo).....	44

Figura 18. Esquema de protótipo de reator para estudos fotoeletroquímicos.	45
Figura 19. Fotografia do reator fotoeletroquímico utilizado nos experimentos: (a) vista completa do reator; (b) vista inferior do reator.....	45
Figura 20. Esquema do experimento de síntese dos PQs de CdSe. ⁸³	46
Figura 21. Esquema do sistema fotoeletroquímico utilizado nas medidas de caracterização dos NTs de TiO ₂ sensibilizados com PQs de CdSe	48
Figura 22. Esquema dos experimentos fotoeletroquímicos de caracterização dos NTs de TiO ₂ sensibilizados com PQs de CdSe.....	48
Figura 23. Esquema representativo das medidas de fotocorrente em diferentes comprimentos de onda utilizando os NTs de TiO ₂ sensibilizados com PQs de CdSe. ...	50
Figura 24. Esquema das condições necessárias para Lei de Bragg. ⁹⁸	52
Figura 25. Método para determinação da energia de bandgap a partir do espectro de absorção.....	54
Figura 26. Imagens de microscopia eletrônica de (a) Ti puro e (b) dos NTs de TiO ₂ após tratamento térmico a 400 °C por 3h em atmosfera de ar.	57
Figura 27. Padrões de DRX para Ti puro e matriz de NTs de TiO ₂ puro, depois do tratamento térmico a 400 °C por 3h, em atmosfera de ar.....	58
Figura 28. Espectro de UV-Vis dos NTs de TiO ₂ , após tratamento térmico a 400 °C por 3 horas, obtido pelo método de refletância difusa e representados graficamente pela função Kubelka-Munk para refletância.	59
Figura 29. Espectro de refletância difusa UV-Vis dos NTs de TiO ₂ após tratamento térmico a 400 °C por 3 horas, onde K/s é a função Kubelka-Munk.....	60
Figura 30. Imagens de MEV para NTs de TiO ₂ impregnados com NPs de Au com tempos de deposição de 6s (a), 12 s (b) e 24 s (c). Análises de EDS para NTs de TiO ₂ com NPs de Au depositadas por <i>sputtering</i> por 6 s (d), 12 s (e) e 24 s (f).....	61
Figura 31. Imagem de MET de alta resolução de NTs de TiO ₂ decorados com NPs de Au depois de 12 s de <i>sputtering</i>	62
Figura 32. Comparação da evolução da produção de H ₂ com o tempo entre matrizes de NTs de TiO ₂ puros e NTs de TiO ₂ impregnados com Pt e Au durante 6s de <i>sputtering</i> , utilizando soluções de formol 40,33 e 80,66 g.L ⁻¹ e uma fonte de radiação UV-Vis. ...	63
Figura 33. Efeito da variação do carregamento de Au sobre os NTs de TiO ₂ sobre a produção de H ₂ , utilizando uma solução de formol 40,33 g.L ⁻¹ e uma fonte de radiação UV-Vis.	65

Figura 34. Evolução da produção de H ₂ durante 10 horas, utilizando o fotocatalisador NT 24sAu e uma solução de formaldeído de 40,33 g.L ⁻¹ , sob irradiação UV-Vis.	68
Figura 35. Fotografia dos PQs de CdSe extraídos em diferentes tempos da reação pelo Método de Injeção a Quente. Amostra 1, 30s	69
Figura 36. Espectros de absorção no UV-Visível das amostras de PQs de CdSe, retiradas no decorrer da reação.	70
Figura 37. Variação da energia de bandgap e o raios estimados pelo modelo de Brus com as amostras de PQs de CdSe obtidas em diferentes tempos de reação.	71
Figura 38. Fotografia dos PQs de CdSe extraídos em diferentes tempos da reação, iluminados com luz ultravioleta.	72
Figura 39. Espectro de emissão fluorescente das soluções de PQs de CdSe extraídos em diferentes tempos da reação.	73
Figura 40. Análise de MEV-EDS de PQs CdSe sobre NTs de TiO ₂	74
Figura 41. Medidas de fotocorrente de NTs de TiO ₂ sem modificação e sensibilizados com amostra 4 de PQs de CdSe em HCl 0,1 mol/L, irradiados com luz visível. Potencial aplicado: 0,21V (PCA). Célula eletroquímica: Pt/HCl _(aq) /CdSe _(s) /NT TiO ₂ /Ti.	75
Figura 42. Medidas de fotocorrente de NTs de TiO ₂ sem modificação em HCl 0,1M e sensibilizados com amostra 4 de PQs de CdSe em Na ₂ SO ₃ 0,01 M, irradiados com luz visível. Potencial aplicado: 0,083 V (PCA). Célula eletroquímica: Pt/SO ₃ ²⁻ _(aq) /CdSe _(s) /NT TiO ₂ /Ti.	76
Figura 43. Comparação de medidas de fotocorrente de NTs de TiO ₂ sem modificação e sensibilizados com PQs de CdSe em diferentes eletrólitos, irradiados com luz visível. Potencial aplicado: 0,074V (PCA). Célula eletroquímica: Pt/S ²⁻ _(aq) /SO ₃ ²⁻ _(aq) /CdSe _(s) /NT TiO ₂ /Ti.	77
Figura 44. Curva de fotopotencial de NTs de TiO ₂ sensibilizados com PQs de CdSe, irradiados com luz visível. Célula eletroquímica: Pt/S ²⁻ _(aq) /SO ₃ ²⁻ _(aq) /CdSe _(s) /NT TiO ₂ /Ti.	78
Figura 45. Curvas I-V no escuro e sob iluminação do sistema de NTs de TiO ₂ sensibilizados com PQs de CdSe, utilizando eletrólito S ²⁻ /SO ₃ ²⁻ 0,01 mol/L. Célula eletroquímica: Pt/S ²⁻ _(aq) /SO ₃ ²⁻ _(aq) /CdSe _(s) /NT TiO ₂ /Ti.	79
Figura 46. Medidas de fotocorrente de NTs de TiO ₂ sensibilizados com PQs de CdSe para diferentes comprimentos de onda, utilizando eletrólito S ²⁻ /SO ₃ ²⁻ 0,01 mol/L. Célula eletroquímica: Pt/S ²⁻ _(aq) /SO ₃ ²⁻ _(aq) /CdSe _(s) /NT TiO ₂ /Ti.	80

RESUMO

Nesse trabalho, foi estudada a degradação fotocatalítica de formaldeído com simultânea geração de hidrogênio. Nanotubos (NTs) de TiO_2 suportados em Ti foram produzidos por anodização e carregados com nanopartículas (NPs) de Au ou Pt pela técnica de *sputtering* foram usados como fotocatalisadores. Soluções aquosas de formaldeído foram mineralizadas usando NTs de TiO_2 puros ou impregnados com NPs de metais nobres sob irradiação ultravioleta – visível. Foi observado um aumento na taxa de produção de H_2 quando NPs de Au ou Pt foram depositadas sobre os NTs em comparação com os NTs puros. Sob as condições experimentais estudadas nesse trabalho, obteve-se um máximo de geração de hidrogênio em cerca de $0,033 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ usando NTs TiO_2 impregnados com NPs de Au em uma solução contendo $40,33 \text{ g/L}$ de formaldeído. Por último, mas não menos importante, hidrogênio também foi produzido utilizando uma solução de formaldeído $40,33 \text{ g/L}$ e NTs impregnados com NPs de Au sob irradiação de luz visível ($\lambda \geq 400 \text{ nm}$).

Também foi construído um reator fotoeletroquímico para o estudo da geração de H_2 usando NTs de TiO_2 puros ou NTs de sensibilizados com pontos quânticos (PQs) de CdSe. PQs de CdSe foram sintetizados pelo método de injeção à quente. Medidas de fluorescência e UV-Vis mostraram a dependência dos PQs com o tempo de reação. Foram obtidos PQs de $2,3 \text{ nm}$ a $3,5 \text{ nm}$. A estabilidade dos PQs foi estudada na presença de diferentes soluções de eletrólitos. Uma solução de eletrólito de $0,01 \text{ mol/L}$ of $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ evitou a degradação e oxidação dos PQs que manteve-se estável durante longos períodos de tempo de irradiação. Um máximo de fotocorrente de $4.5 \mu\text{A}$ e um fotopotencial de 0.10 V foram obtidos utilizando TiO_2 NTs sensibilizados com PQs de CdSe como fotoeletrodo, mostrando ser um sistema com eficiente desempenho. Medidas espectroeletróquímicas mostraram a presença de fotocorrente apreciável nos comprimentos de onda de 440 nm , 480 nm e 560 nm .

Foi possível demonstrar que pode-se produzir H_2 pela degradação fotocatalítica de soluções aquosas contendo formaldeído usando NTs de TiO_2 puros ou carregados com NPs de metais nobres. O H_2 pode ser produzido usando irradiação UV ou visível. NTs de TiO_2 sensibilizados com PQs de CdSe mostraram

grande potencial para serem usados como fotoeletrodos para geração de hidrogênio para aplicações mais sofisticada.

ABSTRACT

In this work, the photocatalytic degradation of formaldehyde with simultaneous generation of hydrogen was studied. Supported TiO₂ nanotubes (NTs) produced by anodization and loaded with Au or Pt nanoparticles (NPs) by sputtering technique were used as photocatalysts. Formaldehyde water solutions were mineralized using pure TiO₂ NTs or loaded with noble metal NPs under ultraviolet-visible irradiation. It was observed an increase in the H₂ production rate when Au or Pt NPs were deposited on the NTs compared to pure NTs. Under the experimental conditions studied here a maximum generation of hydrogen of about 0.033 $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ was obtained using TiO₂ NTs loaded with Au NPs in a solution containing 40.33 g/L of formaldehyde. Last but not least, hydrogen was also produced using only visible light irradiation ($\lambda \geq 400$ nm) in a solution containing 40.33 g/L of formaldehyde and TiO₂ NTs loaded with Au NPs.

A photoelectrochemical reactor was set up for the study of hydrogen generation using pure TiO₂ NTs or TiO₂ NTs sensitized with CdSe quantum dots (QDs). CdSe QDs were synthesized by the Hot Injection Method. UV and fluorescence measurements showed a dependence of the size of the QDs on the reaction time. QDs from 2,3 nm to 3,5 nm were obtained. The stability of the QDs was studied in the presence of several electrolytic solutions. An electrolyte solution of 0,01 mol/L of Na₂S/Na₂SO₃ avoided the degradation and oxidation of the QDs that remained stables during long period of irradiation time. A maximum photocurrent of 4.5 μA at a photopotential of 0.10 V was obtained using TiO₂ NTs sensitized with CdSe QDs as photoelectrode showing the efficient performance of the system. Spectroelectrochemical measurements showed the presence of appreciable photocurrent at a wavelengths of 440 nm, 480 nm and 560 nm.

In summary, it was possible to demonstrate that hydrogen can be produced by photocatalytic degradation of water solutions containing formaldehyde using pure TiO₂ NTs or loaded with noble metal NPs. Hydrogen can be produced by using UV or visible irradiation. TiO₂ NTs sensitized with CdSe QDs showed great potential to be used as photoelectrodes for hydrogen generation for more sophisticated applications.

1. INTRODUÇÃO

Energia e meio ambiente são questões cada vez mais importantes no cenário mundial atual, no qual cresce a preocupação com o esgotamento de combustíveis fósseis, os danos causados pela queima dos mesmos, o aquecimento global, falta de água potável. Por isso, é indispensável à produção de fontes de energia limpas através de fontes renováveis. O hidrogênio tem um papel importante nesse sistema, uma vez que ele é considerado uma fonte de vetor de energia limpa. Além disso, hidrogênio pode ser produzido a partir de água pura e luz solar, bem como a partir de águas residuais. Desse modo, a produção de H_2 poderia ser uma solução para problemas de energia e ambientais.

Desde que Honda e Fujishima descobriram, em 1972, que era possível produzir hidrogênio a partir da quebra da água utilizando TiO_2 como eletrodo, muitos estudos tem sido realizados para realização da quebra da água a partir da fotocatalise ou da fotoeletroquímica. Um dos principais esforços tem sido em desenvolver um catalisador eficiente e que absorva na região do visível, para o aproveitamento da luz solar como fonte de radiação. Embora o dióxido de titânio absorva no ultravioleta (< 400 nm), ele é ainda o mais utilizado devido a sua estabilidade química, baixo custo, resistência a corrosão, entre outros. Por isso, muitos estudos tem sido feitos com relação a modificação do TiO_2 para torná-lo sensível a luz visível.^{1,2}

Recentemente, semicondutores nanoestruturados tem atraído atenção devido a sua grande área superficial comparado com semicondutores massivos. Para o TiO_2 , a morfologia de nanotubos (NTs) tem sido muito utilizada, tanto nas reações fotocatalíticas como fotoeletroquímicas, pois mostram menor recombinação do par elétron-buraco, além de uma grande área superficial.³

Para aumentar ainda mais a performance fotocatalítica dos NTs de TiO_2 , tem se aliado a deposição de nanopartículas (NPs) de metais nobres sobre os NTs. Esse feito é atribuído a capacidade dos metais depositados de promover a separação dos portadores de cargas, através de uma barreira Schottky na interface metal/ TiO_2 , os elétrons (e^-) podem então se acumular sobre o metal, tornando-se um sítio ativo para redução de H^+ , e os buracos (b^+) permanecem no TiO_2 .^{4,5} Em particular,

nanopartículas de Au tem se mostrado muito interessantes devido às suas propriedades ópticas. As propriedades ópticas das NPs de Au são devido à ressonância de *plasmon* de superfície (RPS), definida como o movimento coletivo dos elétrons de condução pela luz visível. O efeito de RPS induzido pela irradiação da luz visível pode resultar na melhoria da atividade fotocatalítica com simultânea aproveitamento da radiação solar.^{6,7,8}

A modificação de NTs de TiO₂ com cristais de semicondutores (pontos quânticos) tem atraído interesse dos pesquisadores para aplicação na quebra fotoeletroquímica da água. Em especial, os pontos quânticos (PQs) de CdSe por terem uma energia de bandgap relativamente pequena, serem capazes de absorver fótons na região do visível. Além disso, através do controle do tamanho dos pontos quântico é possível ajustar o tamanho da energia de bandgap, bem como a região de absorção no espectro visível. Outro benefício único da sensibilização de NTs de TiO₂ com PQs, é a capacidade da geração de mais de um par elétron-buraco com um único fóton (*multiexciton*), aumentando significativamente a eficiência da geração de H₂.^{9,10}

Reagentes de sacrifícios tem sido outro grande aliado no aumento da eficiência das reações de geração de H₂ utilizando luz solar. A adição de reagentes de sacrifício (doadores de elétrons ou capturadores de buracos) evitam a recombinação do par elétron-buraco, aumentando a eficiência das reações. Compostos orgânicos tem sido bastante utilizados como doadores de elétrons para geração fotocatalítica de H₂, podendo ser reduzidos pelos buracos. Um benefício é que muitos compostos orgânicos são poluentes, como é caso do formaldeído. O uso do formaldeído como reagente de sacrifício promete a integração entre a produção de uma energia limpa e descontaminação de águas poluídas. Compostos inorgânicos também são utilizados como reagentes de sacrifício, pois servem para evitar a fotocorrosão de alguns tipos de catalisador, como por exemplo, CdSe.¹¹

Sendo assim, esse trabalho teve como principal objetivo a produção fotocatalítica de H₂ com simultânea degradação de formaldeído baseado no uso de fotocatalisadores nanoestruturados de TiO₂ impregnados com NPs de metais nobres. Para esse fim, a utilização de luz visível como fonte de radiação também foi investigada. Além disso, foi avaliado a fotoresposta de NTs de TiO₂ sensibilizados com PQs de CdSe para aproveitamento da luz visível para futura aplicação para produção fotoeletroquímica de H₂.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desse trabalho foi a degradação fotocatalítica de formaldeído com simultânea geração de H_2 . Os objetivos específicos foram divididos fotocatalítico e fotoeletroquímico:

- 1) Sistema fotocatalítico:
 - a. Avaliar a eficiência na degradação de formol com simultânea produção de H_2 utilizando NTs de TiO_2 puros e impregnados com NPs de Au e Pt.
 - b. Avaliar a geração de H_2 com a luz visível.
 - c. Investigar a estabilidade do fotocalisador.
- 2) Sistema fotoeletroquímico:
 - a. Construir um reator fotoeletroquímico para produção e coleta de H_2 e O_2 separadamente.
 - b. Estudar as propriedades ópticas dos PQs de CdSe sintetizados.
 - c. Estudar as propriedades fotoeletroquímicas dos NTs de TiO_2 sensibilizados com os PQs de CdSe para aplicação como fotoânodo na produção de H_2 utilizando luz visível.
 - d. Estudar a influência do reagente de sacrifício na estabilidade do fotoânodo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Produção fotocatalítica de H₂: *Water Splitting*

A produção de hidrogênio através da quebra fotocatalítica da água tem ganhado atenção considerável nos últimos 40 anos, devido a preocupação com o esgotamento das fontes de combustíveis fósseis e os problemas ambientais causados pela combustão dos mesmos. Desde que Fujishima e Honda descobriram em 1972 que era possível separar a água utilizando luz ultravioleta para gerar H₂, muito progresso foi realizado nessa área. Atualmente, a produção de H₂ a partir da fotocatalise se tornou ainda mais interessante e promissora, uma vez permite utilizar águas residuais e luz solar para gerar uma fonte de energia limpa, tornando-se um processo totalmente sustentável. Nesse contexto, o uso da degradação de compostos orgânicos utilizando fotocatalisadores eficientes que absorvam luz na região do visível tem inspirado diversos estudos na área da fotocatalise.^{11,12, 13,14}

3.1.1. Princípios básicos

A fotocatalise é um conjunto de reações químicas que são iniciadas pela absorção de luz por um semicondutor, que atua como fotocatalisador. A fonte de luz deve possuir energia igual ou maior do que a energia bandgap (E_g) do semicondutor, que é a diferença de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), para que ocorra a excitação dos elétrons da BV para BC.¹²

O princípio básico das reações fotocatalíticas é simples e as reações são conduzidas pelos portadores de carga produzidos: o par elétron-buraco. Quando um semicondutor é irradiado com luz, o elétron da banda de valência é excitado para banda de condução, conseqüentemente criando buracos na banda de valência. Desse modo, criam-se dois tipos de carga: elétron (e^-) na BC e o buraco (b^+) BV.¹³ Na Figura 1 está representado esquematicamente a quebra da água por um semicondutor através da absorção de luz.

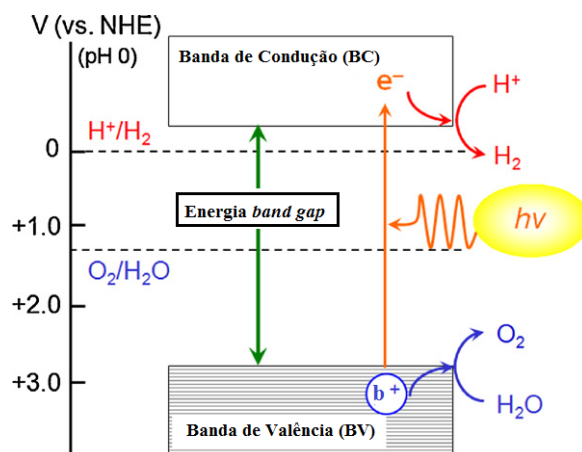


Figura 1. Princípio geral da quebra de água sobre a superfície de um semicondutor.¹⁵

Depois da fotoexcitação, os elétrons e buracos se separam e migram para superfície do fotocatalisador, onde ocorre a quebra fotocatalítica da água. Moléculas de água adsorvidas na superfície são oxidadas pelo buraco e reduzidas pelos elétrons, formando O_2 e H_2 , respectivamente.¹⁵ Entretanto, alguns fatores são determinantes para que a quebra da água ocorra eficientemente e como descrito acima: (1) a energia de bandgap do semicondutor, (2) posição relativa da estrutura de banda do semicondutor em relação ao potencial de redução de H_2 e H_2O , (3) uma eficiente separação de cargas e transporte dos portadores de carga para superfície. Os dois primeiros fatores estão diretamente ligados à escolha do fotocatalisador, o terceiro pode ser conseguido pela modificação do catalisador e pela adição de reagentes de sacrifício na solução.^{2,16} A Figura 2 mostra com maiores detalhes os processos numa reação fotocatalítica.

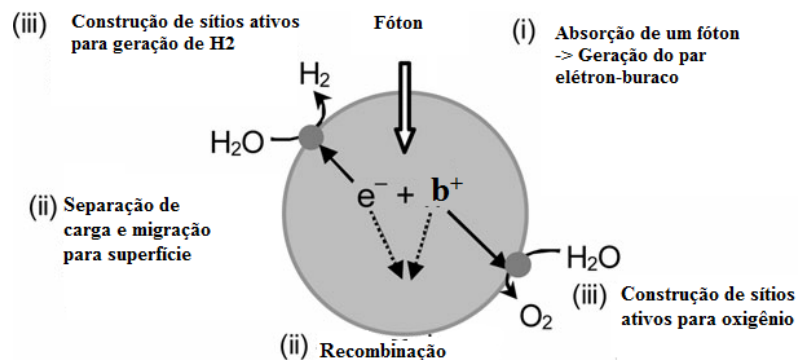


Figura 2. Diversos processos que ocorrem na quebra fotocatalítica da água pura.²

3.1.2. Por que o TiO₂?

Como descrito anteriormente, o fotocatalisador tem um papel fundamental nas reações fotocatalíticas. Entre os fotocatalisadores, o dióxido de titânio é o mais estudado e utilizado em reações fotocatalíticas devido ao seu forte poder de oxidação, sua estabilidade química, não toxicidade, baixo preço, abundante, entre outros.¹⁷ Além disso, o TiO₂ pode existir em três fases cristalinas: (a) anatase, E_g de 3,2 eV; (b) rutilo, E_g de 3,0 eV; (c) broquita, E_g de ~3,2 eV (Figura 3). Embora ambas as fases anatase e rutilo sejam usadas em reações fotocatalíticas, a anatase é mais utilizada devido a sua maior atividade fotocatalítica.¹⁸

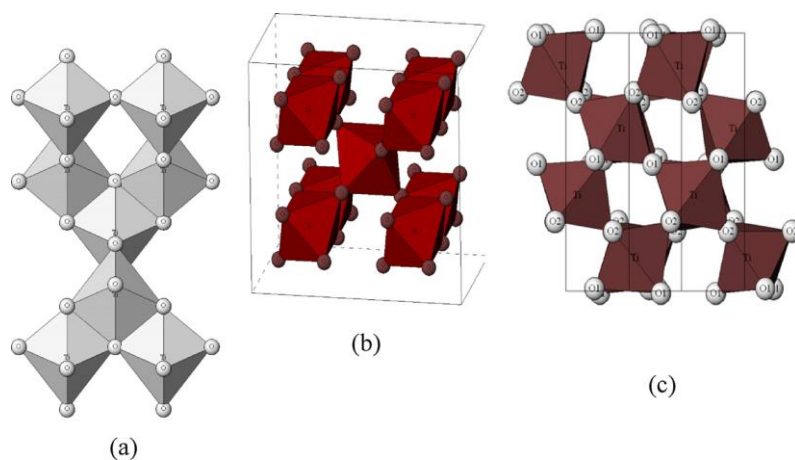


Figura 3. Estruturas cristalinas do dióxido de titânio: (a) anatase, (b) rutilo, (c) broquita.¹⁹

Para a quebra fotocatalítica da água os fatores mais importantes para a escolha do TiO_2 entre outros semicondutores disponíveis são a distância e a posição dos níveis de energia da banda de valência e condução (Figura 4). Assim sendo, a reação fotocatalítica de quebra da água ocorre porque a borda da BC do TiO_2 é mais negativa que o nível de energia de redução da água ($E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V}$), bem como o nível de energia da BV é mais positivo do que o nível de energia de oxidação da água ($E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V}$).¹⁴

Além disso, a distância entre a BV e a BC do TiO_2 , que corresponde a energia de bandgap do semiconductor, é maior que a energia necessária para a conversão de água em H_2 que é 1,23 eV, tipicamente 2 eV considerando perdas energéticas durante o processo. Desse modo, o TiO_2 é capaz de fornecer elétrons suficientes para promover a quebra fotocatalítica da água.²⁰

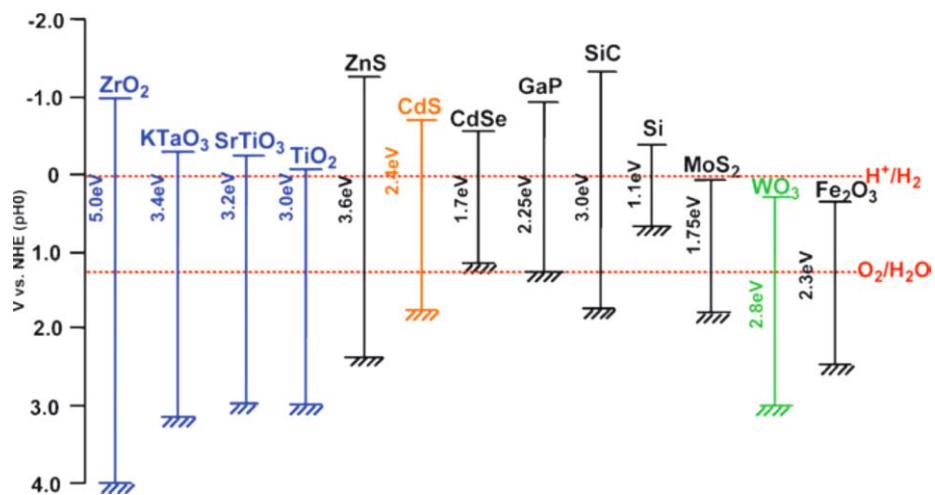


Figura 4. Relação entre a estrutura de banda de um semiconductor e o potencial redox para quebra de água.²

Apesar das diversas vantagens do TiO_2 , que o levam a ser o fotocatalisador mais utilizado na fotocatalise, ele possui limitações. A principal limitação é no que diz respeito a sua eficiência para quebra fotocatalítica da água utilizando energia solar. O E_g do TiO_2 pode variar entre 3,0 eV a 3,2 eV, dependendo da fase cristalina na qual se encontra. Esse alto valor de energia de bandgap é ativo somente na região ultravioleta, e como a luz UV é menor que 4% do espectro solar a eficiência utilizando TiO_2 é muito baixa quando se usa energia solar como fonte de radiação, como mostrado na Figura 5.^{1,21}

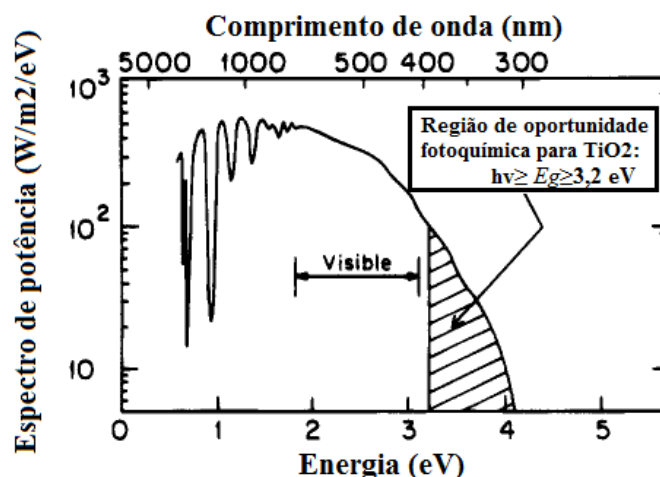
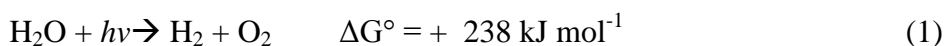


Figura 5. Espectro solar evidenciando região de ação para o TiO_2 .²¹

Outra desvantagem da utilização do TiO_2 é o baixo tempo de vida dos elétrons fotogerados na BC, que podem se recombinar rapidamente com os buracos da BV tornando baixo e limitado a eficiência do processo de transferência de carga para superfície.^{14,22} Além disso, a decomposição da água possui um alto valor positivo de energia livre de *Gibbs* (equação 1), o que torna fácil a recombinação de O_2 e H_2 para formar novamente água.²³



3.2. Aumento da eficiência da produção de H_2 via fotocatalise

3.2.1. Nanotubos de TiO_2

Para solucionar os problemas relatados anteriormente e promover a quebra fotocatalítica da água de maneira eficiente, algumas medidas podem ser tomadas. Entre elas a miniaturização do TiO_2 , pois o tamanho da partícula afeta diretamente a etapa de separação e migração dos portadores de carga para superfície. Se o tamanho da partícula torna-se pequeno, a distância que os elétrons e buracos tem para migrar até a superfície é menor e, conseqüentemente, a probabilidade de recombinação diminui.²

Nesse cenário, as estruturas unidimensionais como os nanotubos (NTs) tem chamado bastante atenção. Ao se utilizar NTs de TiO_2 a probabilidade de recombinação do par e^- - h^+ é reduzida, pois se reduz as distâncias da transferência dos portadores de carga até superfície. Além disso, outra vantagem de utilizar a geometria de NTs como fotocalisador é o aumento da área superficial, aumentando assim a eficiência fotocatalítica da produção de H_2 .²³ Os parâmetros geométricos dos NTs de TiO_2 importantes para um aumento da atividade fotocatalítica são o comprimento, o diâmetro e a espessura de parede.²⁴

A síntese de nanotubos de TiO_2 pode ser obtida por diversas vias, incluindo método sol-gel, método hidrotermal, método solvotermal, microondas, eletroquímico, entre outros.²⁵ Dentre esses métodos, a síntese eletroquímica se destaca devido a obtenção de uma estrutura de nanotubos auto-organizada e já presa ao substrato, além de permitir o controle de importantes parâmetros geométricos como comprimento e diâmetro dos NTs através das condições experimentais de síntese.²⁶

A síntese eletroquímica, também conhecida como anodização, de NTs de TiO_2 é feita a partir de folhas de titânio (Ti).²⁷ As matrizes de nanotubos são tipicamente preparadas a partir de um eletrólito contendo o íon fluoreto (F^-) sob uma tensão constante aplicada. A morfologia dos NTs pode ser controlada pelas condições experimentais da síntese, como voltagem aplicada, tempo de anodização, pH, temperatura. A presença do íon fluoreto é fundamental para formação dos NTs, pois ele forma um complexo solúvel com água e pode migrar para dentro da camada de óxido formada inicialmente devido ao seu pequeno raio iônico, provocando sua corrosão e o crescimento dos NTs.²⁶ A Figura 6 mostra um esquema geral do processo de anodização e a importância da presença do íon fluoreto no eletrólito.

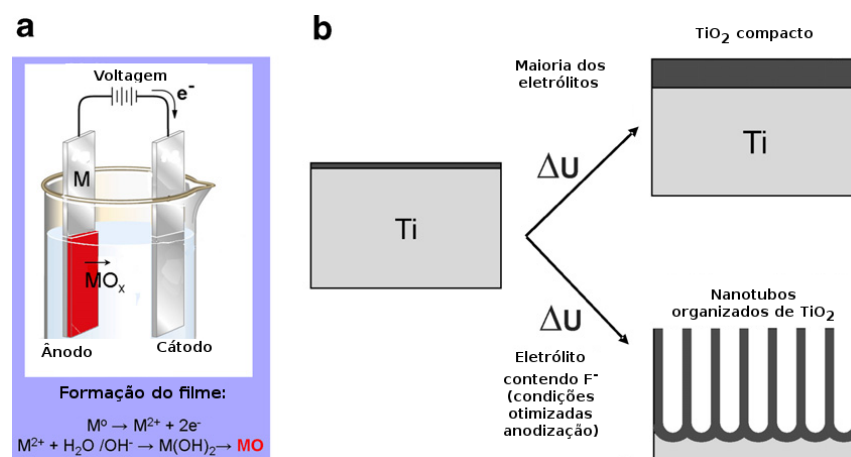


Figura 6. Esquema geral da anodização. (a) A anodização conduz primeiro a uma oxidação do metal e posterior formação de um óxido sólido na superfície do metal. (b) Dependência das condições experimentais de anodização, onde ΔU representa a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos.²⁶

3.2.2. Impregnação de NTs de TiO₂ com metais

A deposição de metais nobres sobre a superfície de TiO₂ tem sido uma das maneiras mais eficazes de melhorar a eficiência fotocatalítica. Tem sido relatado que metais nobres como Pt, Ag, Au e Pd tem melhorado significativamente a atividade fotocatalítica de TiO₂.^{5,28,29} Quando partículas de metal nobre entram em contato com a superfície do TiO₂ atuam como um reservatório de elétrons, facilitando assim a separação dos portadores de carga e reduzindo a taxa de recombinação do par e⁻-b⁺.³⁰ A Figura 7 ilustra um esquema do papel do metal atuando como cocatalisador num processo fotocatalítico genérico, onde ele armazena e transporta os elétrons fotogerados no semicondutor para uma substância receptora de elétrons, assim a redução passa ocorrer na superfície do metal.³¹

O nível de Fermi (E_F) dos metais nobres citados acima são menores que o nível da banda de condução do TiO₂, desse modo os elétrons fotogerados na banda de BV do semicondutor podem ser transferidos para o metal, até que ocorra o equilíbrio entre os níveis de Fermi de ambos.^{32,33} Depois disso, a borda da BC sofre uma curvatura aprisionando os elétrons do metal (Barreira Schottky).^{5,34,35} Assim, os elétrons acumulados nas partículas do metal passam a ser sítios ativos para redução da água, aumentando então a atividade fotocatalítica para produção de H₂.¹³

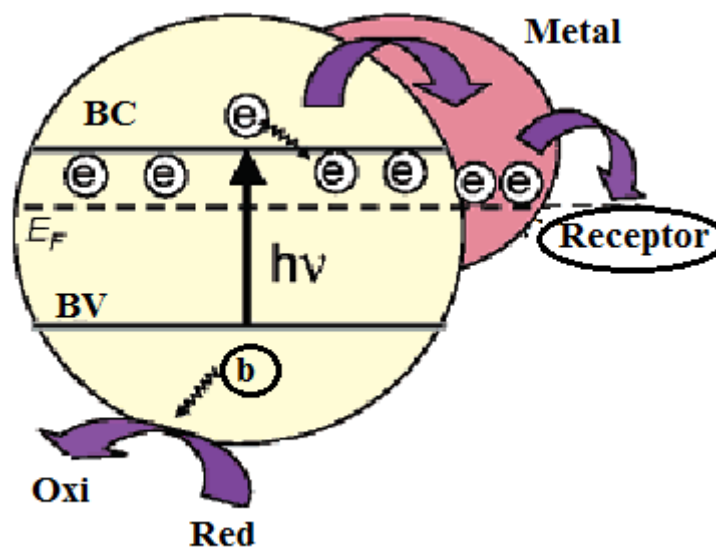


Figura 7. Esquema do metal atuando como cocatalisador na superfície do TiO_2 , onde ocorre o equilíbrio do nível de Fermi (E_F) entre o metal-semicondutor.³¹

Em geral, a atividade fotocatalítica para produção de H_2 aumenta com o aumento do carregamento do cocatalisador sobre a superfície de TiO_2 . Mas um excesso de metal pode levar à diminuição da atividade fotocatalítica, pela diminuição da absorção de luz pelo TiO_2 , e também podem agir como um centro de recombinação entre os elétrons e buracos.¹⁵

Além de funcionar como armadilha para os elétrons, aumentando a eficiência na separação de cargas, alguns metais nobres como Au e Ag podem aumentar a atividade fotocatalítica através do efeito de Ressonância de *Plasmon* de Superfície (RPS). A RPS pode ser definida como a oscilação coletiva de elétrons de condução do metal induzidos pela radiação de luz (Figura 8).³⁶ Essa oscilação coletiva dos elétrons na superfície das NPs resulta em uma separação de cargas, e como consequência surge uma força restauradora de natureza eletrostática que gera dipolos oscilantes, sendo que tal oscilação está relacionada com um comprimento de onda (λ).^{37,38}

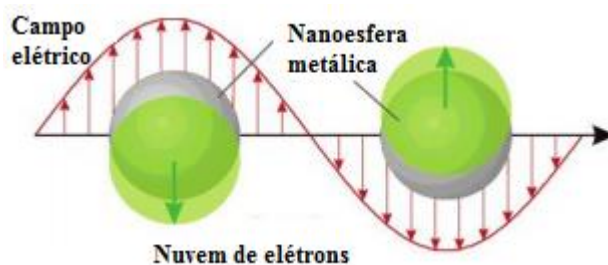


Figura 8. Representação da oscilação de elétrons de condução de uma nanopartícula esférica induzida pela componente elétrica da luz visível.³⁸

Esse fenômeno é fortemente dependente do tamanho da partícula, e geralmente ocorre em nanopartículas entre 10-200 nm. Um dos mais importantes efeitos de SPR sobre as nanopartículas de Au e Ag está nas suas propriedades ópticas, pois o fenômeno de SPR provoca uma acentuada e característica absorção de luz que permite a sua utilização para fotocatalise na região do visível.³⁹

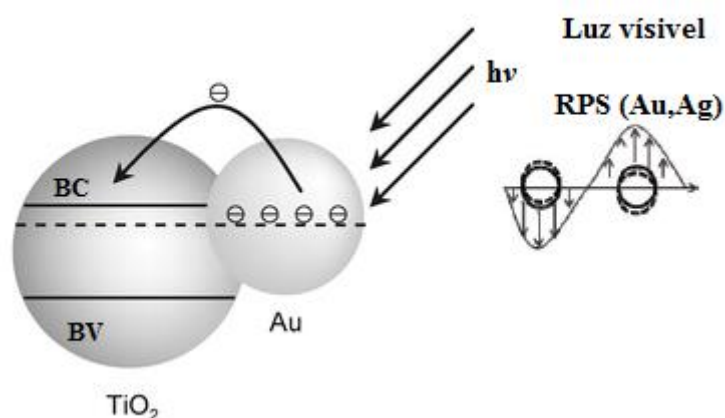


Figura 9. Mecanismo proposto para RPS para o sistema nanopartículas de Au sobre TiO₂.⁷

Além disso, muitos pesquisadores tem observado um aumento da atividade fotocatalítica atribuído a uma diferente configuração do devido ao mecanismo de transferência de carga mostrado na Figura 9. Nesse modelo, os elétrons do Au são injetados na BC do TiO₂, o que leva a uma diferente separação de carga devido a absorção da luz visível. Ocorre assim a formação de buracos nas NPs de Au e elétrons na banda de condução do TiO₂, desse modo a redução da H₂O passa a

ocorrer na superfície do TiO₂ e não nas NPs de Au.^{7,40} O aumento da fotocatalítica é explicado pelo aumento da densidade eletrônica na interface Au/TiO₂, devido a separação de cargas resultante no metal por causa do efeito RPS.^{6,31,41}

Desse modo, o uso de nanopartículas de Au tem papel duplo na quebra fotocatalítica de H₂O, sendo um deles o aumento do número de sítios ativos para produção de H₂ pelo aprisionamento de elétrons nas NPs de Au, e ao efeito RPS, que permite um aumento da atividade fotocatalítica pela absorção da luz visível.

3.2.2.1. Sputtering

Nanopartículas de metais tem atraído muita atenção na fotocatalise utilizando TiO₂, devido afetar significativamente suas propriedades fotoquímicas.³⁹ Em especial, NPs de Au e Ag tem sido muito investigadas devido a um intenso pico de absorção associado ao efeito RPS que permite absorver na região do visível.⁴² A técnica de deposição por *Sputtering* tem sido bastante utilizada para deposição de NPs, devido ser um método simples e eficiente, além de ser um método limpo, produz NPs estáveis e de tamanho relativamente uniforme.⁴³

No processo de *Sputtering*, também conhecida como deposição por pulverização catódica sob vácuo, um alvo (cátodo) é bombardeado por íons energéticos gerados por uma descarga de plasma (Ar ou N₂), situado sobre o alvo. O processo de bombardeamento faz com que haja a remoção de átomos superficiais do alvo, ou seja, o *sputtering*. Os átomos energéticos removidos do alvo condensam sobre um substrato, depositando assim NPs sobre o substrato desejado. O tamanho e a distribuição de NPs depositadas sobre o alvo é bastante influenciada pelas condições de operação, como tempo de deposição, distância entre o alvo e o substrato (captura), pressão do gás, corrente de descarga.⁴⁴

3.2.3. Reagentes de sacrifício

Devido a rápida recombinação do par elétron-buraco, além da quebra fotocatalítica da água não ser termodinamicamente favorecida, a produção de H₂ a partir de água pura utilizando TiO₂ não é fácil. A adição de um reagente de sacrifício tem sido utilizada como uma ótima opção para resolver ambos os

problemas. Em especial a adição compostos orgânicos, geralmente presentes em águas poluídas e que permite a purificação da água simultaneamente com a melhora da eficiência da geração de H_2 .^{45,46}

Quando a reação fotocatalítica ocorre em uma solução aquosa contendo um composto orgânico, que atua como redutor/eliminador de buracos, os buracos podem reagir irreversivelmente com o reagente de sacrifício ao invés da água. Desse modo, pode se promover a integração da decomposição de compostos orgânicos presentes em poluentes, que é termodinamicamente favorecida ($\Delta G < 0$) frente a quebra fotocatalítica da água ($\Delta G > 0$), com a produção de H_2 (Figura 10).^{2,47,11}

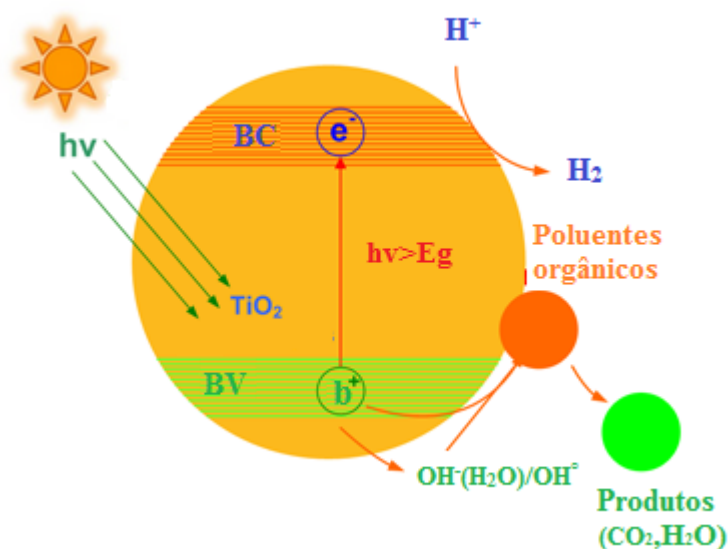


Figura 10. Esquema representativo das reações fotocatalíticas para produção de H_2 com simultânea degradação de um composto orgânico.⁴⁸

A direta adsorção do reagente de sacrifício no sítio ativo disponível para as reações de oxidação resulta na não formação de radicais hidroxila pela oxidação da água, que é um oxidante primário dos compostos orgânicos. Deste modo, há uma competição entre o composto orgânico e a água pela adsorção nos sítios ativos para a oxidação. A água pode então ser vista como promotora nas reações de fotodecomposição de compostos orgânicos, pela formação de radicais hidroxilas, ou como inibidora, pelo bloqueio de sítios ativos, evitando a oxidação do composto orgânico diretamente pelo buraco. Nesse sentido, a concentração relativa de água e

composto orgânico presente é um fator importante na produção fotocatalítica de H₂ com simultânea decomposição de um composto orgânico.^{5,49}

3.2.3.1. Formaldeído

Formaldeído (HCHO) é um importante poluente ambiental, sendo tóxico para organismos vivos, pois inibe as atividades fisiológicas das células. Também é considerado cancerígeno para os seres humanos, devido causar mutações no DNA. Este composto é utilizado como matéria prima numa variedade de produtos químicos, conservante para cosméticos e produtos de limpeza.^{50,51} Além disso, o formaldeído é muito utilizado em laboratórios de anatomia e análises clínicas, por ser um bom conservante. Ele é comercializado como formalina, uma solução aquosa que contém cerca de 37% de formaldeído e 10-15% de metanol, adicionado para evitar a polimerização do formaldeído. Devido a suas diversas aplicações, o formaldeído entra no meio ambiente principalmente devido a descarga de efluentes industriais.^{52,53,54}

A escolha do formaldeído como reagente de sacrifício se deu, em particular, a um problema enfrentado pelo Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos (CGTRQ) da UFRGS, que recebe anualmente, entre outros tipos de efluente, aproximadamente 4000 L de efluente contendo formaldeído. Esse efluente tem como origem principalmente o Laboratório de Patologia Animal da Faculdade de Veterinária da UFRGS, onde é utilizado para conservação de cadáveres e de órgãos de animais. Atualmente, esse efluente vem sendo armazenado em bombonas plásticas pelo CGTRQ, pela falta de um tratamento eficiente capaz de degradar o formaldeído.

O tratamento de efluentes contendo formaldeído são complicados, pois tratamentos de águas convencionais, como físicos e biológicos, não são eficientes na degradação do formaldeído. O tratamento envolvendo reagentes químicos, como H₂O₂, requerem altas quantidades de reagentes.^{52,54} Uma alternativa promissora para a decomposição do formaldeído em águas poluídas tem sido o uso de processos oxidativos avançados. Processos oxidativos avançados são aqueles que se baseiam na geração *in-situ* de espécies transitórias altamente reativas (por exemplo, H₂O₂,

$O_2^{\bullet-}$, O_3 , OH^{\bullet}). Esses processos envolvem duas fases de oxidação: 1) formação de um oxidante forte, e 2) reações desses oxidantes com os contaminantes orgânicos presentes na água a ser tratada. A oxidação visa muitas vezes a mineralização dos contaminantes a dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos, ou pelo menos, a sua transformação em produtos inofensivos bem como a desinfecção de águas.^{55,56}

Nesse cenário, os processos fotocatalíticos tem aparecido como uma alternativa interessante e viável para decomposição do formaldeído, isso porque a decomposição de formol também promove a liberação de hidrogênio, que pode ser usado como fonte de energia.^{57,58,59}

Como ilustrado na Figura 10, compostos orgânicos podem reagir com radicais formados pela oxidação da água (OH^{\bullet}) ou diretamente com o buraco, podendo sofrer completa mineralização. Algumas possíveis rotas para a decomposição do formaldeído com simultânea produção de H_2 por fotocatalise são mostradas nas equações (2)-(7).^{25,52,53,60,61}

Geração de portadores de cargas.



Reações na BV:

Formação do radical OH^{\bullet} ,



Decomposição do formaldeído por OH^{\bullet} ,



Decomposição do formaldeído diretamente por b^+ .



Reações na BC:

Os H^+ formados pelas reações na BV ou pela direta quebra da água reagem com os elétrons na BC.



O grau de conversão do formaldeído ao final da reação fotocatalítica pode ser calculado pela fórmula (8) abaixo, na qual C_i é a concentração inicial do formaldeído e C_f a concentração final, a concentração final pode ser calculada pela estequiometria da reação.

$$\% \text{ Conversão} = \left(C_i - C_f / C_i \right) \times 100 \quad (8)$$

3.3. Produção fotoeletroquímica da H₂O: *Water Splitting*

A fotoeletrólise é vista como uma das mais promissoras técnicas de produção sustentável de H₂ e também tem sido aplicada para a remoção de poluentes na água. Nas mesmas condições, ela apresenta uma maior eficiência de geração de H₂ em comparação a fotocátalise. Desse modo, a quebra fotoeletroquímica da H₂O é vista como um processo ambientalmente e economicamente significativo para fins de remediação ambiental e de produção de energia renovável.^{62,63}

Atualmente, um dos maiores desafios na produção fotoeletroquímica de H₂ sustentável e eficiente é na busca de um catalisador que permita a absorção da radiação visível, para o aproveitamento da energia solar, e que ao mesmo tempo seja estável a fotocorrosão. O projeto do fotoreator é outro fator importante que tem sido estudado, pois é de interesse econômico que a produção de H₂ seja realizada separadamente da geração de O₂.⁶⁴

3.3.1. Princípios básicos

O princípio da decomposição fotoquímica da água é baseado na conversão da energia proveniente de uma fonte de luz em eletricidade dentro de uma célula contendo dois eletrodos (cátodo e ânodo), imersos em um eletrólito aquoso. Essa eletricidade é então utilizada para promover a eletrólise da água. Tipicamente o ânodo é feito de um semicondutor que é capaz de absorver luz, e o cátodo é um

metal inerte (por exemplo, Pt).^{62,65} A Figura 11 representa dos componentes de uma célula fotoeletroquímica.

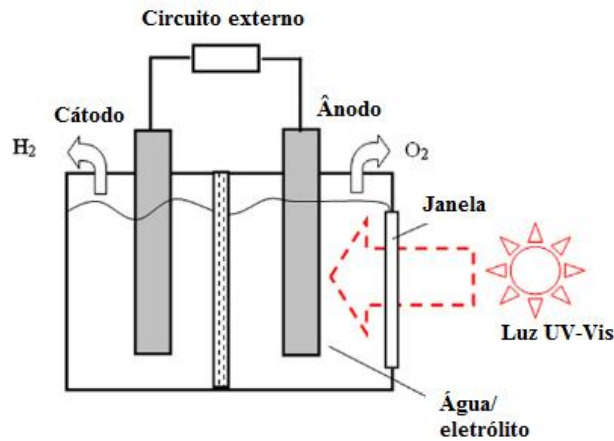


Figura 11. Componentes de uma célula fotoeletroquímica.⁶²

O principal componente da célula fotoeletroquímica é o semiconductor, que converte os fótons incidentes em um par elétron-buraco, pelo mesmo mecanismo discutido em 3.1.1. As cargas geradas são separadas espacialmente devido a um campo elétrico existente na interface eletrodo/eletrólito. O processo da quebra da água ocorre devido ao buraco (b^+), na interface fotoânodo/eletrólito pela equação (8).



A produção de oxigênio gasoso evolui no fotoânodo, enquanto os íons H^+ migram para o cátodo através do eletrólito. Simultaneamente os elétrons (e^-) fotogerados no ânodo migram pelo circuito externo para o cátodo, resultando na redução dos íons H^+ à hidrogênio gasoso, como mostrado na equação (9).



As reações (8) e (9) ocorrem quando a diferença de potencial na célula é igual ou maior que 1,23 eV, energia mínima necessária para quebra da água. Sendo o TiO_2 o catalisador mais utilizado como fotoânodo é necessário a aplicação de um

potencial externo para promover a quebra da água (Figura 12), pois os valores de fotopotencial obtidos para TiO_2 como ânodo são de $\sim 0,7$ a $0,9$ V.^{65,66,67} Com a aplicação de uma diferença de potencial positiva é possível separar eficientemente as cargas fotogeradas e ter um melhor uso do buracos.⁶⁸

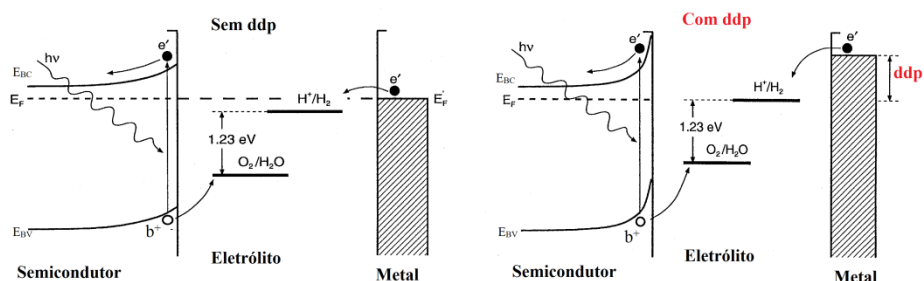


Figura 12. Mecanismo da fotoeletrolise da água em termos do modelo de bandas com e sem aplicação de uma diferença de potencial (ddp) externa.⁶⁹

3.4. Aumento da eficiência da produção de H_2 via fotoeletroquímica

3.4.1. Sensibilização de NTs de TiO_2

Para uma boa eficiência fotoeletroquímica da produção de H_2 o fotocatalisador é um fator chave. TiO_2 é especialmente atrativo como fotoeletrodo por causa da sua alta eficiência, estabilidade óptica e química, resistência a corrosão, entre outros já citados na seção 3.1.2.

Mais recentemente, matrizes de NTs de TiO_2 tem chamado muito atenção para a produção de H_2 a partir da quebra fotoeletroquímica da água por apresentarem uma elevada área superficial, único sentido para transferência de elétrons, melhor transferência de elétron entre interface semicondutor/líquido, um maior tempo de vida para as cargas fotogeradas devido a transferência de carga mais rápida e conseqüente menor recombinação.^{63,70,71} Por todas essas propriedades, matrizes de NTs de TiO_2 tem sido utilizados como fotoânodo para melhorar a eficiência da produção fotoeletrolítica de H_2 . NTs de TiO_2 podem ser facilmente gerados, um dos métodos mais utilizados é a oxidação anódica a partir de uma folha Ti, como já descrito anteriormente me 3.2.1.

Um fotoeletrodo ideal para aplicação na quebra de água fotoeletroquímica tem que absorver no visível, podendo ser utilizada a energia solar para promover a geração do par elétron-buraco, ter posição dos níveis de energia da BV e da BC compatíveis para decomposição espontânea da água e ser estável contra fotocorrosão. Os NTs de TiO_2 possuem duas das três características necessárias, apenas não absorvem na região do visível.⁷²

Uma configuração promissora para tornar os NTs de TiO_2 sensíveis a luz solar tem sido a combinação de NTs com um semicondutor de mais baixa energia de bandgap. Além disso, a combinação de dois semicondutores pode aumentar a eficiência na separação de cargas, consequentemente aumentar o tempo de vida e a transferência dos portadores de carga. Desse modo, também é necessário que o nível da BV do semicondutor acoplado ao deve ser maior que o nível de energia da BC do TiO_2 .^{73,57} Em particular, CdSe tem sido bastante utilizado devido a sua energia de bandgap (1,7 eV) que permite a absorção da luz solar e por possuir um nível de energia da BC favorável para a injeção de elétrons no TiO_2 .⁷⁴

3.4.1.1. Pontos quânticos de CdSe

Com o acoplamento de CdSe aos NTs de TiO_2 , é possível torna-los sensíveis a luz visível e aumentar a eficiência na separação de carga, permitindo o acúmulo de elétrons e buracos separadamente nos dois semicondutores, consequentemente aumentando o tempo para capturar os elétrons na superfície do eletrodo (Figura 13). Para esse fim, CdSe tem sido muito utilizado na forma de pontos quânticos.^{75,76,77}

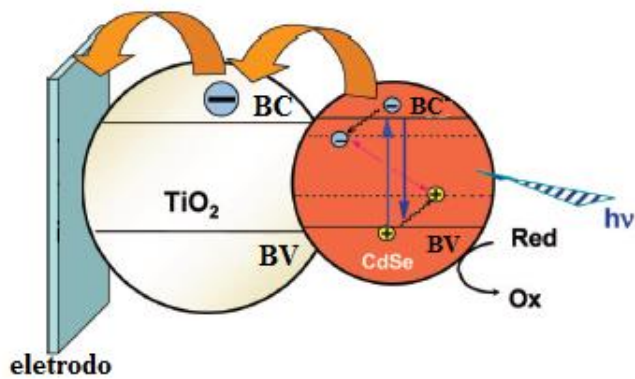


Figura 13. Esquema representativo da injeção de elétrons do CdSe para TiO_2 .⁷⁸

Quando portadores de carga são formados por absorção de um fóton em um semicondutor massivo, os mesmos se encontram ligados por uma atração coulombiana e o par elétron-buraco é também conhecido como *éxciton*. O par elétron-buraco se encontra a uma distância característica, conhecida como raio do éxciton de Bohr. Quando o tamanho de um nanocristal é menor o raio de Bohr característico do *éxciton* no material massivo, ocorre o confinamento do par elétron-buraco em pequenas regiões do espaço e a banda de energia contínua se divide em níveis de energia (Figura 14).

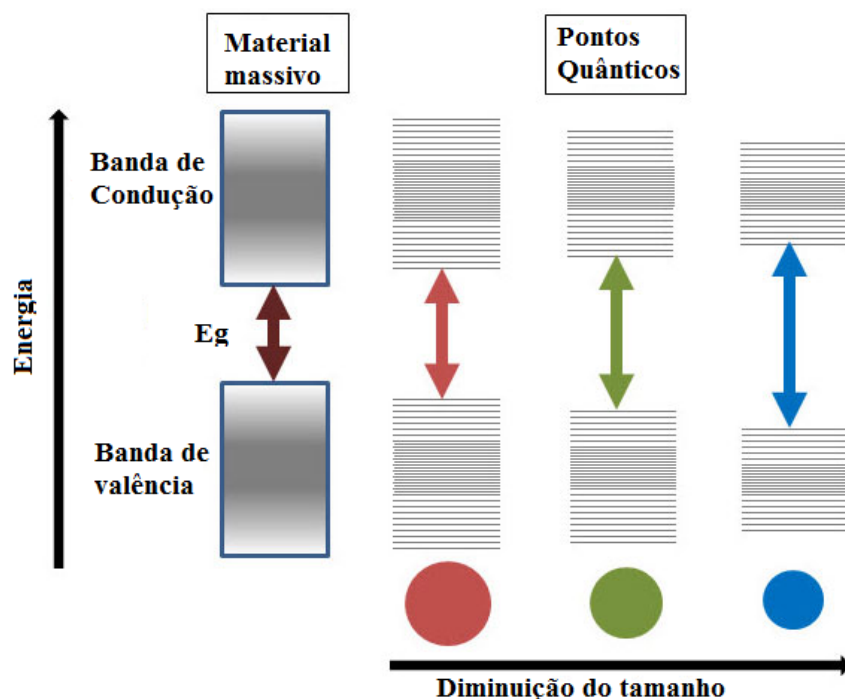


Figura 14. Formação de níveis de energia nos pontos quânticos devido ao efeito do confinamento quântico, onde a energia de bandgap aumenta com a diminuição do tamanho dos nanocristais.⁷⁹

O efeito do confinamento quântico pode ser observado na Figura 14, na qual os pontos quânticos apresentam níveis discretos de energia, se assemelhando mais átomos do que o semiconductor massivo. Como consequência, o valor de E_g está relacionado com a dimensão dos nanocristais: quanto menor o tamanho do ponto quântico maior o E_g , assemelhando-se ao comportamento de uma partícula em uma caixa. Essa é uma importante consequência do confinamento quântico, e uma grande vantagem de se utilizar PQs para sensibilização de TiO_2 para a produção de hidrogênio, pois permite ajustar a resposta a luz visível pela variação do tamanho das partículas.^{76,80}

Outra característica importante dos pontos quânticos é que eles podem gerar múltiplos carregadores de carga pela absorção de um único fóton, como mostrado esquematicamente na Figura 15. A formação de múltiplos portadores de carga (*multiéxciton*) é um importante fator para aumentar a eficiência da produção de H_2 em células fotoeletroquímicas. O efeito de geração múltipla de éxciton ocorre quando o PQ absorve fóton com energia pelo menos duas vezes maior que sua energia de bandgap, produzindo um éxciton altamente energético (quente), o

excesso de energia é convertida em energia cinética, antes do relaxamento, e pode ser usada para produzir outro par de elétron-buraco.^{10,81,82,83}

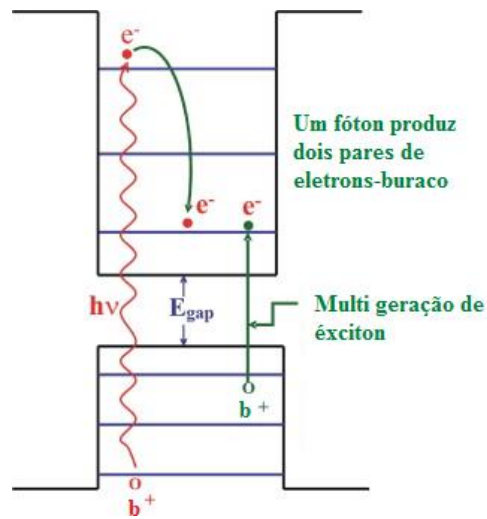


Figura 15. Geração múltipla do par elétron-buraco em pontos quânticos.¹⁰

Existem diferentes formas de sintetizar pontos quânticos de CdSe, uma das mais utilizadas é o método de injeção à quente (*Hot Injection Method*). Este método de síntese consiste na injeção de um precursor de Se, que se encontra a temperatura ambiente, a um precursor de Cd em um balão a alta temperatura (200-300 °C). Sob alta temperatura, os precursores rapidamente se unem para formar núcleos de cristais. Podem ser obtidos PQs de CdSe de tamanhos diferentes e quase monodispersos.^{84,85,86} Os precursores são coordenados em reagentes anfífilos, geralmente se utilizam organometálicos ou ácidos graxos, que servem para envolver os precursores e promover a reação química somente entre os íons de cádmio e selênio, formando assim núcleos de nanocristais (NCs).⁸³

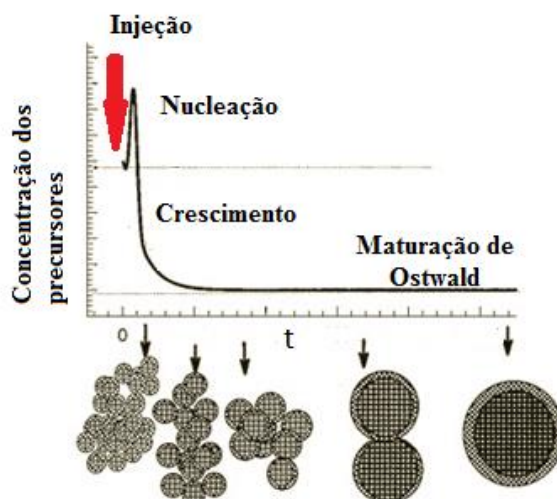


Figura 16. Esquema do Modelo de La Mer mostrando as fases de nucleação e de crescimento para NCs monodispersos.⁸³

O modelo de La Mer (Figura 16) mostra os eventos necessários para a formação e crescimento de nanocristais monodispersos. Após a injeção rápida de um dos precursores ao balão de reação, a concentração aumenta e excede o limiar da nucleação (concentração crítica), então ocorre uma “explosão” da nucleação com formação de diversos núcleos. Então, a concentração dos precursores cai e começa a fase de crescimento. Quando os precursores se esgotam, a taxa de crescimento depende da maturação da maturação de Ostwald. Nesse estágio, os PQs continuam crescendo pela dissolução de pequenos nanocristais, que vão se depositando sobre os maiores. Uma vez que a nucleação e o crescimento dos PQs são bem separadas, a distribuição de tamanho dos PQs é bem estreita.^{83,87}

Como mencionado anteriormente, um dos principais requisitos para um ser semiconductor ser usado como fotoânodo é que ele seja resistente a corrosão. Quando CdSe é utilizado como fotocalisador para produção de H₂ a partir da quebra da água, embora ele exiba energia de bandgap apropriada para absorção da radiação solar, o mesmo sofre fotocorrosão como mostrado na equação (10).



Espécies como os íons sulfito (SO₃²⁻) e sulfeto (S²⁻) são bastante utilizadas para promover a captura dos buracos foto gerados evitando conseqüentemente a

fotocorrosão do CdSe. Embora eles possam ser utilizados independentemente, a mistura S^{2-}/SO_3^{2-} é mais utilizada, pois a oxidação do íon sulfeto gera polisulfetos que absorvem no visível o que leva a diminuição da produção de H_2 com o tempo. Felizmente, SO_3^{2-} podem reagir com o polisulfeto regenerado o sulfeto e mantendo a solução incolor (10).^{11,13,65,76,78,88}

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1. Considerações gerais

Nesse trabalho, formaldeído solução 37% PA (Synth), etilenoglicol 99% (Sigma Aldrich), NH_4F 98%(Synth), Ti 98,6%, Pt 99,5%, Au 99,9%, óxido de cádmio (CdO) 99,5% (Aldrich), Se metálico 99,5% (Sigma Aldrich), ácido mirístico 98% (Fluka), trioctilfosfina 90% (Sigma Aldrich), 1-octadeceno 90% (Aldrich), tolueno (Cicarelli), ácido clorídrico 36,5-40% PA (Nuclear), sulfito de sódio PA anidro, sulfeto de sódio, foram usados sem nenhuma purificação prévia.

4.2. Produção de fotocatalisadores

4.2.1. Produção de Nanotubos de TiO_2 puros

As matrizes de nanotubos de TiO_2 foram preparadas a partir da anodização de folhas de Ti.⁸⁹ Nesse trabalho foram produzidos fotocatalisadores circulares de diâmetros de 30 mm e 10 mm, para serem usados nos estudos fotocatalíticos e fotoeletroquímicos respectivamente. As folhas de titânio foram lixadas e em seguida foram limpas e desengorduradas com acetona e isopropanol sob sonicação, e por fim foi feita uma lavagem com água destilada e as amostras foram secas com N_2 gasoso.

As amostras foram então anodizadas aplicando-se uma diferença de potencial de 20 V entre o eletrodo de Ti e o cátodo de cobre (Cu) por 2 horas, em um eletrólito composto por etilenoglicol ,10 % m/m de água e 0,5 % m/m de NH_4F . Depois da anodização as amostras foram lavadas com água destilada e secas com N_2 gasoso. Por fim, foi realizado um tratamento térmico a 400 °C por 3 horas em atmosfera de ar para cristalizar as amostras.

4.2.2. Produção de Nanotubos de TiO₂ impregnados com nanopartículas de Pt e Au

Posteriormente a produção de NTs de TiO₂ puros, os fotocatalisadores foram submetidos ao processo de *sputtering* com a finalidade de depositar Pt e Au, para atuarem como cocatalisadores. A deposição foi realizada em uma evaporadora Baltec, modelo MED020. Os NTs de TiO₂ foram colocados a 8 cm do alvo e então foi feito vácuo na câmara até se atingir a pressão de trabalho de aproximadamente $1,2 \times 10^{-2}$ mbar. As quantidades de Pt e Au depositadas foram controladas a partir do tempo de deposição de 2s, 6s, 12s, 20s e 24s. Para tal foi aplicando uma corrente de 40 mA. As amostras foram nomeadas segundo o metal depositado e o tempo de deposição sobre as matrizes de NTs de TiO₂, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Nomenclatura das amostras decoradas com NPs de Au e Pt, segundo o metal depositado e o tempo de deposição.

Amostra	Metal depositado	Tempo de deposição (segundos)
NT 2sPt	Pt	2
NT 6sPt	Pt	6
NT 12sPt	Pt	12
NT 20sPt	Pt	20
NT 24sPt	Pt	24
NT 2sAu	Au	2
NT 6sAu	Au	6
NT 12sAu	Au	12
NT 20sAu	Au	20
NT 24sAu	Au	24

4.3. Experimentos fotocatalíticos

Todas as reações fotocatalíticas se processaram num reator fotoquímico desenvolvido em nosso laboratório, como mostrado na Figura 17. O fotoreator

consiste num recipiente cilíndrico de politetrafluoretileno (Teflon) com volume total aproximado de 65 mL, no qual o catalisador fica posicionado a uma distância de 35 mm de uma janela de quartzo de 22,15 mm de diâmetro.

Diferentes concentrações iniciais de formaldeído na solução foram investigadas em um trabalho anterior realizado em nosso laboratório. Foi possível mineralizar o formaldeído e produzir H₂ utilizando-se NTs impregnados com NPs de Pt com diferentes tempos de deposição. Foi possível observar que a degradação do formol, conforme as reações apresentadas em 3.2.3.1, pode alcançar valores de 70% em 4 horas de reação controlando-se a quantidade de Pt depositada sobre os NTs e a concentração inicial de formaldeído. Observou-se que o metanol, presente na solução de formaldeído comercial, contribui com no máximo 36% para a geração de H₂ nas três primeiras horas de reação. Verificou-se que as maiores taxas de geração de H₂ foram obtidas utilizando NTs de TiO₂ impregnados com NPs de Pt para um tempo de sputtering de 6s e para soluções contendo concentrações iniciais de formol de 40,33 e 80,66 g.L⁻¹, respectivamente. A melhor taxa de produção de H₂ foi de 0,24 μmol.cm⁻².h⁻¹ para NTs com tempo de deposição 6s e 80,66 g.L⁻¹ de formol.⁵⁸

Em um outro estudo realizado por nosso grupo de pesquisa mostrou que quando se compara NTs de TiO₂ impregnados com NPs de Pt para diferentes tempos de deposição (2s, 6s e 12s), o maior taxa de produção de H₂ é alcançada quando se utilizada o tempo de deposição de 6s. Quando utilizado NTs carregados com 6s de Pt foi obtida uma taxa de produção de H₂ em torno de 1,40 μmol.cm⁻².h⁻¹ para uma solução metanol/água (1:8 v/v) e em torno de 0,40 μmol.cm⁻².h⁻¹ para água destilada pura.⁹⁰

Em função desses resultados obtidos anteriormente e em busca de um sistema que otimize a geração H₂ com simultânea degradação do formaldeído foram investigados as reações fotocatalíticas em soluções de formaldeído de concentração 40,33 g.L⁻¹ e 80,66 g.L⁻¹, a temperatura ambiente, utilizando-se como fotocatalisadores as matrizes de NTs de TiO₂ puros e impregnados com NPS de Pt e Au. Antes do início de cada reação foi realizado o borbulhamento de N₂ dentro do reator por 30 min, com a finalidade de eliminar o O₂ presente. As medidas de produção de H₂ empregando utilizando os diferentes fotocatalisadores foram realizadas utilizando-se uma lâmpada Hg/Xe de alta pressão, com potência de 350

W, sob agitação magnética. Também foi utilizado um filtro de linha ($\lambda \geq 400$), marca Newport, para os experimentos utilizando apenas radiação visível.

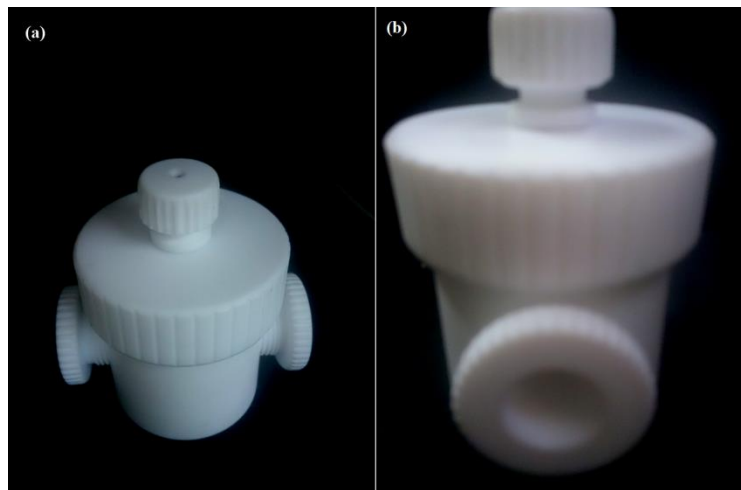


Figura 17. Reator utilizado para os experimentos fotocatalíticos: (a) vista completa; (b) vista frontal (janela quartzo).

4.4. Experimentos fotoeletroquímicos

4.4.1. Reator Fotoeletroquímico

Um reator fotoeletroquímico com dois compartimentos foi desenhado e construído em nosso laboratório. A Figura 18 mostra o esquematicamente o projeto do reator. A construção do reator fotoeletroquímico de dois compartimentos se deu pela preocupação da eficiente separação O_2 e H_2 produzidos pela quebra fotoeletroquímica da água, desse modo o H_2 pode ser coletado separadamente e o sistema se torna mais atrativo economicamente.

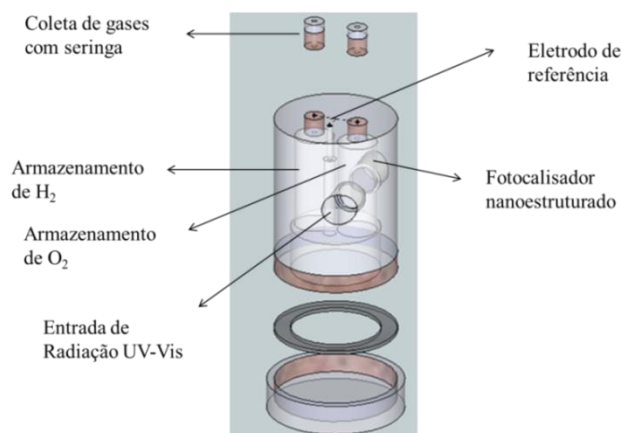


Figura 18. Esquema de protótipo de reator para estudos fotoeletroquímicos.

Nesse trabalho utilizou-se uma célula fotoeletroquímica com dois eletrodos. O contra-eletrodo de Pt foi posicionado no compartimento de armazenamento de H_2 , preso através do septo de borracha. Enquanto que o que o fotoânodo é posicionado em um orifício (janela) na parede do reator, posicionado no compartimento de geração de O_2 . O reator fotoeletroquímico foi limpo e calibrado, com volume total de cerca de 321 mL. (Figura 19).

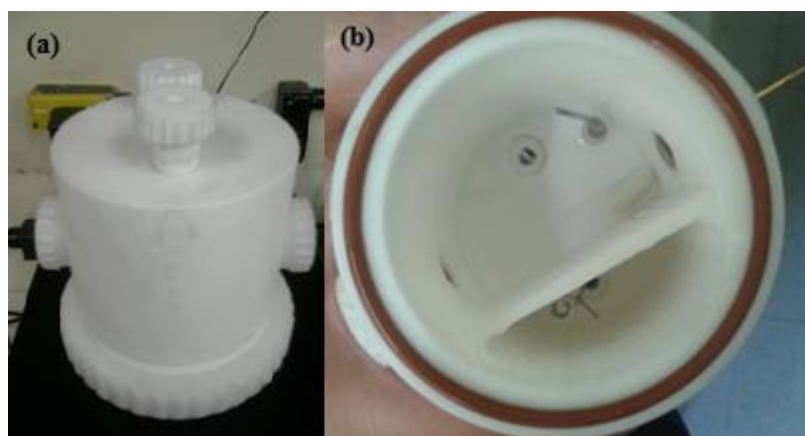


Figura 19. Fotografia do reator fotoeletroquímico utilizado nos experimentos: (a) vista completa do reator; (b) vista inferior do reator.

4.4.2. Síntese de Pontos Quânticos de CdSe

A produção de pontos quânticos (PQs) foi realizada a 225 °C de temperatura e em atmosfera controlada de N_2 . A reação se processou em um balão de fundo

redondo de três bocas como mostrado esquematicamente na Figura 20, sendo uma das bocas utilizadas para gerar uma atmosfera controlada. A outra boca foi usada para conectar um termômetro e controlar a temperatura durante o processo. A última boca foi utilizada para injetar o precursor de Se e recolher alíquotas depois de iniciada a reação. O precursor de Cd foi preparado no balão a partir de uma mistura de 0,0260 g de CdO, 0,873g de ácido mirístico e 15 mL de 1-octadeceno. Essa mistura foi levada a 225 °C sob agitação constante.

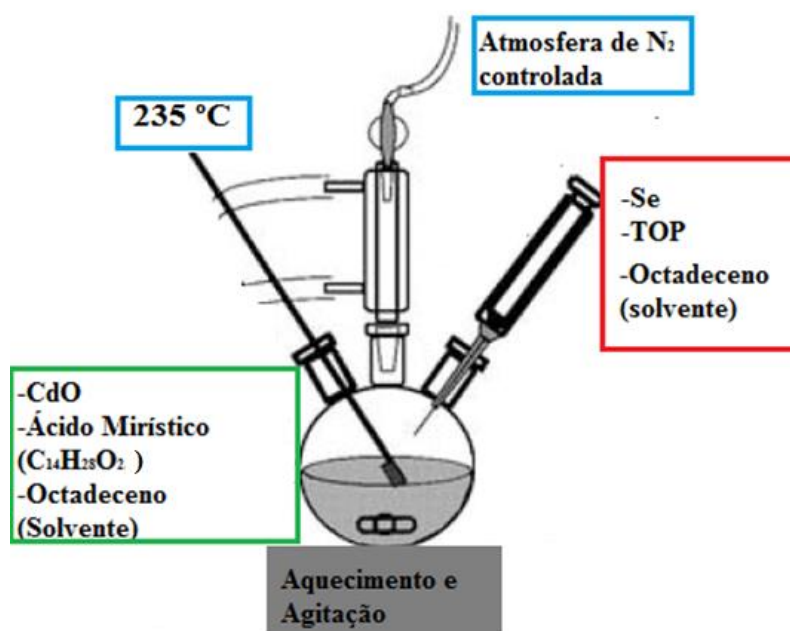


Figura 20. Esquema do experimento de síntese dos PQs de CdSe.⁸³

O precursor de Se foi preparado em uma caixa de luvas, sob atmosfera de N₂, pela mistura de 0,0120g de Se, 0,6 mL de trioctilfosfina (TOP) e 7 mL de 1-octadeceno. Uma vez controlada a temperatura, a solução contendo Se foi adicionada ao balão com auxílio de uma seringa. Assim que os dois precursores foram misturados se tomou seis alíquotas de 3 mL durante intervalos de tempo variados, resultando em seis soluções de pontos quânticos diferentes, que foram denominadas amostras pelos número 1, 2, 3, 4, 5 e 6.

A purificação dos PQs se deu por extrações sucessivas em etanol. A adição de etanol à solução contendo os PQs resultou em duas fases distintas, que primeiramente foram agitadas manualmente e depois por centrifugação durante 10

min a 4000 rpm. A fase contendo etanol foi descartada diversas vezes até ser observada a formação de um precipitado, e então dispersos em tolueno.

4.4.2.1. Sensibilização dos NTs de TiO₂ com PQs de CdSe

Os NTs empregados para sensibilização com PQs de CdSe foram fabricados conforme descrito anteriormente na seção 4.2.1, com a única diferença de terem sido confeccionados com diâmetro de 1cm. A modificação dos NTs de TiO₂ com os pontos quânticos se deu por “*dipping*”, que consistiu em mergulhar os NTs de TiO₂ por 1 hora em uma dispersão de pontos quânticos em tolueno. A amostra PQs de CdSe utilizada para sensibilizar os nanotubos foi a amostra 4 obtida na síntese, tomada no tempo de 40 segundos.

4.4.3. Fotoresposta dos NTs sensibilizados com PQs de CdSe

Todas as medidas fotoeletroquímicas foram realizadas utilizando o reator fotoeletroquímico construído em nosso laboratório, um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab (modelo PGSTAT101), usando uma configuração de célula fotoeletroquímica com dois eletrodos com os NTs de TiO₂ sendo o eletrodo de trabalho e utilizando Pt como contra-eletrodo. A fonte de luz utilizada em todos os experimentos foi uma lâmpada de xenônio de 150 W de potência, utilizando uma lente como filtro para cortar a radiação UV. A Figura 21 mostra um esquema da montagem do sistema fotoeletroquímico utilizado nos experimentos.

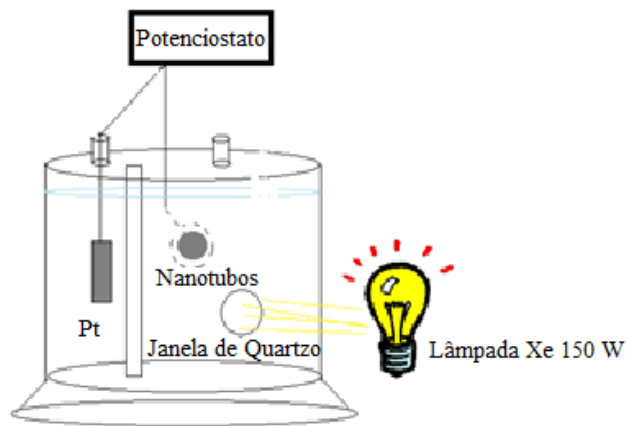


Figura 21. Esquema do sistema fotoeletroquímico utilizado nas medidas de caracterização dos NTs de TiO_2 sensibilizados com PQs de CdSe .

Um esquema representativo de como as medidas foram conduzidas pode ser visto na Figura 22. A fibra ótica juntamente com as lentes colimadoras foram utilizadas para minimizar as perdas de radiação até o reator fotoeletroquímico, bem como facilitar as medidas de fotocorrente em diferentes comprimentos de onda.

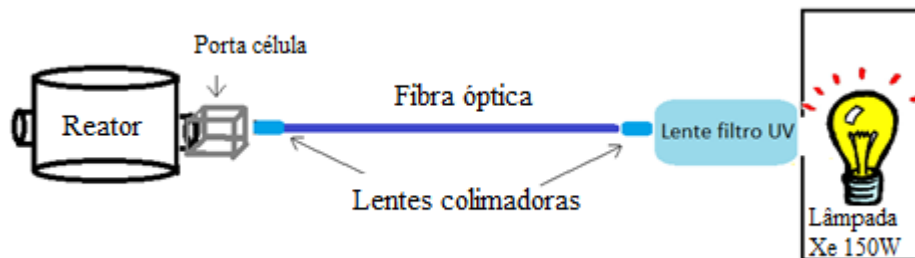


Figura 22. Esquema dos experimentos fotoeletroquímicos de caracterização dos NTs de TiO_2 sensibilizados com PQs de CdSe.

As medidas da resposta da fotocorrente e fotopotencial com o tempo foram todas realizadas empregando o potencial de circuito aberto (PCA) do sistema. As medidas de fotoresposta de NTs de TiO_2 puros e sensibilizados com PQs de CdSe consistiram em realizar vários ciclos de iluminação/escuridão. As soluções eletrolíticas utilizadas nos experimentos de fotocorrente foram de 0,1 mol/L de HCl, 0,01 mol/L de Na_2SO_3 e 0,01 mol/L de $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$. A forma da curva I-t (fotocorrente-tempo) e a curva V-t (fotopotencial-tempo) foram obtidas usando o

método cronoamperométrico. A cronoamperometria é uma técnica eletroquímica utilizada para medir a resposta da separação de cargas em experimentos fotoeletroquímicos. Pode ser utilizada para monitorar a corrente ou o potencial em função do tempo, dependendo das condições utilizadas (galvanostática/potenciostática). Ela mede a resposta de pulsos de corrente ou potencial aplicados ao eletrodo de trabalho em função do tempo.^{91,92}

As curvas características de Corrente-Potencial (I-V) foram realizadas sob iluminação e também no escuro, utilizando o eletrólito de 0,01 mol/L de Na₂S/Na₂SO₃. Se utilizou o método de voltametria linear de varredura a uma taxa de 0,41 mV/s, de - 0,2 V a 0,3 V. A voltametria linear é um outro método eletroquímico que envolve a medida de corrente em uma célula quando o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo. Para experimentos fotoeletroquímicos, essa técnica possibilita obter a fotocorrente em função do potencial aplicado, ou seja, construção das curvas I-V (corrente-potencial). A resposta da corrente está diretamente ligada a eficiência na separação de carga devido ao potencial aplicado.^{93,91,92}

Para construir o gráfico do espectro de ação dos pontos quânticos de CdSe adsorvidos sobre os NTs de TiO₂ foram feitas medidas de fotocorrente em diferentes comprimentos de onda, onde se utilizou um filtro de passo de banda a partir do qual foi possível selecionar um comprimento de onda de irradiação com uma largura de banda de aproximadamente 30 nm. Utilizando o método cronoamperométrico foram feitos 3 ciclos de 30 segundos de iluminação/escurecimento para cada comprimento de onda selecionado. Um modelo representativo de como o procedimento foi realizado é mostrado na Figura 23.

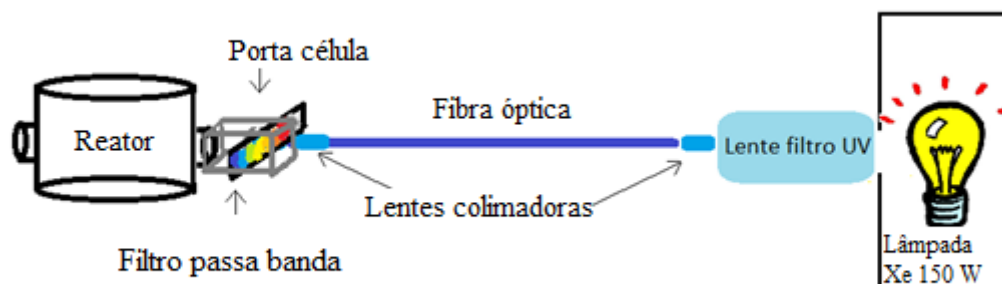


Figura 23. Esquema representativo das medidas de fotocorrente em diferentes comprimentos de onda utilizando os NTs de TiO_2 sensibilizados com PQs de CdSe.

4.4.4. Técnicas de Caracterização

4.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste em utilizar um fino feixe de elétrons para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir ao detector. Quando um feixe de elétrons interage com a amostra uma multiplicidade de efeitos eletrônicos pode ocorrer, como espalhamento de elétrons secundários, retroespalhamento, emissões de raios-X, entre outras. Esses efeitos podem ser usados para fornecer informações de uma amostra, e para cada efeito é necessário um detector específico.

Na técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) básica são detectados apenas os elétrons secundários, que são de baixa energia ($< 50 \text{ keV}$) e formam imagens de alta resolução (3-5 nm). Esses elétrons tem um livre caminho médio de 2-20 nm, por isso somente os elétrons secundários próximos a superfície podem ser detectados. A interação do feixe de elétrons com a amostra também pode emitir raios X, como cada elemento possui emissão de raios X característicos, sendo assim o comprimento de onda de emissão de cada elemento pode ser usado para fazer uma análise elementar da amostra, além de ser capaz de fornecer uma informação qualitativa sobre os elementos presentes na amostra. Essa técnica é

chamada de espectroscopia por energia dispersiva (EDS), e utiliza na configuração do microscópio eletrônico um detector de raios-X (EDS).⁹⁴

Para caracterização morfológica dos NTs de TiO₂ formados foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio EVO50-Carl Zeiss, instalado no Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO) na UFRGS. A tensão de aceleração utilizada para obter a imagem dos elétrons secundários foi de 15 kV.

A caracterização dos NTs impregnados com NPs de Au foi realizada em um microscópio de varredura de alta resolução (FEG-MEV), fabricado pela FEI (modelo Quanta 200 FEG) instalado no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), localizado em Recife. Para caracterização morfológica foi utilizada uma tensão de aceleração de 30 kV. Para as análises EDS foi utilizada uma tensão de 15 kV.

Com o objetivo de confirmar a sensibilização dos NTs de TiO₂ pelos pontos quânticos de CdSe foi feita uma análise de EDS. Essa análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análises por Raios-X (LAMARX), na Universidade Nacional de Córdoba (UNC), Argentina. Foi utilizado um microscópio de varredura da marca *FE-SEM Sigma*, equipado com um detector EDS. A tensão utilizada nas análises foi de 8 kV.

4.4.5.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A MET foi utilizada para verificar o tamanho das NPs de Au depositas sobre os NTs de TiO₂. A imagem obtida pela MET é construída pela deflexão de elétrons altamente energéticos ao atravessarem a amostra. As imagens foram realizadas no microscópio eletrônico de transmissão FEI de alta resolução (Quanta 200 FEG) com velocidade de aceleração de 30 kV, do CETENE.

4.4.5.2. Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de Difração de Raios-X (DRX) é utilizada para investigar e quantificar a natureza cristalina de materiais através da medição de difração de raios-X a partir dos planos dos átomos no interior do metal. A determinação da

estrutura cristalina de um sólido é feita a partir dos planos reticulares dos mesmos. Quando um raio-X monocromático entra em contato com a estrutura de um cristal, que estão regularmente espaçados devido ao arranjo cristalino, a radiação será “refletida” pelos planos, ou seja, cada átomo funcionará como centro de espalhamento de Raios-X. Netas condições poderá haver interferências construtivas ou destrutivas entre as ondas eletromagnéticas se estiverem em fase entre si ou defasadas, respectivamente, quando ocorre uma interferência construtiva a radiação é detectada.

A lei de Bragg é utilizada para explicar o padrão de interferência dos Raios X espalhados pelos cristais. Para manter o mesmo comprimento do percurso e manter-se em fase, os raios X devem ser desviados com um ângulo igual ao ângulo de incidência (θ), como mostrado na Figura 18. A lei de Bragg dá a relação entre o comprimento de onda da radiação (λ), o ângulo de difração do raio-X (θ) e o espaçamento interno no cristal (d), que é expressa como mostrado na equação (8), onde n é um número inteiro.⁹⁵⁻⁹⁸

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (8)$$

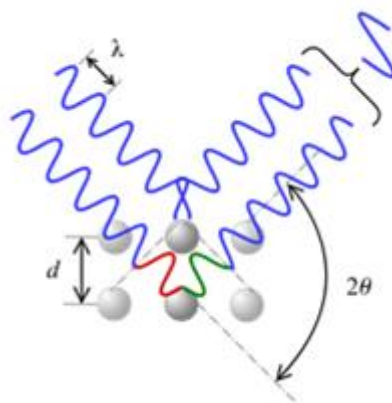


Figura 24. Esquema das condições necessárias para Lei de Bragg.⁹⁸

As análises de Difração de Raios-X (DRX) foram realizadas em um equipamento Goniômetro tipo D500 da Siemens. Os difratogramas foram obtidos usando radiação de CuK_α e tensão de 40 kV/mA. Para todas as análises foram feitas contagens com intervalo de varredura de 20° a 90° , com incremento de $0,05^\circ$ e os resultados foram analisados com o programa *Crystallographica*.

4.4.5.3. Espectroscopia por Refletância Difusa no UV-Visível (DRS UV-Vis)

A medida de refletância difusa em um espectrofotômetro UV-Vis é uma técnica padrão utilizada na determinação da E_g para materiais em pó ou filmes finos. Na DRS, o feixe de luz incidente penetra a superfície da amostra e é parcialmente absorvido, uma fração de seus fótons é reemitido (espalhada/refletida) em vários ângulos. A intensidade da luz espalhada pela amostra é comparada com aquela espalhada por uma referência não absorvedora (branca). A razão entre a luz espalhada pela amostra e a referência, registrada em função do comprimento de onda, constitui o espectro de refletância difusa.

No caso de refletância difusa, na qual se mede a intensidade da luz espalhada através refletância (R), o modelo de Kubelka-Munk é utilizado para a interpretação dos dados obtidos pelo espectro.

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{S} \quad (9)$$

Na função Kubelka-Munk ($f(R)$) representada pela equação (9), S é o coeficiente de espalhamento da luz e k é a constante de absorção. Senso assim, o valor da energia de bandgap pode ser estimada pela extrapolação linear quando o gráfico for plotado como função da raiz quadrada da função de Kubelka-Munk pela energia de excitação do fóton (eV).^{93,99,100}

A medida de refletância de difusa foi utilizada para o cálculo da energia de bandgap dos NTs de TiO_2 puros confeccionados. A medida foi realizada em um equipamento Cary 5000, no modo refletância. O espectro foi obtido fazendo-se uma varredura de 200 a 800 nm. Os dados obtidos através do espectro de refletância difusa foram interpretados a partir da Função Kuelka-Munk.

4.4.5.4. Espectrofotometria UV-Visível

As medidas espectroscópicas de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) baseiam-se nas interações da radiação com a matéria. A região ultravioleta

(UV) do espectro é geralmente considerada entre 200 – 400 nm, e a região do visível entre 400 – 800 nm. Em uma medida espectroscópica UV-Vis, absorção da luz em como função do comprimento de onda vai fornecer informações sobre as transições eletrônicas que ocorrem no material. Para semicondutores, a espectroscopia UV-Visé um método conveniente para estimar o a energia de bandgap, uma vez que investiga as transições eletrônicas entre a BV e a BC.

A técnica consiste em passar luz pela amostra e medir a fração de luz que é absorvida. A fração de luz que é absorvida é descrita pela Lei de Beer-Lambert, que afirma que a fração de luz após a interação com a amostra (I) versus a intensidade da luz incidente (I_0) é dependente do percurso da luz através da amostra (l), da absorvidade molar do material (ϵ) e da concentração das espécies absorventes (c). A Lei de Beer pode ser escrita em função da absorbância (A) como na equação (10).^{91,93}

$$A = \epsilon cl = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (10)$$

A energia de bandgap pode ser facilmente estimada para semicondutores a partir do espectro de absorção, como mostrado na Figura 19. Na qual se obtém o valor aproximado de E_g pela extrapolação dos eixos x e y na curva.

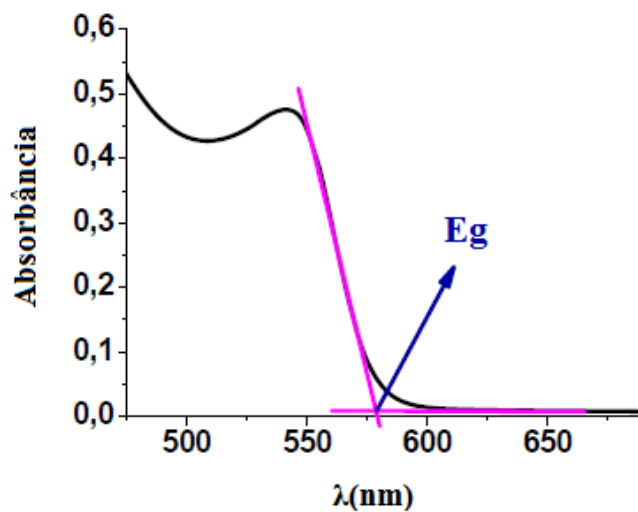


Figura 25. Método para determinação da energia de bandgap a partir do espectro de absorção.

Os registros de espectrometria de UV-Visível foi utilizado para estimar a energia de bandgap óptico das soluções de pontos quânticos. Utilizou-se um espectrofotômetro de feixe duplo da marca *Shimadzu* (modelo UV 17000) para caracterização das amostras PQs de CdSe dispersas em tolueno. As medidas foram realizadas em uma cubeta de quartzo com 1cm de caminho ótico para todas as amostras.

4.4.5.5. Espectrofotometria de Fluorescência

A fluorescência é um processo de fotoluminescência no qual os átomos ou moléculas são excitados por radiação eletromagnética. As espécies excitadas então relaxam para o estado fundamental, liberando seu excesso de energia emitindo luz. Na fluorescência, o estado excitado envolvido é o singlete, onde o spin do elétron mantém sua orientação original. A fluorescência é medida excitando-se a amostra no comprimento de onda de absorção, também conhecido como comprimento de onda de excitação, e medindo-se a emissão a um comprimento de onda mais alto denominado comprimento de onda de fluorescência.^{101,102}

A espectrometria de fluorescência foi empregada para caracterização dos nanocristais de CdSe. Os espectros de fluorescência foram obtidos para as amostras de PQs de CdSe dispersas em tolueno, utilizando como fonte de radiação um LED de 410 nm e como detector um espectrômetro da marca *Ocean Optics*, modelo HR2000.

4.4.5.6. Cromatografia Gasosa (CG)

A cromatografia gasosa (CG) é utilizada para separar uma mistura gases e/ou líquidos nos seus componentes individuais, permitindo uma análise quantitativa dos componentes. Para medidas de H₂ foi utilizado um cromatógrafo gasoso (CG) da marca *Shimadzu* (GC-2010), equipado com uma coluna *Molecular Sieve 5A 45/50* e um detector de condutividade térmica (DCT). O gás de arraste utilizado foi Ar de alta pureza (99,999%). O H₂ produzido foi analisado em função do tempo de exposição à radiação luminosa na superfície do fotocatalisador. Uma alíquota de 300

μL foi retirada a cada 1h de reação, num período de 4h. A retirada da alíquota foi feita através de um septo de silicone no topo do fotoreator usando uma seringa *Hamilton*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE TiO₂ PUROS

5.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização mediante microscopia eletrônica de varredura permitiu confirmar a formação de uma matriz de nanotubos e estimar o diâmetro aproximado dos nanotubos obtidos. A Figura 26 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para Ti puro e para os NTs de TiO₂ sintetizados nas condições de anodização descritas em 4.2.1, após a realização de tratamento térmico por 3h a 400 °C.

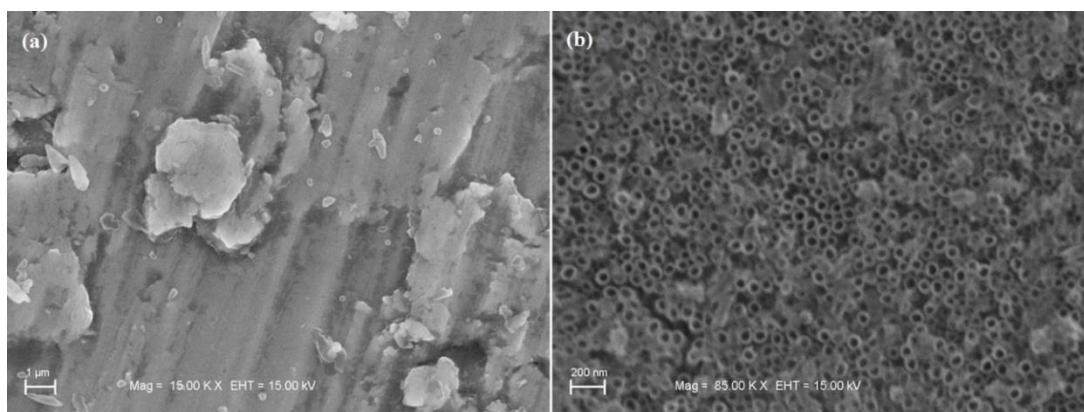


Figura 26. Imagens de microscopia eletrônica de (a) Ti puro e (b) dos NTs de TiO₂ após tratamento térmico a 400 °C por 3h em atmosfera de ar.

A modificação superficial da folha de Ti pela anodização realizada pode ser confirmada como mostra a Figura 26. Pode se observar também que os NTs anodizados a 20V por 2h resultaram na formação de uma estrutura nanotubular auto-organizada e homogênea, com diâmetro interno estimado em aproximadamente de 60 nm.

5.1.2. Análise de Difração de Raios-X

O dióxido de titânio pode existir em três fases cristalinas: rutilo, anatase e bruquita. Os NTs de TiO_2 como produzidos são amorfos, mas é conhecido que a fase anatase pode ser obtida por meio de tratamento térmico com temperaturas na faixa de 280-450 °C, acima de 450 °C a fase rutilo passa ser observada.^{26,27}

A caracterização da estrutura cristalina dos NTs de TiO_2 após o tratamento térmico a 400 °C sob atmosfera de ar durante 3 horas foi realizada por DRX. Os resultados de DRX para Ti puro e nanotubos de TiO_2 são mostrados na Figura 27.

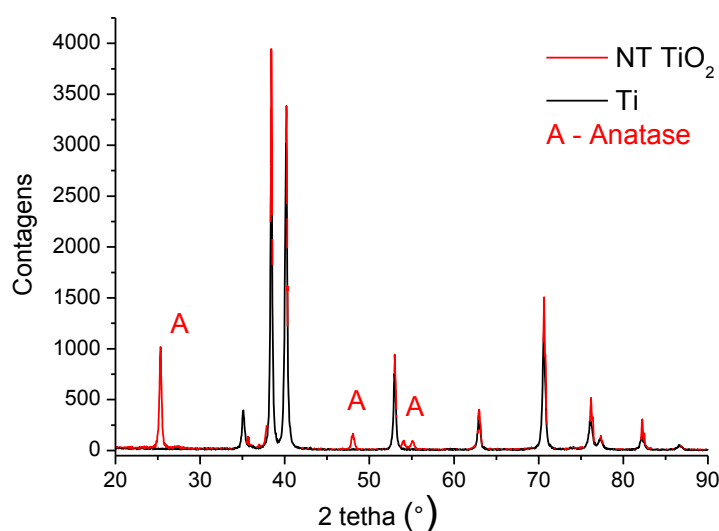


Figura 27. Padrões de DRX para Ti puro e matriz de NTs de TiO_2 puro, depois do tratamento térmico a 400 °C por 3h, em atmosfera de ar.

Como ilustrado na Figura 27, os picos que caracterizam e confirmam a fase anatase na matriz de NTs de TiO_2 são 25,3°, 48,2° e 53,9°, esses picos são atribuídos aos planos cristalográficos do TiO_2 na fase anatase (101), (200) e (105), respectivamente. Ao mesmo tempo é ainda possível observar a presença de picos característicos do Ti puro na matriz de NTs de TiO_2 , pois mesmo que a análise de DRX tenha sido realizada em ângulo rasante não foi possível eliminar os picos do substrato de Ti puro. Consequentemente, os NTs de TiO_2 produzidos após passarem por tratamento térmico encontram-se somente na fase cristalina anatase.

5.1.3. Espectro de refletância UV-Vis

Os espectros de absorção na região UV-Vis obtidos pelo método de refletância difusa de Ti puro e NTs de TiO_2 , após tratamento térmico, são mostrados na Figura 28. Como se pode observar pela Figura 28, a curva referente aos NTs de TiO_2 apresenta uma banda intensa começando em aproximadamente 380 nm, a qual é atribuída a energia de bandgap (E_g) intrínseca do TiO_2 , correspondendo ao intervalo de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Esse resultado implica que os nanotubos de TiO_2 se encontram apenas na fase anatase.

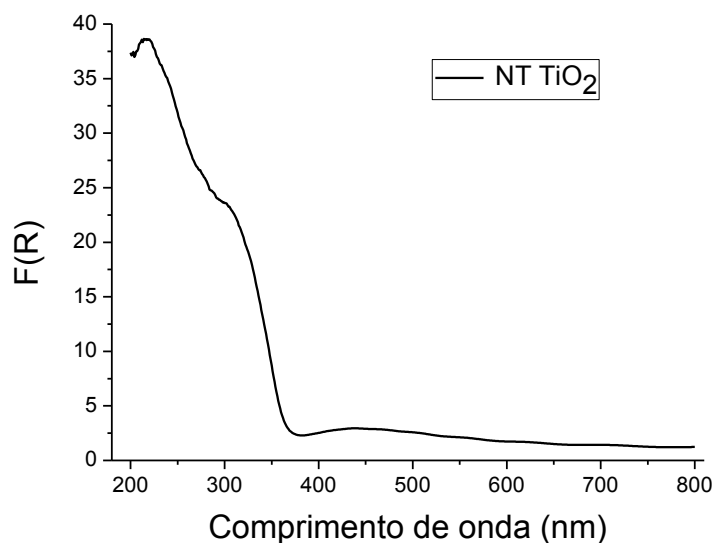


Figura 28. Espectro de UV-Vis dos NTs de TiO_2 , após tratamento térmico a 400 °C por 3 horas, obtido pelo método de refletância difusa e representados graficamente pela função Kubelka-Munk para refletância.

Para determinar a energia de bandgap óptico experimental foi utilizado a medida de refletância difusa ($R\%$) e o E_g de absorção foi calculado a partir da função Kubelka-Munk, como descrito em 3.5.4. A Figura 29 mostra que o valor experimental encontrado para E_g foi de 3,35 eV. Esse resultado está de acordo com

a literatura, que prevê um maior valor de E_g para nanotubos de TiO_2 na fase anatase do que comparado a um cristal de TiO_2 , no qual o E_g esperado para fase anatase é de 3,2 eV.^{103,104}

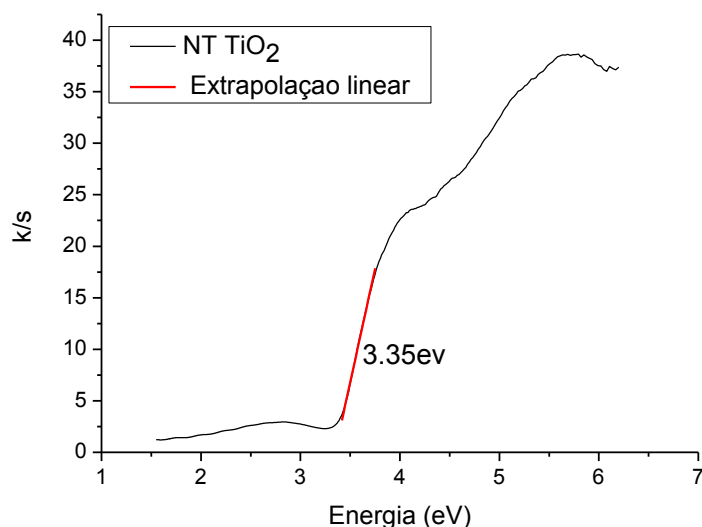


Figura 29. Espectro de refletância difusa UV-Vis dos NTs de TiO_2 após tratamento térmico a 400 °C por 3 horas, onde K/s é a função Kubelka-Munk.

5.1.4. NTs de TiO_2 modificados com NPs de Au

5.1.4.1. Análises de MEV e EDS

As análises de MEV das matrizes de NTs de TiO_2 decoradas com NPs de Au são mostradas na Figura 30 de (a) – (c). As imagens (a), (b) e (c) correspondem respectivamente as matrizes de NTs impregnadas com Au com tempos de *sputtering* de 6 s, 12 s e 24 s. Não é possível ver claramente as nanopartículas nas imagens de MEV para as amostras de NTs com Au depositado por 6s e 12 s, imagens 30 (a) e (b) respectivamente. Já na figura 30 (c) foi possível observar que as NPs de Au se encontram como clusters.

A composição das amostras foi confirmada por EDS, como mostrado na Figura 30 de (d) – (f). As imagens (d), (e) e (f) correspondem respectivamente as matrizes de NTs impregnadas com Au com tempos de *sputtering* de 6 s, 12 s e 24 s.

Através das análises EDS foi possível observar que a concentração de Au aumenta com o tempo de deposição.

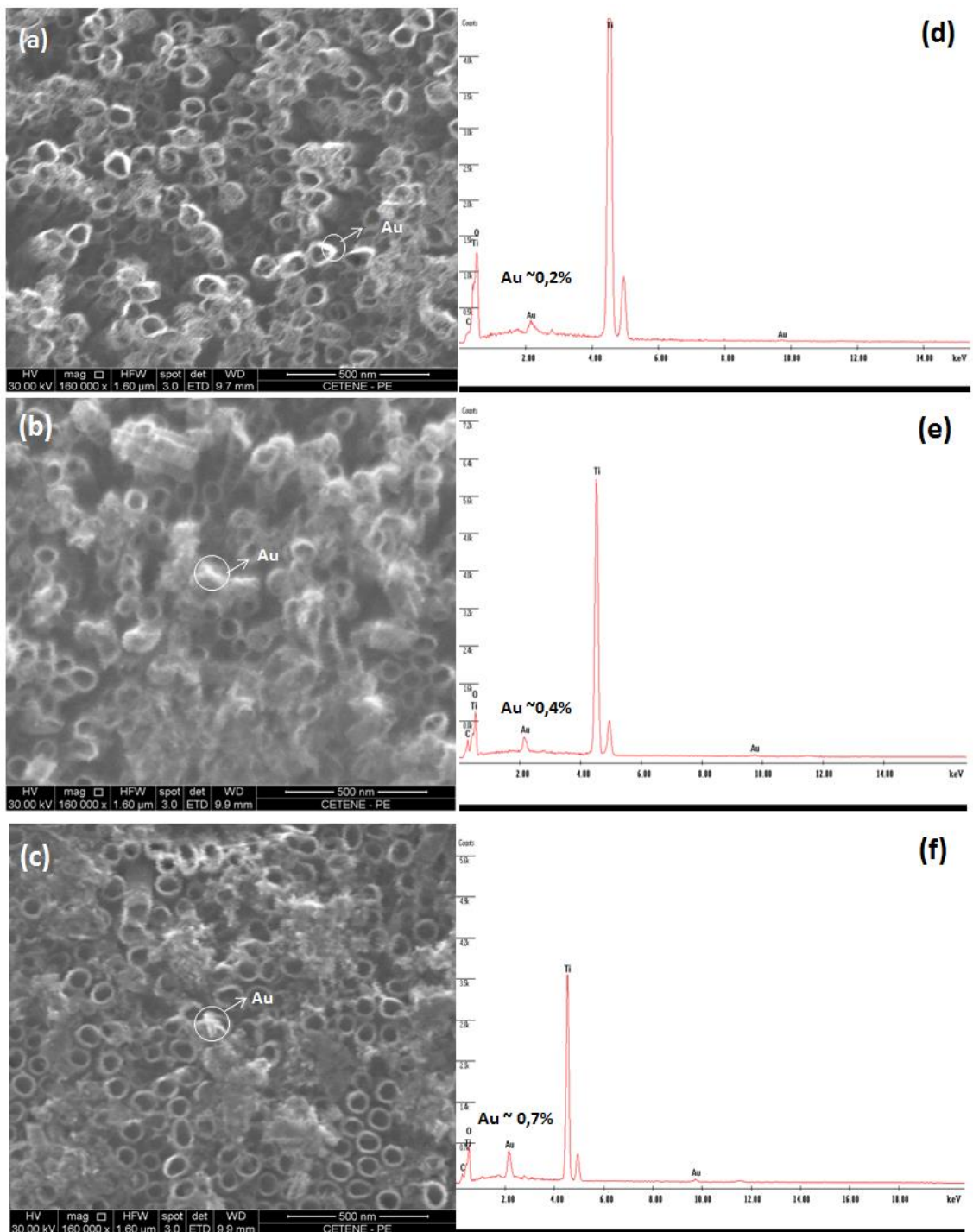


Figura 30. Imagens de MEV para NTs de TiO₂ impregnados com NPs de Au com tempos de deposição de 6s (a), 12 s (b) e 24 s (c). Análises de EDS para NTs de TiO₂ com NPs de Au depositadas por *sputtering* por 6 s (d), 12 s (e) e 24 s (f).

5.1.4.2. Análise de MET

As nanopartículas de Au depositadas pelo método de *sputtering* sobre os nanotubos de TiO₂ podem ser vistas na Figura 31. Os tamanhos das NPs de Au variaram entre 5 e 20 nm para os NTs com tempo de deposição catódica de 12s.

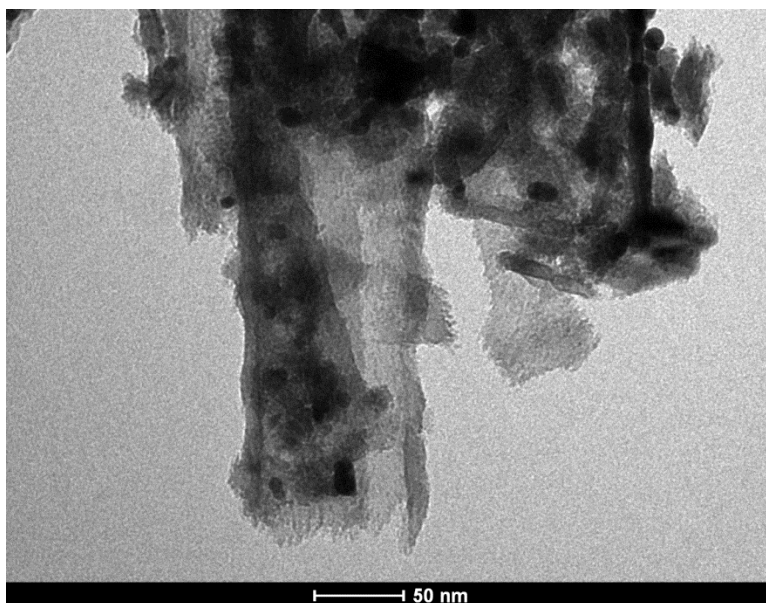


Figura 31. Imagem de MET de alta resolução de NTs de TiO₂ decorados com NPs de Au depois de 12 s de *sputtering*.

5.2. EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS

5.2.1. Produção fotocatalítica de H₂ com simultânea degradação de formaldeído

Os NTs de TiO₂ puro e impregnados com NPs de Pt e Au foram avaliados como fotocatalisadores para produção de H₂ a partir da quebra de água, utilizando formaldeído como reagente de sacrifício.

Em função dos resultados obtidos anteriormente, como discutido na seção 4.3, e em busca de um sistema que otimize a geração H₂ com simultânea degradação do formaldeído foram investigadas as reações fotocatalíticas em soluções de formaldeído de concentração 40,33 g.L⁻¹ e 80,66 g.L⁻¹ para NTs de TiO₂ puros e

impregnados com NPs de Au e Pt com tempo de *sputtering* de 6s. A figura 32 mostra a quantidade de desprendimento de H₂ durante 4 horas de reação para os NTs de TiO₂ puros e impregnados com Pt e Au sob irradiação UV-Vis.

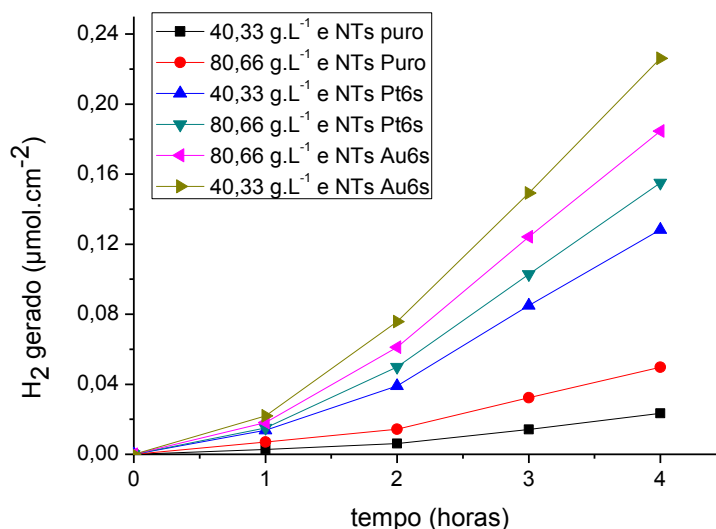


Figura 32. Comparação da evolução da produção de H₂ com o tempo entre matrizes de NTs de TiO₂ puros e NTs de TiO₂ impregnados com Pt e Au durante 6s de *sputtering*, utilizando soluções de formol 40,33 e 80,66 g.L⁻¹ e uma fonte de radiação UV-Vis.

A taxa de geração de H₂ para as matrizes de NTs de TiO₂ puros foram de aproximadamente de 0,0058 e 0,0070 µmol.cm⁻².h⁻¹, para as concentrações iniciais de formol de 40,33 g.L⁻¹ e 80,66 g.L⁻¹, respectivamente. Para as amostras contendo 6s de Pt depositada a velocidade de produção de H₂ aumentou cerca de 1,4 vezes e 1,1 vezes em comparação com os NTs para soluções de formol 40,33 g.L⁻¹ e 80,66 g.L⁻¹, respectivamente. Enquanto que para as amostras com NPs de Au depositadas por 6s a taxa da produção de H₂ aumentou em torno de 3,5 e 1,4 vezes mais quando comparada aos NTs puros para soluções de formol 40,33 g.L⁻¹ e 80,66 g.L⁻¹, respectivamente.

Em geral, Pt é descrita como tendo uma atividade fotocatalítica superior a do Au, efeito mais comumente atribuído a sua maior habilidade em promover uma melhor separação de cargas acumulando elétrons em sua superfície.^{4,105,106}

Entretanto, nesse estudo a maior taxa de geração de H₂ foi obtida NTs decorados com NPs de Au para uma solução de formaldeído de 40,33 g.L⁻¹ (Tabela 2) e corresponde ao valor de 0,02 μmol.cm⁻².h⁻¹.

A maior atividade fotocatalítica do Au frente a Pt também foi relatada em alguns estudos e pode estar associada ao método de deposição empregado.^{107,108} Para o método de *sputtering*, a deposição de um filme sobre a amostra é diferente para cada substrato e corrente aplicada, sendo que Au tem uma taxa de deposição (nm/min) duas vezes maior do que a Pt para uma mesma corrente aplicada.^{44,109} Desse modo, para mesmas condições de operação de *sputtering* pode se esperar uma maior concentração de Au depositada em comparação a Pt. Sendo assim, para o mesmo tempo de deposição de 6s, acredita-se que exista uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis para redução de H⁺ para os NTs impregnados com NPs de Au. Além disso, devido a utilização da luz UV-Visível como fonte de radiação, pode ser esperado o efeito de RPS para as NPs de Au. O efeito de RPS por irradiação visível pode aumentar a atividade fotocatalítica.⁶

Tabela 2. Taxa da produção fotocatalítica de H₂ para diversos fotocatalisadores e diferentes concentrações de formaldeído, após iluminação por 4 horas com radiação UV-Vis.

Catalisador	Concentração de formol (g.L ⁻¹)	Taxa de produção de H ₂ (μmol.cm ⁻² .h ⁻¹)
NT puro	40,33	0,0058
NT 6sPt	40,33	0,0066
NT 6sAu	40,33	0,020
NT puro	80,66	0,0070
NT 6sPt	80,66	0,0077
NT 6sAu	80,66	0,010

Também possível observar que a taxa de produção de H₂ em relação a concentração de formaldeído tem um comportamento diferente para os NTs puros e impregnados com NPs de Pt em comparação com os NTs de impregnados com NPs de Au. Para os NTs puros e impregnados com NPs de Pt, a maior taxa de geração de H₂ é obtida para concentração de 80,66 g.L⁻¹, já para as os NTs decorados com NPs

de Au a maior taxa de produção de H_2 ocorre para a concentração de $40,33 \text{ g.L}^{-1}$. A razão composto orgânico/água para uma maior atividade fotocatalítica pode variar com o fotocatalisador, pois ocorre uma competição entre a adsorção do formaldeído e a água na superfície do fotocatalisador, conseqüentemente depende também do catalisador.^{5,49,110}

5.2.1.1. Efeito do carregamento de NPs de Au sobre os NTs de TiO_2

A evolução da atividade fotocatalítica para matrizes de NTs de TiO_2 impregnadas com NPs de Au foi estudada através de medidas de produção de H_2 , sob iluminação UV-Vis e utilizando uma solução de formaldeído $40,33 \text{ g.L}^{-1}$. A Figura 33 mostra a evolução da quantidade H_2 produzida durante 4 horas de reação, para diferentes tempos de deposição de nanopartículas de Au.

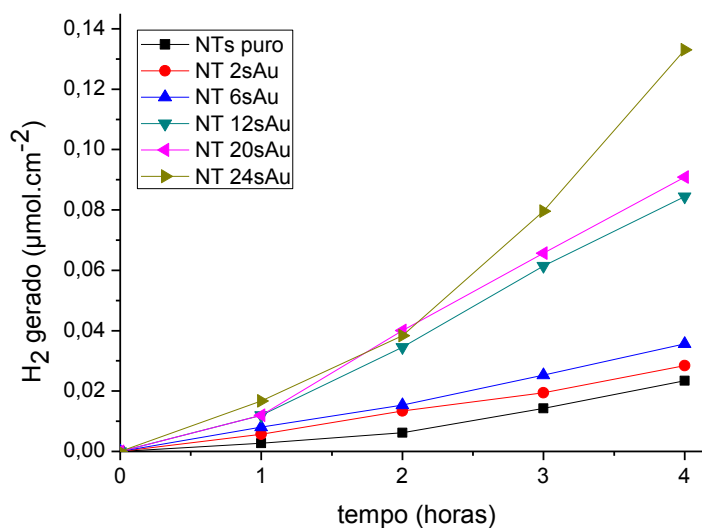


Figura 33. Efeito da variação do carregamento de Au sobre os NTs de TiO_2 sobre a produção de H_2 , utilizando uma solução de formol $40,33 \text{ g.L}^{-1}$ e uma fonte de radiação UV-Vis.

Analisando os resultados obtidos na Figura 33 pode-se observar o aumento da atividade fotocatalítica com o aumento do tempo de deposição das NPs de Au

sobre as matrizes de NTs de TiO₂, obtendo-se a maior taxa de produção de H₂, em torno de 0,033 μmol.cm⁻².h⁻¹, para o NT 24sAu. O mesmo apresenta uma maior concentração de Au depositado em relação aos demais tempos de deposição como discutido em seção 5.1.4.1.

Os resultados mostram (Tabela 3) que, com 4 horas de radiação UV-Vis na presença de NTs impregnados com NPs de Au, a taxa de formação de H₂ apresentou um aumento de 4,6 vezes para os NTs 24sAu com relação aos NTs 2sAu.

Tabela 3. Taxa da produção fotocatalítica de H₂ para diferentes fotocatalisadores partir de uma solução de formol 40,33 g.L⁻¹, depois de 4h de irradiação utilizando uma fonte de luz UV-Vis.

Catalisador	Taxa de produção de H ₂ (μmol.cm ⁻² .h ⁻¹)	Relativo a 2s
NT 2sAu	0,0071	1
NT 6sAu	0,0089	1,25
NT 12sAu	0,022	3,1
NT 20sAu	0,023	3,2
NT 24sAu	0,033	4,6

O aumento da atividade fotocatalítica para produção de H₂ pode ser atribuído a dois efeitos combinados. Um dos efeitos é a propriedade que o NPs de Au tem acumular elétrons excitados provenientes do TiO₂. A acumulação de elétrons no Au causa um mudança do nível da energia de Fermi para potenciais mais negativos, o que é um indicativo de uma melhor separação de cargas e um melhor poder de redução do sistema Au-TiO₂ quando comparados com NTs puros.^{31,111,112,113}

O outro efeito relacionado ao aumento da atividade fotocatalítica para os NTs impregnados com NPs para produção de H₂ pode ser atribuído a absorção no visível pelas NPs de Au, devido ao efeito RPS. Para estudar esse efeito, as medidas fotocatalíticas foram realizadas usando um filtro de linha ($\lambda \geq 400$) para barrar a radiação UV da fonte. Esse experimento foi realizado iluminando-se o catalisador NT 24sAu apenas com luz visível na presença de uma solução de formol 40,33 g.L⁻¹. A Tabela mostra o resultado do desprendimento produção de H₂ para cada 1 hora

de reação utilizando um filtro UV para cada hora de reação, sendo a faixa espectral incidente maior que 400 nm.

Tabela 4. Estudo do efeito da radiação visível sobre a produção de H₂ para o fotocalisador NTs 24sAu, utilizando-se um filtro de linha de (400nm) e uma solução de formaldeído 40,33 g.L⁻¹.

Tempo (h)	Quantidade de H₂ gerado ($\mu\text{mol.cm}^{-2}$)
0	0
1	0
2	0,0050
3	0,0065
4	0,0069

O resultados obtidos mostram que há uma absorção da luz visível pelo fotocalisador e que esse efeito é responsável por uma parcela da quantidade de H₂ desprendido no decorrer da reação fotocatalítica. A ocorrência de um absorção no visível por parte das NPs de Au é devido ao seu comprimento característico na região do visível, uma consequência do efeito de ressonância de *plasmon* de superfície (RPS). A adição de NPs de Au sobre as matrizes de NTs de TiO₂ causam além da modificação das propriedades ópticas, também um aumento da atividade fotocatalítica. O aumento da atividade fotocatalítica devido efeito RPS tem sido explicado devido a separação de cargas no metal em função da oscilação coletiva dos elétrons que causa então um aumento na densidade de eletrônica na interface Au/TiO₂, consequentemente o aumento da disponibilidade de cargas superficiais no TiO₂ ocasiona um aumento da atividade fotocatalítica.^{40,114,31,115}

5.2.1.2. Degradação do formaldeído

O estudo da degradação de formaldeído foi avaliado para uma reação fotocatalítica de 10 horas, utilizando-se o fotocalisador NT 24sAu e uma solução de

formol de concentração $40,33 \text{ g.L}^{-1}$, sob iluminação UV-Visível como mostrado na Figura 34. A escolha do sistema se deu devido aos resultados obtidos e discutidos anteriormente.

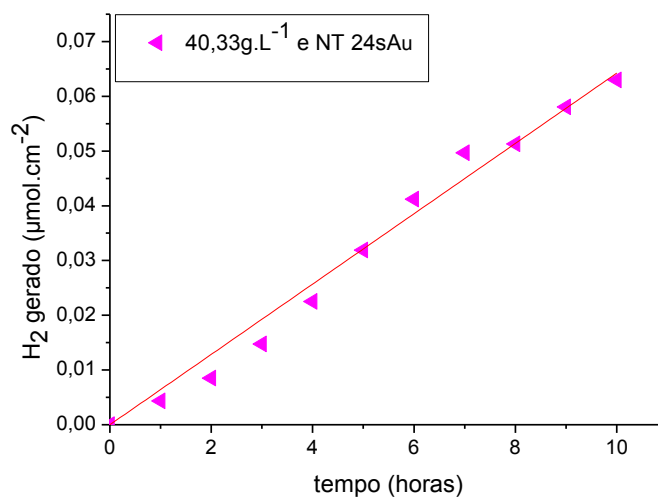


Figura 34. Evolução da produção de H₂ durante 10 horas, utilizando o fotocatalisador NT 24sAu e uma solução de formaldeído de $40,33 \text{ g.L}^{-1}$, sob irradiação UV-Vis.

O grau de conversão do formaldeído depois de 10 horas de reação foi de 0,0006 %, como discutido em 3.2.3.1. O cálculo de grau de conversão a partir da quantidade de H₂ produzida parece ser uma boa aproximação da mineralização do formol, uma vez que a quantidade de H₂ produzida a partir de uma solução comercial de formaldeído é pouco dependente da concentração de metanol presente.^{58,59} Além disso, observou-se uma taxa de produção de H₂ de $0,0064 \mu\text{mol.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e o fotocatalisador NT 24sAu se mostrou estável ao longo período de exposição a radiação.

5.3. EXPERIMENTOS FOTOELETROQUÍMICOS

5.3.1. Caracterização de Pontos Quânticos de CdSe

A dependência do tamanho da partícula com o tempo de reação é mostrado na Figura 35, onde é possível observar as diferentes amostras de PQs de CdSe extraídas em diferentes tempos de reação. Pode se observar que as amostras possuem cores diferentes, que vão desde o amarelo claro ao vermelho, à medida que o tamanho dos PQs aumenta com o aumento do tempo de reação.

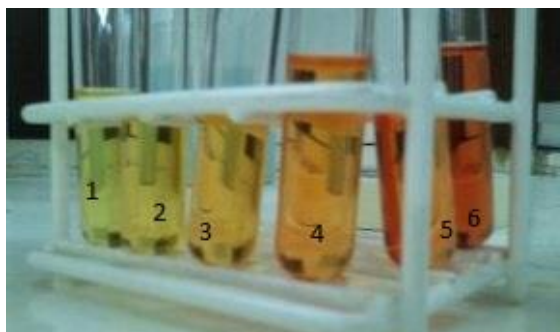


Figura 35. Fotografia dos PQs de CdSe extraídos em diferentes tempos da reação pelo Método de Injeção a Quente. Amostra 1, 30s

A Figura 36 mostra os espectros de absorção UV-Visível das amostras de PQs dispersas em tolueno. Essas partículas exibem absorção no visível, sendo que o primeiro pico acentuado de absorção, situa-se entre 500 e 560 nm dependendo da amostra, corresponde ao pico de absorção característico do *éxciton*, correspondente a energia mínima necessária (E_g) para promover a excitação do elétron para BC.^{116,117} Também é observado um pico menos resolvido, que aparece como um ombro, na região em torno de 450 nm, que corresponderia a transições eletrônicas de mais alta energia.

É possível observar que há um deslocamento do máximo de absorção para maiores comprimentos de onda com o aumento do tamanho dos nanocristais, ou seja, o máximo de absorção se desloca para menores energias. Esse efeito, bem descrito na literatura, é consequência do confinamento quântico das partículas.^{80,85,118,119}

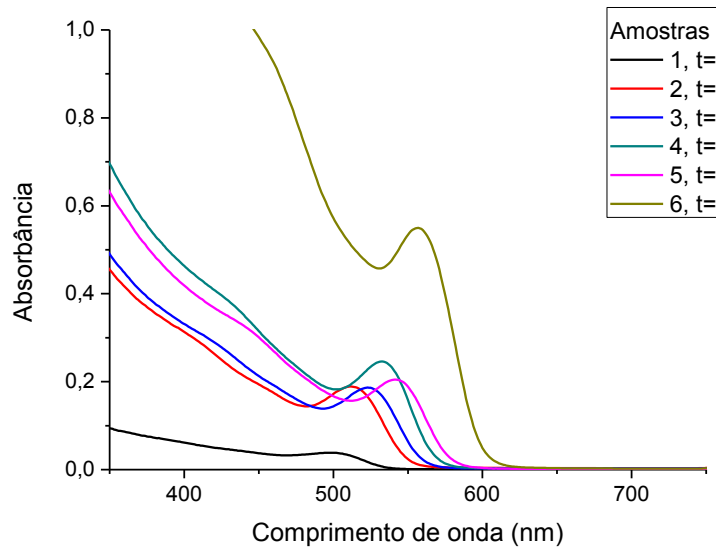


Figura 36. Espectros de absorção no UV-Visível das amostras de PQs de CdSe, retiradas no decorrer da reação.

Os espectros de absorção das amostras de PQs de CdSe foram utilizados para determinar a de energia de bandgap dos mesmos. A estimativa do valor de E_g é feita através de uma extrapolação do pico característico do *éxciton*, como descrito anteriormente na seção 4.4.5.4, dessa forma se obtém o menor valor de energia necessária para formação do par elétron-buraco.

A energia de bandgap está relacionada com o tamanho das partículas, podendo ser utilizada para calcular o raio dos PQs. Existem diferentes modelos para estimar o raio dos PQs, neste trabalho foi utilizado o modelo de *Brus*. De acordo com o modelo *Brus*, a estimativa do tamanho da partícula pode ser dado pela equação (12).

$$E_{g(PQ)} = E_{g(SC)} + \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_b} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R} \quad (12)$$

Na equação (12), $E_{g(PQ)}$ é a energia de bandgap do ponto quântico, $E_{g(SC)}$ é a energia de bandgap do semiconductor massivo, R é o raio do PQ, m_e é a massa efetiva do elétron no sólido, m_b é a massa efetiva do buraco no sólido, h é a constante de Plank e ϵ é a constante dielétrica no sólido. O terceiro termo da equação pode ser negligenciado, devido a alto valor de ϵ no sólido.^{120, 80} Desse

modo, a equação de *Brus* pode ser simplificada como mostrado na equação (13), onde o $E_{g(PQ)}$ pode ser estimado pelo espectro de absorção como discutido em 3.5.3.

$$E_{g(PQ)} = E_{g(sc)} + \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_b} \right) \quad (13)$$

A Figura 37 mostra os raios estimados dos PQs pelo modelo de *Brus* das amostras extraídas ao longo do tempo da reação, relacionando com E_g .

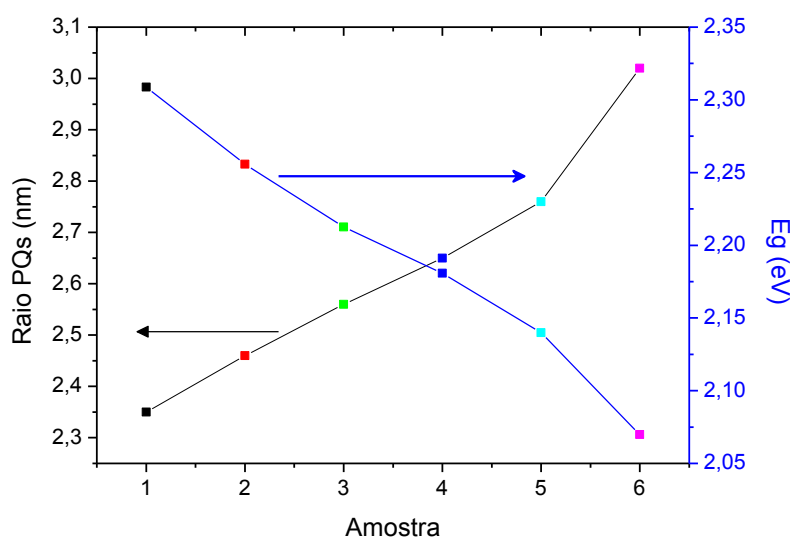


Figura 37. Variação da energia de bandgap e o raios estimados pelo modelo de Brus com as amostras de PQs de CdSe obtidas em diferentes tempos de reação.

Os raios das seis amostras diferentes de PQs obtidos em uma mesma síntese foram estimados, resultando em raios que variam de 2,3 nm a 3,0 nm em menos de três minutos de reação. Os raios dos NCs de CdSe aumentam à medida que aumenta o tempo de reação, sendo a amostra 1 a de menor tempo e menor raio.

Além disso, pode ser observado na Figura 37 que o E_g diminui para os maiores raios, logo maiores tempos de reação (amostra 6), como já bem descrito na literatura.^{9,121,120} Sendo assim, o controle do tamanho dos PQs é um fator importante para modular suas propriedades ópticas, através da energia de bandgap dos mesmos.¹¹⁸

Outra metodologia empregada para a caracterização dos NCs de CdSe foi a espectroscopia de fluorescência, pois como pode ser observado na Figura 38, as diferentes soluções de PQs apresentam fluorescência quando iluminadas com luz ultravioleta.



Figura 38. Fotografia dos PQs de CdSe extraídos em diferentes tempos da reação, iluminados com luz ultravioleta.

Os espectros normalizados de fluorescência para as soluções de PQs são mostrados na Figura 39. Um único pico foi obtido em aproximadamente 519 nm, 533 nm, 543nm, 551 nm, 559 nm e 576nm, para as amostras 1, 2, 3, 4, 5 e 6 respectivamente. Também foi observado um pico em torno de 414 nm, que corresponde ao espalhamento elástico da luz emitida pelo diodo utilizado nas medidas de fluorescência.

O efeito de confinamento quântico também pode ser observado na Figura 41, na qual pode se notar o deslocamento do máximo de emissão de fluorescência para o vermelho no espectro com o aumento do tamanho do cristal.^{122,123,124}

A largura dos picos são um indicativo da qualidade e monodispersão dos nanocristais. Assim, é importante ressaltar que a largura dos picos a meia altura se mantem em torno de 35 nm para todas as soluções de PQs de CdSe, esses picos são considerados estreitos e são um indicativo de que os NCs de CdSe se encontram monodispersos e possuem uma alta qualidade.^{125, 126}

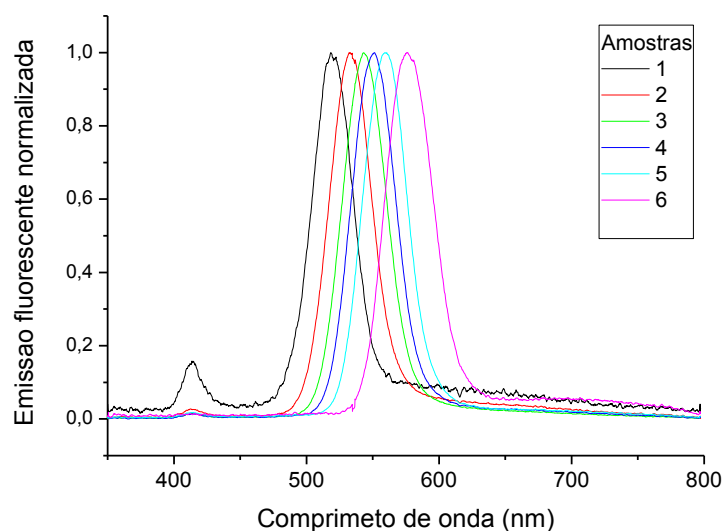


Figura 39. Espectro de emissão fluorescente das soluções de PQs de CdSe extraídos em diferentes tempos da reação.

5.3.2. Caracterização dos NTs sensibilizados com PQs de CdSe

5.3.2.1. MEV-EDS

Para confirmar a adsorção dos pontos quânticos sobre a superfície dos NTs de TiO_2 foi feita uma análise de EDS. A Figura 40 mostra a análise de EDS para o fotocalisador de NT de TiO_2 sensibilizado por *dipping* com a amostra 4 de pontos quânticos de CdSe.

A caracterização por EDS não permite confirmar a presença dos PQs de CdSe sobre os NTs, pois a presença de cádmio e selênio ocorreu em baixíssima quantidade quando comparado ao Ti e O. Foi possível observar que a composição da amostra é de titânio e oxigênio na sua grande maioria. Foi também observada uma contaminação por carbono.

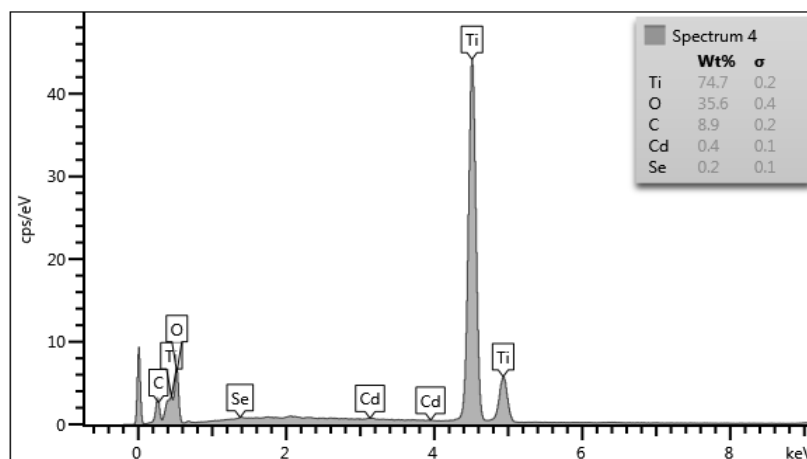


Figura 40. Análise de MEV-EDS de PQs CdSe sobre NTs de TiO₂.

5.3.2.2. Caracterização fotoeletroquímica de NTs de TiO₂ com PQs de CdSe

Os estudos fotoeletroquímicos foram realizados no reator descrito na seção 4.4.3, empregando como fotoânodo NTs de TiO₂ sensibilizados com uma solução de PQs de CdSe com raio estimado de 2,7 nm (amostra 4).

Para avaliar se os NTs de TiO₂ foram sensibilizados opticamente pelos PQs de CdSe os testes foram realizados sob luz visível ($\lambda > 400$ nm). A resposta fotoeletroquímica dos NTs de TiO₂ sensibilizados com NPs de CdSe para diferentes eletrólitos é discutido a seguir.

Os NTs de TiO₂ produzidos se encontram na fase anatase, com um valor de E_g experimental de 3,35 eV, conseqüentemente absorvendo apenas abaixo de 370 nm. Entretanto, embora tenha sido utilizada luz branca como fonte de excitação, foi observado (Figura 41) um valor de fotocorrente de 0,25 μ A para os NTs puros. O resultado obtido é explicado pelo fato da fonte de excitação usada emitir radiação acima de 350 nm.

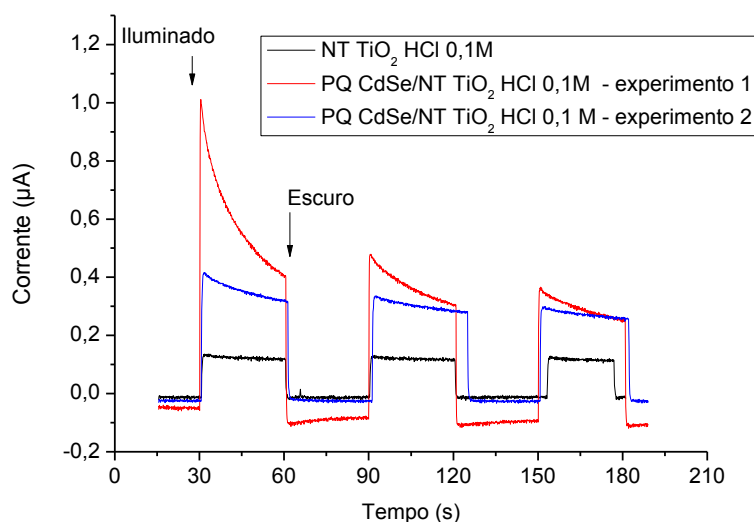


Figura 41. Medidas de fotocorrente de NTs de TiO₂ sem modificação e sensibilizados com amostra 4 de PQs de CdSe em HCl 0,1 mol/L, irradiados com luz visível. Potencial aplicado: 0,21V (PCA). Célula eletroquímica: Pt/HCl_(aq)/CdSe_(s)/NT TiO₂/Ti.

Primeiramente os testes foram realizados meio ácido, devido a forte influência do pH em relação a posição da banda de condução do TiO₂. Em meio ácido, a posição da BC do TiO₂ é mais negativa que o potencial de redução do H₂, o que faz com que a reação de produção de H₂ no fotoânodo seja espontânea sob iluminação adequada.^{127,128}

Entretanto, quando se realizou as medidas de fotocorrente para os NTs sensibilizados com PQs de CdSe utilizando o mesmo eletrólito ácido de HCl, observou-se um aumento muito pequeno da corrente com relação aos NTs puros, também pode ser percebido uma queda contínua da corrente e essa tendência foi observada a cada ciclo de iluminação do fotoânodo. O decaimento da fotocorrente pode ocorrer por dois motivos: (1) a rápida recombinação das cargas ou (2) a incapacidade do reagente de sacrifício de eliminar rapidamente os buracos foto gerados e evitar a fotocorrosão do CdSe.^{117,78}

A recombinação das cargas poderia estar sendo provocada por uma ineficiência no transporte de cargas pelo circuito externo. Por isso, o experimento 2 (Figura 41) foi realizado após ter se checado todas as conexões do sistema fotoeletroquímico para garantir o eficiente transporte de cargas pelo circuito

externo. Entretanto, o valor de fotocorrente inicial para o experimento 2 foi praticamente o mesmo obtido no final do experimento 1, mostrando que a queda continua da corrente era provavelmente devido a solução de HCl ser ineficiente para atuar como eliminador de buracos.

A adição de reagentes de sacrifícios como S^{2-} , SO_3^{2-} , entre outros, para impedir a fotocorrosão de diversos semicondutores tem sido relatada na literatura há bastante tempo.^{11,78,129,130} Com o intuito de eliminar a fotocorrosão do CdSe no ânodo utilizou-se uma solução 0,01 mol/L de Na_2SO_3 . Os resultados obtidos foram realizados sob as mesmas condições empregadas para a solução ácida e são apresentados na Figura 42.

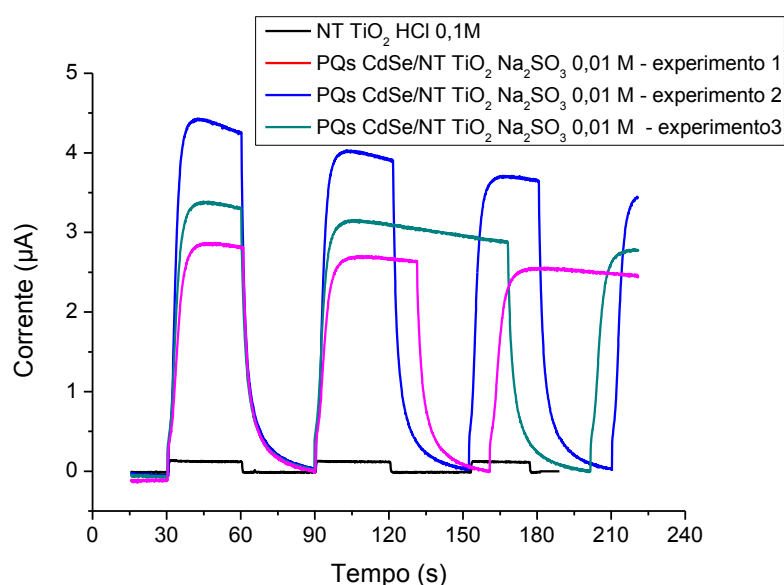


Figura 42. Medidas de fotocorrente de NTs de TiO₂ sem modificação em HCl 0,1M e sensibilizados com amostra 4 de PQs de CdSe em Na₂SO₃ 0,01 M, irradiados com luz visível. Potencial aplicado: 0,083 V (PCA). Célula eletroquímica: Pt/SO₃²⁻_(aq)/CdSe_(s)/NT TiO₂/Ti.

A adição do SO_3^{2-} causou um aumento na resposta da fotocorrente, alcançando seu valor máximo de 4,5 µA no início do experimento. O experimento foi repetido algumas vezes (Figura 42) para confirmação de que o decaimento na corrente era devido à fotocorrosão do ânodo, e não a uma possível perda de corrente pelas conexões do sistema fotoeletroquímico. O maior valor de fotocorrente inicial obtida ao se utilizar o eletrólito contendo o íon sulfito foi visto como um indicativo

de que o mesmo é uma melhor opção para ser usado como reagente de sacrifício, em comparação com o eletrólito contendo HCl. O contínuo, mas não tão acentuado, decaimento da fotocorrente foi interpretado em função da quantidade de íons SO_3^{2-} presentes na solução eletrolítica, sendo vista como uma quantidade insuficiente e então não sendo possível capturar eficientemente os buracos formados.^{131,117}

Para estudar a influência do aumento da concentração do reagente de sacrifício sobre o aumento na taxa de captura de buracos, novas medições de fotocorrente foram realizadas utilizando como eletrólito uma solução contendo 0,01 M de Na_2SO_3 e 0,01 M de Na_2S . A Figura 43 mostra as curvas de fotocorrente com relação ao tempo para os diferentes eletrólitos utilizados.

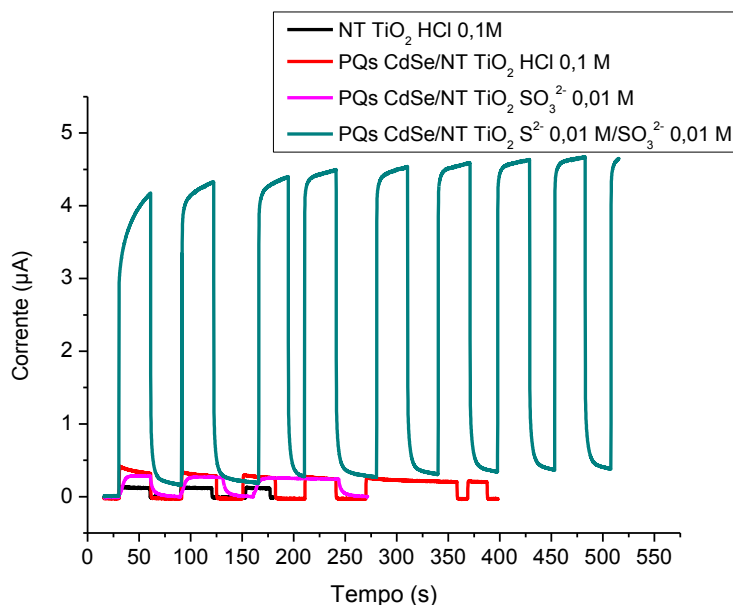


Figura 43. Comparação de medidas de fotocorrente de NTs de TiO_2 sem modificação e sensibilizados com PQs de CdSe em diferentes eletrólitos, irradiados com luz visível. Potencial aplicado: 0,074V (PCA). Célula eletroquímica: $\text{Pt}/\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}/\text{SO}_3^{2-}_{(\text{aq})}/\text{CdSe}_{(\text{s})}/\text{NT TiO}_2/\text{Ti}$.

Na Figura 43 pode ser observado que o valor da corrente chega rapidamente a 4 µA quando se ilumina o fotoânodo na presença do eletrólito contendo 0,01 M de Na_2SO_3 e 0,01 M de Na_2S , sugerindo um rápido e eficiente processo de transferência de carga. A corrente chega a atingir um máximo de 4,5 µA com o passar do tempo. Os resultados mostraram que a utilização de um eletrólito contendo eficientes capturadores de buracos como $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ e em uma concentração

adequada permite solucionar o problema de degradação do CdSe. Além disso, analisando a resposta da fotocorrente dos NTs puros sensibilizados com PQs de Cdse é possível concluir os NTs de TiO₂ foram sensibilizados opticamente.

A curva de potencial a circuito aberto (PCA) dos NTs sensibilizados com PQs de CdSe é mostrada na Figura 44. Pode se observar que no escuro o potencial é cerca de 0,05 V e assim que o fotoânodo passa ser iluminado o potencial cai para valores negativos, em torno de - 0,05 V. Essa queda para valores mais negativos é devido a formação do par elétron-buraco.^{76,132,92} O valor encontrado para o fotopotencial foi de 0,10 V, esse valor foi calculado fazendo-se a diferença entre o valor do potencial no escuro e do potencial quando iluminado.

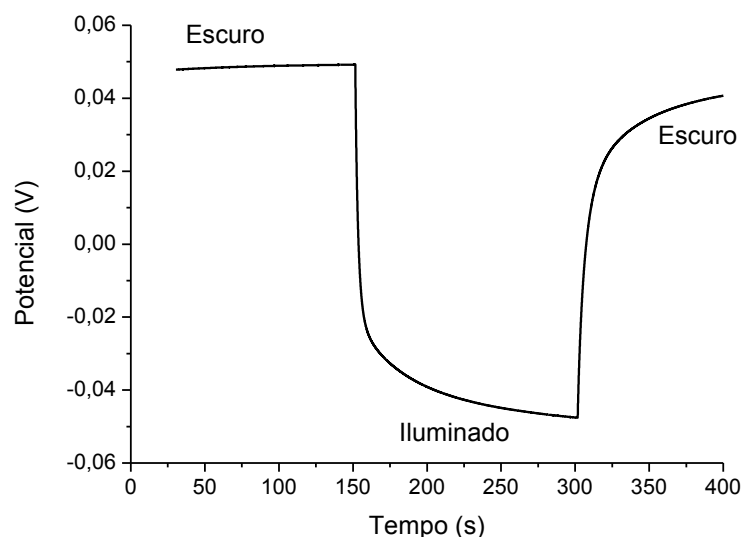


Figura 44. Curva de fotopotencial de NTs de TiO₂ sensibilizados com PQs de CdSe, irradiados com luz visível. Célula eletroquímica: Pt/S²⁻_(aq)/SO₃²⁻_(aq)/CdSe_(s)/NT TiO₂/Ti.

As propriedades fotoeletroquímicas dos NTs de TiO₂ sensibilizados com PQs de CdSe também foram avaliadas através de curvas corrente-potencial (I-V) no escuro e com iluminação, como mostrado na Figura 45. A curva I-V sem iluminação apresentou uma corrente muito próximo de zero, no intervalo de potencial aplicado.

Sob iluminação, a corrente aumenta com o aumento do potencial aplicado até chegar a um patamar e alcançar o valor máximo de 6,3 μA no intervalo de potencial aplicado. O resultado apresentado na Figura 45 é mais uma confirmação

de que o campo elétrico aplicado devido à diferença de potencial promove a separação eficiente de carga no fotoânodo.

Os resultados obtidos para fotopotencial e fotocorrente mostram que ocorre uma formação e separação de carga eficiente pelo acoplamento de NTs de TiO_2 com PQs de CdSe, e permite a absorção da radiação visível. Entretanto, os valores obtidos estão bastante distantes dos encontrados na literatura quando se sensibiliza TiO_2 nanoestruturas sensibilizados com PQs de CdSe.^{76,78} Isso poderia ser uma possível evidência da pequena adsorção dos PQs sobre os NTs pelo pouco tempo *dipping* utilizado para sensibilização.

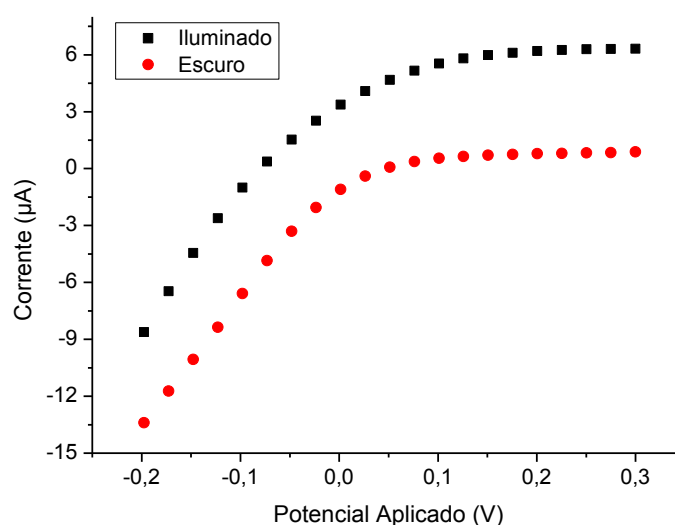


Figura 45. Curvas I-V no escuro e sob iluminação do sistema de NTs de TiO_2 sensibilizados com PQs de CdSe, utilizando eletrólito $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ 0,01 mol/L. Célula eletroquímica: $\text{Pt}/\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}/\text{SO}_3^{2-}_{(\text{aq})}/\text{CdSe}_{(\text{s})}/\text{NT TiO}_2/\text{Ti}$.

Foi avaliado também o espectro de ação dos NTs de TiO_2 modificados com PQs de CdSe, no qual pode se evidenciar na Figura 46 a fotocorrente gerada em função do comprimento de onda. Pode se observar que um máximo de fotocorrente é atingido em torno de 560 nm, essa foto resposta abaixo de 600 nm confirma que a geração da fotocorrente é devido a excitação do CdSe. Além disso, dois picos são vistos entre 440 nm e 480 nm, esses picos coincidem com uma região observado como um leve ombro no espectro de absorção devido a outras possíveis transições eletrônicas.

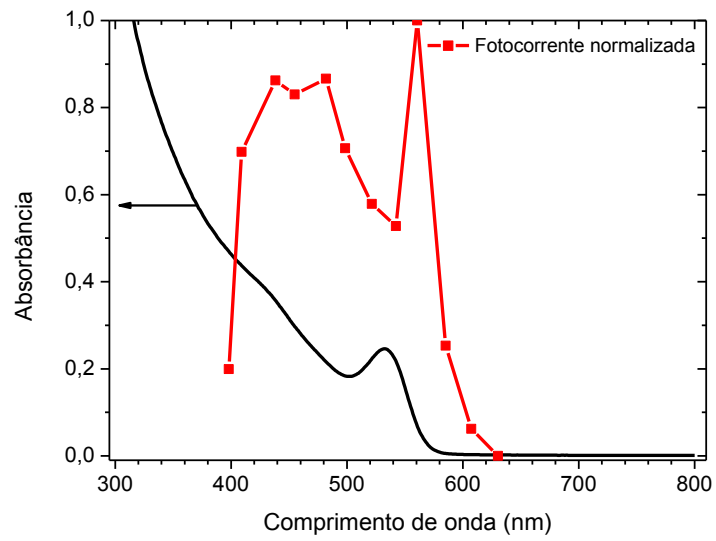


Figura 46. Medidas de fotocorrente de NTs de TiO_2 sensibilizados com PQs de CdSe para diferentes comprimentos de onda, utilizando eletrólito $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ 0,01 mol/L. Célula eletroquímica: $\text{Pt}/\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}/\text{SO}_3^{2-}_{(\text{aq})}/\text{CdSe}_{(\text{s})}/\text{NT TiO}_2/\text{Ti}$.

6. CONCLUSÕES

Os resultados experimentais obtidos permitiram demonstrar que é possível produzir H_2 a partir de soluções contendo formaldeído promovendo simultaneamente sua degradação através de reações fotocatalíticas, utilizando como fotocatalisador NTs de TiO_2 impregnados com NPs de Au e de Pt.

Melhores resultados para degradação de formaldeído em função da maior taxa de produção de H_2 foi encontrado para NTs de TiO_2 impregnados NPs de Au quando comparados com NTs puros ou impregnados com NPs de Pt. Um estudo mais detalhado para NTs contendo NPs de Au mostrou um aumento na taxa de geração de H_2 com aumento do tempo de deposição das NPs de Au sobre os NTs de TiO_2 , chegando a atingir seu valor máximo para o tempo deposição de 24s ($0,033 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$).

Foi demonstrado que a degradação fotocatalítica do formaldeído pode ser realizada utilizando luz visível ($\lambda > 400 \text{ nm}$) quando se utiliza NTs de TiO_2 decorados com NPs de Au. Sendo assim, o sistema de NTs de TiO_2 /NPs de Au constitui um sistema com potencial para degradar poluentes utilizando radiação solar.

Também foram sintetizados e caracterizados PQs de CdSe para atuar como sensibilizadores de NTs de TiO_2 , permitindo o aproveitamento da luz visível. Os pontos quânticos mostraram ter suas propriedades ópticas dependentes do seu tamanho, como esperado pela teoria do confinamento quântico.

Os NTs de TiO_2 sensibilizados com os PQs de CdSe mostraram apreciável fotocorrente ($4,5 \mu\text{A}$) e fotopotencial ($0,11 \text{ V}$) quando irradiados com luz branca. A foto resposta do sistema NTs TiO_2 /PQs de CdSe em diferentes comprimentos de onda no visível permitiu concluir que o sistema tem potencial para ser utilizado como fotoânodo na produção fotoeletroquímica de H_2 a partir da luz solar.

A aplicação do fotoânodo de NTs de TiO_2 sensibilizados com PQs utilizando o reator fotoeletroquímico construído em nosso laboratório, que permite a coleta de H_2 e O_2 separadamente, parece ser um sistema bastante atrativo para a produção fotoeletroquímica H_2 utilizando energia solar.

7. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- (1) Abe, R. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2010**, *11*, 179–209.
- (2) Kudo, A.; Miseki, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253–278.
- (3) Nakata, K.; Ochiai, T.; Murakami, T.; Fujishima, A. *Electrochim. Acta.* **2012**, *84*, 103–111.
- (4) Chiarrelo, G. L.; Aguirre, M. H.; Selli, E. *J. Catal.* **2010**, *273*, 182–190.
- (5) Henderson, M. A. *Surf. Sci. Reports.* **2011**, *66*, 185–297.
- (6) Chen, J.; Wu, J. C. S.; Wu, P. C.; Tsai, D. P. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 210–216.
- (7) Yu, K.; Tian, Y.; Tatsuma, T. *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP* **2006**, *8*, 5417–5420.
- (8) Machado, G. J. OTIMIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES NANOESTRUTURADOS DE TiO₂ + Au PARA PRODUÇÃO DE H₂, UFRGS, 2012.
- (9) Jiao-yun, X.; Wan-bang, X.; Zhong, C. *J. Phys. Conf. Ser.* **2009**, *188*, 012037.
- (10) Nozik, A. J.; Beard, M. C.; Luther, J. M.; Law, M.; Ellingson, R. J.; Johnson, J. C. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6873–6890.
- (11) Ni, M.; Å, M. K. H. L.; Leung, D. Y. C.; Sumathy, K. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2007**, *11*, 401–425.

- (12) Patsoura, A.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E. *Catal. Today* **2007**, *124*, 94–102.
- (13) Chen, X.; Shen, S.; Guo, L.; Mao, S. S. *Chem. Rev. (Washington, DC, United States)* **2010**, *110*, 6503–6570.
- (14) Liao, C.-H.; Huang, C.-W.; Wu, J. C. S. *Catalysts* **2012**, *2*, 490–516.
- (15) Maeda, K. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2011**, *12*, 237–268.
- (16) Jing, D.; Guo, L.; Zhao, L.; Zhang, X.; Liu, H.; Li, M.; Shen, S.; Liu, G.; Hu, X.; Zhang, X.; Zhang, K.; Ma, L.; Guo, P. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 7087–7097.
- (17) Nakata, K.; Fujishima, A. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2012**, *13*, 169–189.
- (18) Carp, O.; Huisman, C. L.; Reller, a. *Prog. Solid State Chem.* **2004**, *32*, 33–177.
- (19) Pelaez, M.; Nolan, N. T.; Pillai, S. C.; Seery, M. K.; Falaras, P.; Kontos, A. G.; Dunlop, P. S. M.; Hamilton, J. W. J.; Byrne, J. A.; O’Shea, K.; Entezari, M. H.; Dionysiou, D. D. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *125*, 331–349.
- (20) Qu, Y.; Duan, X. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2568–2580.
- (21) Linsebigler, A. L.; Linsebigler, A. L.; Yates Jr, J. T.; Lu, G.; Lu, G.; Yates, J. T. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735–758.
- (22) Mohamed, H. H.; Bahnemann, D. W. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *128*, 91–104.

- (23) Zhu, J.; Zäch, M. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2009**, *14*, 260–269.
- (24) Liu, B.; Nakata, K.; Liu, S.; Sakai, M.; Ochiai, T.; Murakami, T.; Takagi, K.; Fujishima, A. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 7471–7479.
- (25) Chen, X.; Mao, S. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891–2959.
- (26) Macak, J. M.; Tsuchiya, H.; Ghicov, a.; Yasuda, K.; Hahn, R.; Bauer, S.; Schmuki, P. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2007**, *11*, 3–18.
- (27) Regonini, D.; Bowen, C. R.; Jaroenworarluck, a.; Stevens, R. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2013**, *74*, 377–406.
- (28) Zhang, L.; Mohamed, H. H.; Dillert, R.; Bahnemann, D. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2012**, *13*, 263–276.
- (29) Qu, X.; Alvarez, P. J. J.; Li, Q. *Water Res.* **2013**, *47*, 3931–3946.
- (30) Best, J. P.; Dunstan, D. E. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 7562–7578.
- (31) Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4943–4950.
- (32) Connelly, K.; Wahab, A. K.; Hicham, I. *Mater Renew Sustain Energy* **2012**, 1–12.
- (33) Sun, L.; Li, J.; Wang, C.; Li, S.; Lai, Y.; Chen, H.; Lin, C. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *171*, 1045–1050.
- (34) Wager, J. F. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 1755–1764.

- (35) Hao-Shuai Wu, Ling-Dong Sun, H.-P. Z. and C.-H. Y. *R. Soc. Chem.* **2012**, 3242–3247.
- (36) Wang, P.; Huang, B.; Zhang, X.; Qin, X.; Jin, H.; Dai, Y.; Wang, Z.; Wei, J.; Zhan, J.; Wang, S.; Wang, J.; Whangbo, M. H. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15*, 1821–1824.
- (37) Rycenga, M.; Cobley, C. M.; Zeng, J.; Li, W.; Moran, C. H.; Zhang, Q.; Qin, D.; Xia, Y. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3669–3712.
- (38) Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 668–677.
- (39) Park, H.; Park, Y.; Kim, W.; Choi, W. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2013**, *15*, 1–20.
- (40) Silva, C. G.; Juárez, R.; Marino, T.; Molinari, R.; Garcia, H. *J. AM. CHEM. SOC.* **2011**, 595–602.
- (41) Wang, H.; You, T.; Shi, W.; Li, J.; Guo, L. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6490–6494.
- (42) Okazaki, K.; Kiyama, T.; Hirahara, K.; Tanaka, N.; Kuwabata, S.; Torimoto, T. *Chem. Commun. (Camb).* **2008**, 691–693.
- (43) Vanecht, E.; Binnemans, K.; Seo, J. W.; Stappers, L.; Fransaer, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 13565–13571.
- (44) Hatakeyama, Y.; Onishi, K.; Nishikawa, K. *RSC Adv.* **2011**, *1*, 1815.
- (45) Galin, A.; Walendziewski, J. *Am. Chem. Soc.* **2005**, *19*, 1143–1147.

- (46) Zheng, X.-J.; Wei, L.-F.; Zhang, Z.-H.; Jiang, Q.-J.; Wei, Y.-J.; Xie, B.; Wei, M.-B. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 9033–9041.
- (47) Ohtani, B. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2010**, *11*, 157–178.
- (48) Nanomaterial based Catalytic - Photocatalytic Processes
http://ipc.chem.demokritos.gr/index.php?option=com_content&view=article&id=302%3Acatalytic&catid=68%3Aresearchpro&Itemid=11%20%8C%A9%3Den%20%8C%A9%3Den&lang=en (visitado em Fev 13, 2015).
- (49) Obee, T. N.; Brown, R. T. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 1223–1231.
- (50) Kowalik, P. *Challenges Mod. Technol.* **2011**, *2*, 42–48.
- (51) Silva, A. M. T.; Castelo-Branco, I. M.; Quinta-Ferreira, R. M.; Levec, J. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 963–970.
- (52) Guimarães, J. R.; Turato Farah, C. R.; Maniero, M. G.; Fadini, P. S. *J. Environ. Manage.* **2012**, *107*, 96–101.
- (53) Araña, J.; Martínez Nieto, J. L.; Herrera Melián, J. a.; Doña Rodríguez, J. M.; González Díaz, O.; Pérez Peña, J.; Bergasa, O.; Alvarez, C.; Méndez, J. *Chemosphere* **2004**, *55*, 893–904.
- (54) Fam, Y.; Imae, T. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 15944–15953.
- (55) Chong, M. N.; Jin, B.; Chow, C. W. K.; Saint, C. *Water Res.* **2010**, *44*, 2997–3027.
- (56) Gogate, P. R.; Pandit, A. B. *Adv. Environ. Res.* **2004**, *8*, 501–551.

- (57) Li, Y.; Lu, G.; Li, S. *Chemosphere* **2003**, *52*, 843–850.
- (58) Araujo, M. B. Avaliação da degradação fotocatalítica de soluções de formol e da geração de H₂ utilizando Nanotubos de TiO₂, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.
- (59) Wu, G.; Chen, T.; Su, W.; Zhou, G.; Zong, X.; Lei, Z.; Li, C. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 1243–1251.
- (60) Liang, W.; Li, J.; Jin, Y. *Build. Environ.* **2012**, *51*, 345–350.
- (61) Noguchi, T.; Fujishima, A. *Resarch Commun.* **1998**, *32*, 3831–3833.
- (62) Wang, Z.; Roberts, R. R.; Naterer, G. F.; Gabriel, K. S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 16287–16301.
- (63) Wu, H.; Zhang, Z. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 3202–3207.
- (64) Antoniadou, M.; Kondarides, D. I.; Labou, D.; Neophytides, S.; Lianos, P. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 592–597.
- (65) Bak, T.; Nowotny, J.; Rekas, M.; Sorrell, C. . *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, *27*, 991–1022.
- (66) Krol, R. Van De; Grätzel, M. *Photoelectrochemical Hydrogen Production*; Springer, 2012.
- (67) Walter, M. G.; Warren, E. L.; McKone, J. R.; Boettcher, S. W.; Mi, Q.; Santori, E. a; Lewis, N. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6446–6473.
- (68) Liu, Z.; Zhang, X.; Nishimoto, S.; Jin, M.; Tryk, D. A.; Murakami, T.; Fujishima, A. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 253–259.

- (69) Bak, T.; Nowotny, J.; Rekas, M.; Sorrell, C. C. *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, *27*, 991–1022.
- (70) Grimes, C. A. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1451–1457.
- (71) Sang, L. X.; Zhang, Z. Y.; Ma, C. F. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 4732–4738.
- (72) Mahajan, V. K.; Mohapatra, S. K.; Misra, M. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 5369–5374.
- (73) Kumar, S. G.; Devi, L. G. *J. phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13211–13241.
- (74) Liu, Y.; Zhao, L.; Li, M.; Guo, L. *Nanoscale* **2014**, *6*, 7397–7404.
- (75) Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18737–18753.
- (76) Kongkanand, A.; Tvrđy, K.; Takechi, K.; Kuno, M.; Kamat, P. V.; Dame, N. **2008**, 4007–4015.
- (77) Holmes, M. a.; Townsend, T. K.; Osterloh, F. E. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 371–373.
- (78) Bang, J. H.; Kamat, P. V. *ACS Nano* **2009**, *3*, 143–154.
- (79) Quantum dots <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/quantum-dots.html> (visitado em Dez 20, 2014).
- (80) Murphy, C. J.; Coffey, J. L. *Appl. Spectrosc.* **2002**, *56*.
- (81) Article, C.; Article, H. O. T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 12693–12704.

- (82) Beard, M. C.; Luther, J. M.; Semonin, O. E.; Nozik, A. J. *Am. Chem. Soc.* **2013**, *46*.
- (83) Geissbühler, I. CADMIUM SELENIDE NANOCRYSTALS FOR SPECIFIC INTERACTIONS WITH BIOMOLECULES, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2005.
- (84) Boatman, E. M.; Lisensky, G. C.; Nordell, K. J. *J. Chem. Educ.* **2005**, *82*, 1697.
- (85) Donegá, C. de M.; Rolf. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 6511–6520.
- (86) Zlateva, G.; Zhelev, Z.; Bakalova, R.; Kanno, I. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6212–6214.
- (87) Yuwen, L.; Wang, Y. In *Handbook of Chalcogen Chemistry: New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*; Royal Society of Chemistry, 2013; Vol. 2, pp. 232–270.
- (88) Jang, J. S.; Ji, S. M.; Bae, S. W.; Son, H. C.; Lee, J. S. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2007**, *188*, 112–119.
- (89) Feil, A. F.; Migowski, P.; Scheffer, F. R.; Pierozan, M. D.; Corsetti, R. R.; Rodrigues, M.; Pezzi, R. P.; Machado, G.; Amaral, L.; Weibel, D. E.; Dupont, J. **2010**, *21*, 1359–1365.
- (90) Languer, M. P.; Scheffer, F. R.; Feil, A. F.; Baptista, D. L.; Migowski, P.; Machado, G. J.; De Moraes, D. P.; Dupont, J.; Teixeira, S. R.; Weibel, D. E. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 14440–14450.
- (91) Brett, C. M. A.; Brett, A. M. O. *Electrochemistry: principles, methods, and applications*; Nova Iorque, 1993.

- (92) Sun, Y.; Wang, G.; Yan, K. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 15502–15508.
- (93) Chen, Z.; Dinh, H. N.; Miller, E. *Photoelectrochemical Water Splitting*; 2013.
- (94) Dedavid, B. A.; Gomes, C. I.; Machado, G. *MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores*; EDIPUCRS: Porto Alegre, 2007.
- (95) Benvenuti, E. V. In *Química Inorgânica: Átomos, Moléculas, Líquidos e Sólidos*; UFRGS Editora: Porto Alegre, 2011; p. 218.
- (96) Rodrigues, J. A. *Raios X: difração e espectroscopia*; EdUFScar: São Carlos, 2013.
- (97) Van Vlack, L. H. In *Princípios de Ciência dos Materiais*; Editora Edgard Blucher LTDA: São Paulo, 2000.
- (98) Difração de Raios X
<http://www.ammrf.org.au/myscope/xrd/background/> (accessed Feb 13, 2015).
- (99) Murphy, A. B. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 1326–1337.
- (100) Alves, O. L. Caracterização de catalisadores por UV-Vis DRS
<http://lqes.iqm.unicamp.br> (accessed Feb 18, 2015).
- (101) Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Stanley, R. C. In *Fundamentos de Química Analítica*; Thomson: São Paulo, 2007; p. 1026.

- (102) Settle, F. A. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*; Prentice Hall PTR: New Jersey, 1997.
- (103) Kijima, T. *Top. Appl. Phys.* **2010**, *117*, 17–32.
- (104) Anpo, M.; Takeuchi, M. *J. Catal.* **2003**, *216*, 505–516.
- (105) Chien, S.-H.; Liou, Y.-C.; Kuo, M.-C. *Synth. Met.* **2005**, *152*, 333–336.
- (106) Mizukoshi, Y.; Makise, Y.; Shuto, T.; Hu, J.; Tominaga, A.; Shironita, S.; Tanabe, S. *Ultrason. Sonochem.* **2007**, *14*, 387–392.
- (107) Xiao, F. *J. Phys. Chem. C* **2012**.
- (108) Behar, D.; Rabani, J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8750–8755.
- (109) SC7610 Sputter Coater Operating Manual, 1–31.
- (110) Huang, H.; Leung, D. Y. C. **2011**, *1*, 348–354.
- (111) Sonawane, R. S.; Dongare, M. K. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *243*, 68–76.
- (112) Subramanian, V.; Wolf, E.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11439–11446.
- (113) Cozzoli, P. D.; Curri, M. L.; Agostiano, A. *Chem. Commun. (Camb)*. **2005**, 3186–3188.
- (114) Tian, Y.; Tatsuma, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7632–7637.
- (115) Yoon, J. W.; Sasaki, T.; Koshizaki, N. *Thin Solid Films* **2005**, *483*, 276–282.

- (116) Robel, I.; Kuno, M.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4136–4137.
- (117) Robel, I.; Subramanian, V.; Kuno, M.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2385–2393.
- (118) Deng, D. W.; Yu, J. S.; Pan, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *299*, 225–232.
- (119) Murray, C. B.; Noms, D. J.; Bawendi, M. G. *J. AM. CHEM. SOC.* **1993**, 8706–8715.
- (120) Chukwuocha, E. O. *World J. Condens. Matter Phys.* **2012**, *02*, 96–100.
- (121) Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Gao, M.; Eychmüller, A.; Weller, H. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3065–3069.
- (122) Costa-Fernández, J. M.; Pereiro, R.; Sanz-Medel, A. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2006**, *25*, 207–218.
- (123) Roduner, E. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 583–592.
- (124) Yang, Y. J.; Xiang, B. J. *J. Cryst. Growth* **2005**, *284*, 453–458.
- (125) Murphy, C. J. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 520 A – 526 A.
- (126) Gupta, P.; Ramrakhiani, M. *Open Nanosci. J.* **2009**, *3*, 15–19.
- (127) Valdés, A.; Qu, Z.-W.; Kroes, G.-J.; Rossmeisl, J.; Norskov, J. K. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *2*, 9872–9879.
- (128) Bak, T.; Nowotny, J.; Rekas, M.; Sorrell, C. C. *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, *27*, 19–26.

- (129) Tsuji, I.; Kato, H.; Kobayashi, H.; Kudo, A. *J. AM. CHEM. SOC.* **2004**, *2*, 13406–13413.
- (130) Bao, N.; Shen, L.; Takata, T.; Domen, K. *Synthesis (Stuttg)*. **2008**, *20*, 110–117.
- (131) Liu, Y.; Zhao, L.; Li, M.; Guo, L. *Nanoescape* **2014**, *6*, 7397–7404.
- (132) Liu, Z.; Pesic, B.; Raja, K. S.; Rangaraju, R. R.; Misra, M. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 3250–3257.