



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

MARIA EDUARDA RIBEIRO DA SILVA

**FOTOELETRODOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO SENSIBILIZADOS COM PONTOS
QUÂNTICOS DE TELURETO DE CÁDMIO PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO
VERDE VIA FOTOELECTROCATÁLISE**

RECIFE

2025

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

MARIA EDUARDA RIBEIRO DA SILVA

FOTOELETRODOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO SENSIBILIZADOS COM PONTOS QUÂNTICOS DE TELURETO DE CÁDMIO PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE VIA FOTOELETROCATÁLISE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador(a): Prof. Dr. Marcelo Navarro - UFPE

Coorientador(a): Dr. Felipe L. N. Sousa - CETENE

RECIFE

2025

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

Silva, Maria Eduarda Ribeiro da.

Fotoeletrodos de dióxido de titânio sensibilizados com pontos quânticos de telureto de cádmio para obtenção de hidrogênio verde via fotoeletrocatalise / Maria Eduarda Ribeiro da Silva. - Recife, 2025.

96 : il., tab.

Orientador(a): Marcelo Navarro

Coorientador(a): Felipe Leon Nascimento de Sousa

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2025.

Inclui referências.

1. CdTe. 2. Eficiência fotoeletroquímica. 3. Energias renováveis. 4. Fotoânodos. 5. Nanotubos de TiO₂. I. Navarro, Marcelo. (Orientação). II. Sousa, Felipe Leon Nascimento de. (Coorientação). IV. Título.

620 CDD (22.ed.)

MARIA EDUARDA RIBEIRO DA SILVA

FOTOELETRODOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO SENSIBILIZADOS COM PONTOS QUÂNTICOS DE TELURETO DE CÁDMIO PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE VIA FOTOELETROCATÁLISE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em: 06/08/2025.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **MARCELO NAVARRO**
Data: 21/08/2025 06:10:58-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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

Documento assinado digitalmente
 **FELIPE LEON NASCIMENTO DE SOUSA**
Data: 21/08/2025 07:20:09-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Felipe L. N. Sousa (Coorientador)
Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

Documento assinado digitalmente
 **JORGE VINÍCIUS FERNANDES LIMA CAVALCANTI**
Data: 21/08/2025 08:42:44-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^o. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
 **SERGIO GONCALVES BATISTA PASSOS**
Data: 22/08/2025 08:28:58-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Sergio Gonçalves Batista Passos (Examinador Externo)
Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

Dedico este trabalho aos meus pais, por todo
amor e apoio durante esta jornada, e à minha
avó Rosilda (*In memoriam*) pelo carinho,
inspiração e força.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe, Mônica Ribeiro, por todo amor, ternura e apoio incondicional durante todos esses anos. Ao meu pai, Geraldo Francisco, pelo suporte, amor e incentivo. À Bielzinho, por toda fofura e por sempre despertar em mim (por pura pressão) a minha criança interior ao me obrigar a brincar com você. À minha família, por sua presença constante e por me cercarem de carinho. Aos meus pets, por alegrarem meus dias nos momentos difíceis, ainda que provavelmente não entendam nada deste texto.

À minha avó, Rosilda Ribeiro, que foi luz em minha vida e me inspirou com sua força e coragem a seguir adiante e lutar pelos meus sonhos. Guardo com carinho as doces memórias de quando me levava à escola, segurando firme minha mão ao atravessar a pista, até as recordações mais recentes, como quando dizia às visitas que eu estava estudando no quarto, quando, na verdade, só estava dormindo (hehe). Que honra ter vivido ao seu lado!

Aos meus amigos do DEQ: Alice, Iasmin, Laura, Moises, Rayssa e Taciana, que tornaram essa jornada mais especial, onde pude compartilhar conhecimento, materiais e, acima de tudo, muito afeto. Creio que, tendo essas relações resistido às acirradas partidas de dominó e UNO nos intervalos, elas seguirão firmes no tempo (*We can do it!!*).

Aos amigos do grupo de hidrogênio do CETENE: Luana, Larissa, Sergio, Carol e Denilson, por sempre me ajudarem muito, tendo toda paciência do mundo para me ensinar (pela milésima vez) as conexões corretas do potenciostato, além de outros muitos ensinamentos, não só profissionais como pessoais, que eu aprendi e levarei em toda minha jornada como engenheira química (vocês são para mim, um chuchu que colhi na vida rs).

Agradeço ao meu orientador Marcelo Navarro, pelo suporte, compreensão e disponibilidade ao longo da realização desse trabalho. Em especial durante a realização das sínteses de pontos quânticos no LES (Laboratório de eletrossíntese), onde pude aprender muito em um lugar extremamente confortável e com tanta gente amável.

Ao meu coorientador Felipe Sousa, que não consigo nem mensurar o quanto me atura e me ajuda durante essa loooonga iniciação científica. Muito obrigada, de coração! Desde o momento em que me deu a oportunidade de atuar como IC no CETENE, até uns 2 minutos atrás, quando, provavelmente, tirei mais alguma dúvida. Sou profundamente grata por todo o apoio e aprendizado compartilhado ao longo dessa jornada.

Agradeço ao CETENE e a Professora Giovanna Machado, pelo suporte e pela infraestrutura disponibilizada, fundamentais para a realização dessa pesquisa.

UFPE pelo compromisso e investimento em uma educação pública de qualidade e pela valorização da ciência.

Aos professores que passaram pelo curso de Engenharia Química, por todo conhecimento compartilhado, aulas, dicas e acolhimento.

À FUNDEP e FINEP pela bolsa concedida.

Por fim, agradeço a todos os que contribuíram e deixaram sua marca positiva nesta trajetória, direta ou indiretamente. Passa um filme pela minha cabeça, que, sem dúvidas, não teria o mesmo brilho sem cada um de vocês. Muito obrigada!

*O medo dá origem ao mal
O homem coletivo sente a necessidade de lutar
O orgulho, a arrogância, a glória
Enche a imaginação de domínio
São demônios, os que destroem o poder bravio da
humanidade*

– Chico Science & Nação Zumbi

RESUMO

O trabalho aborda a produção de eletrodos fotoativos para produção fotoeletrocatalítica de hidrogênio, baseados em heterojunções de estruturas nanotubulares de dióxido de titânio (TiO_2) sensibilizadas com pontos quânticos de Telureto de Cádmio (CdTe). Os pontos quânticos foram obtidos em célula eletroquímica de cavidade, estabilizados com ácido 3-mercaptopropiônico (MPA) e passaram por tratamento térmico (1 a 12 horas), visando modulação de seu tamanho (2,0 nm a 3,6 nm) e, conseqüentemente, de suas propriedades ópticas ($\lambda_{\text{abs},1\text{h}} = 489 \text{ nm}$ a $\lambda_{\text{abs},12\text{h}} = 593 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em},1\text{h}} = 528 \text{ nm}$ a $\lambda_{\text{em},12\text{h}} = 643 \text{ nm}$) e eletrônicas ($E_{\text{g},1\text{h}} = 2,37 \text{ eV}$ a $E_{\text{g},12\text{h}} = 1,94 \text{ eV}$). O rendimento quântico de fotoluminescência também foi realizado, atingindo 25,0% para a amostra CdTe-MPA 3,2 nm. As placas de TiO_2 foram sensibilizadas com CdTe-MPA em diferentes tempos de imersão (3 a 24 horas) e os eletrodos foram caracterizados eletroquimicamente. As melhores fotorrespostas foram observadas para as heterojunções $\text{TiO}_2@\text{CdTe-MPA}$ 2,0 nm 3h ($1,2 \text{ mA cm}^{-2}$), e 3,5 nm 6h ($0,90 \text{ mA cm}^{-2}$), superando significativamente o TiO_2 puro ($0,22 \text{ mA cm}^{-2}$), 5,45x e 4,09x, respectivamente. Na produção de hidrogênio, o $\text{TiO}_2@\text{CdTe-MPA}$ 2,0 nm 3h apresentou melhor resultado, com rendimento de $2,90 \text{ mL cm}^{-2}$ de $\text{H}_{2(\text{g})}$, aproximadamente 4,6 vezes maior que o TiO_2 puro. Desta forma, os resultados evidenciam o potencial das heterojunções $\text{TiO}_2@\text{CdTe-MPA}$ como rota simples, eficaz e ambientalmente promissora para geração de hidrogênio limpo utilizando luz solar.

Palavras-chave: CdTe; eficiência fotoeletroquímica; energias renováveis; fotoânodos; nanotubos de TiO_2 .

ABSTRACT

This study addresses the production of photoactive electrodes for photoelectrocatalytic hydrogen generation, based on heterojunctions of nanotubular titanium dioxide (TiO₂) structures sensitized with cadmium telluride (CdTe) quantum dots. The quantum dots were synthesized in a cavity electrochemical cell, stabilized with 3-mercaptopropionic acid (MPA) and subjected to thermal treatment (1 to 12 hours), aiming at modulation their size (2,0 nm to 3,6 nm) and, consequently, their optical ($\lambda_{\text{abs},1\text{h}} = 489 \text{ nm}$ to $\lambda_{\text{abs},12\text{h}} = 593 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em},1\text{h}} = 528 \text{ nm}$ to $\lambda_{\text{em},12\text{h}} = 643 \text{ nm}$) and electronic properties ($E_{\text{g},1\text{h}} = 2,37 \text{ eV}$ to $E_{\text{g},12\text{h}} = 1,94 \text{ eV}$). The photoluminescence quantum yield was also measured, reaching 25,0% for the 3,2nm CdTe-MPA sample. The TiO₂ plates were sensitized with CdTe-MPA at different immersion times (3 to 24 hours), and the electrodes were electrochemically characterized. The best photoresponses were observed for the TiO₂@CdTe-MPA 2,0 nm 3h (1,2 mA cm⁻²) and 3,5 nm 6h (0,90 mA cm⁻²) heterojunctions, significantly outperforming pure TiO₂ (0,22 mA cm⁻²), by 5,45x and 4,09x, respectively. In hydrogen production, the TiO₂@CdTe-MPA 2,0 nm 3h presented the best result, yielding 2,90 mL cm⁻² of H_{2(g)}, approximately 4,6 times higher than pure TiO₂. Thus, the results highlight the potential of TiO₂@CdTe-MPA heterojunctions as a simple, efficient and environmentally promising route for generating clean hydrogen using sunlight.

Keywords: CdTe; photoelectrochemical efficiency; renewable energy; photoanodes; TiO₂ nanotubes

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estimativas médias globais de temperatura terrestre e oceânica	19
Figura 2 – Matriz energética mundial 2023.....	20
Figura 3 – Matriz energética brasileira 2023	21
Figura 4 – Esquema de célula a combustível de hidrogênio/oxigênio	26
Figura 5 – Técnicas de gaseificação de carvão para hidrogênio preto e marrom.....	28
Figura 6 – Tipos de carvão	28
Figura 7 – Esquema da formação de hidrogênio pela reforma a vapor com remoção de CO ₂ por solventes	30
Figura 8 – Esquema de biodigestão anaeróbica.....	31
Figura 9 – Esquema do processo de eletrólise da água	33
Figura 10 – Mecanismo de fotocatalise da água com TiO ₂	35
Figura 11 – Célula fotoeletroquímica para produção de hidrogênio gasoso	36
Figura 12 – Produção fotocatalítica de H ₂ utilizando I ⁻ /IO ₃ ⁻	38
Figura 13 – Diagrama de bandas para (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes	39
Figura 14 – Diagrama de bandas em semicondutores extrínsecos a) tipo "n", b) tipo "p" e c) intrínseco.....	41
Figura 15 – Posicionamento de bandas de valência e condução para diversos semicondutores	42
Figura 16 – Células unitárias do TiO ₂ nas formas (a) rutilo, (b) brookita, (c) anatase	44
Figura 17 – Esquema da formação do TiO ₂ por anodização e a influência do eletrólito	46
Figura 18 – Efeito do tamanho nos níveis de energia de um a) material macroscópico ($R \gg a_B$), b) semicondutor cristalino com confinamento quântico fraco ($R \sim a_B$) e c) ponto quântico ($R \ll a_B$).	53
Figura 19 – Estrutura cristalina da (a) blenda de zinco e da (b) wurtzita.....	55
Figura 20 – Esquema ilustrativo do processo de anodização	58
Figura 21 – Esquema ilustrativo da célula de cavidade para eletrossíntese dos pontos quânticos de CdTe-MPA	59
Figura 22 – Sensibilização dos eletrodos de TiO ₂ com PQs de CdTe.....	60
Figura 23 – Micrografia dos nanotubos de TiO ₂ a) vista superior e b) vista lateral (cross- section).....	63
Figura 24 – Histogramas de a) diâmetro e b) espessura dos nanotubos de TiO ₂	64

Figura 25 – Difratoograma do TiO ₂ anatase.....	65
Figura 26 – Amostras dos PQs de CdTe em 1, 4, 8 e 12 horas de aquecimento a) em luz ambiente e b) em luz UV	67
Figura 27 – Espectros de a) absorção e b) Tauc para os PQs aquecidos em 1h, 4h, 8h e 12h .	68
Figura 28 – Espectro de fotoluminescência dos pontos quânticos	69
Figura 29 – Espectro de fotoluminescência resolvido no tempo para as amostras de CdTe-MPA.....	71
Figura 30 – Difratoograma de Raios-X (DRX) da amostra de pó de CdTe-MPA 2,0nm	73
Figura 31 – Espectro de FTIR do MPA, MPA desprotonado e CdTe-MPA 2,0nm.....	73
Figura 32 – Micrografia do a) TiO ₂ @CdTe-MPA 2,0nm 3h com a região de EDS escolhida para análise de b) composição química localizada e c) espectro EDS	75
Figura 33 – Difratoograma da heterojunção TiO ₂ @CdTe-MPA 2,0nm 3h.....	76
Figura 34 – Curvas I vs V para a) TiO ₂ @CdTe-MPA 2,0nm, b) TiO ₂ @CdTe-MPA 3,2nm, c) TiO ₂ @CdTe-MPA 3,5nm e d) TiO ₂ @CdTe-MPA 3,6nm	77
Figura 35 – Cronoamperometria para a) TiO ₂ @CdTe-MPA 2,0nm, b) TiO ₂ @CdTe-MPA 3,2nm, c) TiO ₂ @CdTe-MPA 3,5nm e d) TiO ₂ @CdTe-MPA 3,6nm	78
Figura 36 – Cronoamperometria do TiO ₂ puro e dos melhores resultados de cada heterojunção	80
Figura 37 – Espectro de impedância para a) TiO ₂ @CdTe-MPA 2,0nm, b) TiO ₂ @CdTe-MPA 3,2nm, c) TiO ₂ @CdTe-MPA 3,5nm e d) TiO ₂ @CdTe-MPA 3,6nm	80
Figura 38 – Circuito equivalente do sistema TiO ₂ @CdTe-MPA no meio eletrolítico	81
Figura 39 - Imagem de MET dos NTs de TiO ₂ decorados com pontos quânticos de CdTe	83
Figura 40 – Evolução do hidrogênio para os diferentes fotoanodos de TiO ₂ @CdTe-MPA	84
Figura 41 – Cronoamperometria para os diferentes fotoanodos de TiO ₂ @CdTe-MPA	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Amplitudes e ajustes de tempo de vida.....	72
Tabela 2 – Fotocorrente obtida em função do tempo de imersão.....	79
Tabela 3 – Valores dos elementos que compõem os circuitos equivalentes obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica.....	82
Tabela 4 – Dados de produção de hidrogênio para os fotoânodos avaliados	85

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVO GERAL	16
1.1.1	Objetivos específicos	16
2	REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1	FONTES ALTERNATIVAS DE ENERGIA	18
2.1.1	Mudanças climáticas.....	18
2.1.2	Cenário energético atual.....	19
2.1.3	Fontes renováveis	22
2.2	HIDROGÊNIO	24
2.2.1	O combustível do futuro: história e particularidades	25
2.2.2	Métodos de produção.....	26
2.2.2.1	Produção pela gaseificação do carvão natural (H ₂ preto/marrom)	27
2.2.2.2	Produção pela reforma a vapor do gás natural (H ₂ cinza/azul).....	29
2.2.2.3	Produção a partir da biomassa e biocombustíveis (H ₂ musgo).....	31
2.2.2.4	Produção pela eletrólise da água com fontes renováveis (H ₂ verde)	32
2.2.2.4.1	<i>Fotocatálise.....</i>	<i>34</i>
2.2.2.4.2	<i>Fotoeletrocatalise</i>	<i>36</i>
2.2.2.4.3	<i>Agentes de sacrifício</i>	<i>37</i>
2.3	SEMICONdutoRES	38
2.3.1	Posicionamento de bandas	40
2.3.2	Dióxido de Titânio (TiO₂).....	42
2.3.2.1	Estrutura cristalina	43
2.3.2.2	Síntese do TiO ₂	45
2.3.2.2.1	<i>Anodização.....</i>	<i>46</i>
2.3.2.3	Estratégias de Melhoria de performance do TiO ₂	48
2.3.2.3.1	<i>Dopagem</i>	<i>48</i>
2.3.2.3.2	<i>Hierarquização com metais nobres</i>	<i>50</i>
2.3.2.3.3	<i>Sensibilização com corantes orgânicos</i>	<i>50</i>
2.3.2.3.4	<i>Heterojunções de semicondutores</i>	<i>51</i>
2.3.2.3.5	<i>Sensibilização com Pontos Quânticos</i>	<i>51</i>
2.3.3	Telureto de Cádmio (CdTe)	52

2.3.3.1	Propriedades dos pontos quânticos	52
2.3.3.2	Pontos quânticos de CdTe.....	54
2.3.3.3	Síntese de pontos quânticos	55
3	METODOLOGIA	57
3.1	MATERIAIS.....	57
3.2	SÍNTESE DOS NANOTUBOS DE TiO ₂	57
3.3	ELETROSSÍNTESE DOS PONTOS QUÂNTICOS DE CdTe-MPA	58
3.4	SENSIBILIZAÇÃO DO TiO ₂ COM PONTOS QUÂNTICOS DE CdTe.....	59
3.5	CARACTERIZAÇÕES	60
3.6	PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	62
4	RESULTADOS	63
4.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DO TiO ₂	63
4.2	SÍNTESE DOS PONTOS QUÂNTICOS DE CdTe-MPA.....	65
4.3	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ESTRUTURAL DOS PONTOS QUÂNTICOS DE CdTe-MPA	67
4.4	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO TiO ₂ @CdTe-MPA	74
4.5	CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DO TiO ₂ @CdTe-MPA....	76
4.6	PRODUÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DE HIDROGÊNIO.....	83
5	CONCLUSÃO	87
	PERSPECTIVAS.....	88
	REFERÊNCIAS.....	89

1 INTRODUÇÃO

Diante da crescente preocupação global com as mudanças climáticas e os impactos ambientais dos combustíveis fósseis, a busca por fontes de energia limpas, seguras e acessíveis tornou-se uma prioridade científica e social. Sendo estes um dos pilares dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da Organização das Nações Unidas. A transição energética para fontes renováveis e sustentáveis em termos econômicos, ambientais e sociais requer soluções que conciliem alta eficiência e baixa emissão de gases de efeito estufa. Nesse cenário, o hidrogênio verde, produzido por meio da eletrolise da água utilizando fontes renováveis, como fontes primárias de energia, se destaca como uma alternativa estratégica, tratando-se de um vetor químico de energia, limpo, abundante e altamente energético, capaz de contribuir significativamente para a descarbonização da matriz energética atual (ZOGRAFAKIS *et al.*, 2010) (SATHAYE; KETOFF, 1991).

Entre as fontes renováveis utilizadas para produção de hidrogênio, a radiação solar se destaca como uma das alternativas de maior interesse tecnológico. O Brasil se sobressai pelo potencial para esse tipo de produção, devido à abundante a irradiação solar ao longo de todo o território (LARA; RICHTER, 2023). Uma das abordagens assistidas por luz mais promissoras para a produção de hidrogênio é a fotoeletrocatalise da água, combinando os processos fotoinduzidos com os potenciométricos, a fim de superar as barreiras termodinâmicas (1,23 V vs. Eletrodo de Hidrogênio Reversível, RHE). Nesse processo, semicondutores nanoestruturados com performance cinética ampliada promovem reações de oxirredução da água em sua superfície, gerando oxigênio, como produto anódico, e hidrogênio, como produto catódico. O dióxido de titânio (TiO_2) tem se consolidado como um dos principais materiais empregados nesses sistemas, devido à sua alta estabilidade química, não toxicidade e baixo custo (FUJISHIMA; HONDA, 1972). No entanto, sua limitação de absorção restrita à faixa ultravioleta do espectro solar ($E_g^{\text{bulk}} = 3,2 \text{ eV}$), que representa apenas uma pequena fração da luz incidente, exige estratégias de modificação capazes de ampliar sua eficiência de conversão (KHAN; SHAH, 2023; NASRULLAH *et al.*, 2011).

Uma dessas estratégias é a sensibilização com pontos quânticos (PQs), como o telureto de cádmio (CdTe), que possuem propriedades ópticas ajustáveis de acordo com seu tamanho e são capazes de absorver eficientemente a luz visível (FREITAS, 2015). Ao serem adsorvidos à superfície do TiO_2 , os pontos quânticos influenciam no posicionamento de bandas da heterojunção ($\text{TiO}_2@\text{CdTe}$), captando a luz solar e transferindo os elétrons excitados para a

banda de condução do semicondutor, o que amplia sua atividade fotoeletrocatalítica. Além disso, a alta área superficial e a forte luminescência dos pontos quânticos tornam-se de grande interesse para aplicações em geração de hidrogênio e outras tecnologias baseadas em conversão de energia solar (SILVA et al., 2010).

Diante disso, este trabalho possui como objetivo geral o uso de uma metodologia eletroquímica sustentável para a produção de fotoeletrodos de TiO_2 sensibilizados com pontos quânticos de CdTe -MPA de diferentes tamanhos, parâmetro controlado pelo tempo de aquecimento após síntese, e posterior ancoragem em nanotubos de TiO_2 obtidos por anodização, através de sensibilização em diferentes tempos de imersão. Ao integrar essas duas nanoestruturas em um sistema híbrido, busca-se promover uma interface eficiente para favorecer a geração de hidrogênio por meio de fotoeletrocatalise em meio aquoso, sem o uso de reagentes tóxicos ou processos agressivos ao meio ambiente.

1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver fotoânodos baseados em estruturas nanotubulares de dióxido de titânio (NTs de TiO_2) sensibilizados por pontos quânticos de telureto de cádmio (CdTe), avaliando o efeito do tamanho dos pontos quânticos nos processos de transferência de carga elétrica e por consequência sua influência na produção de hidrogênio. Permitindo assim o estudo termodinâmico da influência do posicionamento relativo de bandas e transferência de cargas na produção de hidrogênio.

1.1.1 Objetivos específicos

- Produzir fotoânodos baseados em NTs de TiO_2 via anodização de titânio;
- Produzir pontos quânticos de CdTe via eletroquímica em célula eletroquímica de cavidade;
- Caracterizar estruturalmente os nanomateriais obtidos por difração de raios-X;
- Caracterizar eletronicamente os semicondutores obtidos por espectroscopias de absorção e emissão;

- Caracterizar a hierarquização das nanoestruturas por técnicas como Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Caracterizar as propriedades fotoeletroquímicas dos fotoânodos de $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$, obtidos por imersão, por técnicas como espectroscopia eletroquímica de impedância, voltametria linear (curva $I \times V$) e cronoamperometria;
- Quantificar a produção de hidrogênio dos diferentes fotoânodos obtidos;

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 FONTES ALTERNATIVAS DE ENERGIA

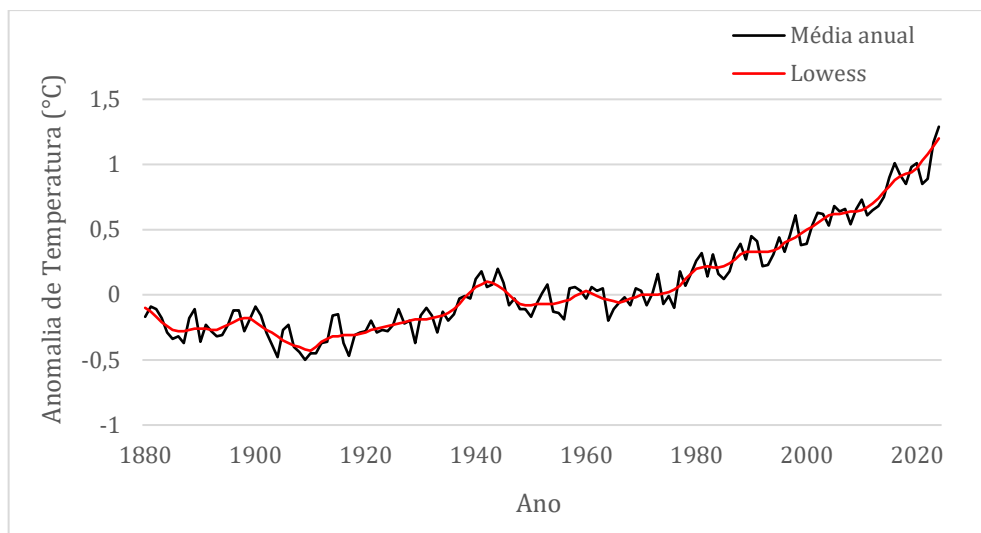
Dado os atuais desafios ambientais e climáticos enfrentados globalmente, agravados pela expansão urbana e atividade industrial, torna-se necessária a adoção de soluções que impulsionem um desenvolvimento sustentável (SATHAYE; KETOFF, 1991). Nesse contexto, as fontes alternativas de energia, que não envolvem a queima de combustíveis fósseis, desempenham um importante papel na transição para matrizes energéticas menos poluentes e mais diversas. Além de diminuir a dependência de combustíveis fósseis, essas alternativas contribuem significativamente para a diminuição da emissão de gases de efeito estufa, promovendo maior equilíbrio entre progresso econômico e preservação ambiental.

2.1.1 Mudanças climáticas

O crescimento populacional e o avanço da urbanização estão entre os principais agentes que impulsionam as mudanças climáticas globais (SATHAYE; KETOFF, 1991). A expansão urbana é um fator contribuinte para a perda de habitat e biodiversidade (SIMKIN *et al.*, 2022), que impacta diretamente na redução de ecossistemas armazenadores de carbono terrestre (WEISKOPF *et al.*, 2024). Essas transformações, frequentemente concentradas em metrópoles densamente povoadas, provocam uma série de impactos ecológicos negativos, afetando os ciclos naturais e a estabilidade climática regional e global (FATTAH; MORSHED, S. R.; MORSHED, S. Y., 2021).

Além da perda serviços ecossistêmicos, a expansão urbana afeta as emissões de carbono sob três principais perspectivas. A “produção”, relacionada ao uso intensivo de combustíveis fósseis na industrialização; a “terra”, relacionada à conversão de áreas naturais e agrícolas em zonas urbanizadas; e “pessoas”, dado pelo aumento da densidade populacional e da demanda por recursos e infraestrutura urbana, como construção, transporte e energia (ZENG, C. *et al.*, 2022). De forma conjunta, esses três fatores colaboram substancialmente para o aumento das concentrações de gases de efeito estufa (GEE), notavelmente o dióxido de carbono (CO₂), óxido nitroso (N₂O) e gás metano (CH₄), e, por conseguinte, na intensificação do aquecimento global. Uma consequência direta desse impacto foi registrada em 2024, quando temperatura média da terra foi a maior desde o início dos registros em 1880, sendo 1,29 °C mais quente do que a média de referência (1951-1980) (GISSTEMP, 2025), como mostra a Figura 1.

Figura 1 – Estimativas médias globais de temperatura terrestre e oceânica



Fonte: Adaptado de GISSTEMP Team (2025)

Esse cenário reflete também no modelo energético global, amplamente baseado em fontes fósseis. De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA), no ano de 2022 o setor energético foi responsável por mais de 75% do total de emissões de GEE no mundo. No Brasil, esse valor correspondeu a cerca de 16% das emissões brutas totais, ficando atrás das emissões provenientes de mudanças no uso da terra e agropecuária (SEEG, 2022). Essa dependência gera vulnerabilidades econômicas, como a instabilidade nos preços internacionais do petróleo e as tensões geopolíticas associadas ao controle das fontes de energia (IEA, 2024). Destaca-se então a necessidade de sistemas de energia mais limpos e eficientes, a fim de reduzir os riscos associados à segurança energética.

2.1.2 Cenário energético atual

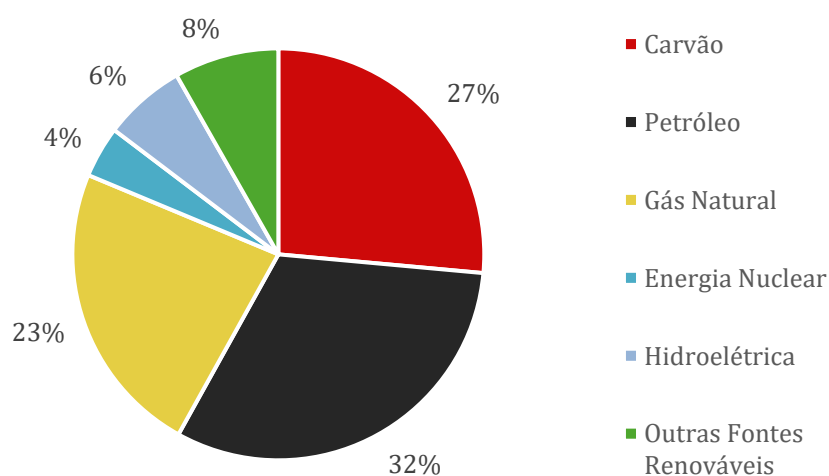
No contexto atual, o cenário energético mundial (Figura 2) é marcado por dissonâncias entre avanços tecnológicos, crescimento econômico desigual e desafios ambientais cada vez mais alarmantes. Em 2023, o consumo global de energia primária apresentou um crescimento de 2%, atingindo 620 EJ (exajoule, 10^{18} J), com os combustíveis fósseis representando cerca de 84% da matriz energética mundial. No mesmo ano, o carvão atingiu recorde histórico de consumo, ultrapassando 164 EJ, com crescimento sete vezes acima da média dos últimos dez anos. O consumo de petróleo em 2023 também atingiu patamares inéditos, superando a marca

de 100 milhões de barris por dia (EI, 2024), refletindo uma retomada da mobilidade global dos impactos pós-pandemia e uma recuperação na demanda e oferta (EIA, 2025).

Em contraste, as fontes renováveis – incluindo hidroelétrica, eólica, solar, biocombustíveis e outras alternativas provenientes destas fontes – representaram apenas 30% da geração elétrica total em 2023. Dentre estas, a América do Sul e Central registrou uma contribuição total de 72% da geração elétrica oriunda dessas fontes. Apesar de um tênue aumento da participação das fontes renováveis na matriz energética, as emissões de GEE relacionadas a energia atingiram o pico de 40 GtCO₂ (gigatoneladas de CO₂) e pela primeira vez, impulsionadas principalmente pela queima de combustíveis fósseis, que responde por cerca de 87% desse total (EI, 2024).

O gás natural é um combustível fóssil com intensidade de carbono relativamente baixa. Em 2023, sua participação na matriz de geração elétrica global representou cerca de 23%, e sua demanda, apesar de estável, não foi suficiente para compensar o aumento do uso de combustíveis mais intensivos em carbono, como o carvão e o petróleo (EI, 2024). Esse quadro foi agravado por eventos geopolíticos que impactam diretamente o mercado energético global. Desde a invasão russa à Ucrânia em fevereiro de 2022, o fornecimento de gás natural, que dependia fortemente das importações russas, sofreu cortes severos, aumentando significativamente os preços no mercado internacional e forçando países europeus a recorrerem a fontes mais poluentes (BRUNSCH *et al.*, 2025), revertendo avanços em direção à descarbonização.

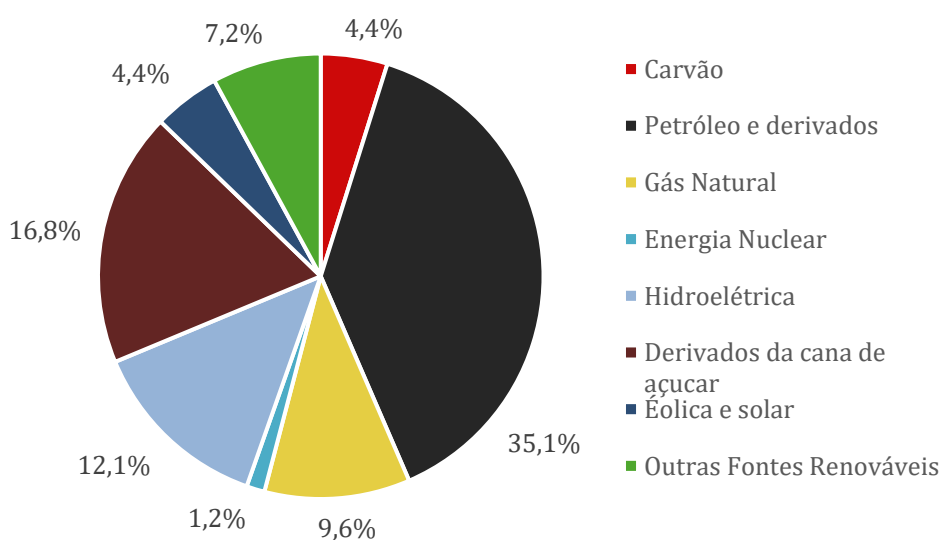
Figura 2 – Matriz energética mundial 2023



Fonte: Adaptado de EI – The Energy Institute (2024)

A matriz energética nacional (Figura 3), engloba todas as fontes de energia consumidas no país, incluindo os combustíveis para transportes, o gás para a indústria e residências, e a geração de eletricidade. Em 2023, as fontes renováveis responderam por 49,1% da oferta interna de energia, representando um aumento de 7,4% em relação ao ano anterior. Dentre essas, 16,8% são provenientes de fontes biomassa da cana, 12,1% proveniente de energia hidráulica, 2,6 eólica e 1,7% solar. Já as fontes não renováveis representaram cerca de 50,9%, indicando um aumento de 0,2% em relação à 2022. A produção de petróleo cresceu 12,6%, atingindo 3,4 milhões de barris diários em 2023, e seu consumo cresceu em 2,0% em relação à 2022. No mesmo ano, o gás natural apresentou queda de 4,9%, participando de 9,6% na matriz energética. O carvão a vapor, utilizado na geração de energia também teve demanda diminuída em 2,1% (EPE, 2024). Por fim, o Brasil é o único país do BRICS (Brasil, Rússia, Índia, China e África do Sul) com uma matriz energética fortemente baseada em biocombustíveis e biomassa, possuindo a menor participação de combustíveis fósseis dentre os países participantes (LOSEKANN; TAVARES, 2021).

Figura 3 – Matriz energética brasileira 2023



Fonte: Adaptado de EPE – Empresa de Pesquisa Energética (2024)

Já matriz elétrica brasileira, que é definida como um subconjunto da matriz energética, se refere exclusivamente às fontes utilizadas para a produção de energia elétrica. Associação Brasileira de Energia Solar Fotovoltaica (ABSOLAR), com dados de Junho/2025, indica que dos 253.990 MW (megawatt, 10^6 W) da matriz elétrica nacional, 86,9% são gerados por fontes

renováveis, onde destacam-se as hidroelétricas com 43,3%, solar fotovoltaica com 23,2%, eólica com 13,3% e biomassa + biogás com 7,1% (Panorama [...], 2025).

O acesso à energia limpa e acessível é o sétimo dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Organização das Nações Unidas (ONU), uma lista de ações aos países com o objetivo de promover prosperidade e proteção ambiental. O ODS-7 visa garantir acesso universal à eletricidade segura e sustentável até 2030 (UN, 2023). Em 2023, cerca de 750 milhões de pessoas ainda vivem sem acesso à eletricidade e cerca de 2 bilhões dependem de combustíveis poluentes para cozinhar. A disparidade regional também é alarmante, o consumo per capita em regiões como África, Sul da Ásia e América Central e do Sul foi de apenas 30 GJ, enquanto a América do Norte atingiu 180 GJ (10^9 J), valor quase três vezes superior à média global (EI, 2024).

No Brasil, estima-se que cerca de 99,8% dos domicílios possuam acesso à energia, tanto em áreas urbanas (99,9%) quanto em áreas rurais (99,0%) (BELANDI; BRITTO, 2023). Conquanto, o país ainda sofre com casos de pobreza energética, que inclui questões como a qualidade do serviço, o custo da energia e a segregação em assentamentos informais. De acordo com o IEMA (Instituto de Energia e Meio Ambiente), cerca de 1 milhões de pessoas não possuem acesso formal à energia elétrica na Amazonia Legal. Esses dados escancaram a urgência de acelerar a transição energética com foco em equidade, ampliando o acesso à eletricidade limpa e confiável, especialmente nos países em desenvolvimento, como propõe a própria Agenda 2030.

2.1.3 Fontes renováveis

Energia renovável abrange as fontes energéticas que são disponibilizadas de forma natural e cíclica (COSTA; PRATES, 2005). Tecnologias como a energia solar, eólica, hidrelétrica, biomassa e o hidrogênio vêm sendo adotadas para reduzir os impactos ambientais de um sistema fortemente dependente de fontes fósseis, uma vez que são capazes de gerar eletricidade com emissões zero ou quase nulas de poluentes (ANG *et al.*, 2022). Diante desse potencial, as fontes renováveis apresentam-se como uma das alternativas frente a crescente preocupação com o aquecimento global, às emissões de GEE e a insegurança energética (ZOGRAFAKIS *et al.*, 2010).

Com o aumento da conscientização ambiental e das exigências internacionais, as fontes renováveis assumiram um papel central nas políticas climáticas globais. O Acordo de Paris, firmado em 2015 por 195 países, entre eles o Brasil, representou um marco no compromisso

internacional para conter as mudanças climáticas (TRINDADE; ALVIM, 2022). Baseado nas medidas adotadas pelo Protocolo de Kyoto, de 1997, o tratado fortaleceu os compromissos internacionais ao estabelecer metas mais abrangentes para a redução das emissões de gases de efeito estufa, sem distinção entre países desenvolvidos e em desenvolvimento (SCOVAZZI; LIMA, 2021).

Nesse contexto, o Brasil assumiu um compromisso com metas ambiciosas de descarbonização, como a redução de 37% das emissões de GEE até 2025, em relação aos níveis de 2005, e de 43% até 2030, utilizando a mesma referência. Além disso, o país comprometeu-se a restaurar 12 milhões de hectares de florestas, aumentar a participação de bioenergia sustentável em 18% na matriz energética e garantir que as energias renováveis representem 45% da matriz até 2030 (TRINDADE; ALVIM, 2022). Sob esse viés, as fontes renováveis apresentam-se como alternativas chave para suprir a crescente demanda energética de forma mais sustentável, acessível e compatível com os limites ecológicos do planeta.

Dentre os principais grupos de energia renovável, a hídrica é a maior fonte de energia elétrica do Brasil. É gerada a partir do movimento das águas por turbinas, que transforma energia potencial em energia mecânica (Fontes [...], 2018). Possui uma eficiência de conversão de aproximadamente 90% e contribui com cerca de 20% da geração de energia global (ANG *et al.*, 2022). Além de possuir alta capacidade geradora, os reservatórios promovem também múltiplas funções, como controle de cheias, irrigação, abastecimento urbano e processamento industrial. Entretanto, a quantidade de novos reservatórios tem declinado nos últimos anos, dadas as dificuldades enfrentadas para a construção de novas instalações (Energia [...], 2017).

A energia eólica é outra fonte renovável muito propagada, sendo gerada por meio da conversão da energia cinética dos ventos em eletricidade através de turbinas eólicas instaladas em parques terrestres ou offshore (RASHAD; KAMEL; JURADO, 2017). O Brasil possui a maior capacidade instalada de energia eólica da América Latina, embora essa fonte represente menos de 1% da capacidade total de eletricidade estimada para o país (MARTINS; PEREIRA, 2011). Apesar de suas vantagens, a energia eólica também apresenta impactos ambientais, referentes principalmente ao ciclo de vida dos materiais, ruídos gerados pelas turbinas e mortandade de aves (CHOWDHURY *et al.*, 2022).

No mesmo segmento, a bioenergia é gerada a partir da biomassa, proveniente de matéria orgânica de origem vegetal ou animal. É uma fonte diretamente ligada ao aproveitamento de resíduos orgânicos, como resto de alimentos, excrementos animais, resíduos florestais e agrícolas. No Brasil, o bagaço da cana de açúcar é amplamente utilizado (Fontes [...], 2018). A queima da biomassa emite baixos níveis de GEE quando comparado às fontes comumente

utilizadas. Entre os derivados da biomassa estão os biocombustíveis, como o etanol e o biodiesel, produzido a partir de óleos vegetais e gorduras orgânicas (ATADASHI *et al.*, 2012). Outro subproduto da biomassa é o biogás, gerado por meio da digestão anaeróbica de resíduos orgânicos, sendo uma alternativa viável ao gás natural, emitindo entre 50% e 90% menos poluentes orgânicos (LANSING; BOTERO; MARTIN, 2008).

A energia solar é uma das alternativas renováveis mais promissoras e amplamente empregadas globalmente, por ser abundante, limpa e acessível, podendo ser aproveitada em forma de calor (térmica) ou de luz (fotovoltaica). Atualmente atende a 2% da demanda global de eletricidade (ANG *et al.*, 2022), com destaque para o Brasil, que apresenta alta irradiação solar e baixa variabilidade sazonal, tornando a energia solar economicamente viável em praticamente todo o território nacional (LANSING; BOTERO; MARTIN, 2008).

Ainda assim, existem diversos desafios relacionados principalmente à vida útil das células fotovoltaicas, levantando preocupações ambientais com o descarte de resíduos, estimado em cerca de 3 milhões de toneladas de painéis até 2035 (SAMPAIO; GONZÁLEZ, M. O. A., 2017). Outro ponto crítico da energia solar é o seu funcionamento intermitente, pois os painéis não produzem energia durante a noite ou em dias nublados, exigindo o uso de baterias para armazenamento, em sistema *off-grid*, ou conexão com a rede de distribuição, em sistema *on-grid*. Essas baterias garantem o fornecimento contínuo de eletricidade, mas representam um alto custo inicial e de manutenção, além de terem vida útil limitada, tornando mais desafiadora a adoção da fonte (FRANCISCO *et al.*, 2024).

Nesse contexto, o hidrogênio apresenta-se como vetor químico de energia. A energia armazenada no hidrogênio é considerada limpa, não tóxica e de alta densidade energética gravimétrica (120 MJ kg^{-1} contra 40 MJ kg^{-1} da gasolina), podendo ser gerada por diferentes métodos, como gaseificação de carvão, processos termoquímicos e, especialmente, pela eletrólise da água, que utiliza eletricidade para separar hidrogênio e oxigênio (ROSEN; SCOTT, 1998). Quando essa eletricidade provém de fontes renováveis, como a energia solar, obtém-se o hidrogênio verde, capaz de armazenar energia excedente das fontes intermitentes e sazonais, e liberá-la quando necessário (NASRULLAH *et al.*, 2011), sendo uma alternativa sustentável e promissora para promover a transição energética global rumo a uma matriz mais limpa.

2.2 HIDROGÊNIO

O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo, representando cerca de 75% de sua massa e 1% da crosta terrestre (NASRULLAH *et al.*, 2011). Possui alto potencial

energético, não é tóxico e libera apenas vapor de água em sua queima, sendo então um dos principais candidatos a combustível alternativo para um sistema energético mais limpo e sustentável. O hidrogênio dificilmente se encontra disponível em sua forma elementar, sendo necessária a produção através de outras fontes.

Sua produção pode ser realizada por diversas fontes, renováveis ou não. Em processos utilizando combustíveis fósseis, destacam-se a reforma a vapor e a decomposição catalítica do gás natural e a gaseificação do carvão. Já os processos limpos incluem a eletrólise da água, os ciclos termoquímicos, e métodos mais avançados como os processos fotoquímicos, fotoeletroquímicos e fotobiológicos (VISWANATH, 2004), além das estratégias de transformação a partir de biomassa e biocombustíveis.

2.2.1 O combustível do futuro: história e particularidades

O hidrogênio firma-se como uma tecnologia promissora para geração de energia elétrica, principalmente devido às suas propriedades únicas. Dentre seus isótopos, o prótio (^1H) é o mais comum na natureza e possui apenas um próton; o deutério (^2H) que possui um próton e um nêutron e é utilizado como moderador em reatores nucleares e estudos de efeito isotópico; e o trítio (^3H), que possui dois nêutrons e um próton, é um isótopo radioativo com aplicações em fusão nuclear e radiomarcagem. Em sua forma molecular (H_2), dois átomos de hidrogênio unem-se por ligação covalente que armazena $120,7 \text{ MJ kg}^{-1}$ energia por unidade de massa (ESTÊVÃO, 2008).

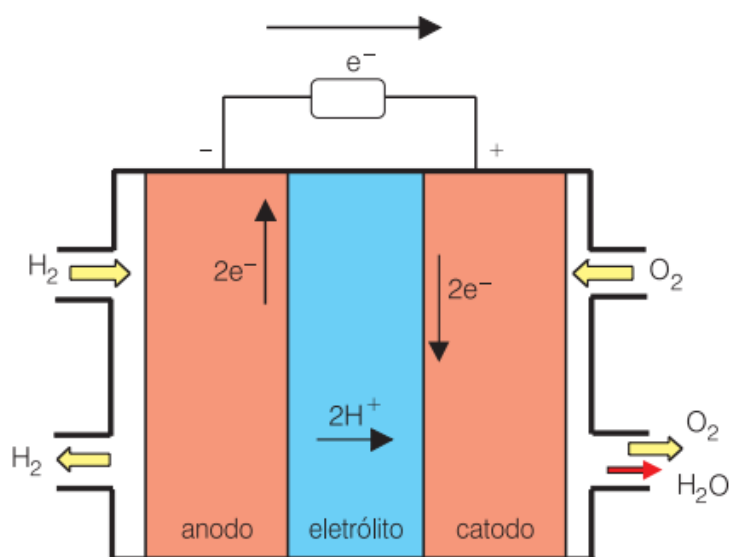
A sua capacidade energética é estudada desde o século XVIII. Em 1766, o cientista britânico Henry Cavendish identificou um gás inflamável liberado na reação entre ácido e metais, descobrindo também que a combustão entre esse gás e o ar na presença de faíscas elétricas gerava água. Em 1783, Jacques Charles utilizou esse gás para inflar o primeiro balão de reconhecimento militar. Anos após, em 1785, Antoine Lavoisier, ao reproduzir os experimentos de Cavendish, batizou o novo gás de hidrogênio. Em 1800, William Nicholson e Anthony Carlisle descobriram que o hidrogênio podia ser obtido por meio da eletrólise da água, marcando o início da produção controlada de hidrogênio (SASAKI *et al.*, 2016).

No século XX, Ferdinand von Zeppelin construiu dirigíveis que cruzaram o Atlântico com hidrogênio como gás de sustentação. A partir da década de 1960, o hidrogênio líquido passou a ser utilizado como combustível para foguetes a partir dos programas espaciais da NASA (*National Aeronautics and Space Administration*), que possui o maior tanque de armazenamento de hidrogênio líquido do mundo no Centro Espacial Kennedy. Já na indústria,

a produção de hidrogênio teve grande crescimento com o desenvolvimento do processo Haber-Bosch, criado por Fritz Haber, para sintetizar amônia a partir de hidrogênio e nitrogênio, essencial para a produção de fertilizantes (SASAKI *et al.*, 2016).

Quanto a conversão de hidrogênio em energia, uma das aplicações mais promissoras no ponto de vista sustentável, são as células a combustível (Figura 4). Desenvolvidas por Sir. William Grove no século XIX, as células convertem a energia química em energia elétrica através de eletrodos separados por um eletrólito e interligados por um circuito externo, liberando apenas vapor d'água como subproduto. Embora o conceito exista há mais de um século, as aplicações práticas começaram a ganhar relevância apenas nas últimas décadas, devido a crescente necessidade de reduzir emissões de poluentes (VILLULLAS; TICIANELLI; GONZALEZ, 2002).

Figura 4 – Esquema de célula a combustível de hidrogênio/oxigênio



Fonte: VILLULLAS *et al.* (2002)

2.2.2 Métodos de produção

Atualmente, a produção de H_2 é predominantemente dependente de combustíveis fósseis, onde cerca de 95% do hidrogênio global é gerado a partir do gás natural e do carvão, e somente 5% é produzido por eletrólise. Essa dependência faz com que as emissões variem de acordo com o método. Para facilitar a compreensão e a comunicação sobre os diferentes métodos de produção, uma miríade de cores tem sido amplamente utilizada para identificar a estratégia de obtenção e ajudar a distinguir o nível de impacto ambiental associado a cada

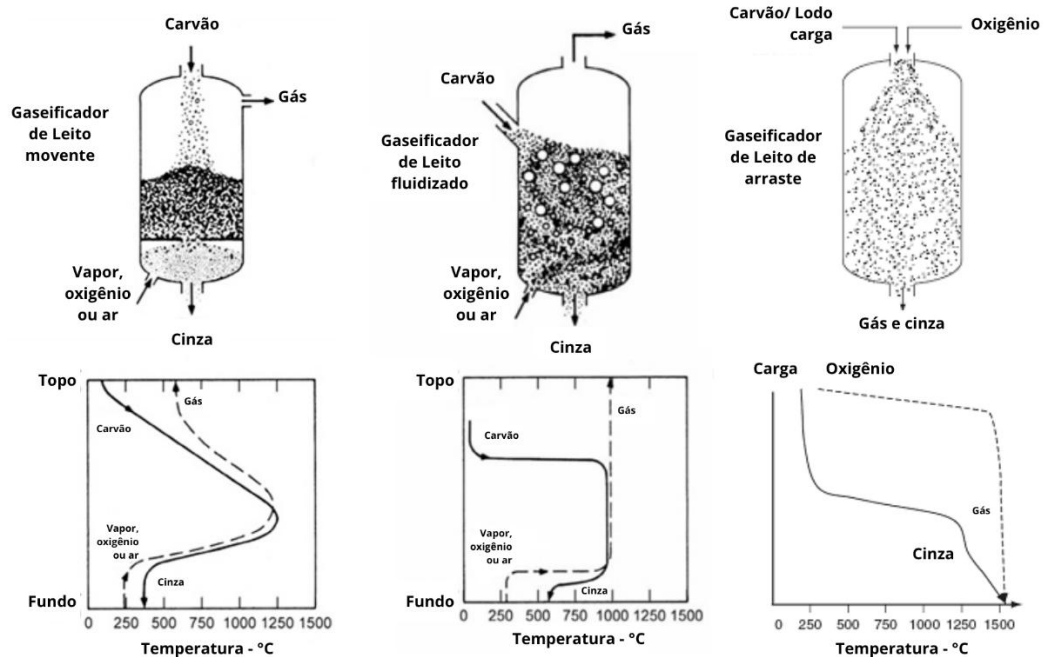
processo, embora não substitua a necessidade de avaliações técnicas baseadas nas emissões de GEE ao longo do ciclo de vida, pois algumas fontes mistas não se enquadram perfeitamente em uma única cor (IRENA, 2020).

Os métodos de produção de hidrogênio que possuem mais relevância são aqueles através da gaseificação do carvão mineral (H_2 preto ou marrom), bastante utilizados, mas com alta liberação de GEE; os processos de reforma a vapor do gás natural (H_2 cinza ou azul), que possuem baixo custo e são poluentes; o H_2 cor musgo, que utiliza reforma de biogás, gaseificação ou biodigestão anaeróbica de biomassa ou biocombustíveis; e o H_2 verde, feito através da eletrólise da água dada por fontes renováveis. Há ainda outras fontes utilizadas, como os métodos por pirólise do metano, utilização de energia nuclear como fonte e extração geológica em camadas da crosta continental, que correspondem ao hidrogênio turquesa, rosa e branco, respectivamente (EPE, 2021).

2.2.2.1 Produção pela gaseificação do carvão natural (H_2 preto/marrom)

São tipos de hidrogênio obtidos através do processo de gaseificação do carvão, que converte o carbono em um gás de síntese composto principalmente por hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO). Essa conversão ocorre em temperaturas acima de 900 °C em sistemas de gaseificação como leito fixo, leito móvel, leito fluidizado ou por fluxo arrastado (Figura 5). Uma estratégia mais recente utiliza tochas de plasma, oferecendo um avanço tecnológico na produção de combustíveis a partir de resíduos sólidos (ARCOS; SANTOS, 2023; MEHMOOD *et al.*, 2025).

Figura 5 – Técnicas de gaseificação de carvão para hidrogênio preto e marrom



Fonte: Adaptado de DALPONT (2023)

A diferença entre hidrogênio marrom e preto refere-se principalmente ao tipo de carvão utilizado (Figura 6). O H_2 marrom é produzido a partir de carvões de menor grau de carbono como linhito, que possui baixo poder calorífico e alta umidade. Já o H_2 preto é obtido de carvões de maior qualidade, como o antracito, que possui uma alta quantidade de carbono fixo e uma baixa porcentagem de matéria volátil. Ambos os métodos são considerados altamente poluentes, liberando cerca de 20 toneladas de CO_2 a cada tonelada de hidrogênio produzida, tornando o método mais intensivo em carbono entre todas as formas de produção (ARCOS; SANTOS, 2023; IEA, 2019; USGS, 2013)

Figura 6 – Tipos de carvão



Fonte: Adaptado de ANDREI (2023)

Não obstante o impacto ambiental, a gaseificação do carvão ainda é amplamente utilizada, sobretudo em países como a Índia e a China, que abriga mais de 80% das 130 usinas

globais de gaseificação. Um exemplo é empresa estatal chinesa CHN Energy, considerada a maior produtora de hidrogênio no mundo, operando cerca de 80 gaseificadores capazes de gerar 8 milhões de toneladas de hidrogênio por ano, representando cerca de 12% da produção global de H₂. Essa preferência se justifica pelo baixo custo do carvão (cerca de US\$ 1 por kg de H₂) e pela infraestrutura já bem estabelecida (IEA, 2019).

A principal reação envolvida na gaseificação é dada pela Equação 1, realizada em gaseificadores sob alta pressão e temperatura. O gás resultante precisa ser purificado, pois pode conter contaminantes como cinzas, alcatrão, H₂S, NH₃, HCl, HCN, que diminuem seu poder calorífico (ARCOS; SANTOS, 2023; MEHMOOD *et al.*, 2025).



Aliadas a essa purificação, existem as tecnologias de captura e armazenamento de carbono (CCS), onde o CO₂ é coletado e transportado para um local, geralmente subterrâneo, de armazenamento permanente. A aplicação dessa técnica nas usinas de hidrogênio marrom e preto ainda é limitada e cara, sendo complexas de se implementar em larga escala. O método de forma geral, apresenta limitações devido à alta pegada de carbono, a dependência de recursos fósseis e a pressão política e econômica à transição energética (REDAÇÃO REVISTA AMAZÔNIA, 2024)

2.2.2.2 Produção pela reforma a vapor do gás natural (H₂ cinza/azul)

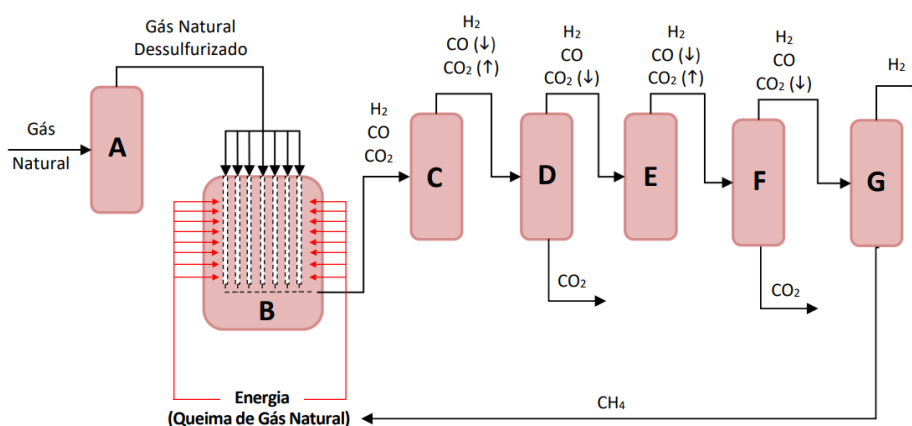
A produção de hidrogênio por reforma a vapor do gás natural é uma das rotas mais utilizadas na indústria atualmente. Esse processo, conhecido como Reforma a vapor do metano (SMR, do inglês *Steam Methane Reforming*), envolve uma reação química entre o metano (CH₄), principal componente do gás natural, e vapor d'água sob altas temperaturas, variando de 700 °C a 1000 °C, alta pressão e na presença de um catalisador. A reação resulta na formação de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂) (Equação 2). Em seguida, o CO reage novamente com vapor d'água em uma etapa chamada de reação de deslocamento gás-água (ou reação de *shift*), produzindo dióxido de carbono (CO₂) e mais H₂ (Equação 3) (EPE, 2022; MEHMOOD *et al.*, 2025).





Essa rota é responsável por cerca de 80% da produção mundial de hidrogênio, sendo amplamente utilizada na produção de amônia, metanol e combustíveis sintéticos (ARCOS; SANTOS, 2023), porém gera grandes volumes de CO_2 . Quando o hidrogênio é produzido por SMR sem captura de carbono (Figura 7), recebe a classificação de hidrogênio cinza. É um método econômico e tecnicamente maduro, porém diretamente associado a altas emissões de GEE, o que o torna incompatível com os objetivos de descarbonização global (IRENA, 2020).

Figura 7 – Esquema da formação de hidrogênio pela reforma a vapor com remoção de CO_2 por solventes



Fonte: EPE (2022b)

Nota: (A) Dessulfurizador, (B) Reformador, (C) Convertor de shift (primeiro estágio), (D) Absorvedor de CO_2 (primeiro estágio), (E) Convertor de shift (segundo estágio), (F) Absorvedor de CO_2 (segundo estágio), (G) Metanador, (↓) Redução da concentração, (↑) Aumento da concentração

Para atenuar esses efeitos, o hidrogênio azul utiliza a mesma rota de reforma a vapor, porém acoplada a tecnologias de captura, utilização e armazenamento de carbono (CCUS). Essas tecnologias visam capturar o CO_2 gerado durante o processo e impedir sua liberação na atmosfera. Existem diferentes formas de captura, como a pré-combustão, onde a remoção ocorre antes da conclusão da combustão; a pós-combustão, com a remoção de CO_2 feita após a conclusão da combustão; e combustão com oxigênio puro (oxicombustível), onde é gerado um gás de exaustão, provocando a recirculação dos gases (ARCOS; SANTOS, 2023). Quando bem implementadas, essas tecnologias podem reduzir as emissões de CO_2 em até 90%, permitindo que a produção de hidrogênio continue com menor impacto ambiental (IEA, 2019).

Apesar de ser uma possível solução de transição, a eficiência da captura de carbono, mesmo em condições ideais, é limitada a cerca de 85-95%, o que significa que 5-15% das

emissões ainda persiste. Além disso, o processo continua dependente de combustíveis fósseis, tanto em matéria-prima quanto como fonte de energia, e está sujeito à volatilidade do preço do gás natural. Há também preocupações com os vazamentos de metano durante o processo, um gás de efeito estufa muito mais potente que o CO₂, e os custos adicionais de transporte e armazenamento (IRENA, 2020).

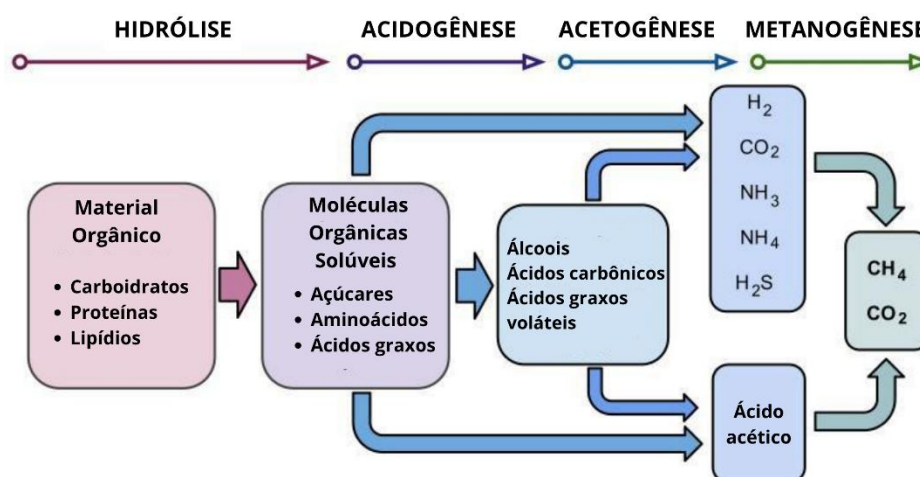
Como alternativa tecnológica, a reforma autotérmica do metano (ATR, do inglês *autothermal reforming*) surge como um processo em que o calor necessário é gerado dentro do próprio reator por meio de uma reação exotérmica, permitindo uma maior recuperação de CO₂ e facilitando sua captura. Essa tecnologia tem mostrado custos mais baixos de captura por tonelada de CO₂ em comparação com a SMR tradicional, sendo considerada uma rota promissora para projetos futuros. Porém, ainda se encontra em fase comercial emergente (EPE, 2022; IEA, 2019).

2.2.2.3 Produção a partir da biomassa e biocombustíveis (H₂ musgo)

Entre as rotas de produção de H₂, a biomassa destaca-se como uma alternativa de grande potencial, sobretudo em países como o Brasil, onde esse recurso é amplamente disponível. O hidrogênio originado desse recurso é denominado hidrogênio musgo (O Hidrogênio [...], 2024). A produção de hidrogênio musgo pode ocorrer por caminhos como biodigestão anaeróbica, reformas catalíticas e gaseificação de biomassa ou biocombustíveis, que transformam materiais orgânicos em H₂.

Na biodigestão anaeróbica (Figura 8), microrganismos metabolizadores de carga orgânica são introduzidos na biomassa em ambiente sem oxigênio. Esses microrganismos decompõem os compostos orgânicos, liberando gás hidrogênio, metano e gás carbônico. O processo inicia-se com o tratamento da biomassa, para torná-la mais acessível à digestão microbiana, seguido pela fermentação anaeróbica que é dividida em duas fases, sendo a primeira um processo acidogênico, onde o hidrogênio é gerado, e a segunda o metanogênico, onde o metano é produzido. Já no processo de separação, é realizada a purificação do H₂ e do metano. Como a fermentação é dividida em duas fases, a complexidade da separação pode ser reduzida (IEA, 2019; O Hidrogênio [...], 2024).

Figura 8 – Esquema de biodigestão anaeróbica



Fonte: Adaptado de REA (2014)

As reformas catalíticas envolvem a aplicação de catalisadores para acelerar reações químicas que degradam os compostos orgânicos presentes na biomassa, liberando H₂ (O Hidrogênio [...], 2024). Já na gaseificação, a biomassa é exposta a altas temperaturas na presença de quantidades controladas de oxigênio ou vapor, gerando um gás de síntese composto por H₂, CO, CH₄ e outros gases. O processo é similar a gaseificação do carvão, e inicia-se com a pirólise, onde há a decomposição térmica da biomassa sem oxigênio, seguida pelas reações com vapor e CO₂. Para aumentar o teor de hidrogênio, aplica-se a reação de deslocamento gás-água. Posteriormente, o hidrogênio é separado por métodos como adsorção por oscilação de pressão ou separação por membranas, obtendo-se um produto de alta pureza (MEHMOOD *et al.*, 2025).

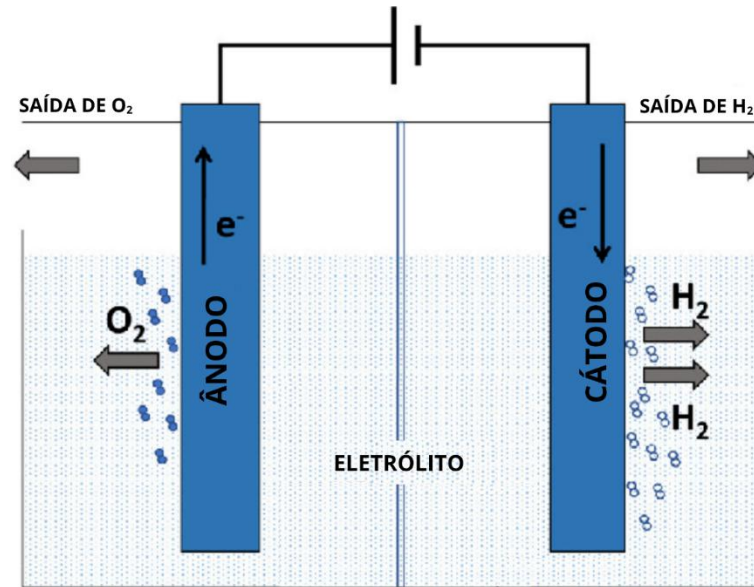
Apesar da emissão de CO₂ em algumas dessas rotas, especialmente nas termoquímicas, o processo pode ser considerado carbono neutro ou até mesmo negativo, desde que associado à captura e armazenamento de carbono (CCS). Isso porque o carbono liberado durante a conversão da biomassa faz parte de um ciclo natural de curto prazo, diferentemente dos combustíveis fósseis que introduzem carbono fóssil na atmosfera. Por esse motivo, há um debate sobre se o hidrogênio gerado a partir da biomassa pode ser classificado como hidrogênio verde (ARCOS; SANTOS, 2023; IEA, 2019).

2.2.2.4 Produção pela eletrólise da água com fontes renováveis (H₂ verde)

A produção de hidrogênio por meio da eletrólise consiste na utilização de energia elétrica para realização do processo de “*Water splitting*”, dado pela quebra das moléculas de

água (H₂O) em H₂ e O₂ (Figura 9). Quando a eletrólise é alimentada por fontes renováveis, como solar, eólica ou hidrelétrica, o H₂ produzido é denominado hidrogênio verde, totalmente livre de emissões de carbono e essencial para o processo de descarbonização global (ARCOS; SANTOS, 2023; NASRULLAH *et al.*, 2011).

Figura 9 – Esquema do processo de eletrólise da água



Fonte: Adaptado de YUE *et al.* (2021)

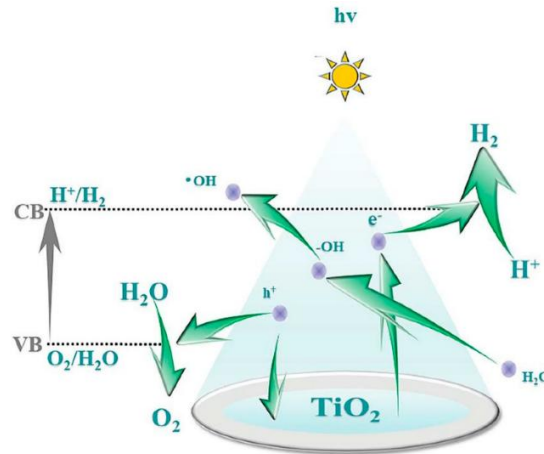
A reação ocorre em um eletrolisador, composto por dois eletrodos – ânodo e cátodo – e um eletrólito, sendo as reações anódica, catódica e global representadas, respectivamente, pelas Equações 4, 5 e 6, considerando um meio ácido como a água pura (BOCKRIS *et al.*, 1985). Dentre as tecnologias de eletrólise atualmente existentes, a eletrólise alcalina da água (AWE, do inglês: *alkaline water electrolysis*) é a mais tradicional e de baixo custo, porém com menor densidade energética e tempo de resposta mais longo. Já a eletrólise por membrana de troca de prótons (PEM, do inglês: *proton exchange membrane*) oferece maior eficiência e integração com fontes intermitentes, como a solar e eólica, embora seus custos ainda sejam elevados. A eletrólise por óxido sólido (SOEC, do inglês: *solid oxide electrocatalysis*) opera em altas temperaturas e possui elevada eficiência, mas exige materiais resistentes e caros (ARCOS; SANTOS, 2023).



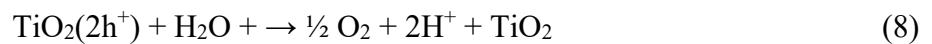
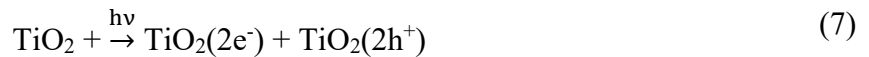
O Brasil é um território com expressivo potencial para a produção de H₂ verde, dada a disponibilidade de áreas com alta incidência solar e bons ventos, somada à infraestrutura existente de geração hidrelétrica e à regulamentação favorável às fontes renováveis (LARA; RICHTER, 2023). Nesse contexto, a região Nordeste se sobressai por possuir a maior taxa de irradiação solar média do Brasil, com cerca de 5,5 kWh m⁻² dia, favorecendo o aproveitamento dos raios solares (VIANA; SAUAIA; KOLOSZUK, 2024). Considerando a utilização direta da luz solar para a produção de hidrogênio, destacam-se a fotocatalise e a fotoeletrocatalise. Ambas buscam aumentar a eficiência energética do processo, aproveitando diretamente a radiação solar como fonte de energia.

2.2.2.4.1 *Fotocatalise*

A fotocatalise, dada pela fotólise da água, é um processo em que um semicondutor fotocatalisador, ao ser irradiado por luz, absorve fótons e gera pares elétron-buraco. A fotogeração do par no semicondutor ocorre quando a energia da luz incidente é maior do que o *band-gap* – intervalo de energias proibidas entre a banda de condução (BC) e a banda de valência (BV) – do semicondutor, excitando os elétrons da BV para a BC e deixando buracos na banda de valência. Esses portadores de carga migram para a superfície do catalisador e participam de reações redox com espécies presentes no meio, convertendo energia solar em energia química armazenada em forma de hidrogênio, como mostra a Figura 10 (ARCOS; SANTOS, 2023; PARAMASIVAM *et al.*, 2012).

Figura 10 – Mecanismo de fotocatalise da água com TiO₂Fonte: SUN *et al.* (2019)

Fujishima e Honda (1972) demonstraram a possibilidade de decompor a água apenas com luz, utilizando um eletrodo de TiO₂ irradiado e um contraeletrodo de platina, sem aplicação de energia externa. O processo só ocorre se atender uma dessas três condições: quando o potencial de evolução do oxigênio for mais negativo do que o do hidrogênio em condições normais; quando o potencial de evolução do hidrogênio for mais positivo do que o do oxigênio em condições normais; e quando as duas condições citadas ocorrem juntas, o do oxigênio torna-se mais negativo e o do hidrogênio mais positivo, até que a evolução do oxigênio ocorra em potencial mais negativo que a do hidrogênio. Sendo assim, o esquema proposto foi dado pelas Equações 7, 8, 9 e 10, onde o sentido da corrente indica que a oxidação – evolução de O₂ – ocorre no TiO₂, enquanto a redução – evolução de H₂ – ocorre na platina (FUJISHIMA; HONDA, 1972).



Onde a Equação 7 representa a excitação do TiO₂ pela luz, promovendo um elétron (e⁻) e deixando um buraco de elétron (h⁺) na banda de valência. As Equações 8 e 9 apresentam processos que ocorrem ao mesmo tempo nos eletrodos de TiO₂ e platina, respectivamente. Após a separação de cargas do TiO₂ (e⁻ + h⁺) ocorre a reação anódica de formação de oxigênio e recuperação dos elétrons na superfície do TiO₂ (Eq. 8) e a reação catódica de evolução de

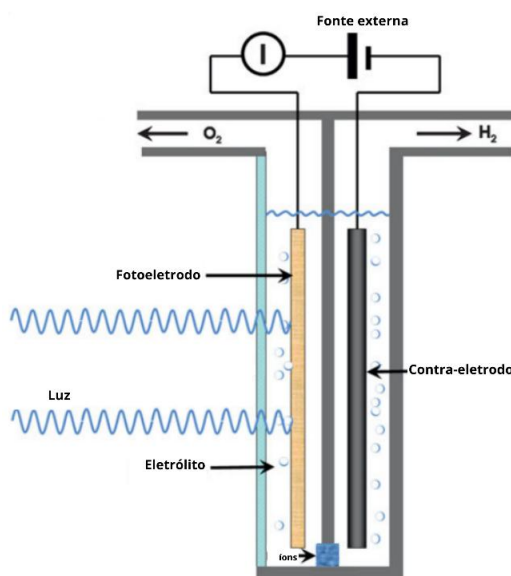
hidrogênio na superfície da platina (Eq. 9). A Equação 10 apresenta a equação global da reação de quebra da molécula da água via fotocatalise, onde o $h\nu$ é referente aos fótons absorvidos pelo semicondutor.

Além de participar de reações redox, os elétrons (e^-) e buracos (h^+) podem seguir caminhos competitivos e indesejados, como a recombinação, seja por transição direta de banda para banda ou por estados de armadilha no volume ou na superfície, que limita a eficiência do processo. O fenômeno de fotocorrosão pode acontecer na superfície dos semicondutores, como o TiO_2 , devido a não reposição dos elétrons nos buracos de elétrons (PARAMASIVAM *et al.*, 2012).

2.2.2.4.2 Fotoeletrocatalise

Fujishima, Rao e Tryk (2000) caracterizam a fotoeletrocatalise, fundamentada pela fotoeletrólise da água, como a integração entre a absorção de luz por materiais semicondutores e a aplicação de um potencial externo (Figura 11). O processo foi demonstrado experimentalmente por um eletrodo de TiO_2 acoplado a um contraeletrodo de platina (Pt). Quando irradiado com luz ultravioleta (UV) em comprimentos de onda menores que aproximadamente 415 nm, foi observada a geração de fotocorrente, evidenciando a separação de cargas e o fluxo de elétrons do fotoânodo de TiO_2 para o contraeletrodo de Pt, através do circuito externo.

Figura 11 – Célula fotoeletroquímica para produção de hidrogênio gasoso



Fonte: Adaptado de OSTERLOH (2011)

Hisatomi (2014) descreve o princípio fundamental da fotoeletrocatalise, que envolve o alinhamento do nível de Fermi – estado entre a BV e a BC ocupado com maior energia – do semicondutor com o potencial redox da solução. A aplicação de uma tensão externa entre o fotoeletrodo e o contraeletrodo permite superar barreiras energéticas, promovendo reações de oxirredução mesmo quando os potenciais naturais dos eletrodos são insuficientes. A quebra da molécula da água requer um potencial elétrico mínimo de 1,23 V *vs.* RHE, descrita termodinamicamente pela separação de potencial elétrico entre as linhas de redução do oxigênio e hidrogênio, que equivale a 1,23 V *vs.* RHE.

A eficiência do processo, no entanto, depende de diversos fatores, como a largura do *band-gap* do semicondutor, as propriedades da interface semicondutor-solução, e a presença de catalisadores na superfície dos eletrodos. Estudos posteriores mostraram que a incorporação de metais nobres à superfície de semicondutores pode melhorar substancialmente a atividade catalítica, promovendo uma maior eficiência na fotoeletrocatalise. Essa melhoria está diretamente correlacionada à densidade de corrente de troca do metal depositado, influenciando de maneira determinante os processos de transferência de carga (BOCKRIS *et al.*, 1985).

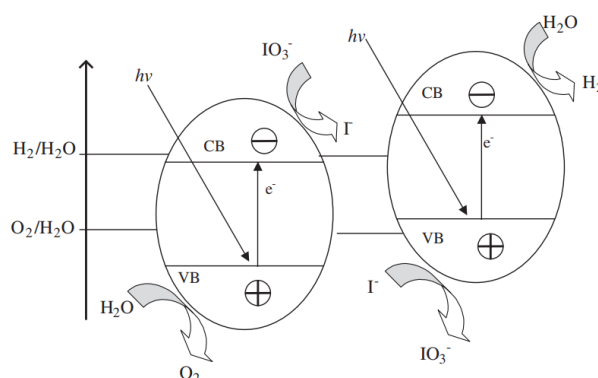
No geral, a fotocatalise e a fotoeletrocatalise compartilham as mesmas etapas fundamentais, como a geração de pares elétron-buraco por irradiação luminosa, a oxidação da água no fotoânodo, a transferência de elétrons para o cátodo e a posterior redução de H^+ em H_2 . De maneira individual, a fotocatalise se destaca pela simplicidade, dispensando equipamentos adicionais na fabricação de eletrodos e na aplicação de voltagem, além de oferecer uma maior área de superfície reativa. No entanto, é um processo totalmente limitado pela eficiência do fotocatalisador e suas propriedades óptico-eletrônicas. Por outro lado, a fotoeletrocatalise utiliza uma fonte externa que favorece as reações redox e permite uma separação eficiente dos gases H_2 e O_2 , gerados separadamente nos eletrodos, evitando reações indesejadas e melhorando a segurança e viabilidade comercial. Embora ambos os métodos sejam bem similares, a fotoeletrocatalise oferece maior controle, eficiência e escalabilidade na produção de H_2 verde (LIAO; HUANG, C.-W.; WU, J. C. S., 2012).

2.2.2.4.3 Agentes de sacrifício

Na busca por aumentar a eficiência nos processos acima citados, o uso de agentes de sacrifício, também conhecidos como capturadores de buraco (do inglês: *hole scavengers*) ou como agentes de sacrifício, que atuam doando elétrons, são essenciais para uma recombinação

rápida entre elétrons e buracos fotogerados (Figura 12). Esses agentes reagem de forma irreversível com os buracos da banda de valência (BV), impedindo a recombinação com os elétrons da banda de condução (BC), resultando em uma maior separação de cargas e, consequentemente, uma maior eficiência na geração de hidrogênio (BERR *et al.*, 2012; NI *et al.*, 2007).

Figura 12 – Produção fotocatalítica de H_2 utilizando I^-/IO_3^-



Fonte: NI (2007)

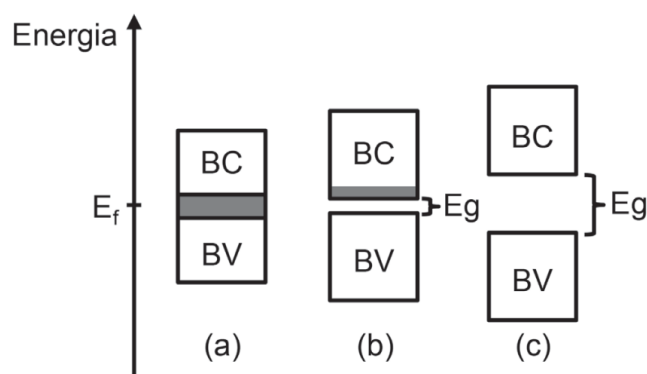
Um exemplo é o TiO_2 empregado em sistemas fotocatalíticos, que, ao utilizar água destilada como eletrólito, apresenta desempenho limitado e dificuldade na separação da água. A adição de doadores de elétrons, como compostos orgânicos (metanol, etanol, ácido láctico, EDTA) ou íons inorgânicos (como S^{2-}/SO_3^{2-} , Ce^{4+}/Ce^{3+} e IO_3^-/I^-), pode melhorar significativamente a eficiência ao estabilizar os portadores de carga. Estudos mostram que diferentes agentes de sacrifício influenciam diretamente a taxa de produção de H_2 , com destaque para o EDTA e o metanol, que se mostraram particularmente eficazes na separação das cargas e na geração de hidrogênio (NI *et al.*, 2007).

Além da eficiência aumentada, o uso contínuo de agentes de sacrifício é vantajoso também do ponto de vista econômico e ambiental, pois muitos agentes utilizados, como sulfetos e sulfitos, são subprodutos industriais da queima de combustíveis fósseis, especialmente na indústria petroquímica. Assim, sua utilização em sistemas de produção de H_2 , pode representar uma forma inteligente de reaproveitamento de resíduos, tornando o processo mais sustentável (BERR *et al.*, 2012).

2.3 SEMICONDUTORES

Os semicondutores desempenham uma posição fundamental na Ciência dos Materiais, situando-se entre os condutores e os isolantes em termos de condutividade elétrica (Figura 13). Essa propriedade intermediária decorre da estrutura eletrônica característica, na qual, no zero absoluto (0 K), a banda de valência (BV) é totalmente preenchida e a banda de condução (BC) vazia, comportando-se como um material isolante. As bandas são separadas por uma banda proibida de energia, o *band-gap*, cuja magnitude determina diretamente a facilidade com que os elétrons podem ser excitados da BV para a BC, permitindo o transporte de corrente elétrica (BACCARO; GUTZ, 2018; CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Figura 13 – Diagrama de bandas para (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes



Fonte: BACCARO (2018)

Nota: (E_g) *band-gap*, (E_f) nível de Fermi a 298,15 K, área sombreada em cinza aponta a presença de estados ocupados com capacidade de transporte de carga

Historicamente, o conceito de condutor elétrico foi formalmente introduzido por Jean Théophile Désagulliers no século XVIII, em sua distinção entre corpos elétricos e não elétricos. No entanto, foi Alessandro Volta, com seus experimentos envolvendo eletricidade, quem reconheceu primeiro os materiais com propriedades intermediárias entre condutores e isolantes, os chamados semicondutores, como descrito em uma apresentação à Royal Society em 1782. Posteriormente, cientistas como Davy e Faraday estudaram como a temperatura influenciava a condutividade elétrica de metais e compostos, observando que enquanto a condutividade dos metais diminuía com o aumento da temperatura, certos compostos, como óxidos, carbonatos, sulfetos, nitratos, haletos, apresentavam um comportamento oposto, revelando indícios de comportamento semicondutor (BUSCH, 1989).

O funcionamento dos semicondutores, especialmente em aplicações fotocatalíticas, depende diretamente do posicionamento relativo de suas bandas. Quando um semicondutor é irradiado com fótons cuja energia é igual ou superior ao *band-gap*, elétrons são promovidos da

BV para a BC, gerando pares elétron-buraco. Se esses portadores de carga alcançarem a superfície do material antes de se recombinarem – processo que libera calor ou luz –, eles podem participar de reações redox com espécies adsorvidas. Para que essas reações ocorram eficientemente, o nível de energia da BC precisa estar acima do potencial de redução do hidrogênio, e o da BV, abaixo do potencial de oxidação da água (NI *et al.*, 2007).

Apesar de muitos materiais atenderem aos critérios de posicionamento de bandas e outros requisitos teóricos, poucos apresentam simultaneamente estabilidade química, resistência à fotocorrosão e longa vida útil dos portadores de carga. Dentre os candidatos disponíveis, o dióxido de titânio (TiO₂) permanece como o fotocatalisador mais amplamente utilizado devido à sua alta atividade, baixo custo e excelente estabilidade, embora suas limitações na absorção de luz visível incentivem a busca por novos materiais e estratégias de modificação de bandas (NI *et al.*, 2007).

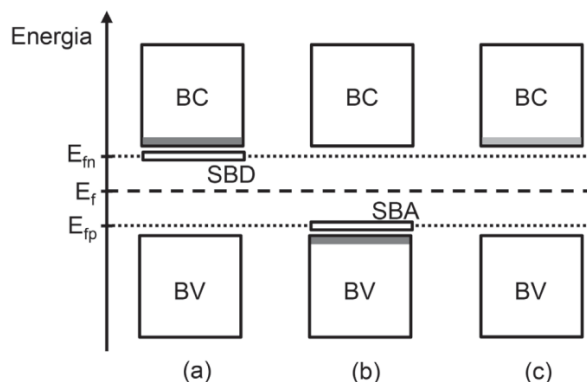
2.3.1 Posicionamento de bandas

Os semicondutores se distinguem dos condutores e isolantes principalmente pela magnitude do espaçamento entre a banda de valência, ocupada por orbitais de menor energia, e a banda de condução, onde elétrons livres podem se mover e transportar carga elétrica. Nos condutores metálicos, essas bandas se sobrepõem, o que permite o fluxo contínuo de elétrons. Já nos isolantes, a largura do *band-gap* é ampla (> 4 eV), impedindo a excitação dos elétrons da BV para a BC, tornando-os eletricamente inertes em condições normais. Em contraste, semicondutores apresentam um *band-gap* mais estreito (geralmente entre 0,1 e 4 eV), o que permite que, sob certas condições, como excitações e estímulos externos, os elétrons sejam promovidos e contribuam para a condução elétrica (BACCARO; GUTZ, 2018; CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Os semicondutores intrínsecos são aqueles cuja condutividade tem como base a estrutura eletrônica em sua forma de metal puro. Por outro lado, quando átomos de impurezas são incorporados na estrutura de um semicondutor, modificando suas propriedades elétricas, este é classificado como extrínseco (Figura 14). Quando a dopagem é com elementos que possuem elétrons a mais (como fósforo em silício), formam-se semicondutores do tipo “n”, onde os elétrons são os portadores de carga majoritários. Esses elétrons são facilmente promovidos à BC, pois os estados doadores estão muito próximos ($\sim 0,1$ eV). Já a dopagem com elementos com um elétron a menos (como boro em silício) gera semicondutores do tipo “p”, onde os buracos são os portadores de carga majoritários. Esses buracos são representados como

estados aceitadores próximos ao topo da BV (BACCARO; GUTZ, 2018; CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Figura 14 – Diagrama de bandas em semicondutores extrínsecos a) tipo "n", b) tipo "p" e c) intrínseco



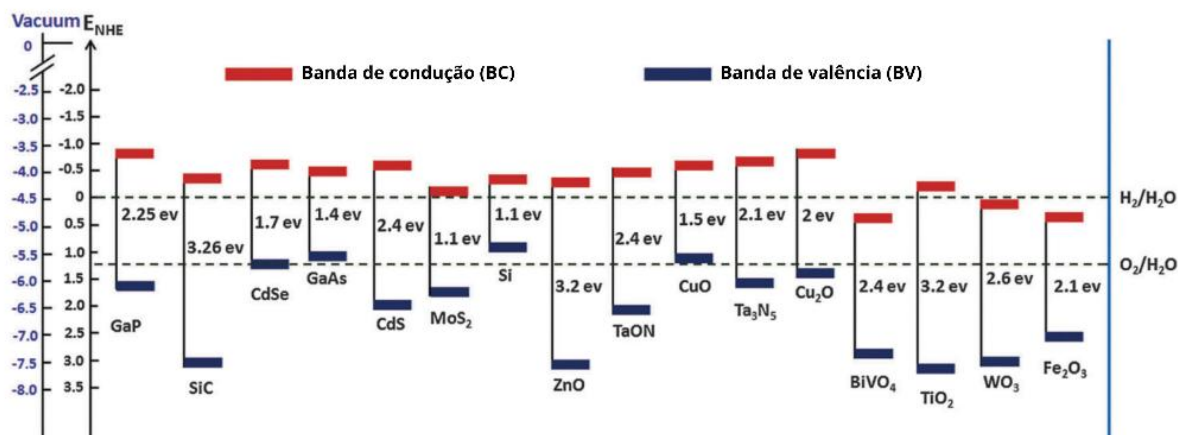
Fonte: BACCARO (2018)

Nota: (E_f) nível de Fermi do semicondutor intrínseco, (E_{fn}) nível de Fermi do semicondutor tipo “n”, (E_{fp}) nível de Fermi do semicondutor tipo “p”, (SBD) sub-banda doadora, (SBA) sub-banda aceitadora, área sombreada em cinza aponta a presença de estados ocupados com capacidade de transporte de carga

O posicionamento relativo das bandas em relação ao nível de Fermi e aos potenciais eletroquímicos também determina a aplicação dos semicondutores, como na produção fotoeletroquímica de hidrogênio e em outras aplicações fotocatalíticas e fotoeletrocatalíticas. A análise termodinâmica permite descrever o potencial elétrico das bandas de valência e condução em relação ao nível do vácuo ou ao eletrodo normal de hidrogênio (NHE). A Figura 15 apresenta o posicionamento relativo de bandas de diferentes semicondutores em reação ao vácuo e ao NHE. Verifica-se o alinhamento das bandas de cada semicondutor e seu posicionamento relativo aos potenciais de redução do hidrogênio e oxigênio. Seguindo critérios termodinâmicos aplicados em eletroquímica, para que as reações catódicas e anódicas ocorram é necessário que a variação de energia de Gibbs (ΔG) seja negativa ($\Delta G < 0$). Como o potencial de célula é descrito pela expressão $\Delta G = -nFE_{célula} = -nF(E_{red}^{comp.1} - E_{red}^{comp.2})$, para que o processo eletroquímico de interesse seja espontâneo, o potencial de redução (ou o posicionamento da banda) do componente 1 deve ser mais positivo do que o do componente 2.

O alinhamento de posicionamento de bandas é especialmente importante quando dois semicondutores diferentes são unidos, formando uma heterojunção de semicondutores. O alinhamento de bandas de energia na interface dos diferentes semicondutores é importante para o desenho e otimização de diversos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, e neste caso, potencializar as reações anódicas e catódicas de interesse.

Figura 15 – Posicionamento de bandas de valência e condução para diversos semicondutores



Fonte: TAMIRAT (2016)

Quando um semicondutor é imerso em uma solução eletrolítica, ocorrem fenômenos de superfície que levam ao alinhamento do nível de Fermi do semicondutor com o potencial redox da solução, resultando na curvatura das bandas na interface. Em semicondutores do tipo “n”, utilizados como fotoânodos, os buracos excitados sob iluminação são usados em reações de oxidação, gerando O₂, enquanto os elétrons são direcionados para reações de redução em um contraeletrodo. Para essa reação ser possível, a BV deve ser mais positiva que o potencial de evolução de O₂. Já em semicondutores do tipo “p”, usados como fotocátodos, a BC deve ser mais negativa que o potencial de evolução de H₂, permitindo a transferência de elétrons para a solução e, consequentemente, gerando hidrogênio (HISATOMI; KUBOTA; DOMEN, 2014).

2.3.2 Dióxido de Titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio (TiO₂) é um dos semicondutores mais amplamente estudados e aplicados em processos fotoeletroquímicos, principalmente devido à sua combinação quase única de propriedades físico-químicas. Ele apresenta alta estabilidade química, resistência à fotocorrosão, é ambientalmente amigável, abundante, de baixo custo e não tóxico. Essas características o tornam o TiO₂ um candidato ideal para diversas aplicações como a fotodegradação de poluentes, síntese fotoorgânica, bioimplantes, sensores e, especialmente, processos fotocatalíticos para produção de H₂ (FUJISHIMA; ZHANG, Xintong, 2006; PARAMASIVAM *et al.*, 2012; TAY *et al.*, 2013).

A fotocatalise baseada em TiO_2 envolve processos fundamentais já vistos, como a formação de pares elétron-buraco por excitação com luz, migração das cargas até a superfície do semicondutor e posterior participação em reações redox com espécies adsorvidas. Um dos grandes desafios, no entanto, está na rápida recombinação dos portadores de carga, que resulta em perda de eficiência, visto que a energia é dissipada como calor improdutivo ou fônons (NI *et al.*, 2007; WU, N. *et al.*, 2010). Outra limitação do TiO_2 está relacionada ao seu *band-gap* (~3,2 eV na fase anatase) (Figura 15), que significa que apenas a radiação ultravioleta (UV), que representa cerca de 5% do espectro solar, pode ser aproveitada para excitar os elétrons. A maior parte da radiação solar, composta por luz visível, não é absorvida eficientemente, restringindo os processos de conversão (KHAN; SHAH, 2023; NASRULLAH *et al.*, 2011).

Para contornar esses obstáculos, diversas abordagens têm sido amplamente investigadas, como a dopagem com metais e não-metais, acoplamento com outros semicondutores, modificação superficial com corantes ou orgânica, criação de heterojunções e a introdução de defeitos controlados na rede cristalina, como lacunas de oxigênio e estados Ti^{3+} (KHAN; SHAH, 2023; MACHADO, 2023). De maneira complementar, avanços na morfologia das partículas de TiO_2 , como a produção de nanotubos, nanofios e outras nanoestruturas unidimensionais, demonstraram não apenas maior área superficial específica, mas também menor taxa de recombinação de cargas, graças à sua capacidade superior de transporte eletrônico (WU, N. *et al.*, 2010; PARAMASIVAM *et al.*, 2012).

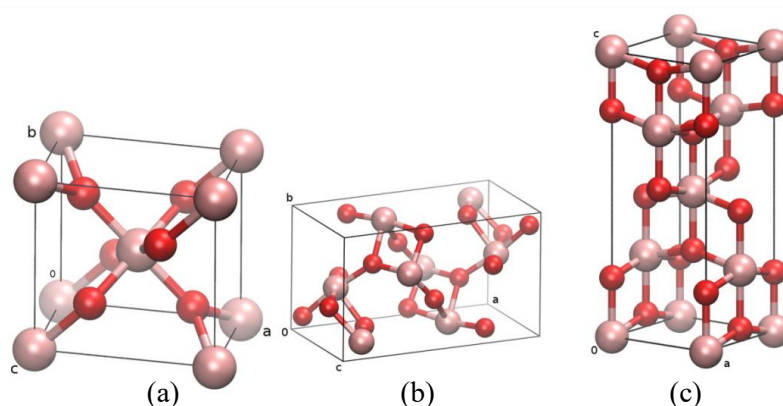
Essas propriedades eletrônicas e estruturais são fortemente influenciadas pelo método de síntese e pelas condições de tratamento, que podem afetar não apenas o tamanho e forma das partículas, mas também sua estequiometria, que interfere diretamente no tipo de condução elétrica (“n” ou “p”). Geralmente o TiO_2 apresenta propriedades de um semicondutor extrínseco do tipo “n”, porém variações no método de síntese podem gerar um semicondutor tipo “p” (MACHADO, 2023). Assim, a versatilidade do TiO_2 , aliada à possibilidade de engenharia de suas propriedades através de métodos de modificações superficiais e estruturais, o mantém como um padrão de referência no campo da fotocatalise.

2.3.2.1 Estrutura cristalina

A estrutura cristalina do TiO_2 possui correlação direta com suas propriedades físicas, químicas e eletrônicas. Naturalmente, o TiO_2 ocorre em três formas cristalinas principais: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal), e brookita (ortorrômbica) (Figura 16), sendo esta última a

menos comum e mais difícil de ser obtida em laboratório. Além dessas, existem polimorfos sintéticos como $\text{TiO}_2\text{-B}$, $\text{TiO}_2\text{-H}$, $\text{TiO}_2\text{-II}$, $\text{TiO}_2\text{-III}$ e $\text{TiO}_2\text{-R}$ (ZHAO *et al.*, 2009). O rutilo é a fase termodinamicamente mais estável em escala macroscópica, sendo frequentemente a forma final após tratamento térmico prolongado. No entanto, em materiais nanoscópicos, em tamanhos de cristalito inferiores a 10-30 nm, a fase anatase se torna mais estável devido à menor energia livre (MOELLMANN *et al.*, 2012; ORENDORZ *et al.*, 2007; PARAMASIVAM *et al.*, 2012).

Figura 16 – Células unitárias do TiO_2 nas formas (a) rutilo, (b) brookita, (c) anatase



Fonte: MOELLMANN (2012)

Em processos de síntese como a anodização eletroquímica, o TiO_2 é inicialmente formado como um óxido amorfo. Para aplicações, como fotoeletrocatalise, uma estrutura cristalina é desejável, sendo geralmente alcançada por meio de tratamento térmico. Tratamentos com temperaturas próximas de 450 °C geralmente induzem a cristalização na fase anatase, considerada ideal para aplicações fotocatalíticas. Temperaturas mais elevadas (>500 °C) favorecem a transformação para rutilo, e esse processo de transição de fase A→R é gradual e depende de diversos fatores, como impurezas, tamanho do grão, atmosfera de recozimento e até mesmo o diâmetro dos nanotubos formados (FELTRIN *et al.*, 2014; PARAMASIVAM *et al.*, 2012).

A brookita, como já citado, é a fase natural mais rara e de difícil síntese. No entanto, estudos indicam que, por área de superfície, a brookita pode apresentar a maior atividade fotocatalítica entre os polimorfos naturais do TiO_2 , tornando-se promissora para aplicações como dispositivos fotovoltaicos (ZHAO *et al.*, 2009). Já a fase anatase é geralmente considerada a mais ativa, em razão de sua menor taxa de recombinação de pares elétron-buraco (e^-/h^+) (KHAN; SHAH, 2023). Além disso, suas propriedades eletrônicas, como a maior *band-*

gap e maior vida útil dos portadores de carga, favorecem a separação e transporte eficiente de cargas, características fundamentais para reações fotocatalíticas (LUTTRELL *et al.*, 2014).

Em termos estruturais, as três fases naturais do TiO_2 diferem na maneira como os octaedros TiO_6 – átomos de Ti^{4+} coordenados com 6 átomos de O^{2-} – estão conectados. O rutilo apresenta duas unidades de fórmula na célula unitária, enquanto a anatase e a brookita possuem quatro e oito, respectivamente. Isso implica em diferentes graus de distorção e conectividade, afetando propriedades como densidade, estabilidade e reatividade superficial (MOELLMANN *et al.*, 2012). Essas diferenças estruturais impactam diretamente em suas propriedades eletrônicas e suas aplicações em dispositivos fotocatalíticos.

2.3.2.2 Síntese do TiO_2

A rota de síntese utilizada é um fator essencial para o controle de parâmetros como tamanho, morfologia e fase cristalina do material. Diversos métodos de síntese, tanto químicos quanto físicos, têm sido desenvolvidos e aperfeiçoados ao longo dos anos.

O processo sol-gel é um dos mais empregados devido à sua simplicidade, baixo custo e capacidade de produzir materiais com alta pureza e homogeneidade em temperatura ambiente. O processo é comumente envolve a hidrólise de precursores de titânio (geralmente alcóxidos) e posterior condensação, formando a rede Ti-O-Ti. A secagem e a calcinação permitem obter a cristalização do TiO_2 , dependendo da temperatura aplicada. Em contrapartida, essa abordagem sofre limitações, como a rápida taxa de hidrólise dos precursores, dificultando o controle e o crescimento das partículas, levando à formação de partículas polidispersas (CHOI; STATHATOS; DIONYSIOU, 2006; WANG, L. *et al.*, 2014). Estratégias para contornar esse problema incluem a utilização de ligantes orgânicos, líquidos iônicos e surfactantes que desacelerem a hidrólise, além de rotas não hidrolíticas (CHOI; STATHATOS; DIONYSIOU, 2006).

O método por síntese hidrotérmica se baseia em reações sob altas temperaturas e pressões, possibilitando a formação de estruturas cristalizadas e com morfologias específicas, como nanotubos, nanofios e nanobastões. Essa técnica é eficaz para obter a fase brookita ou a mistura anatase-brookita. No entanto, o processo possui baixa reprodutibilidade devido a parâmetros como pH, temperatura, tipo de precursor, e tempo de reação (MUTUMA *et al.*, 2015). Já os métodos de microemulsão, como a microemulsão a/o, oferecem a formação de nanopartículas altamente monodispersas e com tamanhos ultrafinos. Nesse processo, gotículas de água estabilizadas por surfactantes agem como microrreatores confinados, onde o

crescimento das partículas é limitado ao volume interno da gota, resultando em partículas com tamanho e morfologia bem definidos (ZIELIŃSKA *et al.*, 2010).

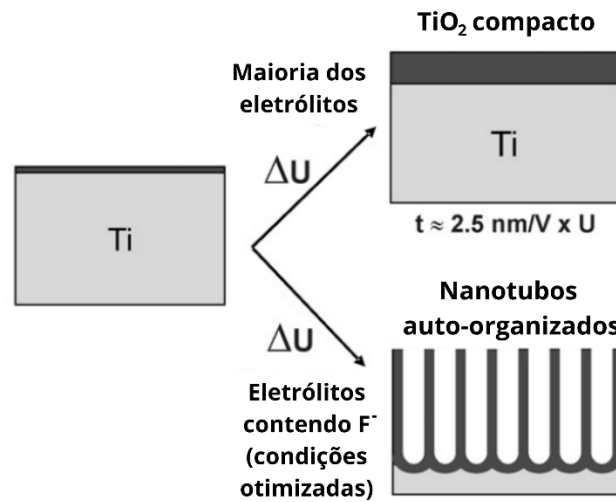
Outras abordagens incluem a deposição química em fase vapor (CVD), deposição física de vapor (PVD), *sputtering*, precipitação assistida por emulsão, síntese em meio micelar e rota sol-gel assistida por surfactantes para introdução de porosidade no material (BONATTO, 2009; WANG, L. *et al.*, 2014). No geral, a escolha do método de síntese depende fortemente da aplicação final desejada.

2.3.2.2.1 Anodização

A anodização é uma técnica eletroquímica amplamente utilizada para a formação de camadas de óxido sobre metais, sendo especialmente promissora para a produção de nanoestruturas TiO_2 . Desde meados do século XX, sabe-se que é possível formar camadas compactas de óxido sobre titânio com espessuras consideráveis – na ordem de até 100 nm – por meio da anodização em eletrólitos aquosos. Esse processo ocorre em um crescimento proporcional à tensão aplicada, com um fator de crescimento típico entre 1 e 5 nm/V, até o limite de ruptura dielétrica do óxido. A estrutura final do TiO_2 geralmente é amorfa, mas pode ser cristalina, variando entre anatase, rutilo ou uma mistura de ambas, dependendo diretamente dos parâmetros eletroquímicos utilizados, como o potencial aplicado e o tempo de anodização (MACAK *et al.*, 2007).

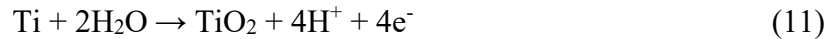
Segundo Zwilling *et al.* (1999) a anodização do Ti em eletrólitos contendo fluoreto podia gerar estruturas de nanotubos de TiO_2 , onde os íons fluoreto atuam como agentes de corrosão local, promovendo a dissolução seletiva do óxido e permitindo a formação de estruturas porosas que evoluem para nanotubos (estruturas porosas em formato de tubo) auto-organizados (Figura 17). Esses nanotubos, inicialmente amorfos, contêm flúor incorporado e, em alguns casos, carbono, especialmente quando eletrólitos orgânicos são utilizados. Para melhorar a atuação fotocatalítica, o ideal é que os nanotubos passem por um recozimento para a formação da anatase (PARAMASIVAM *et al.*, 2012).

Figura 17 – Esquema da formação do TiO_2 por anodização e a influência do eletrólito



Fonte: Adaptado de MACAK (2007)

De acordo com Macak (2007), o mecanismo eletroquímico que ocorre durante o processo é dado pela reação de formação do óxido (TiO_2) na superfície metálica (Equação 11) e pela reação de dissolução química do óxido dada pela presença de íons fluoreto (Equação 12). Resultando na equação de complexação dada pela Equação 13.



Onde a Equação 11 indica a reação do titânio metálico com os íons O^{2-} da água, formando uma camada de TiO_2 em toda a placa. O crescimento da camada de óxido ocorre através do transporte de íons dado pelo campo Ti^{4+} e O^{2-} e quanto mais espessa a camada ficar, menor será a intensidade do campo, fazendo com que a corrente diminua exponencialmente e que a camada de óxido na superfície do titânio seja compacta e com espessura limitada. Na presença de íons fluoreto, a espessura da camada é atacada quimicamente pela dissolução dada na Equação 12, onde o fluoreto reage com o TiO_2 formando o complexo $[\text{TiF}_6]^{2-}$, que é solúvel e se dissolve no eletrólito. Esse processo ocorre simultaneamente ao crescimento do óxido, abrindo poros na camada e formando os nanotubos esperados. Durante o ataque ao óxido TiO_2 , íons Ti^{4+} são liberados e vão para a solução, reagindo com o fluoreto e formando o complexo $[\text{TiF}_6]^{2-}$ (Equação 13), que impede que sejam formados hidróxidos precipitantes (MACAK *et al.*, 2007).

A substituição do ácido fluorídrico (HF) por eletrólitos contendo fluoreto de sódio (NaF) ou fluoreto de amônio (NH₄F) em meios tamponados pode levar à formação de nanotubos com comprimentos superiores a 2 µm. Já o uso de eletrólitos como glicerol ou etilenoglicol permite a formação de tubos de paredes lisas e com comprimentos que podem ultrapassar 260 µm, com arranjos hexagonais quase perfeitos (MACAK *et al.*, 2007). Além disso, estratégias como a anodização em duas etapas têm sido aplicadas para criar estruturas ainda mais complexas, como tubos empilhados, ramificados ou com diferentes diâmetros ao longo do eixo, estruturas com grande potencial em aplicações como células solares (PARAMASIVAM *et al.*, 2012).

2.3.2.3 Estratégias de Melhoria de performance do TiO₂

Como supracitado, a performance fotocatalítica do TiO₂ é limitada por características que comprometem o seu desempenho, principalmente relacionadas ao *band-gap* (3,2 eV), que restringe a absorção da luz apenas à faixa ultravioleta do espectro, e à alta taxa de recombinação dos pares elétron-buraco gerados pela excitação fotônica, o que reduz significativamente a eficiência da separação de cargas e, conseqüentemente, da reação fotocatalítica. Outro desafio importante é a tendência de reação reversa, ou seja, a recombinação de hidrogênio e oxigênio gerados durante a fotólise da água (NI *et al.*, 2007).

Diante dessas limitações, diversas estratégias de modificação do TiO₂ vêm sendo estudadas com o objetivo de reduzir o *band-gap* e expandir sua faixa espectral. As abordagens podem ser agrupadas em técnicas com o uso de aditivos químicos e técnicas de modificação do fotocatalisador. As modificações incluem dopagem com íons metálicos e não metálicos, codopagem, deposição de metais nobres, modificação com compostos orgânicos, formação de heteroestruturas (acoplamento com outros semicondutores) e sensibilização com corantes ou nanopartículas ((NI *et al.*, 2007; PARAMASIVAM *et al.*, 2012).

2.3.2.3.1 Dopagem

A dopagem é um dos métodos de modificação mais utilizados, e possui o objetivo de melhorar sua eficiência fotocatalítica, especialmente sob luz visível. O método consiste na introdução de átomos dopantes metálicos ou não metálicos na estrutura cristalina do TiO₂, seja de forma substitucional (substituindo íons Ti⁴⁺) ou intersticial (intercalando-se nos espaços da rede cristalina), provocando alterações significativas em suas propriedades físicas, ópticas e eletrônicas (KHAN; SHAH, 2023).

A dopagem metálica promove a sobreposição dos orbitais d dos dopantes com os orbitais $3d$ do Ti, causando uma elevação do nível de Fermi e consequente redução do *band-gap*. Esse processo leva a um deslocamento batocrômico, dado pelo aumento nos comprimentos de onda de absorção, favorecendo a utilização da luz visível na ativação do fotocatalisador (KHAN; SHAH, 2023). Já a dopagem com não metais – como nitrogênio, enxofre, fósforo ou carbono – insere novos níveis de energia próximos à borda da banda de valência, estreitando o *band-gap* e estendendo a resposta fotoativa do TiO_2 para a região do visível, além de melhorar a separação dos pares elétron-buraco e aumentar a estabilidade química (NI *et al.*, 2007; PARAMASIVAM *et al.*, 2012).

A dopagem não metálica, especialmente com nitrogênio, também é um método bem difundido. O uso do nitrogênio substitucional, por exemplo, introduz estados acima da banda de valência, estreitando o *band-gap* sem comprometer a capacidade redutora do semiconductor. Técnicas de preparação variadas, como tratamentos térmicos em atmosferas dopantes, síntese hidrotérmica, sol-gel e anodização de ligas metálicas contendo dopantes, têm sido utilizadas para incorporar esses ânions ao TiO_2 (PARAMASIVAM *et al.*, 2012).

Embora a introdução de monodopantes possa melhorar o desempenho do TiO_2 na fotocatalise, estudos demonstram que eles frequentemente atuam como centros de recombinação, podendo levar a perda de pares elétron-buraco e, consequentemente, reduzindo a eficiência fotocatalítica do material. Para contornar esse problema, a codopagem, método que envolve dois ou mais dopantes, metálicos e/ou não metálicos, tem ganhado atenção pela sua capacidade de gerar efeitos sinérgicos que otimizam diversas propriedades do TiO_2 (KHAN; SHAH, 2023).

A codopagem promove modificações significativas na estrutura físico-química do semiconductor, como o estreitamento do *band-gap* e o aumento da área superficial específica, que favorece a adsorção de poluentes. Ademais, ela atua na estabilização da fase anatase do TiO_2 , ajudando na redução do tamanho dos cristalitos e na inibição da transição para a fase rutilo, que não é de interesse para os processos assistidos por luz. Essas melhorias juntas ampliam consideravelmente a eficiência do material em processos como a fotoeletrocatalise (KHAN; SHAH, 2023).

Um exemplo é a codopagem do TiO_2 com nitrogênio e ósmio, sintetizado via método sol-gel modificado. O Nitrogênio substitui átomos de oxigênio na estrutura cristalina, criando estados intermediários no *gap* de energia que facilitam a excitação de elétrons pela luz visível. Já o ósmio prende os elétrons fotoinduzidos em orbitais d vagos, aumentando o tempo de vida dos portadores e promovendo a formação de radicais oxidativos ($\bullet\text{OH}$), essenciais para

processos de fotodegradação (KHAN; SHAH, 2023; KUVAREGA; KRAUSE; MAMBA, 2013).

2.3.2.3.2 *Hierarquização com metais nobres*

A adição de metais nobres representa um aprimoramento da atividade fotocatalítica do TiO_2 especialmente devido à sua capacidade de facilitar a separação dos portadores de carga e reduzir a taxa de recombinação elétron-buraco. Metais como platina (Pt), ouro (Au), prata (Ag), cobre (Cu), paládio (Pd), ródio (Rh) e níquel (Ni) têm sido amplamente estudados por suas propriedades eletrônicas e estabilidade sob irradiação luminosa (NI *et al.*, 2007; KHAN; SHAH, 2023).

O princípio básico por trás dessa modificação está relacionado à diferença nos níveis de Fermi entre o semicondutor e os metais nobres. Quando os metais são depositados sobre a superfície do TiO_2 , formam-se barreiras Schottky – barreiras de energia potencial na interface metal-semicondutor –, que atuam como sumidouros de elétrons. Essa estrutura evita que os elétrons retornem à banda de valência, promovendo uma separação mais eficiente dos pares elétron-buraco e prolongando a vida útil dos portadores de carga fotoinduzidos. Isso resulta em um aumento significativo da eficiência nas reações fotocatalíticas (KHAN; SHAH, 2023).

O desempenho dessa modificação depende fortemente do tamanho, dispersão e quantidade dos metais nobres adicionados. Em excesso, esses metais podem se tornar centros de recombinação. Métodos como deposição coloidal, fotorredução UV e eletrólise são caminhos utilizados para garantir a deposição adequada dos metais em estado metálico reduzido na superfície do TiO_2 (KHAN; SHAH, 2023).

2.3.2.3.3 *Sensibilização com corantes orgânicos*

A modificação orgânica do TiO_2 é utilizada tanto em sistemas fotocatalíticos quanto em células solares, devido à capacidade de certos corantes orgânicos de absorver luz visível e transferir elétrons ao semicondutor (NI *et al.*, 2007). O princípio desse método baseia-se na excitação do corante ao absorver fótons de luz visível, atingindo um alto estado de excitação. Nessa condição, o corante pode injetar um elétron na BC do TiO_2 , realizando reações catalíticas.

Esses elétrons podem ser posteriormente transferidos para partículas de metais nobres, como Pt, depositadas na superfície do semicondutor, facilitando processos como a redução da água para produção de hidrogênio. No entanto, embora alguns corantes, como a safranina

O/EDTA, consigam produzir elétrons redutores sem a presença de semicondutores, sua eficiência é bastante limitada (NI *et al.*, 2007).

2.3.2.3.4 *Heterojunções de semicondutores*

O acoplamento de semicondutores consiste em formar heterojunções entre o TiO_2 e outro semicondutor com menor *band-gap*, geralmente sensível à luz visível. Essa combinação permite o aproveitamento de uma faixa mais ampla do espectro solar e melhora significativamente a separação das cargas fotoinduzidas. No mecanismo de acoplamento, os elétrons excitados na banda de condução do semicondutor de menor *gap* são transferidos para a BC do TiO_2 , enquanto os buracos permanecem no semicondutor original ou migram para a banda de valência do outro material, dependendo das posições relativas das bandas. Para que esse acoplamento funcione de forma eficiente, os semicondutores devem ser fotoestáveis, deve ter uma BC mais negativa que a do TiO_2 , e a transferência de carga entre os materiais deve ser rápida e eficiente (NI *et al.*, 2007).

De acordo com Khan (2023), existem três tipos principais de heterojunções baseadas no posicionamento das bandas dos semicondutores. O tipo I e o tipo II favorecem a separação espacial de cargas, com elétrons e buracos se movendo para semicondutores diferentes. Já o tipo III não promove a separação, podendo limitar a eficiência. Um exemplo bem-sucedido de heterojunção tipo II é o sistema WO_3/TiO_2 , onde o WO_3 ($E_g = 2,8 \text{ eV}$) atua como aceitador de elétrons. Outro exemplo é o acoplamento de TiO_2 com CdS, um semicondutor tipo “n” sensível à luz visível. A estrutura CdS/ TiO_2 pode ser formada com nanopartículas de TiO_2 sobre o CdS ou vice-versa. Em ambos os casos, a melhora na atividade fotocatalítica está ligada à eficiente separação e transferência de cargas facilitada pela diferença de potencial elétrico nas heterojunções, além da formação de interfaces com boa área de contato (KHAN; SHAH, 2023).

2.3.2.3.5 *Sensibilização com Pontos Quânticos*

Pontos quânticos (PQ) são semicondutores nanocristalinos coloidais com tamanhos entre 1 e 10 nm, nos quais os portadores de carga estão sujeitos a efeitos quânticos ligados ao tamanho, alterando drasticamente suas propriedades ópticas e eletrônicas (SILVA *et al.*, 2010; WEN *et al.*, 2017). Essa característica permite que o *band-gap* e consequentemente seus posicionamentos relativos de banda, e o comprimento de onda de emissão sejam ajustados pela modificação do tamanho das nanopartículas, conferindo a esses materiais grande versatilidade

tecnológica. Entre as principais propriedades ópticas dos PQs, destacam-se a alta fotoluminescência, amplas bandas de excitação, emissão estreita e sintonizável e boa fotoestabilidade, tornando-os ideais para aplicações em células solares, sensores, bioimagem e dispositivos eletrônicos (CHEN, T. *et al.*, 2023; WEN *et al.*, 2017).

Quando usados como sensibilizadores em sistemas baseados em TiO_2 , como nas células solares sensibilizadas por pontos quânticos (QDSSCs, do inglês: *Quantum Dots Sensitized Solar Cells*), os PQs substituem o corante tradicional citado no tópico anterior. Nesse sistema, os PQs absorvem fótons, geram pares elétron-buraco e transferem os elétrons para a banda de condução do TiO_2 , iniciando o processo de conversão da energia solar em energia elétrica (JUN; CAREEM; AROF, 2013).

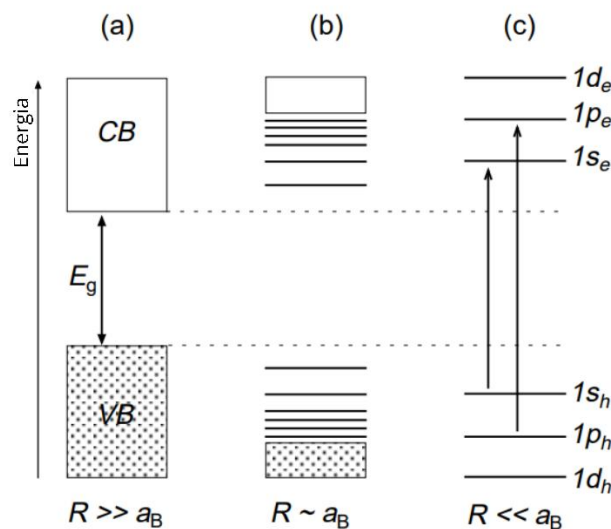
A sensibilização do TiO_2 com os PQs pode ser realizada por métodos de síntese *in situ*, como a deposição em banho químico (CBD, *Chemical Bath Deposition*), onde os precursores aniônicos e catiônicos reagem em condições atmosféricas ou em aquecimento (método acelerado) em um reator, sendo mais simples e adequado para aplicações em larga escala, porém com limitações no controle da morfologia e das propriedades ópticas dos PQs. Outra forma é a adsorção por camadas iônicas sucessivas (SILAR, do inglês: *Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction*), onde os precursores são colocados em reatores separados, enquanto os filmes semicondutores são imersos alternadamente em cada um deles, permitindo maior controle sobre a estequiometria, uniformidade e cobertura dos PQs, resultando em dispositivos com melhor desempenho fotovoltaico (JEONG *et al.*, 2014).

2.3.3 Telureto de Cádmio (CdTe)

2.3.3.1 Propriedades dos pontos quânticos

Os pontos quânticos são semicondutores coloidais em escala nanométrica cujas propriedades dependem diretamente do tamanho do nanocristal. Pois nessa escala de tamanho as nanopartículas enquadram-se em confinamento quântico (Figura 18). Quando as dimensões da nanopartícula (R) são comparáveis ou menores que o raio de Bohr do éxciton (a_B), dado pela distância entre o par elétron-buraco, o par fica confinado em um espaço determinado pelas dimensões do PQ, ocorrendo uma discretização dos níveis de energia disponíveis e levando a emissões de luz variáveis, a depender do tamanho da nanopartícula (LI, Q. *et al.*, 2024).

Figura 18 – Efeito do tamanho nos níveis de energia de um a) material macroscópico ($R \gg a_B$), b) semiconductor cristalino com confinamento quântico fraco ($R \sim a_B$) e c) ponto quântico ($R \ll a_B$).



Fonte: BAKKERS (2000)

Devido ao seu tamanho nanométrico, os PQs possuem grande área de superfície e comumente apresentam defeitos superficiais, que levam ao aparecimento de armadilhas – níveis eletrônicos na banda proibida que inativam o éxciton –, recombinações e decaimentos não emissivos. Para contornar esses efeitos, durante a síntese são utilizados componentes estabilizantes, dados geralmente por moléculas orgânicas com ligações tiol (-SH), amina (-NH₂), ou carboxila (-COOH), que se ligam à superfície estabilizando e controlando a cinética de crescimento da partícula. Esses componentes impedem que os PQs se aglomerem e controlam efeitos de polidispersividade, fenômeno que ocorre quando as partículas possuem tamanhos variados e emitem em diferentes comprimentos de onda. Os estabilizantes também contribuem para a estabilização eletrostática, ajustando a carga superficial do PQ a depender do pH de síntese (FREITAS, 2015; PASSOS, 2015). A carga superficial é extremamente importante nas possíveis aplicações que o PQ irá desempenhar, principalmente se tratando de processos fotocatalíticos, pois pode gerar uma repulsão eletrostática indesejada e consequente ineficiência do sistema.

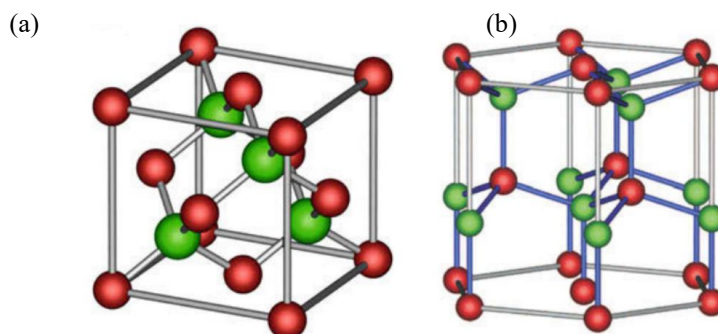
Esses parâmetros afetam diretamente as propriedades ópticas das nanopartículas. De modo geral, os PQs apresentam alta luminescência, ampla faixa de excitação, faixas definidas de emissão e boa fotoestabilidade. Dentre eles, os pontos quânticos de CdTe possuem fácil modulação de seu tamanho e, consequentemente, conseguem abranger praticamente toda a faixa do visível (FREITAS, 2015; PASSOS, 2015).

2.3.3.2 Pontos quânticos de CdTe

O telureto de cádmio (CdTe) é um semicondutor do tipo II-VI com *band-gap* de aproximadamente 1,44 eV (MALIK, 2013). Como ponto quântico, possui ampla aplicação devido a suas características eletrônicas e ópticas, dadas principalmente pela sua extensa gama espectral, que compreende comprimentos desde o verde ($\lambda_{em} \sim 500$ nm) até o infravermelho próximo ($\lambda_{em} \sim 800$ nm).

Quanto a sua estrutura, o CdTe pode formar duas fases cristalinas, a estrutura cúbica tipo blenda de zinco (Figura 19a), também conhecida como esfalerita (c-CdTe), e a estrutura hexagonal tipo wurtzita (w-CdTe) (Figura 19b). Geralmente a forma predominante é a esfalerita, formada por duas redes cúbicas de faces centradas (FCC) interpenetradas, configurando uma rede tetraédrica onde cada átomo é ligado a outros quatro. Essa organização confere ao CdTe boa estabilidade e propriedade eletrônica (GRUNDMANN, 2016).

Figura 19 – Estrutura cristalina da (a) blenda de zinco e da (b) wurtzita



Fonte: Adaptado de GRUNDMANN (2016)

Devido a essas propriedades, o CdTe possui alta eficiência em fotoluminescência, sendo promissor para uso em dispositivos emissores de luz, dispositivos fotoeletroquímicos, células solares e marcadores biológicos (MALIK, 2013). Porém, o tamanho da nanopartícula obtida depende muito de parâmetros como método de síntese, proporção de precursores, pH, tempo e temperatura do tratamento térmico.

2.3.3.3 Síntese de pontos quânticos

O método de síntese impacta diretamente nas propriedades citadas acima. PQs como CdTe possuem seus primeiros relatos de síntese estudados nas décadas de 1980 (Silva, 2010). De modo geral, os métodos são classificados em dois tipos principais: *top-down* e *bottom-up*. A abordagem *top-down* refere-se à obtenção de partículas a partir da fragmentação de sólidos semicondutores utilizando técnicas físicas como litografia com feixe de elétrons, que desenha padrões sobre a superfície sólida através da diferença de solubilidade das áreas afetadas e não afetadas pelo feixe (DIELEMAN *et al.*, 2020). Já a *bottom-up*, baseia-se na construção do nanocristal a partir de precursores utilizando técnicas como síntese coloidal, permitindo maior controle e uniformidade no tamanho das partículas (MANSUR, 2010).

A síntese coloidal envolve a formação da nanopartícula por meio de agregação, e passa pelas etapas de nucleação, onde os primeiros agregados moleculares são formados, crescimento, onde os núcleos formados vão sendo continuamente incorporados, e envelhecimento, onde ocorrem mudanças estruturais e processos de aglomeração e floculação (PASSOS, 2015; XU, G. *et al.*, 2016). O crescimento do tamanho do PQ geralmente ocorre em tratamento térmico, levando em consideração variáveis como temperatura e tempo de aquecimento.

As sínteses coloidais podem ocorrer em meio orgânico ou aquoso, porém possuem alto custo e baixa compatibilidade ambiental. Desta forma, as sínteses eletroquímicas ganharam destaque. A eletrossíntese realizada em célula de cavidade, rota utilizada no trabalho, evita o uso de agentes redutores tóxicos e o uso de ácidos de calcogenados, como o H_2Te , altamente tóxico ao ser inalado. Além disso, apresenta vantagem na qualidade da nanopartícula, como boa reprodutibilidade, simplicidade e controle sobre parâmetros de síntese (PASSOS, 2015).

3 METODOLOGIA

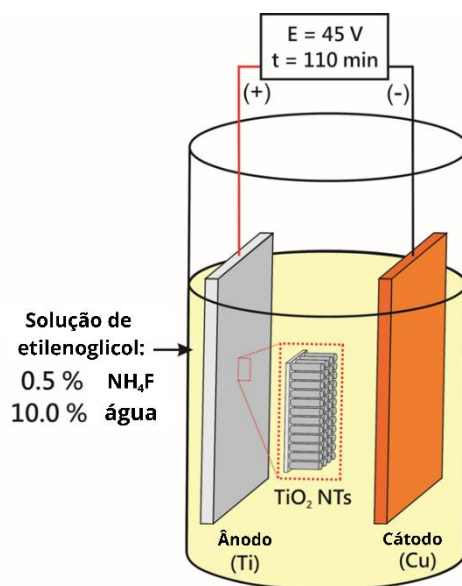
3.1 MATERIAIS

Para a síntese dos pontos quânticos e produção dos nanotubos foram utilizados os seguintes reagentes: telúrio em pó (Te^0 , 99,9%, Aldrich), grafite em pó (tamanho da partícula $< 25 \mu\text{m}$, Aldrich), ácido 3-mercaptopropiônico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$, MPA, $\geq 99\%$, Aldrich), cloreto de sódio (NaCl , $\geq 99\%$, Êxodo científica), hidróxido de sódio (NaOH , 98%, Dinâmica), fluoreto de amônio (NH_4F , $\geq 98\%$, Dinâmica), acetona ($\geq 99,5\%$, ACS) e monoetilenoglicol (MEG, 99%, CRQ). A barra de cádmio (Cd^0 , 99,9%) foi obtida pela Goodfellow. A folha de titânio utilizada para anodização (98,6%) foi obtida pela Synth. Todas as soluções aquosas foram realizadas com água Milli-Q ultrapura. Todos os reagentes foram utilizados sem etapas de purificação.

3.2 SÍNTESE DOS NANOTUBOS DE TiO_2

As folhas de titânio foram previamente limpas em banho ultrassônico Q3.0/40A (Ecosonics) por 10 minutos em soluções de acetona, Dextran® (10%, p/p) e água deionizada, sucessivamente. As placas limpas foram secas em temperatura ambiente e marcadas para identificar o lado da anodização e para rastreabilidade. A anodização foi realizada em uma célula de teflon com sistema eletroquímico composto por dois eletrodos (Figura 20), sendo estes uma folha de titânio com área efetiva de 17 cm^2 como eletrodo de trabalho e uma placa de cobre, de mesma área, como contra-eletrodo. A solução eletrolítica foi composta por fluoreto de amônio (NH_4F , 0,5% p/p), água deionizada (10% p/p) e monoetilenoglicol. Para a preparação da solução, 1,07 g de NH_4F foram pesados e dissolvidos em 20 mL de água deionizada. Em seguida, a solução foi adicionada a 173 mL de monoetilenoglicol sob agitação magnética.

Figura 20 – Esquema ilustrativo do processo de anodização



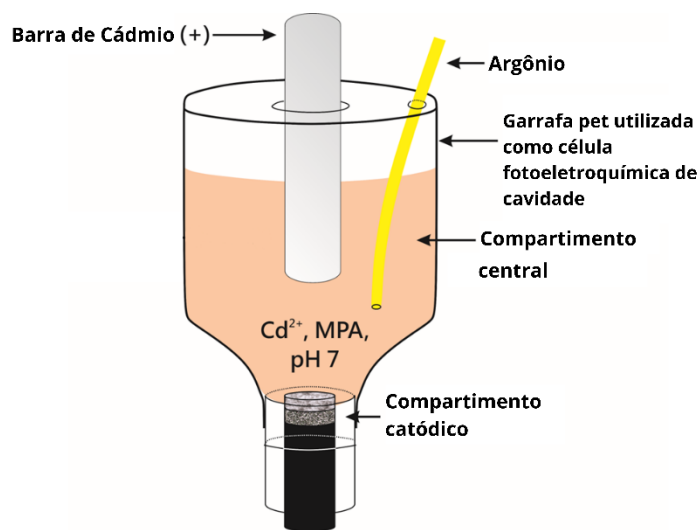
Fonte: A autora (2025)

O processo de anodização foi conduzido por cronoamperometria, utilizando uma fonte Supplier AC power source, aplicando um potencial constante de 45 V durante 110 minutos. Durante o processo, o sistema ficou em banho ultrassônico para melhor homogeneização. Após a síntese, os nanotubos de TiO_2 formados foram limpos com acetona em banho ultrassônico por 2 minutos, sendo posteriormente lavados com água deionizada e secos à temperatura ambiente. O tratamento térmico foi realizado em uma mufla EDG 10P-S, à temperatura de 400 °C por 3 horas e rampa de 10 °C /min, com o objetivo de promover a cristalização da estrutura dos nanotubos para a fase anatase.

3.3 ELETROSSÍNTESE DOS PONTOS QUÂNTICOS DE CdTe-MPA

As sínteses dos pontos quânticos de CdTe-MPA foram realizadas em uma célula eletroquímica de cavidade, conforme representado na Figura 21. A célula é composta por dois eletrodos: eletrodo de trabalho, formado por uma matriz de grafite sobre uma barra de grafite, e eletrodo auxiliar, dado pela barra de cádmio. O compartimento catódico, onde ocorre a eletrorredução do telúrio, foi preenchido com uma mistura contendo 6,5 mg de pó de telúrio (0,05 mmol) e 50,0 mg de pó de grafite, adicionados na cavidade suportada por uma barra de grafite acoplada a uma base de Teflon® de mesmo diâmetro e compactados por 10 minutos ($P = 3,2 \text{ kg.cm}^{-2}$).

Figura 21 – Esquema ilustrativo da célula de cavidade para eletrossíntese dos pontos quânticos de CdTe-MPA



Fonte: A autora (2025)

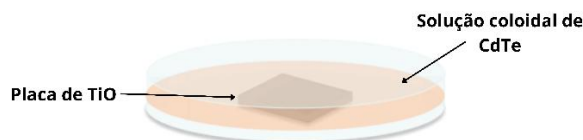
Após a prensagem, a cavidade foi vedada com um disco de vidro sinterizado ($d = 10$ mm), previamente sonicado em solução de NaCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), atuando como separador entre os compartimentos catódico e anódico. A solução eletrolítica foi constituída por 30 mL de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 30 μL (0,342 mmol) de MPA. O pH foi ajustado para 7 com NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A barra de cádmio foi imersa na solução e, após a conexão dos eletrodos, a eletrossíntese foi realizada utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30 (Metrohm), operado por meio do software Nova 2.1.6, aplicando o método de cronopotenciometria galvanostática com uma intensidade de corrente elétrica de 30 mA durante 963 segundos. Durante a síntese, argônio foi introduzido continuamente na solução para evitar a oxidação do Te^{2-} . Após a eletrossíntese, a solução foi transferida para um balão de 50 mL e seu pH foi ajustado para 9, utilizando uma solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH. A solução foi aquecida em banho de óleo a 220°C e alíquotas foram retiradas após 1, 4, 8 e 12 horas.

3.4 SENSIBILIZAÇÃO DO TiO_2 COM PONTOS QUÂNTICOS DE CdTe

Os nanotubos de TiO_2 foram sensibilizados por adsorção direta de pontos quânticos de CdTe (Figura 22). Para isso, as amostras foram totalmente imersas em solução coloidal de pontos quânticos por períodos distintos de 3, 6, 12 e 24 horas, sob condições ambientes, sem agitação ou exposição à luz. Ao término de cada período de imersão, os eletrodos foram cuidadosamente lavados com água deionizada para remoção de excesso de material não adsorvido, e em seguida secos ao ar. As amostras sensibilizadas foram então acondicionadas

em envelopes de papel e armazenadas em armário, até sua utilização nas análises de caracterização e nas aplicações fotocatalíticas subsequentes.

Figura 22 – Sensibilização dos eletrodos de TiO₂ com PQs de CdTe



Fonte: A autora (2025)

3.5 CARACTERIZAÇÕES

As caracterizações ópticas dos pontos quânticos de CdTe-MPA foram realizadas por meio de análises de absorção e emissão ao longo dos diferentes tempos de aquecimento, a fim de monitorar o crescimento das nanopartículas e consequente variação das propriedades óticas. Os espectros de absorção foram obtidos utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Agilent 8453), equipado com lâmpadas de tungstênio e deutério. As amostras dos pontos quânticos foram colocadas em cubetas de quartzo de duas faces lisas, sendo realizadas varreduras no intervalo espectral de 200 a 800 nm. Já os espectros de emissão foram coletados com um espectrofluorímetro Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) com excitação em $\lambda_{exc} = 365$ nm, equipado com um fotomultiplicador Hamamatsu R928P (185 nm a 900 nm) e uma lâmpada pulsada de mercúrio-xenônio de 150 W.

Para análise de rendimento quântico (*quantum yield*, QY), foi utilizado como padrão o sulfato de quinina em ácido sulfúrico (H₂SO₄, 0,5 mol L⁻¹) (QY = 55%, $\lambda_{exc} = 366$ nm) (BROUWER, 2011). As medições foram feitas com amostras diluídas em água, ajustadas para apresentar absorbâncias entre 0,01 e 0,1. A análise do tempo de vida do estado excitado foi realizada utilizando uma lâmpada pulsada de 339 nm, com coleta no comprimento de onda correspondente ao máximo de emissão de cada amostra. Os dados foram processados com o auxílio de um software de ajuste baseado em regressão não linear. Para os pontos quânticos também foram realizadas análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando um espectrômetro Vertex 70 (Bruker).

As análises de estrutura cristalina foram feitas por difração de raios X (XRD), empregando um difratômetro Rigaku SmartLab SE, operando a 40 kV e 40 mA, com tubo de cobre ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$). As análises foram realizadas na faixa de $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$, com passo de $0,02^\circ$. Para preparação, as amostras de CdTe foram previamente precipitadas em acetona e depositadas na forma sólida sobre placas de silício sob vácuo. A caracterização morfológica foi feita por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) MIRA3 (TESCAN) (UFPE). Para realização da análise com vista superior, as amostras das placas sensibilizadas foram fixadas em porta-amostras metálicos com fita condutora de carbono. Para as micrografias de vista lateral (*cross-section*) a placa com os nanotubos foi dobrada manualmente e posteriormente fixadas no porta-amostras com fita condutora de carbono.

Para as medidas de microscopia eletrônica de transmissão as amostras de $\text{TiO}_2\text{@CdTe}$ -MPA foram raspadas do substrato e redispersas em acetona. O material foi depositado sobre grids de cobre com *holey carbon* e mantidas sob vácuo. O microscópio MORGANI 268 D (FEI Company) operando sob aceleração potencial de 100 kV foi utilizado para aquisição das imagens.

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N (Metrohm), com o software NOVA (versão 2.1.6). A fonte de luz utilizada foi um simulador solar Newport Model 69907, equipado com uma lâmpada de xenônio de 150 W e filtro AM 1.5G, sob irradiância constante de 100 mW cm^{-2} . Para as análises eletroquímicas, foi utilizada uma célula fotoeletroquímica (PEC) três eletrodos: o eletrodo de trabalho foi composto por $\text{TiO}_2\text{/CdTe}$ -MPA, o contra-eletrodo foi um fio de platina, e o eletrodo de referência, Ag/AgCl. A solução eletrolítica utilizada continha $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ ($0,2 \text{ mol L}^{-1} / 0,35 \text{ mol L}^{-1}$), ajustada para pH 13, funcionando como agente sequestrante de lacunas (*hole scavenger*).

A curva de fotocorrente versus potencial (IV) foi obtida por varredura, partindo do potencial de circuito aberto (OCP) até 1,0 V. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizada no potencial de circuito aberto, com frequência variando de 10^5 Hz a 10^{-2} Hz . Também, medidas de cronoamperometria foram feitas aplicando um potencial constante de 0,266 V, com a amostra sendo alternadamente exposta à luz e ao escuro. Cada ciclo teve duração de 60 segundos, sendo 30 s sob iluminação e 30 s no escuro, repetidos continuamente por 300 segundos.

3.6 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

A produção de hidrogênio foi conduzida em uma célula fotoeletroquímica Pine® customizada, fabricada em quartzo e projetada para garantir o controle da atmosfera interna e a coleta eficiente dos gases gerados durante o processo de dissociação da água. A célula possui tampa vedante com septo e válvulas que permitem a realização da purga inicial e o isolamento gasoso durante o experimento. Como eletrodo de trabalho foi utilizado a heterojunção TiO_2/CdTe -MPA, fixado verticalmente no interior da célula e com a parte dos nanotubos sensibilizados em direção a fonte do simulador solar Newport Model 69907 com filtro AM 1.5G.

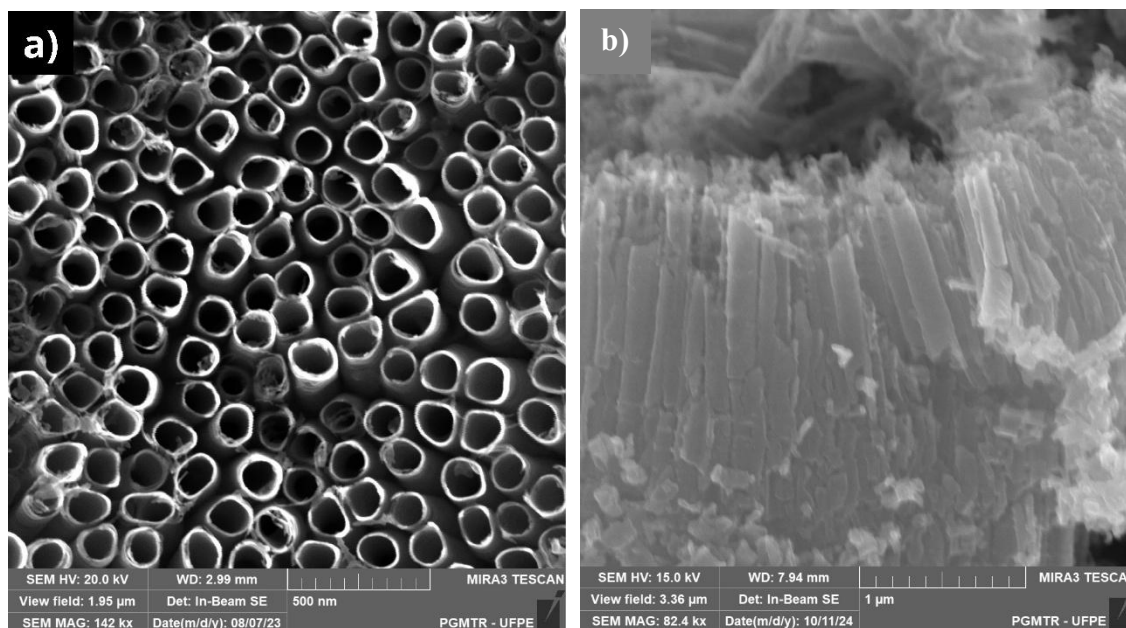
Como *hole scavenger*, foi empregada uma mistura aquosa composta por Na_2SO_3 ($0,35 \text{ mol L}^{-1}$) e Na_2S ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$), atuando como agente de sacrifício. O volume total da solução utilizada por ensaio foi de 15 mL, mantida a pH 13. Previamente ao início da irradiação, o oxigênio presente no meio foi retirado por purga contínua com gás argônio (99,999%) durante 15 minutos. A reação foi iniciada com a aplicação de um potencial constante de 0,266 V (vs. Ag/AgCl) utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT302N, com aquisição de cronoamperometria por 3 horas sob iluminação contínua. Durante esse intervalo, amostras do espaço gasoso do reator foram coletadas a cada 10 minutos com uma seringa Hamilton® GASTIGHT® de 500 μL , previamente purgada com argônio, através do septo superior da célula, garantindo a manutenção da atmosfera inerte. O volume amostrado foi de 300 μL por coleta. A quantificação do hidrogênio produzido foi realizada por cromatografia gasosa em um equipamento Agilent modelo 8860 equipado com detector de condutividade térmica (TCD). As análises foram feitas imediatamente após a coleta, a fim de evitar perdas gasosas.

4 RESULTADOS

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DO TiO₂

O mecanismo de formação dos nanotubos, detalhado na Seção 2.3.2.2.1, envolve a formação do óxido e sua dissolução química na presença de fluoretos (Equações 11, 12 e 13). Após a síntese, os nanotubos de TiO₂ são convertidos para fase anatase através de tratamento térmico em 400 °C por 3 horas. A morfologia do material foi observada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), como mostra a Figura 23, que contém a vista superior e lateral dos nanotubos presentes na placa anodizada após o tratamento térmico.

Figura 23 – Micrografia dos nanotubos de TiO₂ a) vista superior e b) vista lateral (cross-section)

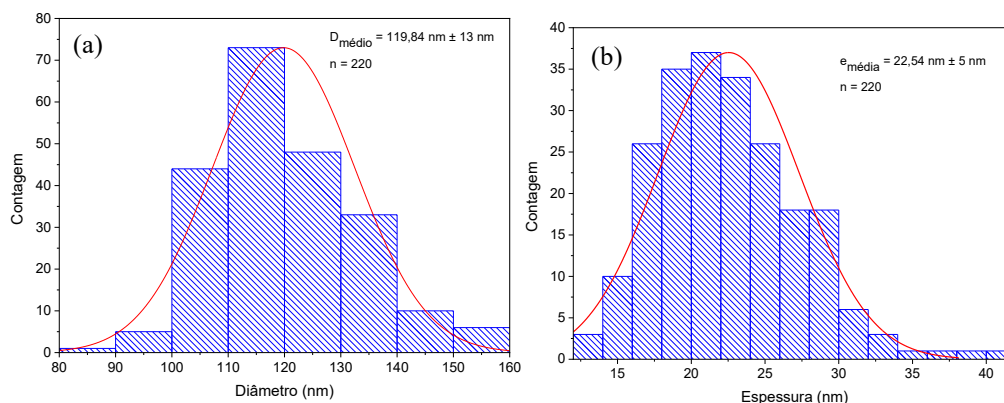


Fonte: A autora (2025)

A partir das imagens foi possível verificar que os nanotubos possuem formato, tamanho e ordenação similares. Com auxílio do *software* Image J (1.52J, National Institutes of Health, USA), foi possível encontrar um diâmetro médio de $119,84 \text{ nm} \pm 13 \text{ nm}$ e espessura média de $22,54 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ ($n = 220$) (Figura 24). Com a imagem lateral foi possível estimar uma altura média dos nanotubos de aproximadamente $2,7 \text{ } \mu\text{m} \pm 0,2 \text{ } \mu\text{m}$ ($n = 220$). A preparação para o *cross-sectional* foi feita por meio de dobramento da placa de TiO₂ que, embora seja uma técnica prática, se torna limitada pois apresenta restrições quanto ao desprendimento total do nanotubo em relação a sua base, fazendo com que a altura mostrada na imagem não seja completamente

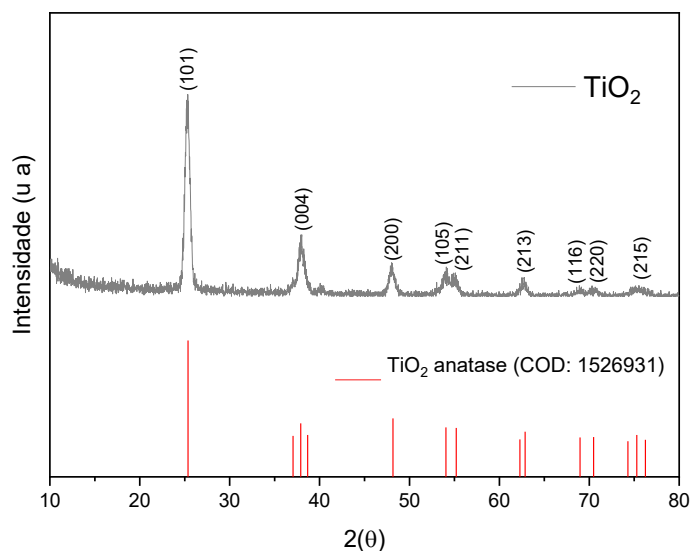
representativa. Para não ocorrer essa subestimação de valores, o indicado é utilizar técnicas mecânicas como a raspagem com lâmina, ou técnicas químicas, como o uso de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em banho ultrassônico.

Figura 24 – Histogramas de a) diâmetro e b) espessura dos nanotubos de TiO_2



Fonte: A autora (2025)

A caracterização estrutural do TiO_2 após o tratamento térmico foi feita através da difração de raios X (DRX) (Figura 25), que apresentou picos de difração em $25,4^\circ$, $37,8^\circ$, $48,1^\circ$, $54,1^\circ$, $55,1^\circ$, $62,8^\circ$, $68,9^\circ$, $70,5^\circ$ e $75,3^\circ$ referentes aos planos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (220) e (301). Os valores foram identificados e quantificados através da comparação com o padrão esperado para o TiO_2 anatase, dado pela ficha cristalográfica 1526931 do Crystallography Open Database (WEIRICH *et al.*, 2000).

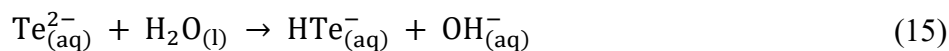
Figura 25 – Difratoograma do TiO₂ anatase

Fonte: A autora (2025)

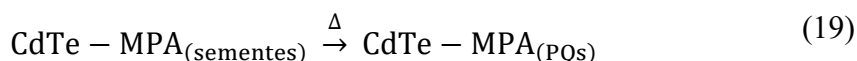
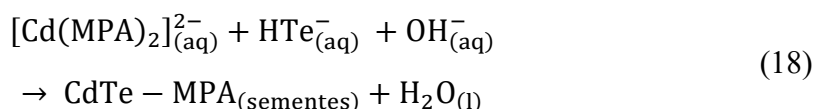
Como esperado, o pico mais intenso do difratograma é dado em $2\theta = 25,4^\circ$, referente ao plano (101), sendo este mais um indicativo da predominância da fase anatase, ideal para a aplicação do trabalho.

4.2 SÍNTESE DOS PONTOS QUÂNTICOS DE CdTe-MPA

A síntese foi obtida através da eletrorredução do telúrio elementar utilizando uma célula de cavidade com compartimento catódico contendo telúrio em pó e grafite em pó, suportados por uma barra de grafite e vedados pelo vidro sinterizado, como descrito na metodologia. O compartimento recebe corrente elétrica através da barra de grafite formando íons telureto (Te^{2-}), como mostra a Equação 14. Os íons Te^{2-} migram para o compartimento anódico por meio de repulsão eletrostática através do vidro sinterizado, que permite a passagem dos íons Te^{2-} sem vazar grafite para a solução. No compartimento anódico ocorre a hidrólise dos íons telureto, formando íons HTe^- (hidrogeno telureto), que é um precursor ativo para a formação do CdTe (Equação 15).



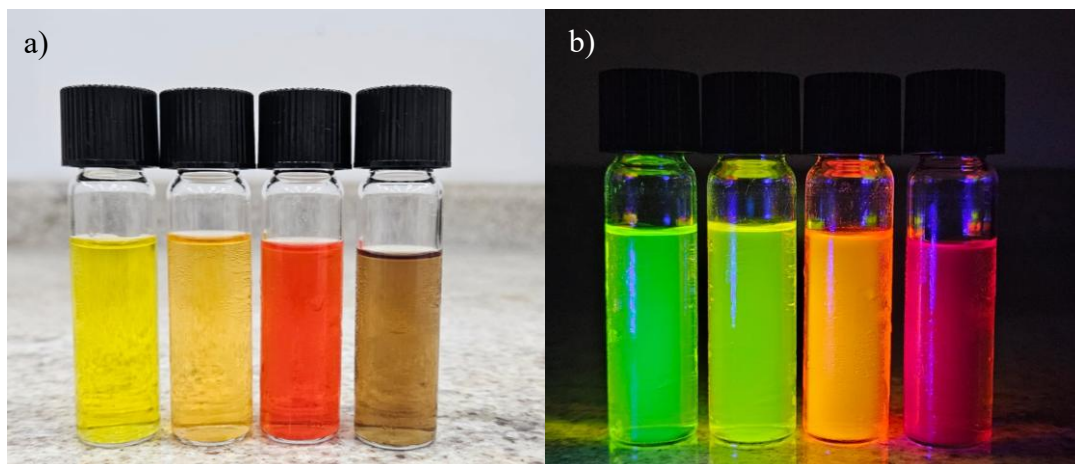
Assim como os íons Te^{2-} foram liberados sob corrente constante, os íons Cd^{2+} foram gerados no compartimento anódico através da oxidação direta do cádmio metálico (Equação 16) e liberados na solução. Ao entrar em contato com o MPA, o Cd^{2+} se une ao estabilizante através dos grupos tiol presentes no mesmo, ocorrendo então a formação do complexo $[\text{Cd}(\text{MPA})_2]^{2-}$ (Equação 17). O complexo reage com o HTe^- , formando núcleos dos pontos quânticos de CdTe, também chamados de sementes (Equação 18). O MPA permanece ligado a superfície dos núcleos para controle da aglomeração. Sobre condições controladas de tempo, pH e temperatura, as sementes crescem de tamanho, formando os pontos quânticos de CdTe utilizados para aplicações fotocatalíticas (Equação 19).



Ao final da síntese, a solução apresentava coloração acastanhada e aspecto límpido. A solução foi transferida para um béquer e seu pH foi ajustado para 9 com NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. O meio básico favorece o processo de desprotonação do MPA, que perde um próton (H^+) do seu grupo funcional carboxila, se tornando negativamente carregado e causando estabilização eletrostática, agindo então como um ligante passivante que protege as sementes de CdTe de agregação e controle descontrolado.

Para crescimento das nanopartículas, a solução foi aquecida retirando-se alíquotas em 1, 4, 8 e 12 horas. As amostras retiradas apresentaram colorações distintas, e quando expostas a luz UV foi revelaram uma faixa de emissão que inicia no verde (menor tempo de aquecimento e consequentemente menor tamanho da nanopartícula), e evolui até o vermelho (maior tempo de aquecimento, maior tamanho da nanopartícula) (Figura 26).

Figura 26 – Amostras dos PQs de CdTe em 1, 4, 8 e 12 horas de aquecimento a) em luz ambiente e b) em luz UV



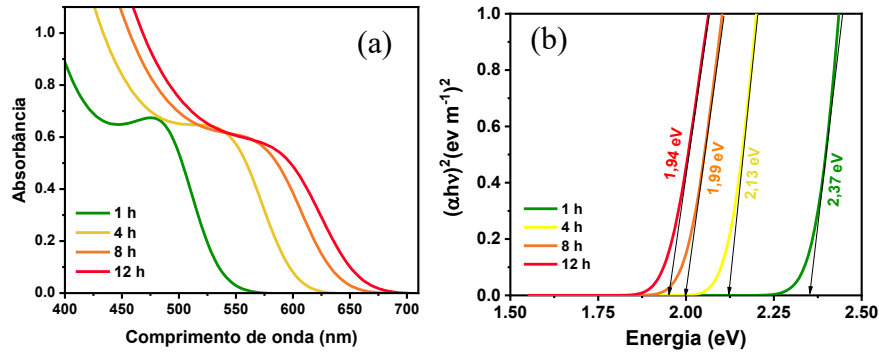
Fonte: A autora (2025)

A partir dessas amostras foram feitas as caracterizações ópticas referentes aos pontos quânticos, bem como as sensibilizações das placas de TiO_2 para avaliação fotoeletrocatalítica e produção de hidrogênio.

4.3 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ESTRUTURAL DOS PONTOS QUÂNTICOS DE CdTe-MPA

As caracterizações ópticas foram realizadas através de espectros de absorção e emissão para cada ponto quântico. Os espectros de absorção foram encontrados por meio de espectrometria na região do UV-Vis. Como verificado na Figura 27a, é possível perceber a presença de um deslocamento batocrômico, em sentido à região do infravermelho, com o aumento do tempo de aquecimento. A nanopartícula aquecida em 1 h apresentou banda de absorção em 489 nm, 4 h em 549 nm, 8 h em 580 nm e 12 h em 593 nm. A partir do espectro de absorção foi possível também encontrar o *band-gap* óptico através da extrapolação das curvas de Tauc (Figura 27b)

Figura 27 – Espectros de a) absorção e b) Tauc para os PQs aquecidos em 1h, 4h, 8h e 12h



Fonte: A autora (2025)

A relação de Tauc é dada pelo ajuste matemático expresso pela Equação 20. O primeiro termo da equação $(\alpha h\nu)$ representa a relação entre a absorção e a energia do fóton, sendo α o coeficiente de absorção, que quantifica o quanto material absorve de luz (a regra empírica da Eq. 20 refere-se a materiais com $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) e $h\nu$ a energia do fóton incidente, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência da luz. Já o segundo termo $((h\nu - E_g)^n)$ descreve como a absorção cresce quando a energia dos fótons ultrapassa o valor do *band-gap* E_g , onde n refere-se ao tipo de transição eletrônica no *band-gap* ($\frac{1}{2}$ para transições diretas ou 2 para indiretas) (TAUC; MENTH, 1972). Como o CdTe é um semiconductor de *gap* direto, $n = \frac{1}{2}$ (BRANDER, 1972).

$$(\alpha h\nu) \propto (h\nu - E_g)^n \quad (20)$$

O *band-gap* óptico encontrado para cada nanopartícula diminuiu com o tempo de aquecimento, iniciando com 2,37 eV para a amostra aquecida por 1 h, 2,13 eV para 4 h, 1,99 eV para 8 h e terminando em 1,94 eV para nanopartícula aquecida por 12 h. Todas as amostras apresentaram *band-gap* maior que o descrito para o CdTe em *bulk* (escala macroscópica) ($\sim 1,44$ eV) (MALIK, 2013), sendo um indicativo do processo de confinamento quântico. Percebe-se também que a partícula com maior tempo de aquecimento possui o menor *band-gap* óptico. Como o crescimento do ponto quântico ocorre de forma contínua, é esperado que as amostras mais aquecidas possuam maior tamanho, impactando diretamente no E_g devido a um enfraquecimento nos efeitos de confinamento quântico com o aumento da nanopartícula ($R \rightarrow a_B$), fazendo com que os níveis energéticos se aproximem mais dos valores em *bulk*.

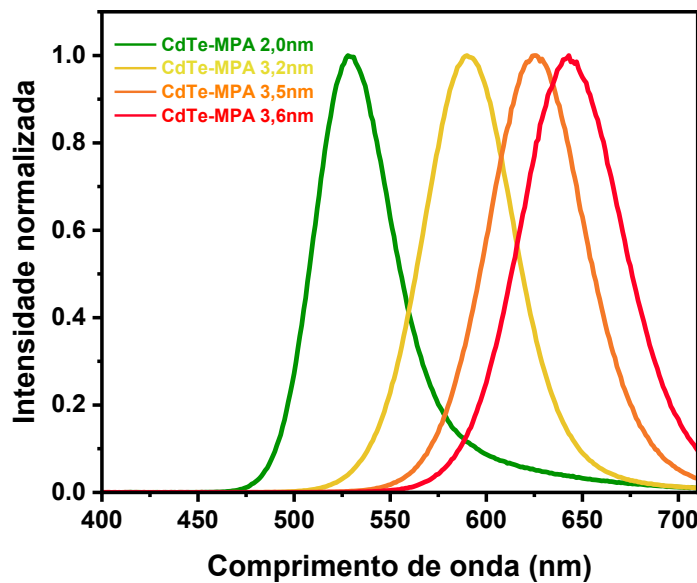
Com a banda de absorção é possível também encontrar os diâmetros médios de cada nanopartícula através da equação de Yu para o CdTe (YU *et al.*, 2003), expresso pela Equação 21, onde λ é o comprimento de onda máximo de absorção.

$$D = (9,8127 \times 10^{-7})\lambda_{\text{abs}}^3 - (1,7147 \times 10^{-3})\lambda_{\text{abs}}^2 + (1,0064)\lambda_{\text{abs}} - (194,84) \quad (21)$$

A partir da fórmula comprova-se que o diâmetro da nanopartícula aumenta com o aumento do tempo de aquecimento, com diâmetros médios de 2,00 nm, 3,20 nm, 3,50 nm e 3,60 nm para as nanopartículas aquecidas em 1, 4, 8 e 12 horas, respectivamente. Para facilitar a distinção dos pontos quânticos nas caracterizações seguintes, as amostras serão identificadas pelo seu diâmetro médio: CdTe-MPA 2,0nm, CdTe-MPA 3,2nm, CdTe-MPA 3,5nm e CdTe-MPA 3,6nm.

As caracterizações de emissão (Figura 28) foram feitas através de espectroscopia de fluorescência, com excitação em $\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm. Nos espectros é possível perceber também um deslocamento batocrômico, indicando que a emissão ocorre em comprimentos de ondas mais próximos do vermelho para partículas maiores, como esperado pelo aspecto visual das amostras com excitação no UV-Vis dadas na Figura 26b. Os comprimentos de onda máximos de emissão encontrados para cada amostra foram de 528 nm (CdTe-MPA 2,0nm), 590 nm (CdTe-MPA 3,2nm), 626 nm (CdTe-MPA 3,5nm) e 643 nm (CdTe-MPA 3,6nm).

Figura 28 – Espectro de fotoluminescência dos pontos quânticos



Fonte: A autora (2025)

Ainda no espectro de emissão, é possível verificar um alargamento nas bandas com o aumento do tamanho do ponto quântico. Esse parâmetro é observado pela largura meia altura (FWHM), dada pela integral da área das bandas de emissão. De modo prático, o cálculo da FWHM é feito pela determinação da largura do pico de emissão na metade da sua intensidade máxima. Valores maiores de FWHM indicam maior polidispersividade dos tamanhos das nanopartículas, que reflete em uma distribuição de tamanhos menos homogênea e, conseqüentemente, uma maior variedade de energias de emissão. Isso resulta em uma banda espectral mais larga, esperada para PQs de maior diâmetro. Os valores encontrados foram de 48,0 nm (CdTe-MPA 2,0nm), 55,5 nm (CdTe-MPA 3,2nm), 59,4 nm (CdTe-MPA 3,5nm) e 62,8 nm (CdTe-MPA 3,6nm), indicando que os pontos quânticos maiores possuem maior distribuição de tamanhos dos colóides em solução.

O deslocamento de Stokes (ΔS) é dado pela diferença entre o máximo de absorção e o máximo de emissão. É esperado que partículas maiores tenham maiores ΔS , pois à medida que $R \rightarrow a_B$, o confinamento quântico tende a ser fraco e o material se aproxima mais das propriedades em *bulk*. Os valores encontrados foram de 38,8 nm (CdTe-MPA 2,0nm), 40,9 nm (CdTe-MPA 3,2nm), 45,8 nm (CdTe-MPA 3,5nm) e 47,7 nm (CdTe-MPA 3,6nm).

O rendimento quântico de fotoluminescência (QY) foi encontrado com as amostras diluídas em água de modo que suas absorbâncias estivessem em valores entre 0,01 e 0,1. A curva de calibração foi feita utilizando sulfato de quinina em ácido sulfúrico, que possui rendimento quântico de 55% em comprimento de onda de excitação de 366 nm. O QY refere-se à quantidade de eventos desejados que ocorrem por fóton absorvido pelo sistema, e para pontos quânticos é dado pela Equação 22 (BRASLAVSKY, 2007; BROUWER, 2011; GRABOLLE *et al.*, 2009).

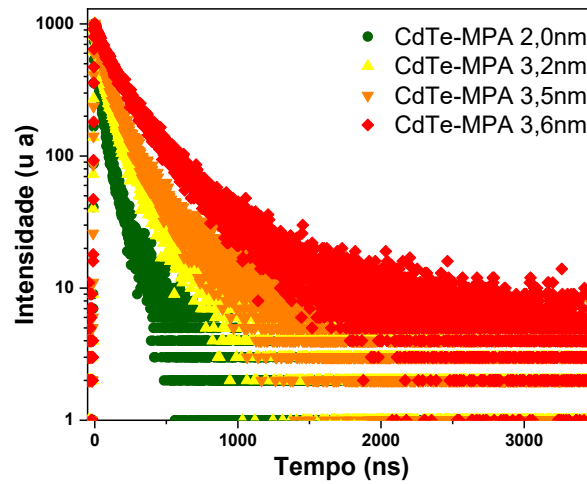
$$QY = QY_p \left(\frac{I}{I_p} \right) \left(\frac{1 - 10^{-A(\lambda_{ex})_p}}{1 - 10^{-A(\lambda_{ex})}} \right) \left(\frac{\eta^2}{\eta_p^2} \right) \quad (22)$$

Onde QY_p é o rendimento quântico do padrão utilizado, I e I_p são as áreas integradas de emissão das amostras e do padrão, respectivamente, $A(\lambda_{ex})$ e $A(\lambda_{ex})_p$ são as absorbâncias no comprimento de onda de excitação das amostras e do padrão, e η e η_p são os índices de refração da amostra e do padrão. Os valores encontrados foram de 11,2% (CdTe-MPA 2,0nm), 25,0% (CdTe-MPA 3,2nm), 24,1% (CdTe-MPA 3,5nm) e 23,7% (CdTe-MPA 3,6nm), indicando que a eficiência de conversão de fótons em eventos úteis começa relativamente baixa para a

nanopartícula menor, tem seu máximo para a partícula de 3,5nm e volta a diminuir nas partículas maiores (3,5 nm e 3,6 nm), muito devido a presença de defeitos superficiais que fazem com que o elétron caia em armadilhas.

Foram realizadas também análises de tempo de vida através de espectroscopia de emissão resolvida no tempo (Figura 29), que monitora o decaimento da emissão após excitação de 339 nm ao decorrer do tempo, identificando processos de recombinação e de transferência de carga.

Figura 29 – Espectro de fotoluminescência resolvido no tempo para as amostras de CdTe-MPA



Fonte: A autora (2025)

A curva foi simulada por ajuste bi-exponencial e o tempo de vida médio foi calculado pela Equação 23, onde t_1 e t_2 são os ajustes de tempo de vida do decaimento e A_1 e A_2 são as amplitudes relativas de cada componente. Menores valores de ajustes de tempo de vida são associados aos processos puramente excitônicos (t_1), pois se tratam de recombinações diretas entre os elétrons e os buracos, já os maiores valores são associados aos processos de recombinação dos estados doadores e aceitadores de carga (DAP)(t_2), geralmente associados defeitos ou impurezas do material.

$$t_{\text{médio}} = \frac{(t_1 A_1 + t_2 A_2)}{(A_1 + A_2)} \quad (23)$$

Os resultados de tempo de vida médio foram de 17,9 ns (CdTe-MPA 2,0nm), 35,5 ns (CdTe-MPA 3,2nm), 46,6 ns (CdTe-MPA 3,5nm) e 68,7 ns (CdTe-MPA 3,6nm). Os valores usados para o ajuste exponencial estão dados na Tabela 1.

Tabela 1 – Amplitudes e ajustes de tempo de vida

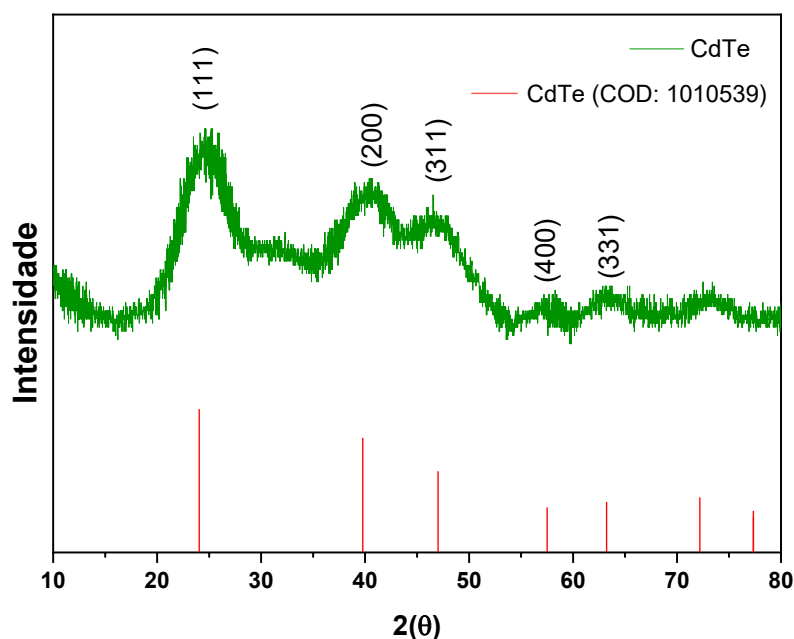
Amostra	A ₁ (%)	t ₁ (ns)	A ₂ (%)	t ₂ (ns)	t _{médio} (ns)
CdTe-MPA 2,0nm	47.7	5.8	52.3	29.1	17.9
CdTe-MPA 3,2nm	35.8	14.9	46.2	65.4	35.5
CdTe-MPA 3,5nm	58.9	21.2	41.1	83.1	46.6
CdTe-MPA 3,6nm	52.9	34.9	47.1	106.8	68.7

Fonte: A autora (2025)

Estes resultados mostram que quanto maior a nanopartícula, maior a amplitude associada aos decaimentos radioativos (A₁) e maior o tempo de ajuste (t₁). O efeito inverso acontece com as amplitudes relacionadas as recombinações de estados aceitadores e doadores de carga (A₂), que apresentou diminuição com o tamanho do PQ, assim como o seu tempo de ajuste associado (t₂). O tempo médio aumenta significativamente com o aumento do diâmetro, isso pode ocorrer pois partículas menores possuem forte confinamento quântico, possuindo alta chance de se recombinar mais rapidamente, também geralmente apresentam maior quantidade de defeitos superficiais, fazendo com que o número de decaimentos radiativos seja um pouco menor quando comparado às partículas de maior diâmetro.

Estruturalmente, o CdTe-MPA 2,0nm foi caracterizado por difração de raios X (Figura 30), onde apresentaram picos de difração em 24,0°, 30,9°, 47,1°, 57,6° e 63,3° referentes aos planos (111), (200), (311), (400) e (331). Os valores foram identificados e quantificados através da comparação com o padrão do CdTe COD:1010539 (ZACHARIASEN, 1926).

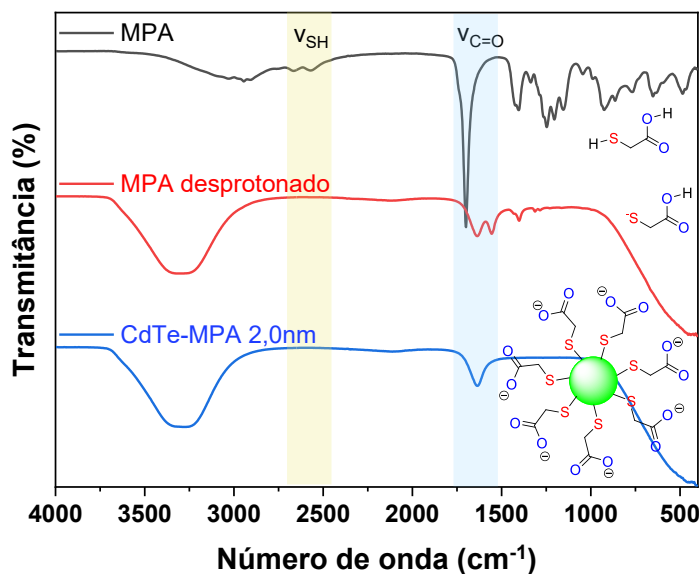
Figura 30 – Difratoograma de Raios-X (DRX) da amostra de pó de CdTe-MPA 2,0nm



Fonte: A autora (2025)

Foram realizados também os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Figura 31), que permitiram avaliar os efeitos de protonação do MPA e os modos de coordenação dos pontos quânticos, onde a ausência da banda em 2500 cm^{-1} indica que o grupo tiol (-SH) foi desprotonado, formando o íon tiolato (S^-), devido às condições alcalinas. No espectro do CdTe-MPA, a banda do grupo -SH também não é observada, devido à forte afinidade do grupo tiol pelos cátions Cd^{2+} (BENAVENTE *et al.*, 2023), que enfraquece as vibrações típicas do grupo tiol. Analisando as bandas atribuídas ao grupo carboxilato, dadas no range de $1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$, observa-se a formação de COO^- em meio alcalino, evidenciando a desprotonação do -COOH. A banda larga na região de $3400\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao estiramento OH.

Figura 31 – Espectro de FTIR do MPA, MPA desprotonado e CdTe-MPA 2,0nm



Fonte: A autora (2025)

Para a verificação da carga superficial e estabilidade do sistema coloidal, foram realizadas também análises de potencial zeta para os 4 pontos quânticos. Os resultados apresentaram valores negativos para todos os PQs, indicando carga negativa esperada devido ao estabilizante MPA. Os resultados foram de -27 mV (CdTe-MPA 2,0nm), -28 mV (CdTe-MPA 3,2nm), -26 mV (CdTe-MPA 3,5nm) e -33 mV (CdTe-MPA 3,6nm), mostrando uma boa estabilidade do sistema coloidal. Valores próximos a 30 mV são considerados muito estáveis, pois as partículas se repelem e evitam agregação e precipitação ao decorrer do tempo.

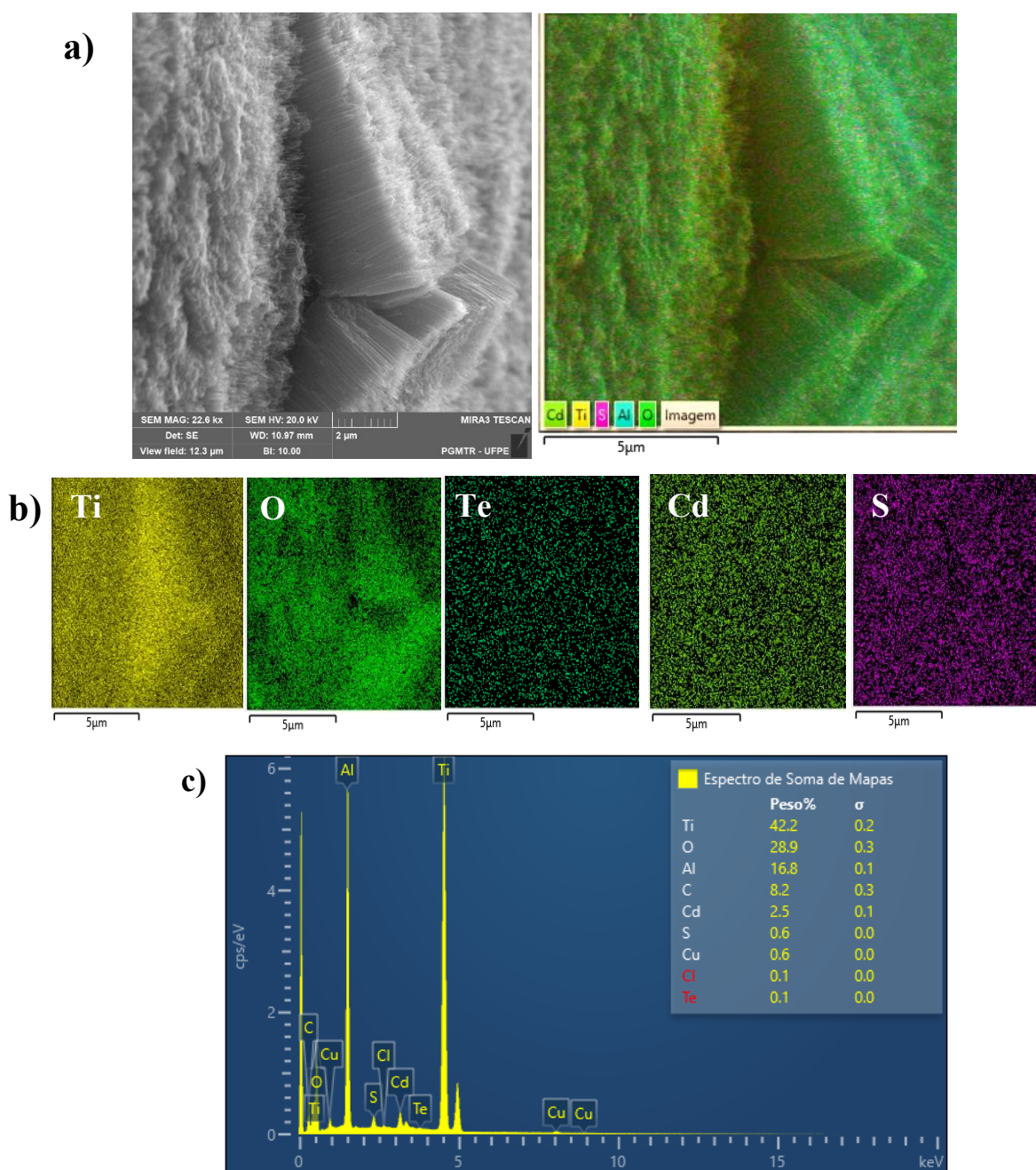
4.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO TiO₂@CdTe-MPA

As placas de TiO₂ foram sensibilizadas por adsorção em 3, 6, 12 e 24 horas de imersão para todos os pontos quânticos. A partir dessas placas foram realizadas caracterizações ópticas e fotoeletroquímicas, para identificar o melhor tempo de sensibilização para cada ponto quântico e posterior produção de hidrogênio.

Para verificação da morfologia do material, foi realizada a caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Como os pontos quânticos são em escala nanométrica, o MEV apresenta limitações e não consegue capturar visualmente de forma direta (Figura 32a), sendo necessárias técnicas com maior resolução para a análise. Porém a partir da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), acoplado ao MEV, foi possível identificar a composição química localizada da amostra a partir da detecção de raios-X característicos de cada elemento presente (Figuras 32b e 32c). Percebe-se então a presença do

titânio e oxigênio do TiO_2 , Cd e Te do ponto quântico e enxofre, proveniente do MPA. A partir dos mapeamentos elementares pelos espectros de EDX, foi possível verificar a distribuição dos elementos formadores dos pontos quânticos sobre a superfície dos NTs de TiO_2 . O espectro EDX (Figura 32c) consegue mostrar a proporção em peso (%) de cada elemento presente na superfície de análise.

Figura 32 – Micrografia do a) $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 2,0nm 3h com a região de EDS escolhida para análise de b) composição química localizada e c) espectro EDS

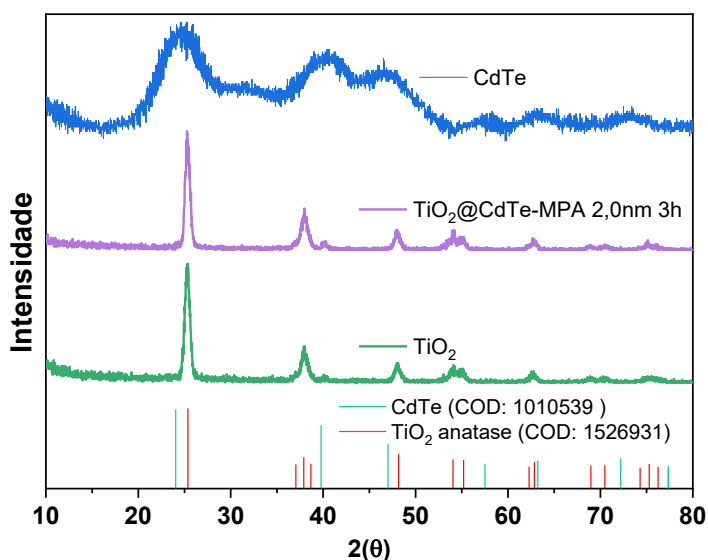


Fonte: A autora (2025)

A partir do espectro EDX verifica-se que os maiores picos são referentes ao substrato TiO_2 , como esperado, e que os sinais referentes aos PQs são muito baixos, podendo indicar que a camada de material aderida esteja muito fina sobre o TiO_2 . O PQ usado para a análise foi o $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 2,0nm sensibilizado em 3h. O baixo sinal no espectro pode ocorrer por ter sido usada a menor partícula sensibilizada em menor tempo, formando então uma camada mais fina. Também foi observado um alto pico de alumínio, possivelmente proveniente do *stub* utilizado como porta-amostra.

O DRX também foi feito com a heterojunção $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 2,0 nm 3h, comparando desta vez o resultado com os difratogramas individuais do CdTe e do TiO_2 anatase (Figura 33). O difratograma da heterojunção apresenta perfil bem similar ao do TiO_2 anatase, indicando que o CdTe pode estar presente em baixa quantidade na superfície, o que corrobora com o resultado visto por EDX.

Figura 33 – Difratograma da heterojunção $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 2,0nm 3h



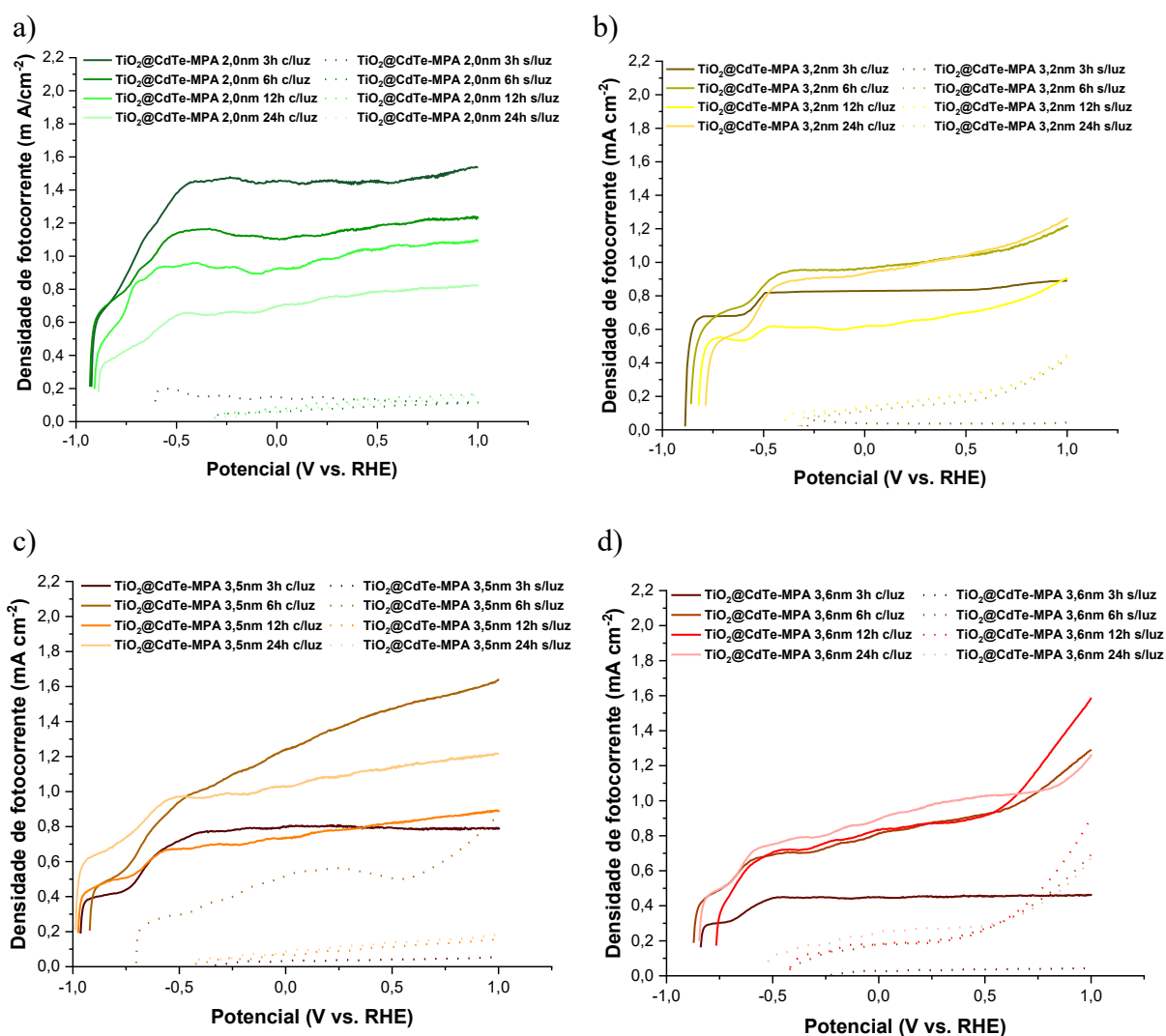
Fonte: A autora (2025)

4.5 CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DO $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA

Após a avaliação dos materiais de forma individual e da heterojunção, foram feitas caracterizações eletroquímicas para verificação do desempenho do fotoanodo nas aplicações fotoeletrocatalíticas. Essas caracterizações foram realizadas em célula fotoeletroquímica (PEC), utilizando uma solução de $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ ($0,2 \text{ mol L}^{-1} / 0,35 \text{ mol L}^{-1}$) como *hole-scavenger*. As análises foram realizadas para todas as heterojunções e em todos os tempos de

imersão para identificação dos melhores fotoanodos de cada nanopartícula. A primeira avaliação foi através do comportamento da densidade de fotocorrente com variação do potencial (Curva I vs V), obtida por voltametria cíclica. As curvas estão dadas nas Figuras 34a, 34b, 34c e 34d, para as heterojunções $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 2,0nm, $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,2nm, $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,5nm e $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,6nm, respectivamente.

Figura 34 – Curvas I vs V para a) $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 2,0nm, b) $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,2nm, c) $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,5nm e d) $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,6nm

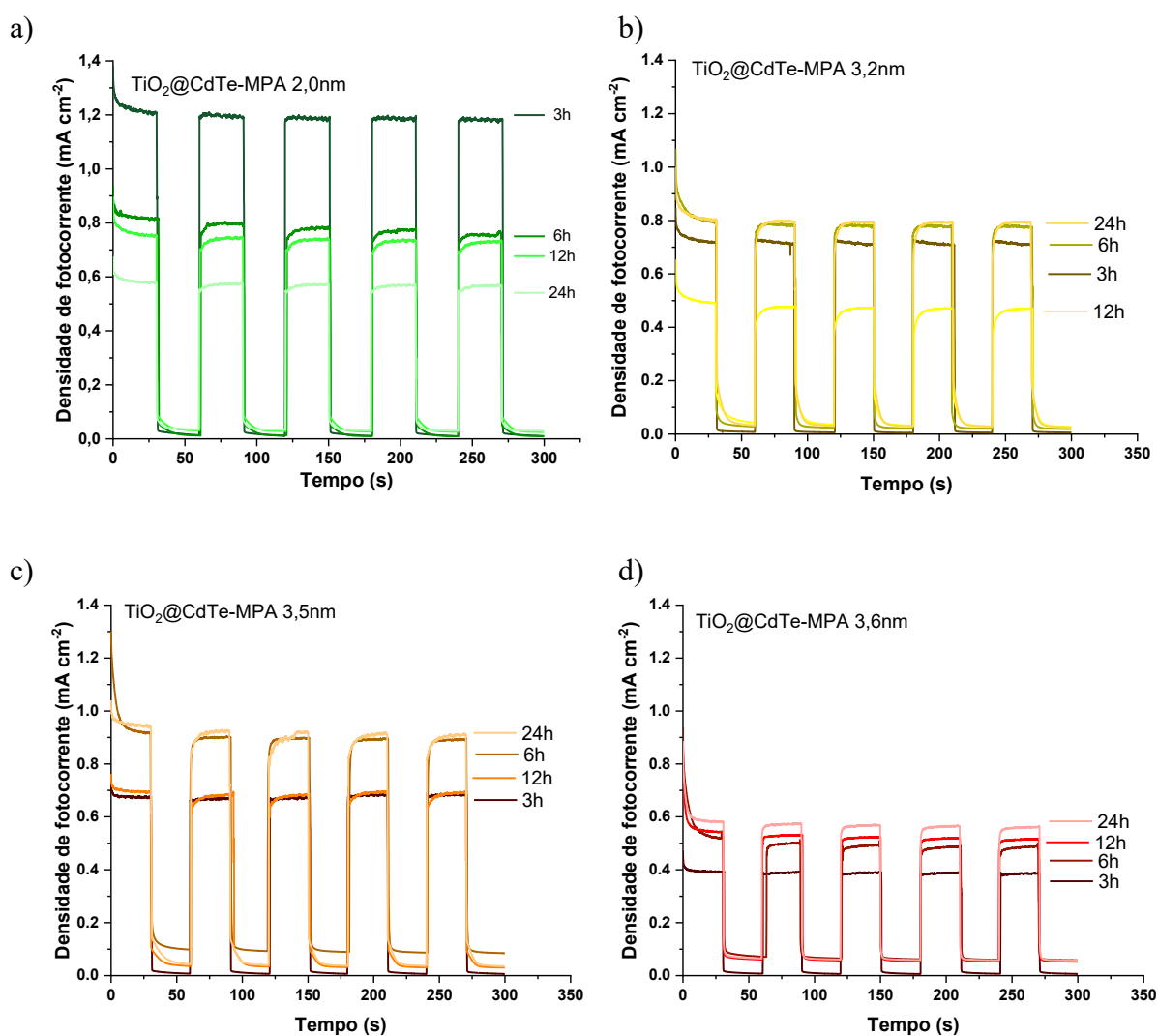


Fonte: A autora (2025)

Percebe-se então que, dentre as heterojunções analisadas, os fotoanodos de $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 2,0nm apresentaram maiores densidades de fotocorrente entre os sistemas, principalmente com menores tempos de imersão, sendo o maior em 3h de sensibilização. Para as outras nanopartículas, as sensibilizações em 3h mostraram valores mais baixos de densidade

de fotocorrente, porém percebe-se um acentuado crescimento da fotocorrente para um patamar estável, indicando que a corrente varia pouco com o aumento do potencial. Os eletrodos sensibilizados em 6h também apresentaram densidade de fotocorrente mais intensa quando comparado aos outros tempos de imersão. Para análise de corrente, foram feitos ensaios de cronoamperometria (Figuras 35a, 35b, 35c e 35d) para cada fotoanodo, com o objetivo de monitorar o comportamento da fotocorrente em potencial fixo (0,266 V) ao decorrer do tempo. Tal potencial aplicado é necessário para alcançar o 1,23 V vs. RHE, para o pH de fotoeletrocatalise (pH 13).

Figura 35 – Cronoamperometria para a) $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 2,0nm, b) $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,2nm, c) $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,5nm e d) $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,6nm



Fonte: A autora (2025)

Pela cronoamperometria foi possível encontrar a média das densidades correntes para cada fotoanodo. Os resultados médios para as heterojunções de $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 2,0nm foram de 1,21 mA cm^{-2} (3h), 0,82 mA cm^{-2} (6h), 0,75 mA cm^{-2} (12h) e 0,57 mA cm^{-2} (24h), indicando que o desempenho decresce com o aumento do tempo de imersão. Para o $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,2nm foram encontrados os valores de 0,78 mA cm^{-2} (24h), 0,77 mA cm^{-2} (6h), 0,71 mA cm^{-2} (3h) e 0,47 mA cm^{-2} (12h), com variações menos acentuadas entre os tempos. Para $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,5nm, observou-se 0,91 mA cm^{-2} (24h), 0,90 mA cm^{-2} (6h), 0,70 mA cm^{-2} (12h) e 0,67 mA cm^{-2} (3h). E por fim, o $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,6nm apresentou valores crescentes de fotocorrente com o tempo, de 0,57 mA cm^{-2} (24h), 0,52 mA cm^{-2} (12h), 0,50 mA cm^{-2} (6h) e 0,40 mA cm^{-2} (3h). A Tabela 2 sumariza os resultados obtidos e permite uma visualização comparativa.

Tabela 2 – Fotocorrente obtida em função do tempo de imersão e do tamanho

Amostra	Valores de fotocorrente em função do tempo de imersão			
	3 h	6 h	12 h	24 h
$\text{TiO}_2@\text{CdTe}$-MPA 2,0nm	1,21 mA cm^{-2}	0,82 mA cm^{-2}	0,75 mA cm^{-2}	0,57 mA cm^{-2}
$\text{TiO}_2@\text{CdTe}$-MPA 3,2nm	0,71 mA cm^{-2}	0,77 mA cm^{-2}	0,47 mA cm^{-2}	0,78 mA cm^{-2}
$\text{TiO}_2@\text{CdTe}$-MPA 3,5nm	0,67 mA cm^{-2}	0,90 mA cm^{-2}	0,70 mA cm^{-2}	0,91 mA cm^{-2}
$\text{TiO}_2@\text{CdTe}$-MPA 3,6nm	0,40 mA cm^{-2}	0,50 mA cm^{-2}	0,52 mA cm^{-2}	0,57 mA cm^{-2}

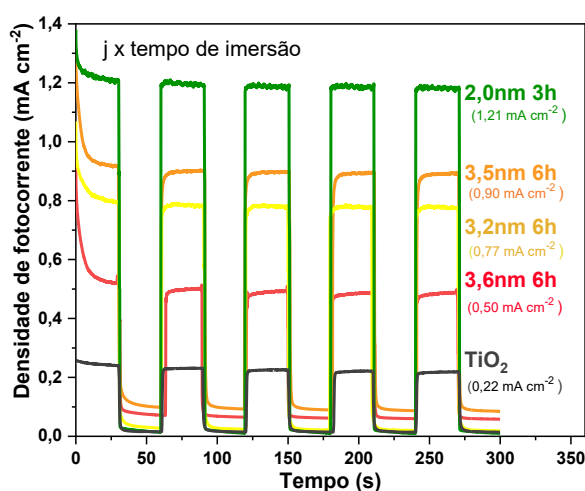
Fonte: A autora (2025)

Como o CdTe -MPA 2,0nm é a menor nanopartícula, menores tempos de imersão são suficientes para formar um recobrimento fino o suficiente para permitir uma melhor sinergia entre o PQ e o TiO_2 , de modo que essa camada de ponto quântico não seja tão espessa a ponto de impedir o transporte de elétrons. Quando as nanopartículas são maiores, menos partículas irão recobrir o TiO_2 , reduzindo o transporte de cargas. Além disso, quanto maior o tempo de imersão, mais espessa a camada de CdTe fica sobre o TiO_2 , impedindo a absorção de luz e atuando como barreira para o transporte de elétrons.

A Figura 36 mostra um comparativo das melhores respostas fotoeletroquímicas de cada eletrodo comparadas com a densidade de corrente do TiO_2 puro ($\sim 0,22 \text{ mA cm}^{-2}$). Para os

eletrodos sensibilizados com as nanopartículas de maior diâmetro, as correntes entre os tempos de imersão de 24h e 6h foram bem semelhantes. Diante disso, optou-se pelas amostras de 6h para comparação e posterior aplicação, uma vez que o desempenho é equivalente com menor tempo de processamento, favorecendo um maior controle da espessura da camada de CdTe e reprodutibilidade.

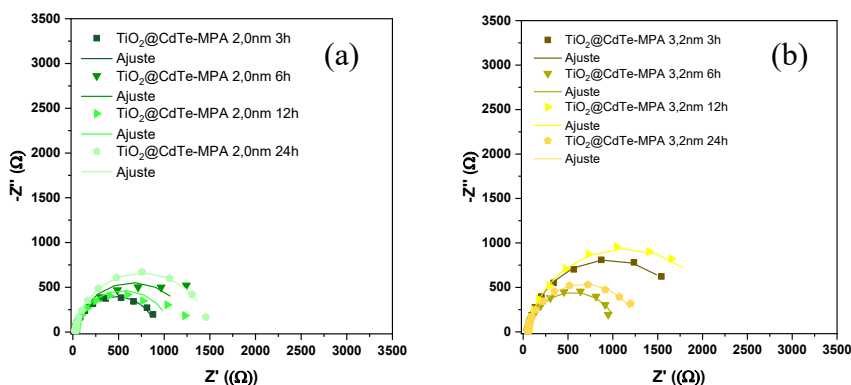
Figura 36 – Cronoamperometria do TiO_2 puro e dos melhores resultados de cada heterojunção

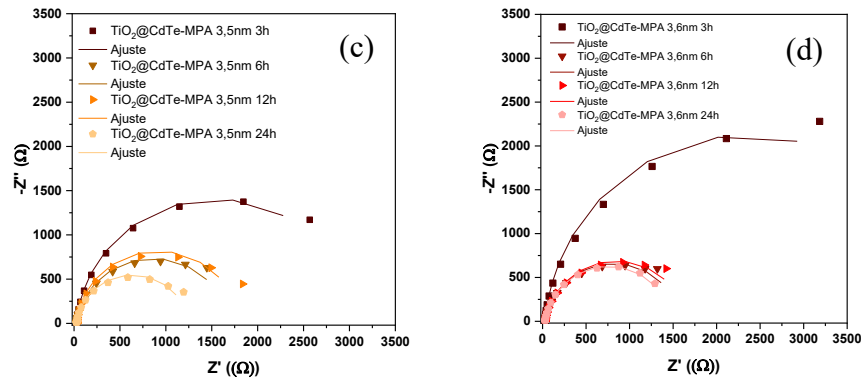


Fonte: A autora (2025)

A fim de entender melhor os fenômenos de transporte de carga e as resistências internas, ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram feitos para os fotoanodos. As Figuras 37a, 37b, 37c e 37d mostram os espectros de impedância para cada heterojunção nos diferentes tempos de imersão.

Figura 37 – Espectro de impedância para a) $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 2,0nm, b) $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,2nm, c) $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,5nm e d) $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,6nm



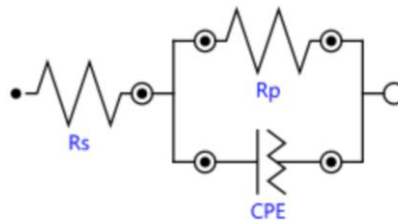


Fonte: A autora (2025)

Cada espectro de impedância traz informações sobre as interfaces dos fotoeletrodos. Com o perfil de um semicírculo verificado em todas as curvas de Bode (Fig. 37) é possível inferir que existem pelo menos duas interfaces a primeira entre os pontos quânticos e o TiO_2 e a segunda interface entre o TiO_2 e o Ti metálico.

Ao associar o sistema eletroquímico a um circuito elétrico (Figura 38), é possível encontrar elementos de resistências referentes ao eletrólito (R_s) e referentes ao eletrodo (R_p), bem como o componente de fase constante (CPE), que representa comportamentos entre um capacitor ideal e um resistor.

Figura 38 – Circuito equivalente do sistema $\text{TiO}_2@\text{CdTe-MPA}$ no meio eletrolítico



Fonte: A autora (2025)

Os elementos do circuito para cada eletrodo se encontram na Tabela 3, onde as resistências são representadas em ohm (Ω) e o CPE é indicado em milisiemens segundo, dependendo de n , valor adimensional entre 0 e 1 que indica o desvio da resposta capacitiva ideal (mS s^n).

Tabela 3 – Valores dos elementos que compõem os circuitos equivalentes obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica

Amostra	Tempo de imersão (s)	$R_s (\Omega)$	$R_p (k\Omega)$	CPE (mS s ⁿ)
NTs de TiO ₂	-	20,2	4,000	
TiO₂@CdTe-MPA 2,0nm	3h	26,1	0,892	3,57, n = 0,931
	6h	26,2	1,260	4,09, n = 0,915
	12h	26,7	1,050	3,10, n = 0,923
	24h	26,6	1,460	2,45, n = 0,938
TiO₂@CdTe-MPA 3,2nm	3h	52,4	1,810	3,40, n = 0,929
	6h	52,1	1,010	2,86, n = 0,919
	12h	52,8	2,160	2,55, n = 0,909
	24h	53,3	1,240	2,46, n = 0,912
TiO₂@CdTe-MPA 3,5nm	3h	27,4	3,040	2,58, n = 0,950
	6h	26,3	1,660	2,83, n = 0,921
	12h	27,5	1,770	2,70, n = 0,948
	24h	27,9	1,220	3,36, n = 0,935
TiO₂@CdTe-MPA 3,6nm	3h	27,6	4,660	2,21, n = 0,942
	6h	28,6	1,570	2,69, n = 0,894
	12h	28,6	1,640	2,73, n = 0,892
	24h	29,5	1,460	2,93, n = 0,908

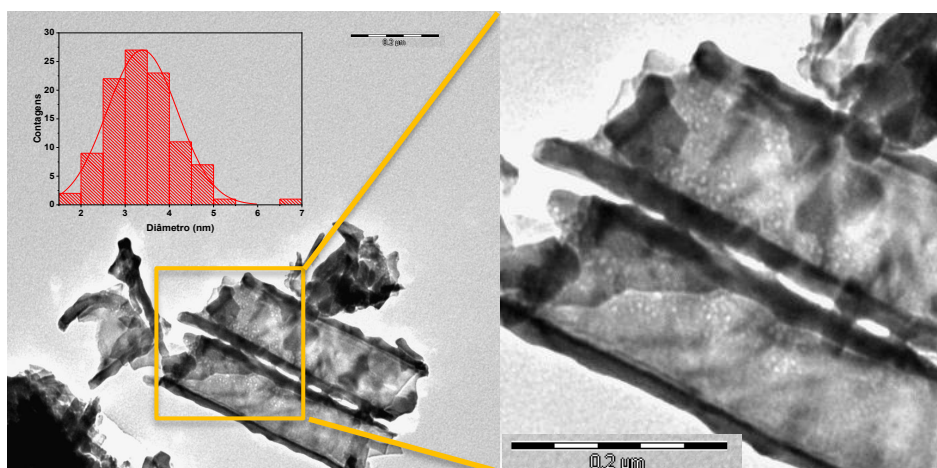
Fonte: A autora (2025)

Como tendência geral, verificou-se que o tamanho da partícula e o tempo de imersão afetam diretamente a idealidade do material capacitor, e consequentemente, os valores de resistência do sistema. Observando os resultados para os eletrodos com maiores fotorrespostas encontradas pela cronoamperometria, o TiO₂@CdTe-MPA 2,0nm 3h apresentou a menor resistência R_p , que foi de 0,892 k Ω , associada a um CPE de 3,57 mS sⁿ. Esses valores indicam uma interface com boa capacidade de transporte de carga. Já o TiO₂@CdTe-MPA 3,2nm 6h apresentou resistência R_p de 1,010 k Ω , associada a um CPE de 2,86 mS sⁿ, o CdTe de 3,5 nm 6h apresentou CPE de 2,83 mS sⁿ e R_p de 1,660 k Ω , e o CdTe de 3,6 nm 6h manteve os valores próximos, com R_p = 1,570 k Ω e CPE de 2,69 mS sⁿ. Esses valores de R_p mais elevados e CPEs decrescentes indica uma diminuição na eficiência de transporte de carga e possível aumento da

heterogeneidade superficial com o aumento do tamanho dos pontos quânticos, comum em superfícies rugosas e desniveladas.

Para ilustrar as interfaces as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) apresentadas na Figura 39 permitem verificar a deposição de pontos quânticos na superfície dos NTs de TiO₂. Verifica-se nanopartículas da ordem de 3.38 ± 0.79 nm (n = 100).

Figura 39 - Imagem de MET dos NTs de TiO₂ decorados com pontos quânticos de CdTe



Fonte: A autora (2025)

Esta observação direta permite evidenciar como os modelos eletroquímicos de superfícies pode ser implementado para as estruturas hierárquicas do TiO₂@CdTe.

4.6 PRODUÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DE HIDROGÊNIO

As produções de hidrogênio foram realizadas em solução eletrolítica de Na₂S/Na₂SO₃ (0,2 mol L⁻¹ / 0,35 mol L⁻¹) em pH = 13. Foram utilizados os fotoeletrodos com melhor resultado fotoeletroquímico para cada heterojunção (TiO₂@CdTe 2,0nm 3h, TiO₂@CdTe 3,2nm 6h, TiO₂@CdTe 3,5nm 6h, e TiO₂@CdTe 3,6nm 6h, além dos NTs TiO₂ puros). O procedimento fotoeletrocatalítico em questão ocorre com a redução da água em gás hidrogênio e íons hidroxila (Equação 24). Já no ânodo, os íons hidroxila se oxidam, formando oxigênio gasoso e água (Equação 25). A reação global do processo eletroquímico é dada pela Equação 6.

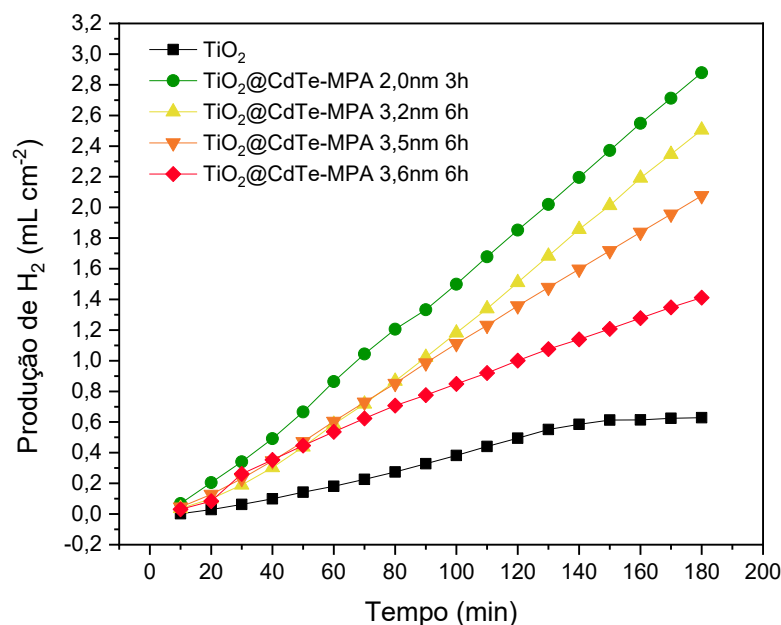


No entanto, visando melhorar a dinâmica dos processos faradaicos na superfície do ânodo, o par S^{2-}/SO_3^{2-} atuam para injetar elétrons no $TiO_2@CdTe$ evitando processos de fotocorrosão. Dessa forma também considera-se a oxidação do par sulfeto/sulfito formando tiosulfetos, polissulfetos, chegando em última estância a sulfato.

Desta forma, para que a reação global ocorra e o hidrogênio seja produzido, é necessário aplicar um valor mínimo de 1,23 V vs. RHE, para atender aos requisitos termodinâmicos. Como o eletrodo de referência utilizado é Ag/AgCl, o valor foi convertido levando em consideração o pH do meio (pH 13). Para isto foi utilizada a equação de Nernst, resultando então em uma potência constante aplicada de 0,266 V.

As produções foram feitas sobre irradiação com luz solar simulada (lâmpada de xenônio, 150W, filtro AM1.5G) em duração de 3 horas, para os eletrodos que apresentaram melhores resultados fotoeletroquímicos. Para monitorar a evolução do H_2 , os pontos foram coletados 300 μ L dos gases gerados, em intervalos de 10 em 10 minutos para análise em cromatógrafo gasoso (Agilent 8860). Os picos de hidrogênio são identificados a partir do seu tempo de retenção característico, em torno de 2,5 minutos. As áreas dos picos correspondentes ao H_2 foram usadas para determinar a quantidade de gás produzido ao decorrer do tempo (Figura 40).

Figura 40 – Evolução do hidrogênio para os diferentes fotoanodos de $TiO_2@CdTe$ -MPA



Fonte: A autora (2025)

No gráfico em questão nota-se um aumento significativo entre a quantidade produzida apenas com o TiO_2 e a quantidade produzida pelas heterojunções. O TiO_2 apresentou

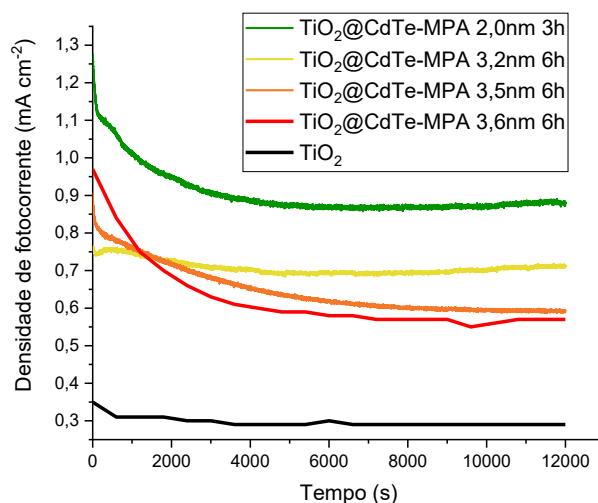
rendimento de $0,63 \text{ mL cm}^{-2}$, enquanto a nanopartícula de melhor fotorresposta ($\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 2,0nm) rendeu $2,90 \text{ mL cm}^{-2}$, cerca de 4,6 vezes mais produção que o TiO_2 puro. O eletrodo que apresentou segunda maior produção de H_2 foi o $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,2nm, rendendo cerca de $2,50 \text{ mL cm}^{-2}$, quase 4,0 vezes mais hidrogênio produzido que o TiO_2 . Os valores seguiram com $2,08 \text{ mL cm}^{-2}$ para $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,5nm e $1,41 \text{ mL cm}^{-2}$ para o $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,6nm. Percebe-se então que o tamanho da nanopartícula influencia diretamente na aplicação do trabalho, onde os melhores resultados foram com as nanopartículas de menor tamanho. Os dados de volume produzido e taxa de produção por minuto estão sumarizados na Tabela 4.

Tabela 4 – Dados de produção de hidrogênio para os fotoânodos avaliados

Amostra	Taxa de produção ($\text{mL cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$)	Volume gerado em 3 h (mL)
NTs de TiO_2	$0,00422 \pm 1,54\text{E-}4$	0,63
$\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 2,0nm 3 h	$0,01674 \pm 9,92\text{E-}5$	2,90
$\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,2nm 6h	$0,01512 \pm 2,87\text{E-}4$	2,50
$\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,5nm 6h	$0,01223 \pm 6,83\text{E-}5$	2,08
$\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,6nm 6h	$0,00801 \pm 1,88\text{E-}4$	1,41

Fonte: A autora (2025)

Para associar diretamente com as correntes obtidas nas cronoamperometrias (Figura 36), foram registradas as correntes em cada produção de hidrogênio em função do tempo (Figura 41), onde temos que o eletrodo de $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 2,0nm 3h apresentou melhor performance, iniciando com uma corrente de $1,25 \text{ mA cm}^{-2}$, valor bem próximo ao obtido na cronoamperometria anterior ($1,21 \text{ mA cm}^{-2}$), indicando boa consistência experimental. Os eletrodos $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,2nm 6h ($0,77 \text{ mA cm}^{-2}$) e $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,5nm 6h ($0,90 \text{ mA cm}^{-2}$) também apresentaram boa reprodutibilidade na corrente, iniciando com $0,78 \text{ mA cm}^{-2}$ e $0,90 \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente. Já a partícula de maior tamanho, a $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,6nm 6h iniciou a produção com $0,97 \text{ mA cm}^{-2}$, tendo uma diferença considerável de corrente quando comparada à cronoamperometria anterior ($0,50 \text{ mA cm}^{-2}$). Partículas maiores possuem interação do TiO_2 com o CdTe mais difíceis de controlar, justamente por possuir um recobrimento menos uniforme. Isso além de dificultar o transporte de cargas, faz com que a reprodutibilidade não seja assertiva.

Figura 41 – Cronoamperometria para os diferentes fotoanodos de $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA

Fonte: A autora (2025)

Pela cronamperometria também foi possível perceber a diminuição da fotocorrente que pode indicar fotocorrosão, ao decorrer que as reações vão ocorrendo. Nota-se que a corrente cai significativamente para o $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 2,0nm 3h e se estabiliza em $0,87 \text{ mA cm}^{-2}$ em $t = 60 \text{ min}$. O $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,6nm 6h também apresenta forte queda na corrente, além de não apresentar boa estabilidade ao decorrer do tempo quando comparado aos outros eletrodos. De forma similar, porém menos expressiva, ocorre para o $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,5nm 6h. Para o eletrodo $\text{TiO}_2@\text{CdTe}$ -MPA 3,2nm 6h os efeitos de fotocorrosão são menos intensos, e se estabiliza em $0,70 \text{ mA cm}^{-2}$ em $t = 60 \text{ min}$. Um ponto importante observado foi a diminuição das fotocorrentes, atribuída à possíveis processos de lixiviação do eletrodo, evidenciado principalmente devido emissão de luminescência observável fora da superfície do fotoânodo, dado pela presença de pontos quânticos dispersos na solução após e durante os testes fotoeletroquímicos.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho evidenciou o potencial de heterojunções compostas por duas nanoestruturas combinadas, o TiO_2 nanotubular sensibilizado com pontos quânticos de CdTe-MPA, como uma rota simples e eficiente para produção de hidrogênio verde por fotoeletrocatalise. Os pontos quânticos foram produzidos em célula de cavidade e foram analisados a partir do seu tamanho, parâmetro observado pelo tempo de aquecimento (CdTe-MPA 2,0nm, 3,2nm, 3,5nm e 3,6nm). Foi evidenciado que tempos maiores de tratamento térmico aumentavam o diâmetro da nanopartícula, influenciando diretamente nas propriedades ópticas e eletrônicas dos pontos quânticos. Um desses impactos foi dado pela diminuição do *band-gap* óptico com o aumento do ponto quântico, iniciando em 2,37 eV para o CdTe-MPA 2,0nm até 1,94 eV para o CdTe-MPA 3,6nm.

Partindo para o sistema híbrido $\text{TiO}_2@\text{CdTe-MPA}$, o desempenho dos eletrodos foi analisado a partir do tempo de imersão, onde foram encontrados por meio de caracterizações eletroquímicas as melhores condições para cada nanopartícula. Todas as heterojunções apresentaram maior densidade de fotocorrente quando comparadas ao TiO_2 puro (0,22 mA cm^{-2}). O $\text{TiO}_2@\text{CdTe-MPA}$ 2,0nm apresentou melhor fotorresposta em 3 horas de imersão, atingindo 1,2 mA cm^{-2} de densidade de fotocorrente, seguido pelo $\text{TiO}_2@\text{CdTe-MPA}$ 3,5nm (0,90 mA cm^{-2}), 3,2nm (0,77 mA cm^{-2}) e 3,6nm (0,50 mA cm^{-2}), todos em 6h de sensibilização.

Na produção de hidrogênio, o sistema $\text{TiO}_2@\text{CdTe-MPA}$ 2,0nm apresentou rendimento 4,6 vezes maior que o TiO_2 puro, com produção de aproximadamente 2,90 mL cm^{-2} (0,97 $\text{cm}^{-2} \text{h}^{-1}$) de H_2 . Desta forma, o trabalho contribui para o avanço na busca de fontes limpas de energia, aliando produção de hidrogênio e eficiência energética.

PERSPECTIVAS

- Investigar detalhadamente o efeito do posicionamento de bandas dos semicondutores via eletronegatividade absoluta de Mulliken, nas propriedades fotoeletroquímicas e fotoeletrocatalíticas;
- Obtenção de ciclagem fotoeletrocatalítica e quantificação por GC para avaliar a repetibilidade, durabilidade e estabilidade dos sistemas sob iluminação contínua. Feita através de ciclos de produção com o mesmo eletrodo, e cronoamperometria por longos tempos, a fim de acompanhar o comportamento da corrente com o tempo;
- Caracterização eletroquímica como Mott-Schottky e OCP transiente,
- Adquirir imagens de MET de alta resolução para investigar as propriedades morfológicas e estruturais dos materiais semicondutores;

REFERÊNCIAS

- ANDREI, M. How coal is formed. **ZME Science**, 1 fev. 2023. Disponível em: <<https://www.zmescience.com/feature-post/natural-sciences/geology-and-paleontology/rocks-and-minerals/how-coal-is-formed/>>. Acesso em: 1º jun. 2025.
- ANG, T.-Z. *et al.* A comprehensive study of renewable energy sources: Classifications, challenges and suggestions. **Energy Strategy Reviews**, 1 set. 2022. v. 43, p. 1–27.
- ARCOS, J. M. M.; SANTOS, D. M. F. The Hydrogen Color Spectrum: Techno-Economic Analysis of the Available Technologies for Hydrogen Production. **Gases**, mar. 2023. v. 3, n. 1, p. 25–46.
- ATADASHI, I. M. *et al.* Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 1 jun. 2012. v. 16, n. 5, p. 3275–3285.
- BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, 2018. v. 41, n. 3, p. 326–339.
- BAKKERS, E. (Erik). **Charge transfer between semiconductor nanocrystals and a metals**. Utrecht: Utrecht University, 2000. Dissertation. Disponível em: <<https://dspace.library.uu.nl/handle/1874/734>>. Acesso em: 9 jul. 2025.
- BELANDI, C.; BRITTO, V. Amapá, Piauí, Rondônia e Pará tinham menos de 30% dos seus domicílios urbanos conectados à rede de esgoto em 2022. **Agência de Notícias - IBGE**, 16 jun. 2023. Disponível em: <<https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-noticias/2012-agencia-de-noticias/noticias/37179-amapa-piaui-rondonia-e-para-tinham-menos-de-30-dos-seus-domicilios-urbanos-conectados-a-rede-de-esgoto-em-2022>>. Acesso em: 28 maio 2025.
- BENAVENTE, E. *et al.* Application of CdTe quantum dots sensitized titanate nanotubes in photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 1 jun. 2023. v. 11, n. 3, p. 110025.
- BERR, M. J. *et al.* Hole scavenger redox potentials determine quantum efficiency and stability of Pt-decorated CdS nanorods for photocatalytic hydrogen generation. **Applied Physics Letters**, 30 maio. 2012. v. 100, n. 22, p. 223903.
- BOCKRIS, J. O. *et al.* On the splitting of water. **International Journal of Hydrogen Energy**, 1 jan. 1985. v. 10, n. 3, p. 179–201.
- BONATTO, F. **Síntese e caracterização de nanoestruturas formadas pela anodização de titânio**. Porto Alegre - RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009. Dissertação. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/70416>>. Acesso em: 8 jun. 2025.
- BRANDER, R. W. A review of the merits of direct and indirect gap semiconductors for electroluminescence devices. **Review of Physics in Technology**, jan. 1972. v. 3, n. 3, p. 145.
- BRASLAVSKY, S. E. Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006). **Pure and Applied Chemistry**, 2007. v. 79, n. 3, p. 293–465.

BROUWER, A. M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, 31 ago. 2011. v. 83, n. 12, p. 2213–2228.

BRUNSCH, D. *et al.* Midterm perspectives on natural gas after the European gas crisis: Reviewing German energy transition studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 1 mar. 2025. v. 210. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032124009493>>. Acesso em: 26 maio 2025.

BUSCH, G. Early history of the physics and chemistry of semiconductors-from doubts to fact in a hundred years. **European Journal of Physics**, out. 1989. v. 10, n. 4, p. 254.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 9.ed. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CHEN, T. *et al.* A Review on Multiple I-III-VI Quantum Dots: Preparation and Enhanced Luminescence Properties. **Materials**, jan. 2023. v. 16, n. 14, p. 5039.

CHOI, H.; STATHATOS, E.; DIONYSIOU, D. D. Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO₂ films and TiO₂/Al₂O₃ composite membranes for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, 22 mar. 2006. v. 63, n. 1, p. 60–67.

CHOWDHURY, N. E. *et al.* Adverse environmental impacts of wind farm installations and alternative research pathways to their mitigation. **Cleaner Engineering and Technology**, 1 abr. 2022. v. 7, p. 100415.

COSTA, R. C. Da; PRATES, C. P. T. O papel das fontes renováveis de energia no desenvolvimento do setor energético e barreiras à sua penetração no mercado. **BNDES Setorial**, mar. 2005. Disponível em: <<http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2436>>. Acesso em: 28 maio 2025.

DALPONT, G. Carvão Mineral – Geração Elétrica e outros usos. *Em*: WORKSHOP DE FONTES ENERGÉTICAS - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Apresentação. . Santa Catarina: 2023. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/sntep/workshops/fontes-energeticas-no-planejamento-de-longo-prazo/geracao-eletrica-e-outros-usos/apresentacoes>>. Acesso em: 1º jun. 2025.

DIELEMAN, C. D. *et al.* Universal direct patterning of colloidal quantum dots by (extreme) ultraviolet and electron beam lithography. **Nanoscale**, 28 maio. 2020. v. 12, n. 20, p. 11306–11316.

EI - THE ENERGY INSTITUTE. **Statistical Review of World Energy 2024**. London: EI, 2024. Disponível em: <<https://www.energyinst.org/statistical-review/home>>. Acesso em: 25 maio 2025.

EIA. Short-Term Energy Outlook. **EIA - Energy Information Administration**, 2025. Disponível em: <<https://www.eia.gov/outlooks/steo/>>. Acesso em: 25 maio 2025.

Emissões Brutas por Setor. **SEEG - Sistema de Estimativas de Emissões e Remoções de Gases de Efeito Estufa**, 2025. Disponível em: <<https://seeg.eco.br>>. Acesso em: 24 maio 2025.

Energia Elétrica - Expansão da Geração. **EPE - Empresa de Pesquisa Energética**, 11 dez. 2017. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/areas-de-atuacao/energia-eletrica/expansao-da-geracao/fontes>>. Acesso em: 29 maio 2025.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Baseline to support the Brazilian Hydrogen Strategy**. Brasília – DF: EPE, 2021. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/nota-tecnica-bases-para-a-consolidacao-da-estrategia-brasileira-do-hidrogenio>>. Acesso em: 1º jun. 2025.

_____. **Hidrogênio Azul: Produção a partir da reforma do gás natural com CCUS**. Brasília – DF: EPE, 2022a. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/notas-tecnicas-dedicadas-ao-hidrogenio-cinza-e-ao-hidrogenio-azul>>. Acesso em: 1º jun. 2025.

_____. **Hidrogênio Cinza: Produção a partir da reforma a vapor do gás natural**. Brasília – DF: EPE, 2022b. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/notas-tecnicas-dedicadas-ao-hidrogenio-cinza-e-ao-hidrogenio-azul>>. Acesso em: 1º jun. 2025.

_____. **Balanco Energético Nacional 2024**. Brasília – DF: EPE, 2024. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2024>>. Acesso em: 27 maio 2025.

ESTÊVÃO, T. E. R. **O hidrogênio como combustível**. Porto, Portugal: Universidade do Porto, 2008. Tese de mestrado integrado. Disponível em: <<https://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/58102>>. Acesso em: 1º jun. 2025.

FATTAH, Md. A.; MORSHED, S. R.; MORSHED, S. Y. Multi-layer perceptron-Markov chain-based artificial neural network for modelling future land-specific carbon emission pattern and its influences on surface temperature. **SN Applied Sciences**, 23 fev. 2021. v. 3, n. 3, p. 359.

FELTRIN, J. *et al.* Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte II: substratos, processos de deposição e tratamento térmico. **Cerâmica**, mar. 2014. v. 60, p. 1–9.

Fontes de Energia. **EPE - Empresa de Pesquisa Energética**, 4 abr. 2018. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/abcdnenergia/fontes-de-energia#FONTES-RENOVAVEIS>>. Acesso em: 29 maio 2025.

FRANCISCO, A. P. *et al.* Impactos da energia solar na área rural. **Revista de Gestão e Secretariado**, 17 jul. 2024. v. 15, n. 7, p. e3542–e3542.

FREITAS, D. De V. **Eletrossíntese e caracterização de Quantum Dots de CdTe e CdSe**. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2015. Tese de doutorado. Disponível em: <<https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/17161>>. Acesso em: 11 jun. 2025.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, jul. 1972. v. 238, n. 5358, p. 37–38.

_____; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 29 jun. 2000. v. 1, n. 1, p. 1–21.

_____; ZHANG, Xintong. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. **Comptes Rendus. Chimie**, 2006. v. 9, n. 5–6, p. 750–760.

GISSTEMP TEAM. GISS Surface Temperature Analysis (v4). **NASA Goddard Institute for Space Studies**, 2025. Disponível em: <https://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs_v4/>. Acesso em: 24 maio 2025.

GRABOLLE, M. *et al.* Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Quantum Dots: Suitable Procedures and Achievable Uncertainties. **Analytical Chemistry**, 1 ago. 2009. v. 81, n. 15, p. 6285–6294.

Greenhouse Gas Emissions from Energy Data Explorer. **IEA – International Energy Agency**, 2 ago. 2024. Disponível em: <<https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/greenhouse-gas-emissions-from-energy-data-explorer>>. Acesso em: 24 maio 2025.

GRUNDMANN, M. **The Physics of Semiconductors: An Introduction Including Nanophysics and Applications**. Cham: Springer International Publishing, 2016.

HISATOMI, T.; KUBOTA, J.; DOMEN, K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. **Chemical Society Reviews**, 20 out. 2014. v. 43, n. 22, p. 7520–7535.

IEA – INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **The Future of Hydrogen – Analysis**. [S.l.]: IEA, 2019. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>>. Acesso em: 1º jun. 2025.

_____. **World Energy Outlook 2024**. Paris: IEA, 2024. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2024>>. Acesso em: 24 maio 2025.

IEMA - INSTITUTO DE ENERGIA E MEIO AMBIENTE. **Exclusão elétrica na Amazônia Legal: quem ainda está sem acesso à energia elétrica?** [S.l.]: IEMA, 2020. Disponível em: <<https://energiaeambiente.org.br/produto/exclusao-eletrica-na-amazonia-legal-quem-ainda-esta-sem-acesso-a-energia-eletrica>>. Acesso em: 28 maio 2025.

IRENA - INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY. **Green hydrogen: a guide to policy making**. Abu Dhabi: IRENA, 2020.

JEONG, M.-S. *et al.* Study on characteristics of CdS quantum dot-sensitized solar cells prepared by successive ionic layer adsorption and reaction with different adsorption times. **Electronic Materials Letters**, 1 maio. 2014. v. 10, n. 3, p. 621–626.

JUN, H. K.; CAREEM, M. A.; AROF, A. K. Quantum dot-sensitized solar cells—perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 1 jun. 2013. v. 22, p. 148–167.

KHAN, H.; SHAH, M. U. H. Modification strategies of TiO₂ based photocatalysts for enhanced visible light activity and energy storage ability: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 1 dez. 2023. v. 11, n. 6, p. 111532.

KUVAREGA, A. T.; KRAUSE, R. W. M.; MAMBA, B. B. Photocatalytic Performance of Nitrogen, Osmium Co-Doped TiO₂ for Removal of Eosin Yellow in Water Under Simulated

Solar Radiation. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 1 jul. 2013. v. 13, n. 7, p. 5017–5027.

LANSING, S.; BOTERO, R. B.; MARTIN, J. F. Waste treatment and biogas quality in small-scale agricultural digesters. **Bioresource Technology**, set. 2008. v. 99, n. 13, p. 5881–5890.

LARA, D. M. De; RICHTER, M. F. Hidrogênio verde: a fonte de energia do futuro. **Novos Cadernos NAEA**, 27 abr. 2023. v. 26, n. 1. Disponível em: <<https://periodicos.ufpa.br/index.php/ncn/article/view/12746>>. Acesso em: 3 jun. 2025.

LI, Q. *et al.* Charge Transfer from Quantum-Confined 0D, 1D, and 2D Nanocrystals. **Chemical Reviews**, 8 maio. 2024. v. 124, n. 9, p. 5695–5763.

LIAO, C.-H.; HUANG, C.-W.; WU, J. C. S. Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting. **Catalysts**, dez. 2012. v. 2, n. 4, p. 490–516.

LOSEKANN, L.; TAVARES, A. TD 2680 - Transição Energética e Potencial de Cooperação nos Brics em Energias Renováveis e Gás Natural. **IPEA - Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada**, ago. 2021. Disponível em: <https://portalantigo.ipea.gov.br/agencia/index.php?option=com_content&view=article&id=38329>. Acesso em: 27 maio 2025.

LUTTRELL, T. *et al.* Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. **Scientific Reports**, 10 fev. 2014. v. 4, n. 1, p. 4043.

MACAK, J. M. *et al.* TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, 1 fev. 2007. v. 11, n. 1, p. 3–18.

MACHADO, A. E. H. Metal oxides for photoinduced hydrogen production and dye-sensitized solar cell applications. **Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments**. 1st. ed. [S.l.]: A. Mendez-Vilas, 2023, p. 867–879.

MALIK, M. A. 4.09 - Compound Semiconductors: Chalcogenides. *Em*: REEDIJK, J.; POEPELMEIER, K. (Org.). **Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)**. Amsterdam: Elsevier, 2013, p. 177–210.

MANSUR, H. S. Quantum dots and nanocomposites. **WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology**, 2010. v. 2, n. 2, p. 113–129.

MARTINS, F. R.; PEREIRA, E. B. Enhancing information for solar and wind energy technology deployment in Brazil. **Energy Policy**, 1 jul. 2011. Special Section: Renewable energy policy and development. v. 39, n. 7, p. 4378–4390.

MEHMOOD, H. *et al.* Exploring the spectrum: an environmental examination of hydrogen's diverse colors. **Energy Advances**, 2025. v. 4, n. 2, p. 224–238.

MOELLMANN, J. *et al.* A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, out. 2012. v. 24, n. 42, p. 424206.

MUTUMA, B. K. *et al.* Sol–gel synthesis of mesoporous anatase–brookite and anatase–brookite–rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, 15 mar. 2015. v. 442, p. 1–7.

NASRULLAH, M. Z. *et al.* Hydrogen as the Future Sustainable Energy – A Review. **International Journal of Civil Engineering and Geo-Environmental**, 2011. v. 2, p. 47–57.

NI, M. *et al.* A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 1 abr. 2007. v. 11, n. 3, p. 401–425.

O Hidrogênio musgo - Como produzi-lo? **Propeq**, 10 abr. 2024. Disponível em: <<https://propeq.com/como-produzir-hidrogenio-musgo/>>. Acesso em: 2 jun. 2025.

ORENDORZ, A. *et al.* Phase transformation and particle growth in nanocrystalline anatase TiO₂ films analyzed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. **Surface Science**, 15 set. 2007. ECOS-24. v. 601, n. 18, p. 4390–4394.

OSTERLOH, F. E.; PARKINSON, B. A. Recent developments in solar water-splitting photocatalysis. **MRS Bulletin**, jan. 2011. v. 36, n. 1, p. 17–22.

Panorama da solar fotovoltaica no Brasil e no mundo - infográfico. **ABSOLAR**, 11 jul. 2025. Disponível em: <<https://www.absolar.org.br/mercado/infografico/>>. Acesso em: 27 jul. 2025.

PARAMASIVAM, I. *et al.* A Review of Photocatalysis using Self-organized TiO₂ Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures. **Small**, 2012. v. 8, n. 20, p. 3073–3103.

PASSOS, S. G. B. **Desenvolvimento de um método eletroquímico para síntese aquosa de pontos quânticos em célula de cavidade**. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2015. Dissertação. Disponível em: <<https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/17384>>. Acesso em: 8 jul. 2025.

RASHAD, A.; KAMEL, S.; JURADO, F. Chapter 2 - The Basic Principles of Wind Farms. *Em*: GHAREHPETIAN, G. B.; MOUSAVI AGAH, S. M. (Org.). **Distributed Generation Systems**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2017, p. 21–67.

REA, J. E. **Kinetic modeling and experimentation of anaerobic digestion**. Massachusetts: MIT - Massachusetts Institute of Technology, 2014. Tese. Disponível em: <<https://www.semanticscholar.org/paper/Kinetic-modeling-and-experimentation-of-anaerobic-Rea/277cf734491123d51eaa3a926900e7d9197f35cc>>. Acesso em: 2 jun. 2025.

REDAÇÃO REVISTA AMAZÔNIA. Hidrogênio marrom/preto - O lado sombrio da produção. **Revista Amazônia**, 8 nov. 2024. Disponível em: <<https://revistaamazonia.com.br/hidrogenio-marrom-preto-sombrio-producao/>>. Acesso em: 1º jun. 2025.

ROSEN, M. A.; SCOTT, D. S. Comparative efficiency assessments for a range of hydrogen production processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, 1 ago. 1998. v. 23, n. 8, p. 653–659.

SAMPAIO, P. G. V.; GONZÁLEZ, M. O. A. Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 1 jul. 2017. v. 74, p. 590–601.

SASAKI, K. *et al.* (Org.). **Hydrogen Energy Engineering: A Japanese Perspective**. Tokyo: Springer Japan, 2016.

SATHAYE, J. A.; KETOFF, A. CO₂ Emissions from Developing Countries: Better Understanding the Role of Energy in the Long Term. Volume I: Summary. (Revision).

Lawrence Berkeley National Laboratory, 1 fev. 1991. Disponível em: <<https://escholarship.org/uc/item/9kh6f57d>>. Acesso em: 20 maio 2025.

SCOVAZZI, T.; LIMA, L. C. DO PROTOCOLO DE KYOTO AO ACORDO DE PARIS - DOI: 10.12818/P.0304-2340.2021v78p469. **REVISTA DA FACULDADE DE DIREITO DA UFMG**, 22 dez. 2021. v. 78, p. 469–476.

SILVA, F. O. *et al.* O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. **Química Nova**, 2010. v. 33, p. 1933–1939.

SIMKIN, R. D. *et al.* Biodiversity impacts and conservation implications of urban land expansion projected to 2050. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 22 mar. 2022. v. 119, n. 12. Disponível em: <<https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.2117297119>>. Acesso em: 20 maio 2025.

SUN, M. *et al.* Deposition of platinum on boron-doped TiO₂/Ti nanotube arrays as an efficient and stable photocatalyst for hydrogen generation from water splitting. **RSC Advances**, 2019. v. 9, n. 20, p. 11443–11450.

TAMIRAT, A. G. *et al.* Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges. **Nanoscale Horizons**, 21 jun. 2016. v. 1, n. 4, p. 243–267.

TAUC, J.; MENTH, A. States in the gap. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 1 jun. 1972. Amorphous and Liquid Semiconductors. v. 8–10, p. 569–585.

TAY, Q. *et al.* Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production with Synergistic Two-Phase Anatase/Brookite TiO₂ Nanostructures. **The Journal of Physical Chemistry C**, 25 jul. 2013. v. 117, n. 29, p. 14973–14982.

TRINDADE, C. S. Da; ALVIM, A. M. O Acordo de Paris e as emissões de gases: impactos sobre a produção de suínos no Brasil. **IPEA - Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada**, mar. 2022. Disponível em: <<https://repositorio.ipea.gov.br/handle/11058/11432>>. Acesso em: 28 maio 2025.

UN - UNITED NATIONS. **The Sustainable Development Goals Report 2023: Special Edition**. New York: United Nations, 2023. Disponível em: <<https://www.un-ilibrary.org/content/books/9789210024914>>. Acesso em: 26 maio 2025.

USGS - U.S. GEOLOGICAL SURVEY. What are the types of coal? 31 dez. 2013. Disponível em: <<https://www.usgs.gov/faqs/what-are-types-coal>>. Acesso em: 1º jun. 2025.

VIANA, M.; SAUAIA, R.; KOLOSZUK, R. Energia solar acessível para todos. **ABSOLAR**, 26 jun. 2024. Disponível em: <<https://www.absolar.org.br/artigos/energia-solar-acessivel-para-todos/>>. Acesso em: 3 jun. 2025.

VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, 2002. n. 15, p. 28–34.

VISWANATH, R. P. A patent for generation of electrolytic hydrogen by a cost effective and cheaper route. **International Journal of Hydrogen Energy**, 1 set. 2004. v. 29, n. 11, p. 1191–1194.

WANG, L. *et al.* High efficient photocatalyst of spherical TiO₂ particles synthesized by a sol–gel method modified with glycol. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 5 nov. 2014. v. 461, p. 195–201.

WEIRICH, Th. E. *et al.* Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase, TiO₂. **Ultramicroscopy**, 1 abr. 2000. v. 81, n. 3, p. 263–270.

WEISKOPF, S. R. *et al.* Biodiversity loss reduces global terrestrial carbon storage. **Nature Communications**, 22 maio. 2024. v. 15, n. 1, p. 4354.

WEN, L. *et al.* Aptamer-Modified Semiconductor Quantum Dots for Biosensing Applications. **Sensors**, ago. 2017. v. 17, n. 8, p. 1736.

WU, N. *et al.* Shape-Enhanced Photocatalytic Activity of Single-Crystalline Anatase TiO₂ (101) Nanobelts. **Journal of the American Chemical Society**, 19 maio. 2010. v. 132, n. 19, p. 6679–6685.

XU, G. *et al.* New Generation Cadmium-Free Quantum Dots for Biophotonics and Nanomedicine. **Chemical Reviews**, 12 out. 2016. v. 116, n. 19, p. 12234–12327.

YU, W. W. *et al.* Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. **Chemistry of Materials**, 1 jul. 2003. v. 15, n. 14, p. 2854–2860.

YUE, M. *et al.* Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 1 ago. 2021. v. 146, p. 111180.

ZACHARIASEN, W. DIE KRISTALLSTRUKTUR DER TELLURIDE VON ZINK, CADMIUM UND QUECKSILBER. **Norsk Geologisk Tidsskrift**, 26 mar. 1926. v. 8, p. 302–306.

ZENG, C. *et al.* The Impact of Urbanization Growth Patterns on Carbon Dioxide Emissions: Evidence from Guizhou, West of China. **Land**, ago. 2022. v. 11, n. 8, p. 1211.

ZHAO, B. *et al.* Brookite TiO₂ nanoflowers. **Chemical Communications**, 14 set. 2009. n. 34, p. 5115–5117.

ZIELIŃSKA, A. *et al.* Silver-doped TiO₂ prepared by microemulsion method: Surface properties, bio- and photoactivity. **Separation and Purification Technology**, 11 maio. 2010. v. 72, n. 3, p. 309–318.

ZOGRAFAKIS, N. *et al.* Assessment of public acceptance and willingness to pay for renewable energy sources in Crete. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 1 abr. 2010. v. 14, n. 3, p. 1088–1095.

ZWILLING, V. *et al.* Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. **Surface and Interface Analysis**, 1999. v. 27, n. 7, p. 629–637.