Rafael Frederice

Preparação e caracterização de sistemas híbridos CdS/TiO₂/SiO₂ para aplicações fotoquímicas

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em acervo
reservado na biblioteca do IQSC-USP.

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em ciências.

Área de concentração: Físico Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Henrique Gehlen

São Carlos

2014

Dedicatória

Dedico esta tese aos meus pais Italo e Aparecida e à minha irmã Fernanda por tudo, extremamente tudo, o que fizeram por mim, ainda mais neste último ano. Muito obrigado por serem minha família!

Agradecimentos

À minha família, Italo, Aparecida e Fernanda, por tudo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Henrique Gehlen, pela oportunidade e orientação desde o mestrado.

Aos amigos do Grupo de Fluorescência Molecular, Carol, Tiago, Milena, Anderson e Aline. Pela convivência e discussões científicas. Ao Diego Lencione pelas sugestões, ajuda com a instrumentação, elaboração de softwares para tratamento dos dados e revisão do texto na parte técnica.

Aos vários laboratórios do IQSC e de outras instituições e amigos que contribuíram na execução dos experimentos, medidas e discussões de resultados. Entre os principais:

- Ao Grupo de Eletroquímica, pela ajuda nos experimentos de geração de H_2 . Agradeço principalmente ao Prof. Dr. Edson Ticianelli pela utilização do espectrômetro de massas e ao Pietro Papa Lopes pela ajuda na utilização do aparelho, montagem experimental, discussão e tratamento dos dados.
- Ao Grupo de Fotoquímica, principalmente ao aluno Silvano, pelos espectros de absorção e reflectância difusa dos fotocatalisadores.
- Ao Grupo de Materiais Coloidais, pelo auxílio no preparo de amostras para MET, na interpretação dos resultados de difração de raios-x e discussão de resultados, principalmente no que se refere à síntese de nanopartículas.
- Ao LCE-UFSCar, principalmente ao Diego Davi Coimbrão, pela disponibilidade de horários para as medidas de MET, paciência e pelas várias sugestões.
- Aos técnicos da CAQI-IQSC.

Ao Prof. Dr. Johan Hofkens e ao Dr. Kris P. F. Janssen, da Universidade Católica de Leuven, pela assistência na instrumentação e elaboração do software de aquisição dos dados de microscopia confocal.

Ao CNPq pela bolsa concedida e à FAPESP pelo apoio financeiro ao Grupo de Fluorescência Molecular.

Não desista

Quando as coisas dão errado, como às vezes acontece.

Quando o caminho que você percorre parece íngreme.

Quando os recursos são poucos e as dívidas, muitas.

E você quer sorrir, mas tem de suspirar.

Quando as preocupações o desanimam um pouco.

Descanse, se precisar, mas não desista.

A vida é estranha, com suas reviravoltas.

É o que cada um de nós às vezes aprende.

E muitos fracassos acontecem

Quando poderíamos ter vencido se tivéssemos persistido:

Não desista embora a caminhada pareça lenta—

Você pode conseguir em uma nova tentativa.

O sucesso é o fracasso pelo avesso—

O matiz prateado das nuvens da dúvida.

E você nunca sabe se já está muito perto.

Ele pode estar perto, embora pareça distante:

Persista, portanto, na luta quando mais for atingido —

É quando as coisas parecem piores que

Você não deve DESISTIR.

(Autor anônimo)

Resumo

No presente trabalho, três tipos de fotocatalisadores híbridos nanométricos, CdS, CdS/TiO₂, e CdS/TiO₂/SiO₂, foram preparados e utilizados em três aplicações fotoquímicas: fotodegradação macro e microscópica de um corante, fotólise da água para geração de H₂ com acompanhamento via espectrometria de massas *in situ* e estudo de uma reação redox via microscopia de fluorescência de campo largo. As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) apresentaram esferas de sílica com diâmetro em torno de 300 nm e nanopartículas de CdS e TiO₂ com diâmetro da ordem de 5 nm e com alta aglomeração. O recobrimento da sílica com TiO₂ e CdS não foi uniforme, resultando em “ilhas” preferencialmente isoladas. Apesar da morfologia heterogênea, os fotocatalisadores foram eficientes na degradação da safranina O, apresentando cinética de 1ª ordem em relação à concentração do corante. No que se refere à fotólise da água, o sistema ternário (CdS/TiO₂/SiO₂) apresentou a maior taxa de produção de H₂ (0,79 mmol h⁻¹ g⁻¹), o que indica maior eficiência na transferência ou injeção de carga entre CdS e TiO₂, devido ao melhor contato entre os dois semicondutores na superfície das nanopartículas (NPs) de sílica. Esse sistema também foi o mais eficiente na fotorredução do corante não fluorescente resazurina no corante fluorescente resorufina, acompanhada através de medidas de intermitência de fluorescência utilizando microscopia de fluorescência de campo largo. Em geral, os sistemas após adição do corante apresentaram intermitência de fluorescência mais lenta, com maiores tempos de relaxação de off. A fotorredução do corante estabeleceu um método interessante para o mapeamento das regiões de injeção de carga CdS/TiO₂, inicialmente escuras e a seguir com alta intensidade de emissão.

Palavras-chave: injeção de carga, fotocatalisadores híbridos, fotorredução, intermitência de fluorescência.

Abstract

In the present work, three types of nanosized hybrid photocatalysts, CdS, CdS/TiO₂ and CdS/TiO₂/SiO₂, were synthesized and used in three photochemical applications: macro and microscopic photodegradation of a dye, photolysis of water to generate H₂ monitored by in situ mass spectrometry and study of a redox reaction by wide-field fluorescence microscopy. Scanning (SEM) and transmission (TEM) electronic microscopies showed *quasi*-monodispersed silica spheres with a diameter of about 300 nm and CdS and TiO₂ nanoparticles with a diameter of approximately 5 nm highly agglomerated. The coating of the silica with CdS and TiO₂ was not uniform, resulting in "islands" preferentially isolated. Despite the heterogeneous morphology of the photocatalysts, they were efficient in the degradation of a safranin O solution, showing kinetics of first order with respect to dye concentration. With regard to water photolysis, the ternary system (CdS/TiO₂/SiO₂) showed the highest rate of H₂ production (0.79 mmol g⁻¹ h⁻¹), which indicates more efficient charge transfer or injection between CdS and TiO₂ due to better contact between the two semiconductors on the surface of the silica nanoparticles (NPs). This system also was the most efficient photocatalyst in the photoreduction of the nonfluorescent dye resazurin into the fluorescent dye resorufin, monitored by fluorescence intermittency measurements using wide-field microscopy. In general, the systems after adding the dye presented slower fluorescence intermittency, with higher times of off relaxation. The photoreduction of the dye provided an interesting method for mapping the regions of CdS/TiO₂ charge injection, initially dark and then with high emission intensity.

Keywords: charge injection, hybrid photocatalysts, photoreduction, fluorescence intermittency.

Lista de Figuras

Figura 1 - Representação dos processos que ocorrem em uma partícula de semicondutor. Adaptado de [11].	18
Figura 2 - Esquema mostrando a estrutura de energia de bandas e transferência de elétrons entre CdS e TiO ₂ . Adaptado de [42].	20
Figura 3 - Energias de <i>bandgap</i> e posições relativas de banda de diferentes semicondutores em relação aos potenciais de oxidação/redução da água (vs. NHE). [18]	22
Figura 4 - Esquema de configuração dos microscópios confocal e de campo largo. Adaptado de [43].	24
Figura 5 - Segmentos de trajetória de fluorescência (à esquerda), histogramas de contagens de fótons e imagens de topografia de AFM (à direita) de um QD isolado (a) e de um <i>cluster</i> de QDs (b). As barras nas imagens de AFM são de 98 nm. Adaptado de [48].	27
Figura 6 - Conversão de TDI em TDI diepóxido [34].	28
Figura 7 - Conversão de HPF em fluoresceína [34].	28
Figura 8 - N-desacetilação oxidativa de <i>Amplex red</i> por H ₂ O ₂ e N-desoxigenação redutiva da resazurina por N ₂ H ₄ . Ambas as reações conduzem à formação do corante fluorescente resorufina e são catalisadas por nanopartículas de Pt. Adaptado de [37].	29
Figura 9 - Trajetórias de intensidade de fluorescência versus tempo de partículas individuais de Pt na catálise das reações de (1) N-desacetilação oxidativa de <i>Amplex red</i> por H ₂ O ₂ e (2) N-desoxigenação redutiva da resazurina por N ₂ H ₄ . Adaptado de [37].	30
Figura 10 - Fluxograma geral da preparação dos fotocatalisadores.	33
Figura 11 - Procedimento de preparação das esferas de sílica obtidas em meio básico.	34
Figura 12 - Espectro de emissão do sistema LED Blue Luxeon Rebel - Philips.	36
Figura 13 - Instrumentação utilizada nos ensaios de fotocatalise. Placa eletrônica com os 7 LEDs azuis Luxeon Rebel (a), lente utilizada para focalizar a radiação na amostra (b) e sistema em funcionamento (c).	37

Figura 14 - Instrumentação para microscopia confocal. <i>Foto superior</i> : Linha confocal com dois detectores tipo APD, IX71 com Piezoelétrico PI, e saída lateral de ocular para medidas espectrais. <i>Foto inferior</i> : Espectrômetro Maya 2000 Pro acoplado. ...	40
Figura 15 - Esquema da montagem experimental para microscopia confocal elaborado pelo Grupo de Fluorescência Molecular (GFM-IQSC). APD: fotodiodo de avalanche, BS: divisor de feixe, BSP: prisma divisor de feixe, D: dubleto, DF: filtro dicróico, EXP: expansor, IR: íris, L: lente, LPF: filtro passa baixa, M: espelho, MM: espelho móvel, NF: filtro notch, NLC: cristal não linear, OB: objetiva, OF: fibra óptica, PA: atuador piezoelétrico, PH: pinhole, PP: selecionador de pulso, S: amostra, SD: detector de silício, UC: unidade de controle, W: lâmina de onda.	41
Figura 16 - Sistema de microscopia de campo largo com linha para dois lasers (Verdi 532 nm e Cobolt 473 nm), microscópio Olympus IX71 e câmera EMCCD Evolve 515 (Photometrics).	43
Figura 17 - Esquema óptico da instrumentação para microscopia de campo largo elaborado pelo Grupo de Fluorescência Molecular (GFM-IQSC). BFP: distância focal traseira da objetiva, CAA: conjunto adaptador para câmera, CU: unidade de controle, DF: filtro dicróico, EXP: expansor de feixe, IR: íris ajustável, M: espelho, MM: espelho móvel, NF: filtro notch OB: objetiva, P: prisma, PFD: dubleto para pré-focalização, S: amostra, W: lâmina de onda.....	43
Figura 18 - Interface gráfica do programa de análise da intermitência de partículas em microscopia de campo largo. Dados relativos a um filme do fotocatalisador CdS/TiO ₂ /SiO ₂ com excitação em 473nm.	46
Figura 19 - Sistema reacional utilizado durante a desaeração, com o espectrômetro de massas Pfeifer® Omnia Star™ mostrado à direita (foto superior). Vista com destaque para o reator acoplado ao capilar metálico e o sistema de LEDs (foto inferior).	47
Figura 20 - Irradiação da suspensão aquosa contendo o fotocatalisador CdS/TiO ₂ pelo conjunto de LEDs Blue Luxeon Rebel - Philips.	48
Figura 21 - Imagem de MEV das nanoesferas de sílica não-recobertas.	49
Figura 22 - Imagem de MEV do sistema SiO ₂ /TiO ₂	50
Figura 23 - Gráfico de EDX do sistema SiO ₂ /TiO ₂	50
Figura 24 - Espectro Raman do sistema SiO ₂ /TiO ₂	51
Figura 25 - Imagem de MEV do sistema de partículas CdS/TiO ₂ /SiO ₂	52
.....	52

Figura 26 - Gráfico de EDX de uma partícula do sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{CdS}$	52
Figura 27 - Espectro Raman do sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{CdS}$	53
Figura 28 - Difratoogramas de raios-X para todos os sistemas preparados: (a) sílica, CdS puro, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e sistema ternário (b) sistemas TiO_2 e CdS/TiO_2	54
Figura 29 - Imagens de MET de campo claro (BF) e de campo escuro (DF) para o sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e gráficos de EDX para as regiões 1 e 2 destacadas em vermelho.	55
Figura 30 - Imagens de MET de campo claro (BF) e escuro (DF) para o sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e gráfico de EDX para a região 1 destacada em vermelho.....	55
Figura 31 - Imagens de MET de campo claro (BF) e escuro (DF) para o sistema CdS/TiO_2 e gráficos de EDX para as regiões 1 e 2 destacadas em vermelho.	57
Figura 32 - Imagens de MET de campo claro para o sistema $\text{CdS}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	57
Figura 33 - Imagens de MET de campo claro (BF) e escuro (DF) para o sistema $\text{CdS}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ e gráficos de EDX para a região 1 destacada em vermelho.	58
Figura 34 - EDX realizado em linha para o sistema $\text{CdS}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	59
Figura 35 - Imagens de MET de campo claro (BF) e de campo escuro (DF) para o sistema CdS/TiO_2 e gráficos de EDX da região 1 em destaque.....	60
Figura 36 - Imagens de MET de campo claro do sistema CdS puro.	60
Figura 37 - Imagens de MET de campo claro (BF) e de campo escuro (DF) para o sistema CdS puro e gráfico de EDX para a região 1 em vermelho.	61
Figura 38 - Espectros de absorção dos diferentes fotocatalisadores.....	61
Figura 39 - Espectros de absorção (a) e emissão (b) da safranina O degradada pelo sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{CdS}$. $\lambda_{\text{exc}} = 520 \text{ nm}$	63
Figura 40 - Alíquotas retiradas (0-60 min) durante o processo de degradação da safranina utilizando $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{CdS}$	63
Figura 41 - Ajuste linear de 1ª ordem para degradação de safranina com o sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{CdS}$	64
Figura 42 - Espectros de absorção (a) e emissão (b) da safranina O degradada por CdS puro. $\lambda_{\text{exc}} = 520 \text{ nm}$	64
Figura 43 - Alíquotas retiradas (0-240 min) durante o processo de degradação utilizando CdS puro.	65
Figura 44 - Ajuste linear de 1ª ordem para o sistema CdS.....	65
Figura 45: Espectros de absorção (a) e ajuste linear de 1ª ordem (b) para a degradação da safranina O na ausência de fotocatalisador	66

Figura 46 – Imagem inicial de microscopia de campo largo da amostra contendo safranina e o sistema CdS/TiO ₂ /SiO ₂ antes da irradiação com o laser Cobolt em 473 nm. A imagem foi obtida com excitação em 532 nm, utilizando o laser Verdi.	67
Figura 47 - Imagens de microscopia de campo largo da amostra contendo safranina e o sistema CdS/TiO ₂ /SiO ₂ obtidas após diferentes instantes de irradiação com o laser Cobolt: (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 45 min, (d) 60 min, (e) 75 min, (f) 105 min. As imagens foram obtidas após irradiação em 532 nm.	68
Figura 48 - Diminuição da intensidade de emissão integrada ao longo do tempo para cada uma das regiões destacadas na Figura 37 e para a área total. $\lambda_{exc} = 532$ nm.	69
Figura 49 - Representação esquemática da disposição do corante safranina adsorvido (esferas brancas) e nas vizinhanças (esferas róseas) do fotocatalisador (esfera amarela).	70
Figura 50 - Curva corrente versus tempo obtida para o ensaio de geração de H ₂ utilizando o sistema CdS/TiO ₂ . 0-30 min: desaeração do sistema, 30-190 min: iluminação com o LED, 190-330 min: desaeração e calibração com volumes conhecidos da mistura N ₂ /H ₂	71
Figura 51 - Curva de calibração para o ensaio com o fotocatalisador CdS/TiO ₂	71
Figura 52 - Curva de pressão de H ₂ em atm versus tempo de irradiação obtida no ensaio com o catalisador CdS/TiO ₂	72
Figura 53 - Curva de taxa de geração de H ₂ versus tempo de irradiação.	72
Figura 54 - Curvas pressão de H ₂ versus tempo durante a irradiação com o sistema LED para cada fotocatalisador: (a) CdS puro, (b) CdS/TiO ₂ e (c) CdS/TiO ₂ /SiO ₂	73
Figura 55 - Taxas de produção de hidrogênio obtidas para suspensões aquosas dos diferentes fotocatalisadores e utilizando Na ₂ S/Na ₂ SO ₃ como doador de e ⁻ . As suspensões foram irradiadas com LED de 473 nm com potência óptica de 0,98 W.	74
Figura 56 - Imagens de microscopia confocal obtidas para o sistema CdS. À esquerda é mostrado um possível aglomerado (<i>cluster</i>) e à direita uma região com partículas mais separadas. As barras são de 1 μ m (a) e 0,5 μ m (b).	75
Figura 57 - Espectro de emissão do agregado de CdS puro mostrado na Figura 56 (a). $\lambda_{exc} = 405$ nm.	76
Figura 58 - Decaimento de fluorescência do agregado de CdS puro mostrado na Figura 56 (a). $\lambda_{exc} = 405$ nm.	76

Figura 59 - Espectro de emissão do sistema CdS puro, obtido da região mostrada na Figura 56 (b). $\lambda_{exc} = 405$ nm.	77
Figura 60 - Decaimento de fluorescência obtido da Figura 56 (b). $\lambda_{exc} = 405$ nm.	77
Figura 61 - Imagem de microscopia confocal obtida para o sistema CdS/TiO ₂ . A barra representa 1 μ m.	78
Figura 62 - Espectro de emissão do sistema CdS/TiO ₂ . $\lambda_{exc} = 405$ nm.	79
Figura 63 - Imagem de microscopia confocal para o sistema CdS/TiO ₂ /SiO ₂ . A barra representa 500 nm.	80
Figura 64 - Espectro de emissão do sistema CdS/TiO ₂ /SiO ₂ (região destacada na Figura 63). $\lambda_{exc} = 405$ nm.	80
Figura 65 - Decaimento de fluorescência do sistema CdS/TiO ₂ /SiO ₂ (região destacada na Figura 63). $\lambda_{exc} = 405$ nm.	81
Figura 66 - Imagem de microscopia de campo largo obtida a partir de nanopartículas de CdS imobilizadas em filme de PVP 15% em isopropanol, com excitação em 473 nm. A barra representa 1 μ m.	83
Figura 67 - Evolução temporal da intermitência de fluorescência do sistema CdS puro (região 1), quando excitado em 473 nm. O limite (<i>threshold</i>) está representado pela linha pontilhada em 300 contagens.	83
Figura 68 - Histograma de contagens obtido para a evolução de intermitência de fluorescência da partícula de CdS destacada na Figura 66, região 1.	84
Figura 69 - Diagrama ON(1)-OFF(0) obtido após conversão binária da evolução temporal da intermitência de fluorescência (Figura 66, região 1) do sistema CdS puro, quando excitado em 473 nm.	85
Figura 70 - Distribuição de contagens de tempos de <i>off</i> para o sistema contendo CdS puro e ajuste exponencial dos dados experimentais (Figura 66, região 1). O tempo de relaxação de <i>off</i> obtido a partir do ajuste foi de 51 ± 8 ms.	86
Figura 71 - Evolução temporal da intermitência de fluorescência do sistema CdS puro (Figura 66, região 2), quando excitado em 473 nm. O limite (<i>threshold</i>) está representado pela linha pontilhada em 255 contagens.	87
Figura 72 - Diagrama ON(1)-OFF(0) obtido após conversão binária da evolução temporal da intermitência de fluorescência (Figura 66, região 2) do sistema CdS puro, quando excitado em 473 nm.	87

Figura 73 - Histograma de contagens obtido para a evolução de intermitência de fluorescência da partícula de CdS destacada na Figura 66, região 2.	88
Figura 74 - Distribuição de contagens de tempos de <i>off</i> para o sistema contendo CdS puro e ajuste exponencial dos dados experimentais (Figura 66, região 2). O tempo de relaxação de <i>off</i> obtido a partir do ajuste foi de 50 ± 6 ms.	88
Figura 75 - Imagem de microscopia de campo largo obtida a partir de nanopartículas do sistema CdS/TiO ₂ /SiO ₂ (sistema ternário) imobilizadas em filme de PVP 15% em isopropanol, com excitação em 473 nm. A barra representa 1 μ m.	89
Figura 76 - Evolução temporal da intermitência de fluorescência do sistema ternário (Figura 75, região 1), quando excitado em 473 nm. O limite (<i>threshold</i>) está representado pela linha pontilhada em 230 contagens.	89
Figura 77 - Histograma de contagens obtido para a evolução temporal da intermitência de fluorescência do sistema ternário (Figura 75, região 1), quando excitado em 473 nm.	90
Figura 78 - Diagrama ON(1)-OFF(0) obtido após conversão binária da evolução temporal da intermitência de fluorescência (Figura 75, região 1) do sistema ternário (CdS/TiO ₂ /SiO ₂), quando excitado em 473 nm.	90
Figura 79 - Distribuição de contagens de tempos de <i>off</i> para o sistema ternário (CdS/TiO ₂ /SiO ₂) e ajuste exponencial dos dados experimentais (Figura 75, região 1). O tempo de relaxação de <i>off</i> obtido a partir do ajuste exponencial foi de 48 ± 5 ms.	91
Figura 80 - Evolução temporal da intermitência de fluorescência do sistema ternário (Figura 75, região 2), quando excitado em 473 nm. O limite (<i>threshold</i>) está representado pela linha pontilhada em 230 contagens.	91
Figura 81 - Histograma de contagens obtido para a evolução temporal da intermitência de fluorescência do sistema ternário (Figura 75, região 2), quando excitado em 473 nm.	92
Figura 82 - Diagrama ON(1)-OFF(0) obtido após conversão binária da evolução temporal da intermitência de fluorescência (Figura 75, região 2) do sistema ternário (CdS/TiO ₂ /SiO ₂), quando excitado em 473 nm.	92
Figura 83 - Distribuição de contagens de tempos de <i>off</i> para o sistema ternário (CdS/TiO ₂ /SiO ₂) e ajuste exponencial dos dados experimentais (Figura 75, região 2). O tempo de relaxação de <i>off</i> obtido a partir do ajuste exponencial foi de 51 ± 3 ms.	93
Figura 84 - Reação de redução da resazurina.	94

Figura 85 - Imagens de microscopia de campo largo para o sistema ternário quando excitado em 532 nm. A imagem (a) é relativa apenas ao sistema CdS/TiO ₂ /SiO ₂ em PVP/isopropanol 15% com excitação em 532 nm. A imagem (b) é relativa ao sistema ternário após a adição do corante resazurina e após a segunda excitação em 473 nm, também obtida com excitação em 532 nm (última leitura). As barras representam 1 μm.	95
Figura 86 - Imagens modificadas de microscopia de campo largo para o sistema ternário. A imagem (a) é relativa apenas ao sistema CdS/TiO ₂ /SiO ₂ em PVP/isopropanol 15% com excitação em 532 nm modificada para tons de vermelho. A imagem (b) consiste na fusão da imagem obtida na primeira leitura (tons de vermelho) e da imagem obtida após a última leitura contendo 5 μl do corante resazurina 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹ em isopropanol (tons de verde). As barras representam 1 μm.	96
Figura 87 - Parâmetros obtidos para as regiões 1 e 2 destacadas na imagem de microscopia de campo largo apresentada na Figura 86 (b). A região 1 refere-se à amostra sem corante e a região 2 refere-se à amostra após a adição da resazurina e das duas irradiações em 473 nm. Os tempos de relaxação de off após ajuste exponencial foram de 14,1 ± 3 ms (região 1) e de 17,3 ± 2 ms.....	96
Figura 88 - Imagens de microscopia de campo largo para o sistema Cds. A imagem (a) é relativa apenas ao sistema CdS em PVP/isopropanol 15% com excitação em 532 nm. A imagem (b) é relativa ao sistema CdS após a adição do corante resazurina e após a segunda excitação em 473 nm, também obtida com excitação em 532 nm (última leitura). As barras representam 1 μm.	98
Figura 89 - Imagens modificadas de microscopia de campo largo para o sistema Cds. A imagem (a) é relativa apenas ao sistema CdS em PVP/isopropanol 15% com excitação em 532 nm, modificada para tons de vermelho. A imagem (b) consiste na fusão da imagem obtida na primeira leitura (tons de vermelho) e da imagem obtida na última leitura em 532 nm, após a adição do corante resazurina e após a segunda excitação em 473 nm (tons de verde). As barras representam 1 μm.....	99
Figura 90 - Parâmetros obtidos para as regiões 1 e 2 destacadas na imagem de microscopia de campo largo apresentada na Figura 84 (b). A região 1 refere-se à amostra sem corante e a região 2 refere-se à amostra após a adição da resazurina e das duas irradiações em 473 nm. Os tempos de relaxação de off após ajuste exponencial foram de 28 ± 2 ms (região 1) e de 81 ± 9 ms.....	99

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Análise elementar a partir da Figura 23.	51
Tabela 2 - Análise elementar da Figura 26.....	53
Tabela 3 - Valores dos máximos de absorção e de <i>bandgap</i> para cada fotocatalisador.	62
Tabela 4 - Intensidades de emissão integradas obtidas através da Figura 48.....	69
Tabela 5 - Mudança na corrente relativa ao H ₂ após 0 e 160 min de irradiação.	71
Tabela 6 - Taxas de produção de H ₂ obtidas para os diferentes catalisadores.....	73
Tabela 7 - Parâmetros relativos às curvas de decaimento das partículas de CdS destacadas na Figura 56.	78
Tabela 8 - Parâmetros relativos à curva de decaimento do sistema CdS/TiO ₂ /SiO ₂ (região destacada na Figura 63).	81
Tabela 9 - Tempos de relaxação de off obtidos para todos os sistemas contendo CdS.	101

Sumário

1.1 Fotocatálise heterogênea: definição e aplicações	17
1.2 Fotocatálise heterogênea: princípios	18
1.3 Sensibilização de TiO ₂ com CdS.....	19
1.4 Fotólise da água para produção de H ₂	21
1.5 Estudos de moléculas individuais	23
1.5.1 Estudos de intermitência de fluorescência (<i>blinking</i>) em moléculas individuais.....	26
1.5.2 Fotocatálise em nível molecular	27
1.6 Dióxido de titânio, dióxido de silício e justificativas do trabalho	30
2 Objetivos	32
3 Experimental.....	33
3.1 Preparação das nanoesferas de sílica	34
3.1.1 Sistema SiO ₂ /TiO ₂	34
3.2 Preparação dos fotocatalisadores	35
3.2.1 Sistema SiO ₂ /TiO ₂ /CdS.....	35
3.2.2 Sistema CdS/TiO ₂	35
3.2.3 Sistema CdS	35
3.3 Decomposição do corante Safranina O.....	36
3.4 Técnicas utilizadas.....	37
3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDX).....	37

3.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) acoplada à espectroscopia por energia dispersiva de Raios-X (EDX).....	38
3.4.3 Espalhamento Raman.....	38
3.4.5 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível (amostras sólidas)	38
3.4.6 Espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis e fluorescência estacionária	38
3.4.7 Microscopia de Fluorescência Confocal	39
3.4.8 Microscopia de fluorescência de campo largo (<i>wide-field</i>).....	41
3.4.9 Geração de hidrogênio acompanhada por espectrometria de massas.....	46
4 Resultados	49
4.1.1 Caracterização estrutural: MEV e espalhamento Raman.....	49
4.2 Caracterização fotofísica	61
4.3 Ensaio de degradação da safranina O: análise macroscópica	62
4.3.1 Sistema SiO ₂ /TiO ₂ /CdS.....	62
4.3.2 Sistema CdS	64
4.4. Microscopia de fluorescência de campo largo (<i>wide-field</i>).....	67
4.5 Geração de hidrogênio via fotólise da água	70
4.6 Microscopia confocal.....	74
4.7 Microscopia de fluorescência de campo largo.....	82
5 Conclusões	101
6 Referências Bibliográficas	102

1 Introdução

1.1 Fotocatálise heterogênea: definição e aplicações

De acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), a fotocatálise é definida como "a mudança na taxa de uma reação química ou sua iniciação sob a ação de radiação ultravioleta, visível ou infravermelha na presença de uma substância - o fotocatalisador - que absorve luz e está envolvida na transformação química dos participantes da reação" [1]. Existem dois tipos de fotocatálise: homogênea, quando o fotocatalisador está dissolvido na solução formando uma única fase e heterogênea quando ele encontra-se no estado sólido.

A fotocatálise heterogênea com a participação de um semicondutor tem sido amplamente utilizada na degradação de poluentes orgânicos [2-10], na clivagem de água para produção de hidrogênio [12-29], e, mais recentemente, em fotorreações em nível de uma única molécula [30-40].

No que se refere às três aplicações, o uso de fotocatalisadores híbridos tem mostrado resultados expressivos. Materiais híbridos de mesma composição, mas diferentes fases e/ou arquiteturas, têm sido largamente reportados na literatura. No que se refere à degradação de corantes, Gu et al. [4] prepararam nanotubos de TiO_2 decorados com esferas do mesmo óxido, utilizando fibras de celulose e nanoesferas de sílica como *templates*. O material híbrido obtido, devido à sua estrutura complexa, apresentou maior atividade fotocatalítica quando comparado a nanotubos não-decorados, com degradação completa de uma solução de azul de metileno após aproximadamente 3h. Andrade et al. [5] reportaram o preparo de nanocristais de CdS suportados em sílica tiolada. O fotocatalisador obtido possibilitou a completa descoloração de soluções de azul de metileno e rodamina 6G após 80 min de irradiação solar. Já no que se refere à fotólise da água para produção de hidrogênio, sistemas híbridos de TiO_2/CdS e híbridos CdS/CdS com diferentes fases cristalinas [13-16] têm sido reportados.

Nas próximas seções serão apresentados os princípios da fotocatálise heterogênea de modo a relacioná-los com essas aplicações.

1.2 Fotocatálise heterogênea: princípios

O princípio básico de funcionamento da fotocatalise heterogênea pode ser resumido na excitação eletrônica de um semicondutor visando à geração de sítios oxidativos e redutivos em sua superfície [10-11]. O processo inicia-se quando um fóton de energia igual ou superior à energia de *band gap* (E_g) de um semicondutor incide sobre este. A absorção da radiação conduz à geração de lacunas ou buracos (h^+) na banda de valência (BV) e elétrons (e^-) na banda de condução (BC), conforme exemplificado na Figura 1 (formação de éxciton). Os elétrons e lacunas gerados podem migrar para a superfície do semicondutor e, respectivamente, reduzir (processo C) e oxidar (processo D) espécies adsorvidas. Além disso, também podem sofrer recombinação superficial (processo A) e no interior do semicondutor (processo B), com liberação de calor ou com emissão de fóton.

Figura 1 - Representação dos processos que ocorrem em uma partícula de semicondutor. Adaptado de [11].

Fonte: LINSEBIGLER, A. L; LU, G.; YATES JR, J. T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 735-758, 1995.

Devido ao seu baixo custo, estabilidade e alta atividade fotocatalítica, o dióxido de titânio (TiO_2) é o semicondutor mais utilizado no processo de fotocatalise heterogênea. No que se refere ao mecanismo de fotocatalise, primeiramente ocorre a absorção do fóton pelo semicondutor (Eq. 1), com geração de elétrons na banda de condução (e^-_{BC}) e lacunas (ou buracos) na banda de valência (h^+_{BV}). A seguir, as

lacunas podem oxidar diretamente compostos orgânicos ou reagir com uma molécula de água adsorvida ou um grupo hidroxila (-OH), gerando o radical hidroxila, $\cdot\text{OH}$, um forte agente oxidante (Eq. 2). Por outro lado, os elétrons gerados podem ser capturados pelo oxigênio molecular (Eq. 3), com formação do ânion superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), outro agente oxidante. Após sua geração, o par $e^-_{\text{BC}}/h^+_{\text{BV}}$ também pode sofrer reações de recombinação (Eq. 4).

1.3 Sensibilização de TiO_2 com CdS

Apesar das vantagens citadas anteriormente, TiO_2 é um semicondutor que absorve luz ultravioleta ($\lambda < 390 \text{ nm}$, *band gap* de 3,2 eV para a fase anatase). Assim, sua baixa capacidade de absorção de luz visível (cerca de 3 a 4% do espectro solar) e a recombinação elétron/lacuna (Eq. (4)) são fatores limitantes para as aplicações em fotocatalise.

Desta forma, a principal alternativa para utilização de luz visível é acoplar ao TiO_2 outro semicondutor com banda de condução mais negativa e menor *band gap*, como, por exemplo, o sulfeto de cádmio (CdS). O CdS possui *band gap* de 2,4 eV, com máximo de absorção em torno de 470 nm [14,41]. Assim, pequenas quantidades de CdS podem ser usadas para sensibilizar partículas de TiO_2 [14-16, 32]. Na excitação do CdS por luz visível, os elétrons gerados em sua banda de condução podem ser injetados no TiO_2 , deixando lacunas nas partículas de CdS, com uma separação de cargas mais eficiente. Isso é mostrado na Figura 2.

Figura 2 - Esquema mostrando a estrutura de energia de bandas e transferência de elétrons entre CdS e TiO₂. Adaptado de [42].

Fonte: SU, C.; SHAO, C.; LIU, Y. Electrospun nanofibers of TiO₂/CdS heteroarchitectures with enhanced photocatalytic activity by visible light. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 359, n. 1, p. 220-227, 2011.

As equações (5-11) representam o processo de decomposição de um corante, como o azul de metileno [5,9,42], pelo sistema CdS/TiO₂. Inicialmente, após a absorção de um fóton, ocorre a separação de cargas no CdS, promovendo um elétron da banda de valência para a banda de condução (Eq. 5). A seguir, o e⁻ promovido é injetado na banda de condução do TiO₂ (Eq. 6), podendo reagir com moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície (Eq. 7), dando origem a ânions O₂⁻. Os ânions O₂⁻, após as reações (8-10) podem gerar radicais hidroxila, OH[•], que podem degradar as moléculas de corante a CO₂ e água (Eq. 11), no processo conhecido como mineralização.

Sistemas CdS/TiO₂ também vêm sendo largamente aplicados para a produção de hidrogênio através da fotólise da água [22-23, 29], assunto discutido a seguir.

1.4 Fotólise da água para produção de H₂

Atualmente, devido à demanda mundial de energia, várias formas de energia alternativa vêm sendo pesquisadas para substituição a longo prazo dos combustíveis fósseis. Entre elas, o hidrogênio apresenta-se como um combustível viável, já que a sua queima produz apenas água, evitando a emissão de gases estufa [12,24].

Porém, a maior parte do hidrogênio produzido (95%) ainda é derivada de combustíveis fósseis. Entre os métodos de produção de hidrogênio ambientalmente viáveis, a produção via eletrólise da água é o mais utilizado, porém exige grandes quantidades de energia elétrica e alto custo. Como alternativa, a produção de hidrogênio através da quebra fotocatalítica da molécula de água (*water splitting*), tem sido amplamente estudada desde o trabalho pioneiro de Fujishima e Honda [19].

O processo de fotólise da água é uma das aplicações da fotocatalise heterogênea na qual os elétrons foto gerados na banda de condução possuem o papel de reduzir prótons a moléculas de hidrogênio (Eq. 12)

Desta forma, o nível da banda de condução deve ser mais negativo do que o potencial de redução da água ($E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ V}$) para a produção de hidrogênio e o nível da banda de valência deve ser mais positivo do que o potencial de oxidação da água ($E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = 1,23 \text{ V}$) para a produção de oxigênio. A Figura 3 compara as energias de *bandgap* de vários semicondutores com os potenciais de oxidação/redução da água.

Figura 3 - Energias de *bandgap* e posições relativas de banda de diferentes semicondutores em relação aos potenciais de oxidação/redução da água (vs. NHE). [18]

Fonte: YERGA, R. M. N.; GALVÁN, M. C. A.; DEL VALLE, F.; DE LA MANO, J. A. V.; FIERRO, J. L. G. Water splitting on semiconductor catalysts under visible-light irradiation. **Chemistry and Sustainability**, v. 2, n. 6, p. 471-485, 2009.

Da Figura 3, nota-se que ambos CdS e TiO₂ possuem BC mais negativa do que o potencial de redução da água, sendo adequados para a produção de H₂. Como os dois semicondutores podem ser acoplados (Figura 2) o sistema CdS/TiO₂ também pode ser utilizado para a geração fotoquímica de hidrogênio.

Para o CdS, os processos de fotólise da água estão representados nas equações 13 a 15.

No entanto, a reação (14) pode competir com a reação (16), que representa a fotocorrosão do CdS.

Neste caso, para que haja produção de hidrogênio, torna-se necessária a utilização de agentes de sacrifício, como o par sulfeto/sulfito (S²⁻/SO₃²⁻). Como reagente de sacrifício, S²⁻ pode reagir com dois buracos para formar enxofre. Os ânions SO₃²⁻ podem dissolver o enxofre formado para S₂O₃²⁻, evitando a deposição de enxofre no CdS. Assim, a fotocorrosão e inibição do CdS são evitadas [18,20].

Utilizando sistemas CdS/TiO₂, Hoffmann et al. [14] desenvolveram ensaios de fotólise utilizando vários fotocatalisadores contendo CdS e TiO₂ e observaram que a transferência de carga foi sensivelmente afetada pela organização estrutural do híbrido. Neste caso, o sistema de maior rendimento foi do tipo CdS(Pt/TiO₂), contendo TiO₂ platinizado e posteriormente decorado com CdS. Os pesquisadores chegaram à conclusão que o fotocatalisador anterior possuía um gradiente unidirecional na transferência de elétrons do CdS para o TiO₂ e conseqüentemente para a platina, o que propiciou a maior taxa de produção de H₂. Em outro estudo seguindo a mesma linha, Hoffmann et al. [15] utilizaram catalisadores híbridos com diferentes fases de CdS (cúbica e hexagonal) e o sistema de maior rendimento foi um híbrido do tipo CdS_{cub}/Pt/CdS_{hex}. A presença de nanopartículas de Pt condiciona a uma mais eficiente recombinação bimolecular de H• com geração de H₂.

1.5 Estudos de moléculas individuais

Embora várias técnicas ofereçam informações médias sobre um conjunto de moléculas, elas não permitem analisar a organização local e a dinâmica de moléculas individuais. Porém as propriedades individuais podem variar para diferentes moléculas, como, por exemplo, em cadeias individuais de polímeros. Desta maneira, torna-se fundamental a existência de técnicas experimentais para esse tipo de estudo.

Com o desenvolvimento das técnicas de microscopia óptica, a técnica mais promissora e largamente utilizada para estudar detalhes de sistemas de baixa dimensão tem sido a microscopia de fluorescência. Esta técnica apresenta alta sensibilidade de detecção, é altamente específica e relativamente não destrutiva. Apesar dessas vantagens, a microscopia de fluorescência é capaz de distinguir apenas algumas centenas de nanômetros (limite de difração). Desta forma, a resolução ao nível molecular ainda continua sendo um desafio.

Entretanto, a microscopia de fluorescência tem se desenvolvido a ponto de detectar e seguir moléculas individuais de forma confiável, embora não seja possível visualizá-las em seu tamanho real devido à difração. Assim, uma molécula ou partícula

de poucos nanômetros acaba sendo visualizada como um *spot* próximo de 300 nm. Desta forma, a microscopia de fluorescência acaba tendo desvantagem devido à rápida aquisição de imagens em relação aos métodos de maior resolução espacial como microscopia eletrônica e microscopia de força atômica.

Assim, a Espectroscopia de Fluorescência de uma Única Molécula (Single Molecule Fluorescence Spectroscopy - SMFS) permite analisar partículas individuais, possuindo aplicações em sistemas como polímeros [43], enzimas [44], zeólitas [45] e na observação de partículas individuais em fotocatalise heterogênea [30-40].

Atualmente, os métodos de microscopia de fluorescência mais utilizados na análise de moléculas individuais são a microscopia de fluorescência confocal (MFC) e a microscopia de fluorescência de campo largo. Um esquema ilustrando as duas técnicas é mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Esquema de configuração dos microscópios confocal e de campo largo. Adaptado de [43].

Fonte: WOLL, D.; BRAEKEN, E.; DERES, A.; DE SCHRYVER, F. C.; UJI-I, H.; HOFKENS, J. Polymers and single molecule fluorescence spectroscopy, what can we learn? **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 2, p. 313-328, 2009.

As duas técnicas são igualmente limitadas por difração, mas possuem importantes diferenças quanto ao tipo de detector e volume de excitação.

Na microscopia confocal, a objetiva focaliza a luz de excitação em um *spot* limitado por difração. A fluorescência gerada por uma molécula individual residente no volume confocal é então coletada pela mesma objetiva. Antes de atingir o detector, a luz de fluorescência passa por filtros apropriados e por um *pinhole*, rejeitando sinais de fluorescência de fundo e luz fora de foco, respectivamente. A fluorescência emitida pode ser medida por um detector pontual, tal como um fotodiodo avalanche (APD), que é muito eficiente na detecção de fótons e tem uma boa razão sinal-ruído (SNR). Uma boa SNR também é resultado de um volume de excitação extremamente pequeno (femtolitros), minimizando o efeito de espalhamento.

A técnica confocal permite o estudo de uma molécula em um determinado momento, através da medida da intensidade de fluorescência em função do tempo, com a obtenção de imagens confocais. Além disso, com a utilização de luz pulsada e da instrumentação eletrônica adequada, pode-se medir o tempo de vida de moléculas individuais em escalas de tempo inferiores a nanossegundos. É possível obter também o espectro de emissão utilizando um dispositivo de carga acoplada (CCD) combinado com um elemento de dispersão. Atualmente, a medida simultânea de vários parâmetros (tempo de vida, espectro, imagem etc.) em uma abordagem multiparamétrica tem sido padronizada.

Já na microscopia de campo largo, uma câmera CCD é utilizada como detector e permite a aquisição de sequências de eventos ocorrendo em uma área de excitação de várias centenas de micrômetros quadrados. Os *spots* resolvíveis são novamente limitados por difração, mas agora representam um maior volume de excitação devido a um *pvp* decréscimo na resolução, principalmente na região *z*, reduzindo a razão sinal-ruído. A resolução temporal da microscopia de campo largo é limitada pela taxa de aquisição da câmera CCD (da ordem de mili a sub-milissegundos) que é menor do que a taxa de aquisição de um detector do tipo APD. Desta forma, a principal aplicação de microscópios de campo largo é no estudo de difusão e outros processos dinâmicos mais lentos que ocorrem em uma área larga. Assim é possível realizar a análise de várias moléculas ou nanopartículas em paralelo.

1.5.1 Estudos de intermitência de fluorescência (*blinking*) em moléculas individuais

Uma das mais notáveis observações no estudo de moléculas individuais imobilizadas é o fato de que a taxa de fluorescência não é constante no tempo. De fato, quando observa-se as trajetórias de fluorescência (intensidades de emissão em função do tempo) de uma única molécula, observa-se frequentemente saltos entre níveis bem definidos de *on* (alta fluorescência) e *off* (baixa fluorescência ou inexistente). Este fenômeno é conhecido como intermitência de fluorescência (*blinking*) de moléculas individuais. Woll et al. [43] estudaram intermitência em moléculas individuais de polímeros e encontraram tempos de *off* de dezenas de microssegundos a várias centenas de segundos.

No que se refere a estudos de intermitência de pontos quânticos (*quantum dots* - QDs) individuais, sistemas CdS/CdSe [46-47] e CdSe/ZnS [48] mostram propriedades interessantes quando compara-se a intermitência entre QDs isolados e *clusters* contendo dois ou mais QDs. Yu et al. [48] analisaram o comportamento de QDs de CdSe/ZnS utilizando microscopia de fluorescência confocal acoplada à microscopia de força atômica. Os pesquisadores reportaram a ocorrência de intermitência rápida e intensa para *clusters* (Figura 5 b) diferente da ocorrida para moléculas isoladas dos QDs (Figura 5 a). O aumento da intermitência foi explicado devido ao acoplamento eletrônico dos QDs no *cluster*.

Figura 5 - Segmentos de trajetória de fluorescência (à esquerda), histogramas de contagens de fótons e imagens de topografia de AFM (à direita) de um QD isolado (a) e de um *cluster* de QDs (b). As barras nas imagens de AFM são de 98 nm. Adaptado de [48].

Fonte: YU, M.; VAN ORDEN, A. Enhanced fluorescence intermittency of CdSe-ZnS quantum-dot clusters. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 23, p. 237402 (1-4), 2006.

1.5.2 Fotocatálise em nível molecular

Recentemente, estudos de fotocálise vêm sendo realizados em tempo real e em nível molecular, através da técnica de SMFS. Desta forma é possível monitorar fotorreações em nível de uma única partícula. No que se refere à utilização do TiO_2 , Majima et al. [30-35] têm estudado a detecção individual de moléculas como oxigênio singleto (Figura 6) e radicais hidroxila (Figura 7) formados a partir da fotoirradiação do TiO_2 . Para isso, os pesquisadores utilizaram sondas fluorescentes como terrilenodiimida (TDI) e 3'-(p-hidroxifenil)fluoresceína (HPF).

Figura 6 - Conversão de TDI em TDI diepóxido [34].

Fonte: TACHIKAWA, T.; MAJIMA, T. Single-molecule, single-particle fluorescence imaging of TiO_2 -based photocatalytic reactions. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 4802-4819, 2010.

Figura 7 - Conversão de HPF em fluoresceína [34].

Fonte: TACHIKAWA, T.; MAJIMA, T. Single-molecule, single-particle fluorescence imaging of TiO_2 -based photocatalytic reactions. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 4802-4819, 2010.

Estudos fotocatalíticos de uma única molécula também foram conduzidos por Han et al. [37]. Neste caso, duas fotorreações analisadas (Figura 8) foram as conversões de *Amplex red* e resazurina (reagentes não-fluorescentes) não-fluorescentes) na molécula de resorufina (fluorescente), ambas catalisadas por nanopartículas de Pt.

Figura 8 - N-desacetilação oxidativa de *Amplex red* por H_2O_2 e N-desoxigenação redutiva da resazurina por N_2H_4 . Ambas as reações conduzem à formação do corante fluorescente resorufina e são catalisadas por nanopartículas de Pt. Adaptado de [37].

Fonte: HAN, K. S.; LIU, G.; ZHOU, X.; MEDINA, R. E.; CHEN, P. How does a single Pt nanocatalyst behave in two different reactions? A single-molecule study. **Nano Letters**, v. 12, n. 3, p. 1253-1259, 2012.

Através da técnica de microscopia de fluorescência, os pesquisadores obtiveram os diagramas de intensidade de fluorescência versus tempo, mostrados na Figura 9. Os diagramas apresentaram regiões locais com alta fluorescência (*bursts*) que foram atribuídas à geração de uma molécula de resorufina. O tempo entre dois *bursts* isolados (representado por τ) representa o tempo microscópico de reação para a geração de cada produto. Embora os valores de τ sejam estocásticos, suas propriedades estatísticas, como médias e distribuições, são bem definidas pela cinética da reação. Através da análise dos diagramas de fluorescência, Han et al. [37] também calcularam a taxa de *turnover* de uma única partícula de platina, realizando a contagem do número de *bursts* por unidade de tempo.

Figura 9 - Trajetórias de intensidade de fluorescência versus tempo de partículas individuais de Pt na catálise das reações de (1) N-desacetilação oxidativa de *Amplex red* por H_2O_2 e (2) N-desoxigenação redutiva da resazurina por N_2H_4 . Adaptado de [37].

Fonte: HAN, K. S.; LIU, G.; ZHOU, X.; MEDINA, R. E.; CHEN, P. How does a single Pt nanocatalyst behave in two different reactions? A single-molecule study. **Nano Letters**, v. 12, n. 3, p. 1253-1259, 2012.

Além de Han et al. [37], vários outros estudos são reportados mostrando a detecção de um única partícula através da conversão resazurina/resorufina [38-40]. Como apresenta um comportamento fotoquímico bem definido antes (não fluorescente) e após a redução (altamente fluorescente), esse par redox pode ser utilizado como sensor para mapear processos de injeção e transferência de carga. No presente trabalho, esta aplicação também foi utilizada. A transferência de elétron para o par redox foi realizada a partir do processo de injeção de carga ocorrido no híbrido CdS/TiO₂.

1.6 Dióxido de titânio, dióxido de silício e justificativas do trabalho

Atualmente vários sistemas híbridos contendo sílica/TiO₂ têm sido reportados [49-55], utilizando vantagens da sílica, como alta área superficial e possível aumento da atividade catalítica do TiO₂ [51-52]. Nesta linha de pesquisa, Datye et al. [49] reportaram o recobrimento de nanoesferas de sílica com TiO₂ para aplicação na desidratação do 2-propanol. Sistemas desse tipo podem ser preparados pelo processo sol-gel, através do recobrimento de sílica de Stöber [56] com uma ou mais camadas de TiO₂.

O método de Stöber, que baseia-se na hidrólise e condensação de um precursor silicato (geralmente o TEOS), conduz à formação de partículas de sílica nanométricas, com alto controle de tamanho e dispersividade. Utilizando o método de

Stöber, nosso grupo de pesquisa, o Grupo de Fluorescência Molecular (GFM/IQSC/USP), tem realizado vários estudos recentes nessa área, principalmente no que se refere à adsorção e encapsulamento de corantes catiônicos em nanoesferas de sílica [57-59] e utilização dessas nanoesferas como suporte para enzimas e observação de novos reagentes fluorescentes utilizando microscopia confocal [60].

Com base na experiência adquirida, a preparação de esferas de sílica recobertas com TiO_2 e posteriormente decoradas com CdS tornou-se uma alternativa interessante, de forma a realizar estudos fundamentais de fotocatalise por microscopia de emissão, de fotocatalise de compostos orgânicos e/ou clivagem da água para produção de hidrogênio.

2 Objetivos

Realizar estudos de fotocatalise utilizando sistemas híbridos contendo sílica, TiO_2 e CdS em três aplicações:

- 1) Acompanhamento da cinética de degradação do corante safranina através de emissão e absorção estacionárias e também pela técnica de microscopia de fluorescência de campo largo.
- 2) Fotólise da água para produção de hidrogênio, com acompanhamento do processo *in situ* através da técnica de espectrometria de massas.
- 3) Estudos de injeção de carga pelo acompanhamento da conversão fotocatalítica em sistemas CdS/ TiO_2 do corante resazurina (não-fluorescente) em resorufina (fluorescente) através da técnica de microscopia de campo largo.

3 Experimental

Os principais reagentes utilizados nos experimentos foram:

- Tetraetilortossilicato (Sigma-Aldrich, 98%)
- Isopropóxido de titânio (IV) (Sigma-Aldrich, 97%)
- Etilenoglicol (J T Baker, 99%)
- Safranina (Aldrich, 97%)
- Resazurina (Aldrich, 99%)
- Nitrato de cádmio tetraidratado (Sigma-Aldrich, 98%)
- Sulfeto de sódio nonaidratado (Chemis, P.A.)
- Hidróxido de amônio (Chemis, 24%)
- 2-propanol (J T Baker, grau HPLC)
- Etanol (J T Baker, grau HPLC)
- Polivinil pirrolidona (PVP) ($MM = 55000 \text{ g mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich)

De modo geral, três tipos de fotocatalisadores foram utilizados: $\text{CdS/TiO}_2/\text{SiO}_2$ (sistema ternário), CdS/TiO_2 e CdS . O método de preparação de cada sistema está ilustrado na Figura 10 e detalhado nas próximas seções.

Figura 10 - Fluxograma geral da preparação dos fotocatalisadores.

3.1 Preparação das nanoesferas de sílica

As nanoesferas foram sintetizadas pelo método de Stöber, através da hidrólise e condensação do tetraetilortossilicato (TEOS) utilizando amônia aquosa como catalisador e 2-propanol como solvente [58]. A razão molar utilizada entre os reagentes foi 1 TEOS: 21 H₂O: 0,5 NH₄OH. O método de preparação está resumido no fluxograma mostrado na Figura 11.

A 10 mL de 2-propanol foram adicionados, nessa ordem, 1 mL de TEOS, 314 µL de amônia aquosa e 1,692 mL de água. O sistema foi mantido em agitação a 40°C durante uma hora e a seguir colocado em banho de gelo. Foi então centrifugado a 10000 rpm por 30 min e o sólido obtido foi seco em estufa a 80°C e mantido em dessecador.

Figura 11 - Procedimento de preparação das esferas de sílica obtidas em meio básico.

3.1.1 Sistema SiO₂/TiO₂

A sílica obtida no item 3.1 foi recoberta com TiO₂, conforme modificações em procedimento relatado por Datye, 1993 [49]. As nanoesferas de sílica (30 mg) foram sonicadas com etanol (10 mL) durante 15 minutos e, a seguir foram adicionados, sob agitação magnética e nesta ordem, água (12,135 mL) e isopropóxido de titânio (IV) (1 mL). O sistema ficou sob agitação durante 1,5 h à temperatura ambiente e a seguir foi

centrifugado por 30 minutos a 10000 rpm. O precipitado obtido foi lavado com etanol e seco em estufa a 80°C.

Para comparação, um sistema contendo apenas TiO_2 foi preparado do mesmo modo, excluindo-se a adição das esferas de sílica.

3.2 Preparação dos fotocatalisadores

3.2.1 Sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{CdS}$

As partículas de sílica recobertas com TiO_2 foram decoradas com sulfeto de cádmio (CdS) pelo método da precipitação em meio básico. Assim, 40% em massa de CdS em relação à massa de TiO_2 foi adicionada a uma suspensão aquosa de $\text{pH}=9,2$ das nanoesferas. A suspensão foi agitada magneticamente durante 10 min e quantidades iguais (1,10 mL) de soluções aquosas $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foram adicionadas nessa ordem e sob agitação magnética, com intervalo de 10 min entre cada adição. A seguir, o sistema ficou sob agitação durante mais 10 minutos, foi centrifugado e o sólido resultante foi seco em estufa a 80°C.

3.2.2 Sistema CdS/TiO_2

A preparação foi feita utilizando-se 40% de CdS em relação à massa de TiO_2 . Inicialmente, adicionou-se 100 mg de TiO_2 a 10 mL de água e sonicou-se por 10 min. A seguir, foram adicionados 2,769 mL de nitrato de cádmio 0,1 M. Após 10 min de agitação adicionou-se 2,494 mL de sulfeto de sódio 0,111 M, ficando em agitação por mais 10 min. O sistema foi centrifugado por 20 min e o sólido amarelo obtido foi lavado 3x com água quente e 1x com etanol (centrifugando por 5 min entre cada lavagem). O sólido final foi seco em dessecador à vácuo.

3.2.3 Sistema CdS

Na preparação das partículas de CdS , foi utilizado 1 mL de soluções aquosas $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Primeiramente adicionou-se a solução de nitrato a 5 mL de água com $\text{pH}=9$ e o sistema foi agitado magneticamente por 5 min. A seguir a solução de sulfeto foi adicionada e a agitação continuou durante 15 min. A

suspensão foi centrifugada (25 min / 10000 rpm) e o precipitado foi lavado duas vezes com água quente (40°C), de modo a eliminar o nitrato de sódio formado juntamente com o CdS. O sistema foi centrifugado após cada lavagem (10 min / 10000 rpm) e o sólido obtido foi seco a 80°C por 3 h.

3.3 Decomposição do corante Safranina O

Os testes de degradação foram realizados a partir de 20 mL de uma solução aquosa de safranina O de concentração 1.10^{-5} mol L⁻¹, com a adição de 2,6 mg de fotocatalisador. Essa massa foi calculada de acordo com resultados apresentados por Gupta [2]. A suspensão (corante + fotocatalisador) foi mantida sob agitação magnética em frasco aberto (presença de O₂) e irradiada por LEDs azuis. Alíquotas de 2 mL da suspensão foram retiradas a cada 10 min e analisadas por absorção na região do UV-Vis e fluorescência estacionária.

Os LEDS azuis utilizados pertencem à família Luxeon Rebel – PHILIPS e possuem máximo de emissão em 475 nm, como mostrado na Figura 12.

Figura 12 - Espectro de emissão do sistema LED Blue Luxeon Rebel - Philips.

Nos ensaios foi utilizada uma placa com 7 LEDs, mostrada na Figura 13 (a). Para o melhor aproveitamento da radiação emitida, foi utilizada uma lente especificamente projetada para atender à distribuição espacial dos LEDs na placa, de maneira a produzir um intenso *spot* de luz a uma distância de 25 mm da lente, conforme mostrado na Figura 13 (b). Em todos os ensaios o sistema LED foi utilizado

na condição de potência óptica máxima (27 V, 0,50 A, 1,76 W), conforme mostrado na Figura 13 (c).

Figura 13 - Instrumentação utilizada nos ensaios de fotocatalise. Placa eletrônica com os 7 LEDs azuis Luxeon Rebel (a), lente utilizada para focalizar a radiação na amostra (b) e sistema em funcionamento (c).

(a)

(b)

(c)

3.4 Técnicas utilizadas

3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDX)

As amostras foram suspensas em etanol, sonicadas e depositadas em suportes de alumínio. As imagens foram obtidas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um microscópio de varredura Zeiss Leo 440 com detector Oxford, operando com feixe de elétrons de 20kV. As amostras foram recobertas com 10nm de ouro em um metalizador BAL-TEC (modelo MED 020) e mantidas em dessecador até o momento da análise. No caso dos sistemas com CdS, foi evaporado carbono ao invés do recobrimento com ouro.

Como o ouro apresenta um pico em 2,12 keV e o enxofre em 2,3 keV, optou-se pela evaporação de carbono a fim de evitar esta interferência.

3.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) acoplada à espectroscopia por energia dispersiva de Raios-X (EDX)

As amostras foram suspensas em isopropanol, sonicadas e depositadas em grids de cobre recobertos com filme de carbono e formvar (FCF400CU – Electron Microscopy Science). As imagens foram obtidas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE – UFSCar) em um microscópio de transmissão FEI TECNAI G2 F20 operando em 200 kV.

3.4.3 Espalhamento Raman

As medidas, utilizando as amostras sólidas, foram realizadas em um espectrofotômetro Dimension-P₂ Raman (Lambda Solutions Inc.), com laser de 785 nm.

3.4.5 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível (amostras sólidas)

As medidas foram executadas em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2550, do Grupo de Fotoquímica do IQSC, utilizando sulfato de bário como referência.

3.4.6 Espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis e fluorescência estacionária

Os espectros de absorção das alíquotas nos ensaios de degradação da safranina O (item 3.3) foram obtidos no Espectrofotômetro UV-Vis – JASCO – V 630 e os espectros de emissão foram realizados no Espectrofluorímetro Hitachi F-4500, ambos da CAQI/IQSC/USP.

3.4.7 Microscopia de Fluorescência Confocal

Todas as medidas foram realizadas utilizando filmes preparados a partir de suspensões dos sólidos em polivinilpirrolidona (PVP 55000 g mol⁻¹ - Aldrich) 15% em isopropanol. Os filmes foram depositados pelo método de *spin-coating* (3000 rpm, 30s) em lamínulas de vidro de 22 x 22 mm.

O sistema utilizado para microscopia de fluorescência confocal (Figura 14, superior), montado no Laboratório do Grupo de Fluorescência Molecular (GFM), tem como base um microscópio invertido IX71 - Olympus, com um controlador piezoelétrico para realizar varredura nanométrica, E-710.3CD - PI. Este sistema foi utilizado para obtenção de três tipos de dados experimentais: imagens de microscopia de fluorescência e espectros de emissão estacionária, realizando excitação por meio de fontes de luz coerentes operando em regime contínuo, e decaimentos de fluorescência, por meio de excitação pulsada.

Para a obtenção das imagens de microscopia de fluorescência e dos espectros de emissão dos fotocatalisadores, foi utilizado um laser CW em 405 nm, CUBE-Coherent, operando com potência de saída ajustável entre 20 e 40 mW. Foi utilizada luz circularmente polarizada, obtida com placas de ¼ de onda de ordem zero (Del Mar Photonics) e foi utilizada uma objetiva Olympus, com magnificação de 60X e NA = 1.35, utilizando-se óleo, modelo UPLSAPO 60XO. A detecção por contagem de fótons utilizou um detector pontual do tipo APD (fotodiodo tipo avalanche), EG&G Optoelectronics modelo SPCM-AQ-161-FC. Este detector possui baixo ruído de fundo com contagem de escuro < 80 cps, e uma resposta espectral na região de 430-850 nm.

Para o controle e sincronização da varredura do sistema piezoelétrico com a aquisição dos sinais TTL do detector para gerar as imagens confocais, foram utilizadas duas placas National Instruments, PCI-GPIB NI-488.2 e PCI-6601. A comunicação e interfaceamento com os instrumentos foi feita ou por um programa desenvolvido pelo GFM, escrito em LabView 8.5, ou por outro programa, escrito em C#, desenvolvido por K. Janssen [58]. As imagens obtidas com este programa foram importadas e tratadas com um código desenvolvido pelo GFM utilizando MATLAB.

Os espectros de emissão estacionária foram obtidos através do espectrômetro Maya 2000 Pro - OceanOptics, que foi acoplado por meio de fibra óptica ao

microscópio IX71 através da saída lateral presente no conjunto da ocular, conforme a Figura 14 (inferior).

Figura 14 - Instrumentação para microscopia confocal. *Foto superior*: Linha confocal com dois detectores tipo APD, IX71 com Piezoelétrico PI, e saída lateral de ocular para medidas espectrais. *Foto inferior*: Espectrômetro Maya 2000 Pro acoplado.

Para as medidas de decaimento, as amostras foram excitadas com pulsos em 400 nm que foram gerados dobrando-se a frequência da radiação proveniente do laser Ti:Safira Mira 900 - Coherent, que possui largura dos pulsos de 150 fs e frequência de 76 MHz, sendo bombeado pelo laser Verdi com potência óptica de 5W. A frequência dos pulsos de excitação foi reduzida para 4MHz por meio de um selecionador de pulsos (*pulse picker*), Conoptics. Para a sincronização e contagem de fótons foi utilizado um fotodiodo modelo TDA 200- PicoQuant e a placa Becker & Hickl 140.

A Figura 15 mostra a instrumentação utilizada de forma esquemática.

Figura 15 - Esquema da montagem experimental para microscopia confocal elaborado pelo Grupo de Fluorescência Molecular (GFM-IQSC). APD: fotodiodo de avalanche, BS: divisor de feixe, BSP: prisma divisor de feixe, D: duplete, DF: filtro dicroico, EXP: expansor, IR: íris, L: lente, LPF: filtro passa baixa, M: espelho, MM: espelho móvel, NF: filtro notch, NLC: cristal não linear, OB: objetiva, OF: fibra óptica, PA: atuador piezoelétrico, PH: pinhole, PP: selecionador de pulso, S: amostra, SD: detector de silício, UC: unidade de controle, W: lâmina de onda.

3.4.8 Microscopia de fluorescência de campo largo (*wide-field*)

Primeiramente, é importante lembrar que a microscopia de campo largo permite a obtenção de sequências de imagens (vídeos) de um sistema. Assim, pode-se realizar uma análise em tempo real das modificações temporais que ocorrem com as amostras. Esta técnica foi utilizada em dois tipos de análise: observação microscópica da degradação do corante safranina O e estudos de intermitência de fluorescência dos fotocatalisadores antes e após a adição do corante resazurina.

No primeiro caso, estudou-se a fotocatalise não mais em uma amostra macroscópica de corante dispersa em líquido e colocada em uma cubeta, mas sim em um filme depositado em uma lâmina de microscópio. Os filmes foram preparados através de uma suspensão em água/etilenoglicol contendo o fotocatalisador $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{CdS}$ e o corante safranina, a qual foi depositada sobre lamínulas de 22 x 22 mm e coberta com lamínulas circulares. Para o imageamento da amostra, foi utilizada a objetiva modelo UPlanFLN-Olympus, que possui magnificação de 100X e NA = 1.3, em óleo. As sequências foram capturadas pela câmera EMCCD Evolve 512 - Photometrics, que foi acoplada à saída lateral do microscópio IX-71.

Desta forma, uma primeira imagem de fluorescência foi obtida com excitação em 532 nm, utilizando-se o laser Verdi. Em um segundo momento, a amostra foi irradiada por 15 minutos com o laser Cobolt Blues em 473 nm na região propícia de excitação do CdS. Em seguida, uma nova imagem de fluorescência com o laser Verdi foi capturada. Este último passo foi repetido nas mesmas condições de tempo de irradiação. A potência original de cada laser foi da ordem de 50 mW.

No segundo caso, para os estudos de intermitência de fluorescência, as amostras de fotocatalisadores foram preparadas nas mesmas condições das medidas de microscopia confocal. Ou seja, filmes preparados por *spin-coating* a partir suspensões dos sólidos em PVP 15% em isopropanol. Para a obtenção das sequências de imagens das amostras, foi utilizada uma objetiva de magnificação 100X e abertura numérica 1.49, modelo UAPON 100X TIRF – Olympus, operando com óleo de imersão padrão, $n_d = 1.515$, Type DF – Cargille Laboratories. O sensor de imagem utilizado foi novamente a câmera EMCCD Evolve 512 – Photometrics. A óptica de acoplamento na câmera introduz magnificação de 1.9X, modelo 25-71-52 – Best Scientific. Nesta configuração, a dimensão observada por pixel atinge o valor de aproximadamente 80 nm próximo ao valor ideal de Nyquist para aquisição de imagens.

A instrumentação para microscopia de campo largo é mostrada na Figura 16 e representada esquematicamente na Figura 17.

Figura 16 - Sistema de microscopia de campo largo com linha para dois lasers (Verdi 532 nm e Cobolt 473 nm), microscópio Olympus IX71 e câmera EMCCD Evolve 515 (Photometrics).

Figura 17 - Esquema óptico da instrumentação para microscopia de campo largo elaborado pelo Grupo de Fluorescência Molecular (GFM-IQSC). BFP: distância focal traseira da objetiva, CAA: conjunto adaptador para câmera, CU: unidade de controle, DF: filtro dicróico, EXP: expensor de feixe, IR: íris ajustável, M: espelho, MM: espelho móvel, NF: filtro notch OB: objetiva, P: prisma, PFD: dubleto para pré-focalização, S: amostra, W: lâmina de onda.

Os estudos de intermitência de fluorescência seguiram o seguinte protocolo:

I - Inicialmente selecionou-se uma região de interesse da amostra, a qual foi utilizada durante todo o experimento. É fundamental que o posicionamento da região de interesse não seja alterado.

II - Utilizando laser CW em 532nm, foi realizada a primeira aquisição de uma sequência de imagens de fluorescência, com duração da ordem de 1 minuto e taxa de aquisição de aproximadamente 50 FPS. Para esta sequência foi determinada a imagem de desvio padrão ao longo do tempo, para ressaltar o efeito de intermitência da amostra.

III - Adição de 5 μ L de uma solução do corante resazurina em isopropanol de concentração 10⁻⁸ mol L⁻¹.

IV - Excitação da amostra com laser CW em 473 nm, com aproximadamente a mesma potência da excitação em 532 nm, por um tempo da ordem de 1 minuto. Durante esta excitação pode-se fazer a aquisição de uma nova sequência de imagens de fluorescência, com as mesmas condições de captura do caso anterior. Esta sequência deu origem a uma nova imagem de desvio padrão ao longo do tempo.

V - Retornou-se ao laser em 532 nm e foi realizada uma nova captura de imagens de fluorescência da mesma região da amostra, mantendo-se constante todos os parâmetros de captura e potência de excitação. Esta sequência também deu origem a uma imagem de desvio padrão no tempo.

A excitação CW em 473 nm foi feita com o laser Cobolt Blues, com potência de saída de 60 mW e potência incidente na amostra de 15 mW, e para a excitação CW em 532 nm foi utilizado o laser Verdi Coherent, com potência de saída de 150 mW e potência incidente na amostra de 22 mW.

A amostra foi excitada por um feixe de irradiância homogênea. Para gerar este feixe, foi utilizado um dubleto acromático, chamado de dubleto para pré-focalização na figura 17, formado por substratos BK7/SF2, EFL (*Effective Focal Length*) de 330 mm e diâmetro de 2", adequadamente alinhado de tal forma que seu ponto focal coincida com o BFL (*Back Focal Length* ou distância focal traseira) da objetiva. Nesta condição, se o feixe de excitação for colimado, expandido e posteriormente incidir no dubleto, como esquematizado no layout óptico para campo largo, ele irá sair pela objetiva novamente colimado. Na prática, quando esta condição é atingida, é possível observar no anteparo superior (junto ao teto do laboratório) um típico padrão de difração da luz por uma abertura circular; um padrão com o disco de Airy intenso no

centro, circundado por um conjunto de anéis concêntricos de difração cada vez menos intensos.

Para tratar as sequências de imagens, foi utilizado um software com interface gráfica, que foi programado em Matlab e desenvolvido em nosso grupo de pesquisa, cujo propósito é de ser uma plataforma de análises de fenômenos relacionados com a intermitência da fluorescência ao longo do tempo, utilizando-se microscopia de campo largo. As análises realizadas por este programa são feitas pelo reconhecimento de partículas de interesse através da comparação da imagem média da sequência com a sua respectiva imagem do desvio padrão ao longo do tempo. Este reconhecimento é possível pois a imagem do desvio padrão tende a ressaltar partículas que apresentam maior intermitência. Desta forma, o operador pode selecionar o centróide da partícula de interesse e obter os seguintes resultados:

I – *Fluorescence time trace*: Evolução temporal da fluorescência. A resolução temporal é dada pela taxa de aquisição da sequência;

II – *On/off time trace*: Através da introdução de um limite (*threshold*), que determina níveis “ligado” (ON - 1) e “desligado” (OFF - 0), a evolução temporal da fluorescência é simplificada para estes estados binários da partícula de interesse;

III – *Off-time histogram (or off-time distribution)*: Analisando a distribuição *on/off*, é calculado o número de ocorrências para cada intervalo de tempo em que a partícula se encontra no estado off, Δt_{off} .

IV – *Fluorescence time trace histogram*: Histograma da evolução temporal da fluorescência.

Na Figura 18 segue uma imagem da interface gráfica deste programa, onde é possível visualizar na parte superior ao centro e à esquerda a imagem média e a imagem de desvio padrão de uma sequência, exibidas com um mapa de cor de cores quentes conhecido como “hot”. Neste caso, a amostra consiste no fotocatalisador CdS/TiO₂/SiO₂, excitado em 473nm. À direita das imagens se encontra o painel de controle e abaixo os resultados preliminares da evolução temporal da fluorescência e dos estados *on/off*, que podem ser alterados pelo operador a partir do painel de controle.

Figura 18 - Interface gráfica do programa de análise da intermitência de partículas em microscopia de campo largo. Dados relativos a um filme do fotocatalisador CdS/TiO₂/SiO₂ com excitação em 473nm.

As imagens obtidas antes e após a adição da resazurina foram somadas para a comparação de regiões de emissão e determinação da região de injeção de carga (etapa fundamental do processo fotocatalítico). Para realizar a fusão de imagens também foi utilizada programação em Matlab. Resumidamente, foram sobrepostas duas imagens, uma em tons de vermelho e outra em tons de verde. O canal vermelho se refere a imagem de desvio padrão da condição inicial da amostra, sem a presença do corante, e o canal verde se refere a imagem de desvio padrão da amostra na presença do corante (*vide* resultados).

3.4.9 Geração de hidrogênio acompanhada por espectrometria de massas

A produção de hidrogênio via fotólise da água tem sido acompanhada principalmente por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica (GC-TCD) [14-17] ou pelo método da bureta de gás [22]. No trabalho de Saglietti [61], a técnica de espectrometria de massas foi usada para a quantificação de metano como produto de uma célula eletroquímica. A principal vantagem foi a detecção da corrente iônica do gás em tempo real, que posteriormente foi convertida para pressão parcial do metano a partir de uma curva de calibração. No presente trabalho, o mesmo

procedimento foi realizado para a detecção por espectrometria de massas *in situ* do hidrogênio produzido na fotólise.

Os diferentes fotocatalisadores foram utilizados em ensaios de fotólise de água para geração de hidrogênio. De acordo com Hoffmann et al. [14], para cada ensaio preparou-se 25 mL de uma suspensão aquosa contendo 12,5 mg de catalisador, Na_2S 40 mM e Na_2SO_3 40 mM. A suspensão foi colocada em ultrassom durante 40 min e o pH medido foi de 12,3. A seguir, o sistema foi transferido para um reator de vidro sob agitação e conectado, através de um capilar metálico, a um espectrômetro de massas Pfeifer® Omnia Star™ com analisador quadrupolo. Para a desaeração do sistema, nitrogênio foi borbulhado por 30 min a um fluxo de 200 mL min^{-1} . Durante todo o procedimento, o reator foi protegido da luz utilizando papel alumínio.

A Figura 19 mostra a montagem experimental utilizada.

Figura 19 - Sistema reacional utilizado durante a desaeração, com o espectrômetro de massas Pfeifer® Omnia Star™ mostrado à direita (foto superior). Vista com destaque para o reator acoplado ao capilar metálico e o sistema de LEDs (foto inferior).

Após o borbulhamento, o papel alumínio foi retirado e o reator foi irradiado por um conjunto de LEDs Blue Luxeon Rebel - Philips (27 V, 0,25 A, 0,98 W de potência óptica), com emissão centrada em 475 nm. A Figura 20 mostra a irradiação catalisada pelo sistema CdS/TiO₂.

Figura 20 - Irradiação da suspensão aquosa contendo o fotocatalisador CdS/TiO₂ pelo conjunto de LEDs Blue Luxeon Rebel - Philips.

Antes, durante e após a irradiação, o *headspace* do reator foi continuamente amostrado e analisado via espectrometria de massas para detecção de H₂ através de sua corrente iônica.

A irradiação foi realizada durante 160 min. Logo após, o sistema LED foi desligado e N₂ puro foi passado pelo reator a fim de diminuir a corrente próxima ao valor inicial. A seguir, a calibração do espectrômetro de massas foi realizada através de uma mistura N₂/H₂ contendo 6% de H₂ com diferentes razões v/v (2, 3 e 4% de H₂) e fluxo total de 200 mL min⁻¹. A calibração forneceu um gráfico linear de corrente iônica versus pressão de H₂, a partir do qual os valores experimentais de corrente iônica foram convertidos em pressão de H₂ produzido na fotólise em atm.

4 Resultados

4.1.1 Caracterização estrutural: MEV e espalhamento Raman

De modo geral, todos os sistemas de partículas contendo sílica apresentaram esferas praticamente monodispersas, com pouca formação de aglomerados e tamanhos da ordem de 300 nm. Os sistemas contendo TiO_2 e CdS também foram analisados por EDX e espalhamento Raman.

As esferas de sílica sem recobrimento, conforme a Figura 21, apresentam diâmetro médio de 338 ± 98 nm.

Figura 21 - Imagem de MEV das nanoesferas de sílica não-recobertas.

As partículas de sílica recobertas com TiO_2 , mostradas na Figura 22, apresentaram diâmetro médio de 322 ± 24 nm.

Figura 22 - Imagem de MEV do sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

O gráfico de EDX, mostrado na Figura 23, foi obtido a partir de uma pastilha do material e indica a presença de Si, Ti e O, confirmando a incorporação de TiO_2 na sílica com modificação aparente do tamanho das partículas.

Figura 23 - Gráfico de EDX do sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

Além do gráfico mostrado na Figura 23, a análise de EDX também fornece a quantidade elementar da amostra. Os dados constam da Tabela 1.

Tabela 1 - Análise elementar a partir da Figura 23.

Elemento	Quantidade elementar (%)
O	37,35
Si	11,85
Ti	50,80

Apesar de fornecer a quantidade elementar, a técnica de EDX não é considerada totalmente quantitativa, não sendo possível estimar a porcentagem de oxigênio na forma de SiO_2 ou TiO_2 (estequiometria). Essa limitação pode ocorrer por vários fatores. Um deles é a representatividade da região observada na medida em relação à região total. Para a medida de EDX mostrada na Figura 23, utilizou-se apenas uma partícula. Outros efeitos limitantes são relacionados ao número atômico dos elementos analisados e à absorção e fluorescência de cada elemento na amostra.

A técnica de espalhamento Raman foi utilizada para determinar a fase cristalina do TiO_2 no sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Os máximos, mostrados na Figura 24, centrados em 399, 511 e 628 cm^{-1} apresentaram boa concordância com valores da literatura para a fase anatase [62-63]. Nota-se a ausência dos sinais relacionados às fases bruquita (323, 366, e 407 cm^{-1}) e rutilo (826, 612 e 447 cm^{-1}).

Figura 24 - Espectro Raman do sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

As partículas do sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{CdS}$, mostradas na Figura 25, apresentaram diâmetro médio de 311 ± 10 nm. A inclusão de CdS causou alteração aparente no diâmetro médio das partículas.

Figura 25 - Imagem de MEV do sistema de partículas CdS/TiO₂/SiO₂.

O gráfico de EDX, mostrado na Figura 26, confirma a incorporação de cádmio e enxofre (provavelmente na forma de CdS) na sílica recoberta com TiO₂.

Figura 26 - Gráfico de EDX de uma partícula do sistema SiO₂/TiO₂/CdS.

Os dados de quantidade elementar para o sistema SiO₂/TiO₂/CdS são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Análise elementar da Figura 26.

Elemento	Quantidade elementar (%)
O	48,20
Si	4,89
Ti	32,03
Cd	13,99
S	0,90

A partir dos valores da Tabela 2, nota-se que cádmio e enxofre não estão em proporção 1:1. Isso pode ser associado à formação de alguma estrutura diferente durante o processo de preparação, como possivelmente $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Porém, novamente deve-se lembrar dos efeitos limitantes discutidos a partir dos dados da Tabela 1 pois a análise foi novamente feita apenas com uma partícula. Comparando os dados da tabela 2 com os respectivos valores dados na Tabela 1, nota-se uma redução significativa da porcentagem de Ti nas partículas devido à inclusão do Cd na matriz.

O espectro Raman, mostrado na Figura 27, apresenta máximos em 401, 511 e 630 cm^{-1} . Esse resultado indica novamente a presença da fase anatase e indica que ela foi mantida após a decoração com CdS.

Figura 27 - Espectro Raman do sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{CdS}$.

4.1.2 Difração de raios-X

Os difratogramas obtidos para cada sistema são mostrados na Figura 28. A amostra de sílica pura apresenta uma banda larga (*halo*) em $2\theta=23^\circ$, correspondente à sílica amorfa (Figura 28 a), conforme descrito na literatura [5]. Já a amostra de CdS, com máximos centrados em 26° , 44° e 52° corresponde à forma cúbica do CdS,

identificando os planos (111), (220) e (311) [5,14-15]. Esta fase também é identificada nas amostras contendo CdS e TiO_2 .

Para todas as amostras contendo sílica e TiO_2 , os picos obtidos apresentam boa concordância com o padrão PDF# 211272 e máximos em regiões próximas à fase anatase do TiO_2 , o que também ocorre nos espectros Raman (Figuras 24 e 27), apesar da baixa cristalinidade e do aquecimento a 80°C .

Figura 28 - Difrátogramas de raios-X para todos os sistemas preparados: (a) sílica, CdS puro, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e sistema ternário (b) sistemas TiO_2 e CdS/ TiO_2 .

4.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão

Como as medidas de MEV mostraram principalmente as partículas de sílica, medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) também foram realizadas a fim de observar os sistemas com mais detalhes. Quando se preparou TiO_2 na

suspensão contendo as partículas de sílica de 300 nm, esperava-se realizar um recobrimento uniforme, de acordo com o trabalho de Datye et al. [49]. Observando-se a Figura 29, nota-se que foram obtidas partículas de TiO_2 de dimensão muito menor do que as de sílica. Porém, as partículas de TiO_2 formaram preferencialmente “ilhas” dispersas fora das esferas de sílica (Figura 29, região 2), ocorrendo pouca incorporação (Figura 29, região 1).

Figura 29 - Imagens de MET de campo claro (BF) e de campo escuro (DF) para o sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e gráficos de EDX para as regiões 1 e 2 destacadas em vermelho.

O sistema preparado apenas com TiO_2 também foi caracterizado por MET, conforme mostrado na Figura 30.

Figura 30 - Imagens de MET de campo claro (BF) e escuro (DF) para o sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e gráfico de EDX para a região 1 destacada em vermelho.

Apesar de o gráfico de EDX mostrar a presença de sílica, essa é devida ao grid para deposição da amostra, provavelmente ao filme de formvar, o que é confirmado pela imagem de MET da região sem amostra (Figura 31, região 2). É importante lembrar também que as esferas de sílica possuem tamanho ao redor de 300 nm, muito maiores do que as partículas apresentadas na Figura 30.

Figura 31 - Imagens de MET de campo claro (BF) e escuro (DF) para o sistema CdS/TiO₂ e gráficos de EDX para as regiões 1e 2 destacadas em vermelho.

Para o sistema CdS/TiO₂/SiO₂ (sistema ternário), novamente houve a formação de “ilhas” de TiO₂ e “ilhas” de CdS, porém com maior incorporação na sílica, conforme mostrado nas Figuras 32 e 33.

Figura 32 - Imagens de MET de campo claro para o sistema CdS/TiO₂/SiO₂

Figura 33 - Imagens de MET de campo claro (BF) e escuro (DF) para o sistema CdS/TiO₂/SiO₂ e gráficos de EDX para a região 1 destacada em vermelho.

O gráfico de EDX relativo ao sistema CdS/TiO₂/SiO₂, juntamente com o difratograma de raios-X já apresentado (Figura 28), confirma a presença de CdS e TiO₂. Porém na região 1 destacada em vermelho não é possível identificar a localização de cada composto.

Para esta amostra também foi realizada uma medida de EDX em com varredura em linha (Figura 34), no qual o feixe de elétrons percorreu toda a partícula, analisando sua composição. Nota-se uma maior contagem para o silício, de zero a aproximadamente 300 nm (tamanho da esfera) e contagens menores para Ti, S e Cd. Nota-se também a maior distribuição das partículas de CdS e TiO₂ isoladas, porém apresentando contato entre si e com a partícula de sílica.

Figura 34 - EDX realizado em linha para o sistema CdS/TiO₂/SiO₂.

Medidas de MET também foram realizadas para os sistemas CdS/TiO₂ e CdS puro e os resultados são mostrados, respectivamente, nas Figuras 35, 36 e 37. De modo geral, nota-se que foram obtidas nanopartículas esféricas com diâmetro da ordem de 5 nm para os dois sistemas, CdS e CdS/TiO₂. De acordo com resultados da literatura [15, 51], partículas de CdS e TiO₂ desse tamanho são geralmente obtidas sem a necessidade de tratamento térmico e apresentam baixa cristalinidade, o que é confirmado pelos difratogramas apresentados anteriormente na Figura 28.

Figura 35 - Imagens de MET de campo claro (BF) e de campo escuro (DF) para o sistema CdS/TiO₂ e gráficos de EDX da região 1 em destaque.

Figura 36 - Imagens de MET de campo claro do sistema CdS puro.

Figura 37 - Imagens de MET de campo claro (BF) e de campo escuro (DF) para o sistema CdS puro e gráfico de EDX para a região 1 em vermelho.

4.2 Caracterização fotofísica

4.2.1 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

Os espectros de absorção obtidos para cada sistema são mostrados na Figura 38.

Figura 38 - Espectros de absorção dos diferentes fotocatalisadores.

Nota-se da Figura 38, nota-se que o CdS puro possui máximo de absorção em torno de 515 nm, como relatado na literatura [14-15]. Já o sistema CdS/TiO₂ possui

máximo de absorção em torno de 470 nm. As NPs de TiO₂ não apresentam absorção destacada no visível, mas somente forte absorção para comprimentos de onda abaixo de 400 nm, confirmando que são fotocatalisadores ativos no UV.

A partir dos espectros da Figura 38, pode-se calcular o *bandgap* para cada fotocatalisador, utilizando a Equação 14 [52]:

$$E_{\text{gap}} = \frac{1240}{\lambda_{\text{abs}}} \quad (14)$$

Os valores de *bandgap* calculados através da Equação 14 são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores dos máximos de absorção e de *bandgap* para cada fotocatalisador.

Sistema	λ_{abs} (nm)	E_{gap} (eV)	E_{gap} (eV) literatura
TiO ₂	352	3,52	3,20 [10, 11]
CdS	512	2,42	2,40 [14, 15]
TiO ₂ /CdS	468	2,52	
Si/TiO ₂ /CdS	517	2,40	-----

Os valores obtidos mostram que o sistema contendo TiO₂/CdS apresenta *bandgap* menor do que o CdS *bulk* (2,42) e que os outros fotocatalisadores apresentam concordância com esse valor. O valor obtido para o TiO₂ está próximo do valor obtido para anatase (3,2 eV). Um ponto importante é que no sistema Si/TiO₂/CdS teremos o processo de injeção de carga conforme descrito na figura 2 (introdução, página 20) caracterizando a possibilidade de ação fotocatalítica com excitação no visível.

4.3 Ensaios de degradação da safranina O: análise macroscópica

4.3.1 Sistema SiO₂/TiO₂/CdS

Os ensaios de fotocatalise de safranina em solução aquosa realizados forneceram os espectros de absorção e emissão mostrados na Figura 39.

Figura 39 - Espectros de absorção (a) e emissão (b) da safranina O degradada pelo sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{CdS}$. $\lambda_{\text{exc}} = 520 \text{ nm}$

Nota-se a diminuição das bandas de absorção e emissão relativas à safranina e pode-se afirmar que após uma hora de irradiação praticamente ocorreu a degradação total do corante. Este fato também pode ser concluído pela tonalidade de cor das alíquotas utilizadas, mostrada na Figura 40. A coloração rósea intensa inicial foi diminuindo até ficar bem suave, o que está de acordo com a diminuição do máximo de absorção da safranina O.

Figura 40 - Alíquotas retiradas (0-60 min) durante o processo de degradação da safranina utilizando $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{CdS}$.

A degradação de safranina por TiO_2 tem sido relatada na literatura [3-4] como seguindo uma cinética de 1ª ordem. Desta forma, os dados de UV-Vis foram tratados de acordo com a equação (15):

$$\ln \left(\frac{A(t)}{A(0)} \right) = -kt \quad (15)$$

Na qual:

$A(t)$ = absorvância no instante t

$A(0)$ = absorvância inicial

k = constante de velocidade de 1ª ordem

O ajuste linear para cinética de 1ª ordem é mostrado na Figura 41. A análise forneceu $R^2 = 0,988$ e $k = (2,7 \pm 0,12) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Figura 41 - Ajuste linear de 1ª ordem para degradação de safranina com o sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{CdS}$.

4.3.2 Sistema CdS

Os espectros de absorção e emissão obtidos para o experimento com CdS puro como fotocatalisador são mostrados na Figura 42.

Figura 42 - Espectros de absorção (a) e emissão (b) da safranina O degradada por CdS puro. $\lambda_{\text{exc}} = 520 \text{ nm}$.

A diminuição de coloração das alíquotas é mostrada na Figura 43. Novamente, após 60 min, nota-se ausência da coloração do corante safranina.

Figura 43 - Alíquotas retiradas (0-240 min) durante o processo de degradação utilizando CdS puro.

A análise cinética, através do ajuste linear forneceu $R^2 = 0,999$ e $k = (3,7 \pm 0,03) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, conforme a Figura 44.

Figura 44 - Ajuste linear de 1ª ordem para o sistema CdS.

Como a safranina possui absorção de luz em torno de 470 nm (excitação do CdS), também foi realizado um experimento de degradação na ausência do catalisador (branco), apenas com os LEDs azuis. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 45. Nota-se novamente a diminuição do máximo ao redor de 520 nm (Fig. 45 (a)) e o ajuste linear (Fig. 45 (b)) também concorda com uma cinética de 1ª ordem ($R^2 = 0,988$ e $k = (2,9 \pm 0,03) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$).

Figura 45: Espectros de absorção (a) e ajuste linear de 1ª ordem (b) para a degradação da safranina O na ausência de fotocatalisador

Todos os ensaios de degradação concordaram com uma cinética de primeira ordem, com constantes de velocidade em torno de $3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Pode-se dizer que após 60 min toda a safranina está degradada, pois, após esse instante, não houve diferença significativa nos espectros de absorção e emissão e as alíquotas também não apresentaram cor. Porém, a diferença nos valores das constantes de velocidade de degradação indica que o sistema CdS possui maior reatividade quando comparado ao sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{CdS}$. A irradiação com LEDs centrados em 473 nm excita primariamente o semiconductor CdS que ao absorver fótons nessa região injeta carga no TiO_2 para realizar o processo de fotocatalise descrito na figura 2. Assim o processo global depende do rendimento ou eficiência deste processo de injeção de carga, e, por tanto, espera-se que o sistema de CdS puro seja em certas situações mais

eficiente que o sistema binário, tal como indicado pelos valores das constantes de velocidade de fotodecomposição da safranina ($2,7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{CdS}$ e $3,7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para CdS puro) Quando o CdS é usado puro, o processo de fotocatalise depende unicamente da geração de espécies oxidativas interagindo com o semiconductor e também da fotorredução direta do corante safranina pelo CdS . Com o sistema misto na presença de TiO_2 , parte do rendimento em fotólise pode ser perdido pelos processos de recombinação de carga no fotocatalisador misto.

4.4. Microscopia de fluorescência de campo largo (*wide-field*)

A primeira imagem, obtida antes da irradiação com o laser Cobolt, é mostrada na Figura 46. Três regiões foram destacadas e acompanhadas ao longo do processo de irradiação.

Figura 46 – Imagem inicial de microscopia de campo largo da amostra contendo safranina e o sistema $\text{CdS}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ antes da irradiação com o laser Cobolt em 473 nm. A imagem foi obtida com excitação em 532 nm, utilizando o laser Verdi.

A Figura 47 mostra as fotos obtidas após diferentes instantes de irradiação com o laser Cobolt em 473 nm.

Figura 47 - Imagens de microscopia de campo largo da amostra contendo safranina e o sistema $\text{CdS/TiO}_2/\text{SiO}_2$ obtidas após diferentes instantes de irradiação com o laser Cobolt: (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 45 min, (d) 60 min, (e) 75 min, (f) 105 min. As imagens foram obtidas após irradiação em 532 nm.

Pelas imagens nas figuras 46 e 47 nota-se que a partir de 15 min de irradiação ocorre um escurecimento significativo da região destacada, mostrando uma possível degradação da safranina no filme e perda de emissão. A diminuição da intensidade de emissão está associada à diminuição de fluorescência da amostra, confirmando a fotodegradação da safranina no filme utilizado. Para uma análise mais detalhada, a partir das imagens anteriores e com utilização do aplicativo Matlab, construiu-se o gráfico de intensidade espacialmente integrada de cada *spot* (intensidade somada dos $N \times N$ pixels que definem a região de observação de uma partícula) versus o tempo de irradiação, conforme mostrado na Figura 48.

Figura 48 - Diminuição da intensidade de emissão integrada ao longo do tempo para cada uma das regiões destacadas na Figura 37 e para a área total. $\lambda_{exc} = 532$ nm.

O gráfico na Figura 48 quantifica a diminuição da intensidade de emissão a qual foi integrada separadamente para as regiões destacadas na Figura 46. A intensidade também foi integrada para a região total. A Tabela 4 lista as intensidades de emissão após 0 min ($I_{(0)}$) e 90 min ($I_{(90)}$) de irradiação bem como a razão entre elas.

Tabela 4 - Intensidades de emissão integradas obtidas através da Figura 48.

Região	$I_{(0)}$	$I_{(90)}$	Razão $I_{(90)}/I_{(0)}$
Região total	24820	13096	0,528
Região 1	15501	8312	0,536
Região 2	22182	9853	0,444
Região 3	21632	10246	0,474

Os dados da tabela 4 mostram que após 90 min de irradiação, as porcentagens de degradação foram diferentes para cada partícula destacada, com maior fotodegradação da região 2.

Conforme relatado por Gupta [2], moléculas de corante são oxidadas por radicais $\text{OH}^\bullet$ na superfície do catalisador e no seio da suspensão (*bulk*). Fujishima et al. [65] explicaram que a degradação fotocatalítica pode ocorrer a uma distância de 500 μm da superfície do TiO_2 e, dessa forma, a taxa de degradação decresce com a distância. Assim, nota-se, na Figura 48, que a intensidade de fluorescência integrada torna-se constante ao redor de 70 min. Essa intensidade constante provavelmente é devida às moléculas de safranina que não estão em contato com a superfície do

semicondutor ou próximo desta. Desta forma, a intensidade de emissão não converge para zero como ocorreu nas curvas de degradação obtidas por fluorescência estacionária com irradiação em solução com agitação. A situação particular na observação por microscopia de fluorescência é ilustrada na Figura 49.

Figura 49 - Representação esquemática da disposição do corante safranina adsorvido (esferas brancas) e nas vizinhanças (esferas róseas) do fotocatalisador (esfera amarela).

4.5 Geração de hidrogênio via fotólise da água

A curva total obtida para o sistema CdS/TiO₂ (Figura 50) mostra todos os estágios do experimento de fotólise. Primeiramente, é mostrada a desaeração com N₂ puro (0-30 min) e a seguir, a iluminação com o sistema LED (30-190 min). Por fim, a nova desaeração e a calibração com volumes conhecidos da mistura N₂/H₂ (patamares após 250 min) são apresentadas. Nota-se que ao redor de 130 min o sistema atinge a corrente máxima, com saturação em $3,6 \cdot 10^{-10}$ A. A seguir, ao interromper a iluminação, o valor da corrente decresceu, confirmando a não geração de hidrogênio na ausência de luz.

Figura 50 - Curva corrente versus tempo obtida para o ensaio de geração de H_2 utilizando o sistema CdS/TiO_2 . 0-30 min: desaeração do sistema, 30-190 min: iluminação com o LED, 190-330 min: desaeração e calibração com volumes conhecidos da mistura N_2/H_2 .

Tabela 5 - Mudança na corrente relativa ao H_2 após 0 e 160 min de irradiação.

Tempo de irradiação (min)	0	160
Corrente de H_2 (10^{-10} A)	0,36	3,55

A partir dos volumes conhecidos da mistura N_2/H_2 , obteve-se a curva de calibração corrente iônica vs pressão de H_2 , mostrada na Figura 51. O valor de R^2 obtido foi de 0,992.

Figura 51 - Curva de calibração para o ensaio com o fotocatalisador CdS/TiO_2 .

Com a curva de calibração obtida foi possível converter os valores de corrente iônica para pressão de H_2 em atm. A curva obtida corresponde a todo o período de

irradiação (30-190 min) é mostrada na Figura 52. Neste caso, $t=0$ do gráfico corresponde ao início da irradiação (30 min).

Figura 52 - Curva de pressão de H_2 em atm versus tempo de irradiação obtida no ensaio com o catalisador CdS/TiO_2 .

Através do tratamento matemático da curva pressão versus tempo (tomando a 1ª derivada da pressão em relação ao tempo), obteve-se a curva de taxa da pressão versus tempo de irradiação, mostrada na Figura 53.

Figura 53 - Curva de taxa de geração de H_2 versus tempo de irradiação.

O valor máximo da taxa de fotoprodução de hidrogênio, de acordo com os dados na Figura 53, é de $20,5 \cdot 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{min}^{-1}$ (ocorre em $t=36 \text{ min}$). Esse valor equivale a uma taxa de $0,0984 \text{ atm} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, considerando-se 12,5 mg de catalisador.

Substituindo esse valor de pressão em $PV=nRT$ e considerando o headspace total de 73 mL, resulta a taxa de produção de H_2 igual a $0,29 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ para o fotocatalisador empregado.

Utilizando o mesmo procedimento de experimento e cálculo para diferentes catalisadores, obteve-se as taxas de produção mostradas na Tabela 6.

Tabela 6 - Taxas de produção de H_2 obtidas para os diferentes catalisadores.

Fotocatalisador	$dP(H_2)/dt_{\text{máx}}$ ($\text{atm.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$)	Taxa de produção de H_2 ($\text{mmol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$)
CdS puro	0,060	0,15
CdS/ TiO_2	0,098	0,29
Si/ TiO_2 /CdS	0,286	0,79

Através das curvas de calibração, as curvas de pressão versus tempo de irradiação foram plotadas para cada sistema, conforme a Figura 54.

Figura 54 - Curvas pressão de H_2 versus tempo durante a irradiação com o sistema LED para cada fotocatalisador: (a) CdS puro, (b) CdS/ TiO_2 e (c) CdS/ TiO_2 /SiO₂.

Os ensaios de fotólise foram realizados nas mesmas condições para cada fotocatalisador e quantificados através de espectrometria de massas. A maior taxa de

produção de H_2 foi obtida para o sistema híbrido ternário, conforme os resultados apresentados na Figura 55. Esta diferença significativa provavelmente deve-se a uma transferência de carga mais eficiente entre TiO_2 e CdS suportados sobre nanopartícula (NP) de sílica (conforme Figura 34), quando comparada ao sistema sem sílica e ao CdS puro, este último com maior facilidade de recombinação elétron-lacuna.

Figura 55 - Taxas de produção de hidrogênio obtidas para suspensões aquosas dos diferentes fotocatalisadores e utilizando Na_2S/Na_2SO_3 como doador de e^- . As suspensões foram irradiadas com LED de 473 nm com potência óptica de 0,98 W.

Como geralmente a geração de hidrogênio é quantificada por cromatografia gasosa, o método utilizado apresenta-se como uma nova alternativa, com a vantagem da detecção em tempo real e com alta resolução temporal (detecção de milissegundos), permitindo estudo detalhado do processo.

4.6 Microscopia confocal

As imagens de microscopia confocal obtidas para o sistema CdS puro são mostradas na Figura 56, que apresenta duas regiões da mesma amostra. A imagem (a) mostra um possível aglomerado de 2 μm de diâmetro de várias partículas de CdS e a imagem (b) mostra partículas menores mais isoladas. A partícula destacada em (b) possui tamanho em torno de 300 nm. Deve-se lembrar que não é possível resolver espacialmente partículas menores devido ao limite de difração na técnica confocal.

Figura 56 - Imagens de microscopia confocal obtidas para o sistema CdS. À esquerda é mostrado um possível aglomerado (*cluster*) e à direita uma região com partículas mais separadas. As barras são de $1\mu\text{m}$ (a) e $0,5\mu\text{m}$ (b).

O espectro de emissão para o aglomerado de CdS é mostrado na Figura 57. Nota-se a presença de um máximo de emissão em 516 nm com uma banda larga indicando a presença maior deslocalização do éxciton devido ao acoplamento facilitado nos agregados de várias partículas. Na sequência é apresentado o respectivo decaimento de luminescência do agregado (Figura 58). A banda em 516 nm está de acordo com resultados apresentados na literatura [66-74] para a emissão do CdS.

Figura 57 - Espectro de emissão do agregado de CdS puro mostrado na Figura 56 (a). $\lambda_{exc} = 405$ nm.

Figura 58 - Decaimento de fluorescência do agregado de CdS puro mostrado na Figura 56 (a). $\lambda_{exc} = 405$ nm.

O espectro de emissão e o respectivo decaimento para a região destacada contendo partículas de CdS menos aglomeradas são mostrados nas Figuras 59 e 60.

Figura 59 - Espectro de emissão do sistema CdS puro, obtido da região mostrada na Figura 56 (b). $\lambda_{exc} = 405$ nm.

Figura 60 - Decaimento de fluorescência obtido da Figura 56 (b). $\lambda_{exc} = 405$ nm.

Os parâmetros relativos ao decaimento foram analisados por modelos multiexponenciais, sem convolução com a resposta instrumental, de acordo com a Equação (16).

$$I(t) = \sum_i b_i \exp[-t/\tau_i] \quad (16)$$

Os dados de tempo de vida em nanossegundos e também o peso de cada componente são listados na Tabela 7. Nota-se claramente um comportamento

multiexponencial para o decaimento de luminescência tanto de agregados como de partículas mais isoladas.

Tabela 7 - Parâmetros relativos às curvas de decaimento das partículas de CdS destacadas na Figura 56.

Sistema	$\tau_1(\text{ns})$	$\tilde{b}_1$	$\tau_2(\text{ns})$	$\tilde{b}_2$	$\tau_3(\text{ns})$	$\tilde{b}_3$	χ^2	$\langle\tau\rangle (\text{ns})$
Figura 45 (a)	$0,42 \pm 0,03$	0,74	$1,27 \pm 0,02$	0,23	$4,34 \pm 0,01$	0,03	1,28	1,45
Figura 45 (b)	$0,38 \pm 0,03$	0,13	$1,58 \pm 0,02$	0,38	$8,76 \pm 0,01$	0,49	1,13	5,0

Para as partículas mais isoladas (vide figura 56.b), o decaimento de luminescência também é multiexponencial porém com diferente característica. Neste caso de partículas mais isoladas nota-se claramente a presença de tempos de vida maiores (tanto o valor médio como os valores individuais) e também uma maior contribuição dos valores de tempo de vida longo. Isto ocorre porque em partículas isoladas de CdS a migração ou difusão extensiva dos portadores é inibida reduzindo a captura dos portadores por defeitos ou por supressores do estado excitado.

Finalmente os valores de tempos de vida de CdS medidos nos sistemas preparados são comparáveis aos valores encontrados na literatura [66-72].

Medidas confocais também foram realizadas para o sistema CdS/TiO₂ e para o sistema ternário. A Figura 61 mostra uma imagem de microscopia confocal obtida para o sistema CdS/TiO₂ e o espectro de emissão é mostrado na Figura 62. Não foi possível obter o decaimento de emissão para este sistema, devido à baixa intensidade de emissão dentro da janela de aquisição utilizada nos experimentos.

Figura 61 - Imagem de microscopia confocal obtida para o sistema CdS/TiO₂. A barra representa 1 μm .

Figura 62 - Espectro de emissão do sistema CdS/TiO₂. $\lambda_{\text{exc}} = 405$ nm.

Um ponto muito interessante deste sistema de CdS/TiO₂ é a presença de um espectro de emissão com máximo em 463 nm e uma segunda banda em torno de 516 nm, diferindo claramente do espectro de emissão de CdS puro. Uma possibilidade seria a de que a emissão observada em 463 nm fosse oriunda do TiO₂, mas isto pode ser descartado pois este semiconductor tem muito baixo rendimento de emissão e sua banda de emissão ocorre na região de 380 – 400 nm. Assim, a emissão em 463 nm se deve provavelmente a NPs de CdS de tamanho bem reduzido nucleadas na superfície do TiO₂. Somente as NPs que ao serem excitadas não injetam carga no TiO₂ podem então ter a recombinação e emissão de exciton originando a emissão ao redor de 463 nm. A banda ou ombro em 516 nm confere com o observado para NPs de CdS puro conforme ilustrado no espectro de emissão da Figura 57.

A Figura 63 mostra uma imagem confocal obtida para o sistema ternário (CdS/TiO₂/SiO₂). A seguir, são apresentados o espectro de emissão (Figura 64) e o respectivo decaimento (Figura 65).

Figura 63 - Imagem de microscopia confocal para o sistema CdS/TiO₂/SiO₂. A barra representa 500 nm.

Figura 64 - Espectro de emissão do sistema CdS/TiO₂/SiO₂ (região destacada na Figura 63). $\lambda_{exc} = 405$ nm.

Figura 65 - Decaimento de fluorescência do sistema CdS/TiO₂/SiO₂ (região destacada na Figura 63). $\lambda_{exc} = 405$ nm.

Tabela 8 - Parâmetros relativos à curva de decaimento do sistema CdS/TiO₂/SiO₂ (região destacada na Figura 63).

λ_{exc} (nm)	τ_1 (ns)	$\tilde{b}_1$	τ_2 (ns)	$\tilde{b}_2$	τ_3 (ns)	$\tilde{b}_3$	χ^2	$\langle\tau\rangle$ (ns)
400	$0,66 \pm 0,11$	0,54	$2,22 \pm 0,05$	0,33	$8,89 \pm 0,01$	0,13	1,03	5,4

Os decaimentos de luminescência com excitação em 400 nm são provenientes da emissão de nanopartículas de CdS, uma vez que o TiO₂ não é um semiconductor que tem emissão nesta região espectral e tampouco decaimento em escala de ns tal como observado nos experimentos. No caso de partículas de CdS puro, observamos diferente comportamento no decaimento em função do estado das nanopartículas como já discutido. Quando mais isoladas, as nanopartículas de CdS apresentam um decaimento multiexponencial com três componentes sendo uma rápida da ordem de 400 ps, e duas outras componentes com valores acima de 1 ns.

Nota-se que, tanto para o sistema CdS puro quanto para o sistema ternário (CdS/SiO₂/TiO₂), o tempo de vida médio de partículas nanométricas de CdS mais isoladas é similar. No que se refere ao tempo de vida mais curto, tem-se um valor maior para o sistema contendo sílica. Provavelmente a interação com a sílica diminui a velocidade de recombinação e^-/h^+ e por tanto aumenta o tempo de vida do estado excitado. Deve-se salientar que as emissões observadas no sistema ternário são oriundas de NPs ou regiões destas onde não ocorre o processo de injeção de carga do CdS excitado na banda de valência do TiO₂ (conforme Figura 2, pg 20) As NPs ternárias que realizam com eficiência o processo de injeção de carga são

consideradas NPs escuras, não aparecem nas imagens de fluorescência. Conforme verificado nos resultados de microscopia eletrônica (Figura 34 pg 59) as nanopartículas de CdS decoram a esfera de sílica contendo TiO_2 na superfície, e certamente a excitação do CdS em proximidade ou contato com TiO_2 permite o processo de injeção de carga e por tanto tais partículas ou regiões serão escuras. Nota-se claramente pelo resultado de EDX em corte radial que a composição em S e Cd ocorre com distribuição radial mais externa do que a composição de Ti (vide Figura 34). Assim poderemos ter partículas $\text{CdS/SiO}_2/\text{TiO}_2$ completamente escuras, outras com baixa emissão e algumas bem emissivas (as que possuem CdS mais isolado com pouco contato com TiO_2).

4.7 Microscopia de fluorescência de campo largo

As investigações de fotoprocesso por medidas de imagens de emissão em campo largo permitem a observação simultânea de várias NPs emissivas com resolução temporal na escala de milissegundos. A velocidade máxima de aquisição na câmera EM-CCD para imagem de 512×512 pixels sem binagem é de 30 FPS, e com binagem podemos atingir velocidades maiores. Também podemos acompanhar o estado de emissão de uma dada região (conjunto discreto de pixels contendo NP) pela evolução temporal da sua intermitência. Com relação à resolução espacial e captura de sinais de maior intermitência, as imagens originais em termos de intensidades (número de fotoelétrons gerados em cada pixel) podem ser transformadas em imagens de desvio padrão associado a cada pixel ou conjunto discreto. Assim partículas com maior intermitência se destacam na imagem de desvio padrão e permitem melhor resolução espacial na amostra investigada.

Em termos de execução dos experimentos, foram obtidas sequências de imagens de fluorescência das amostras contendo os fotocatalisadores, para estudos de intermitência. As amostras foram excitadas com laser de 473 nm (máximo de absorção do CdS). A Figura 66 mostra uma imagem de desvio-padrão obtida para o monitoramento da intermitência de fluorescência de partículas contendo apenas CdS com indicação de 2 NPs escolhidas.

Figura 66 - Imagem de microscopia de campo largo obtida a partir de nanopartículas de CdS imobilizadas em filme de PVP 15% em isopropanol, com excitação em 473 nm. A barra representa 1 μm .

Nota-se que a região 1, por exemplo, destaca-se pela coloração clara, sugerindo alta intermitência de fluorescência. Os resultados de evolução temporal de intermitência para esta região são mostrados na Figura 67.

Figura 67 - Evolução temporal da intermitência de fluorescência do sistema CdS puro (região 1), quando excitado em 473 nm. O limite (*threshold*) está representado pela linha pontilhada em 300 contagens.

A figura 68 apresenta o histograma de contagens da evolução temporal dada na figura 67. Nota-se claramente a presença de contagens ao redor de 200 oriundas do ruído de fundo da medida (tem distribuição aproximada de Poisson). Os valores

acima de 300 são de emissão de CdS com distribuição dependente do estado das partículas (isoladas ou aglomeradas) e do rendimento quântico do processo de luminescência.

Figura 68 - Histograma de contagens obtido para a evolução de intermitência de fluorescência da partícula de CdS destacada na Figura 66, região 1.

Uma análise interessante é a da conversão para binário (0 para valores abaixo do limite, 1 para valores acima) da evolução temporal de intermitência gerando gráficos do tipo ON(1)–OFF(0) tal como mostrado na Figura 69.

Figura 69 - Diagrama ON(1)-OFF(0) obtido após conversão binária da evolução temporal da intermitência de fluorescência (Figura 66, região 1) do sistema CdS puro, quando excitado em 473 nm.

A partir da conversão em 1 e 0, pode-se contar as ocorrências de diferentes tempos de off ou de on, isto é o número de vezes que aparecem as configurações 101, 1001, 10001, 100001, etc., correspondendo a incrementos de tempo de uma unidade, duas, três, quatro, respectivamente. Essa análise é mostrada na Figura 70. Por exemplo, nota-se que o tempo de 22 ms apresenta 25 ocorrências. Ou seja, a partícula analisada ficou em *off* por 22 ms por 25 vezes durante a aquisição. Este tipo de gráfico produz uma relaxação do tempo off que é característica do emissor na sua intermitência, conforme apresentado na Figura 70. Assim, com um ajuste exponencial ou com o uso de funções mais elaboradas de relaxação, podemos caracterizar o processo de intermitência. Na Figura 70 também é apresentado um ajuste exponencial, cuja análise forneceu um tempo de relaxação off de 51 ± 8 ms.

Figura 70 - Distribuição de contagens de tempos de *off* para o sistema contendo CdS puro e ajuste exponencial dos dados experimentais (Figura 66, região 1). O tempo de relaxação de *off* obtido a partir do ajuste foi de 51 ± 8 ms.

A região 1 apresentou total apagamento após aproximadamente 30 s (Figura 66). Já a região 2 mostrou outro tipo de comportamento na intermitência, do tipo apagamento-recuperação, conforme mostrado nas figuras 71 e 72. Este comportamento diferenciado que resulta em um histograma de contagens (figura 73) completamente distinto pode ser associado à emissão ocasionada pela presença de agregados ou NPs vizinhas diferindo em número e configuração espacial. Não obstante, a relaxação *off* deste particular emissor na região 2 ocorre em escala comparável aquela da região 1, conforme ilustrado pela figura 74. O ajuste exponencial, também apresentado na figura 74, forneceu um tempo de relaxação de *off* de 50 ± 6 ms, praticamente igual ao obtido para a região 1. Isso mostra que esse valor é característico do CdS puro, independentemente do comportamento distinto das duas regiões analisadas.

Figura 71 - Evolução temporal da intermitência de fluorescência do sistema CdS puro (Figura 66, região 2), quando excitado em 473 nm. O limite (*threshold*) está representado pela linha pontilhada em 255 contagens.

Figura 72 - Diagrama ON(1)-OFF(0) obtido após conversão binária da evolução temporal da intermitência de fluorescência (Figura 66, região 2) do sistema CdS puro, quando excitado em 473 nm.

Figura 73 - Histograma de contagens obtido para a evolução de intermitência de fluorescência da partícula de CdS destacada na Figura 66, região 2.

Figura 74 - Distribuição de contagens de tempos de *off* para o sistema contendo CdS puro e ajuste exponencial dos dados experimentais (Figura 66, região 2). O tempo de relaxação de *off* obtido a partir do ajuste foi de 50 ± 6 ms.

Medidas de microscopia de campo largo também foram realizadas para o sistema ternário de NPs de CdS/TiO₂/SiO₂ quando excitado em 473 nm. A figura 75 apresenta uma imagem representativa do sistema.

Figura 75 - Imagem de microscopia de campo largo obtida a partir de nanopartículas do sistema CdS/TiO₂/SiO₂ (sistema ternário) imobilizadas em filme de PVP 15% em isopropanol, com excitação em 473 nm. A barra representa 1 μ m.

Os resultados relativos à intermitência de fluorescência do sistema ternário (região 1) são apresentados nas Figuras 76 a 79.

Figura 76 - Evolução temporal da intermitência de fluorescência do sistema ternário (Figura 75, região 1), quando excitado em 473 nm. O limite (*threshold*) está representado pela linha pontilhada em 230 contagens.

Figura 77 - Histograma de contagens obtido para a evolução temporal da intermitência de fluorescência do sistema ternário (Figura 75, região 1), quando excitado em 473 nm.

Figura 78 - Diagrama ON(1)-OFF(0) obtido após conversão binária da evolução temporal da intermitência de fluorescência (Figura 75, região 1) do sistema ternário ($\text{CdS/TiO}_2/\text{SiO}_2$), quando excitado em 473 nm.

Figura 79 - Distribuição de contagens de tempos de *off* para o sistema ternário ($\text{CdS}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) e ajuste exponencial dos dados experimentais (Figura 75, região 1). O tempo de relaxação de *off* obtido a partir do ajuste exponencial foi de 48 ± 5 ms.

Os resultados relativos à intermitência de fluorescência do sistema ternário (região 2) são apresentados nas Figuras 80 a 83.

Figura 80 - Evolução temporal da intermitência de fluorescência do sistema ternário (Figura 75, região 2), quando excitado em 473 nm. O limite (*threshold*) está representado pela linha pontilhada em 230 contagens.

Figura 81 - Histograma de contagens obtido para a evolução temporal da intermitência de fluorescência do sistema ternário (Figura 75, região 2), quando excitado em 473 nm.

Figura 82 - Diagrama ON(1)-OFF(0) obtido após conversão binária da evolução temporal da intermitência de fluorescência (Figura 75, região 2) do sistema ternário ($\text{CdS/TiO}_2/\text{SiO}_2$), quando excitado em 473 nm.

Figura 83 - Distribuição de contagens de tempos de *off* para o sistema ternário (CdS/TiO₂/SiO₂) e ajuste exponencial dos dados experimentais (Figura 75, região 2). O tempo de relaxação de *off* obtido a partir do ajuste exponencial foi de 51 ± 3 ms.

Como conclusão parcial verificamos que NPs de CdS puro ou de CdS/TiO₂/SiO₂ apresentam intermitência rápida com relaxação na escala de algumas dezenas de ms. A diferença entre os dois sistemas é que no caso do CdS/TiO₂/SiO₂ observam-se intermitências com apagamento total por maior tempo, provavelmente pela presença de processos sequenciais redox que ocasionam estados escuros mais longos com demora na recuperação do estado fundamental, alguns de forma irreversível. Novamente devemos salientar que as imagens obtidas estão indicando NPs ou regiões de NPs com alguma emissão ou seja aquelas que possuem menor taxa ou eficiência de injeção de carga ou estão mais isoladas não tendo perfeito contato CdS/TiO₂ para geração de espécies devido à separação de carga.

Uma questão importante é como evidenciar através de microscopia de emissão as regiões onde efetivamente ocorreu a injeção de carga via excitação do CdS em contato com o TiO₂. Estas NPs ou regiões são escuras ou com muito baixa emissão. Uma possibilidade é associar ao processo primário de geração e separação de carga uma reação de redução ou oxidação que resulte em um fotoproduto fluorescente. Assim se tomarmos como agente redutor o TiO₂^{•-} que se forma a partir da injeção de carga proveniente do CdS* teremos um método de mapeamento de regiões inicialmente escuras pela reação de redução do tipo:

Um corante ou par redox que se encaixa nesta hipótese é o da resazurina (não fluorescente) / resorufina (fluorescente), segundo reação de redução exemplificada abaixo (Figura 84):

Figura 84 - Reação de redução da resazurina.

Os ensaios foram então realizados com a adição de uma solução de resazurina ao filme polimérico do sistema $\text{CdS}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ para destacar as regiões onde está ocorrendo o processo primário de injeção de carga. Primeiramente foi obtida uma imagem relativa à sequência do sistema sem a adição do corante resazurina com excitação em 532 nm evidenciando as NPs ou regiões de emissão de CdS mais isolado ou de CdS/TiO_2 de muito baixa injeção de carga (portanto emissivas). A seguir na mesma amostra sem modificar a região de observação, foram adicionados alguns microlitros de uma solução contendo o corante resazurina. O sistema ficou sujeito a duas irradiações em 473 nm (para gerar a fotólise e injeção de carga) e para cada irradiação foi obtida uma nova imagem com excitação em 532 nm (para excitação do fotoproduto resorufina conforme reação acima). Na Figura 85 são apresentadas as imagens relativas à primeira sequência sem corante (imagem (a)) e à sequência final (imagem (b)), na presença do corante ambas com excitação em 532 nm.

Figura 85 - Imagens de microscopia de campo largo para o sistema ternário quando excitado em 532 nm. A imagem (a) é relativa apenas ao sistema CdS/TiO₂/SiO₂ em PVP/isopropanol 15% com excitação em 532 nm. A imagem (b) é relativa ao sistema ternário após a adição do corante resazurina e após a segunda excitação em 473 nm, também obtida com excitação em 532 nm (última leitura). As barras representam 1 μ m.

Nota-se, na Figura 85 (b), a presença de regiões de maior intensidade de emissão que não ocorriam na imagem (a), sugerindo a ocorrência da redução da resazurina (não fluorescente) em resorufina (corante fluorescente), devido ao processo primário de injeção de e^- do CdS* no TiO₂ e redução sequencial do corante formando o fotoproduto fluorescente.

Para a melhor comparação dos resultados, a imagem inicial sem adição de corante foi modificada para tons de vermelho (Figura 86 (a)) e as próximas imagens na presença do corante indicador foram modificadas para tons de verde. Ao final, foi realizada a fusão das imagens inicial e final (Figura 86 (b)).

Figura 86 - Imagens modificadas de microscopia de campo largo para o sistema ternário. A imagem (a) é relativa apenas ao sistema CdS/TiO₂/SiO₂ em PVP/isopropanol 15% com excitação em 532 nm modificada para tons de vermelho. A imagem (b) consiste na fusão da imagem obtida na primeira leitura (tons de vermelho) e da imagem obtida após a última leitura contendo 5 µl do corante resazurina 10⁻⁸ mol L⁻¹ em isopropanol (tons de verde). As barras representam 1 µm.

Nota-se claramente após a fusão das imagens (imagem (b)), que não há uma sobreposição dos centros emissivos das duas imagens (se ocorresse estas regiões seriam regiões em amarelo). Assim, pode-se concluir que houve uma alteração significativa, possivelmente a formação da resorufina na superfície do fotocatalisador.

Para obter maior informação dos processos ocorridos, foi realizada novamente a análise e comparação dos diagramas de evolução de intermitência, histogramas, diagramas on-off e distribuição de frequências de off para as duas partículas destacadas na Figura 86 (b). Os gráficos obtidos são apresentados na Figura 87.

Figura 87 - Parâmetros obtidos para as regiões 1 e 2 destacadas na imagem de microscopia de campo largo apresentada na Figura 86 (b). A região 1 refere-se à amostra sem corante e a região 2 refere-se

à amostra após a adição da resazurina e das duas irradiações em 473 nm. Os tempos de relaxação de off após ajuste exponencial foram de $14,1 \pm 3$ ms (região 1) e de $17,3 \pm 2$ ms.

Partícula 1

Partícula 2

Como observado anteriormente para excitação e leitura em 473 nm (Figuras 76-83), o sistema ternário sem corante possui, em geral, uma intermitência rápida com

apagamento contrastando com o comportamento observado na presença do corante resorufina. Neste caso, a intermitência apresentada é mais lenta e sem apagamento total ao longo do tempo de observação. Isto conduz a diferentes histogramas e relaxação off. A relaxação off na presença do corante é mais lenta (17,3 ms pelo ajuste exponencial) conforme ilustrado nos diagramas da Figura 87.

O corante resazurina também foi adicionado a um filme polimérico contendo apenas CdS, de acordo com o mesmo procedimento realizado para o sistema CdS/SiO₂/TiO₂. Na Figura 88 são mostradas as imagens inicial sem o corante e a final após as duas excitações em 473 nm e leitura em 532 nm.

Figura 88 - Imagens de microscopia de campo largo para o sistema Cds. A imagem (a) é relativa apenas ao sistema CdS em PVP/isopropanol 15% com excitação em 532 nm. A imagem (b) é relativa ao sistema CdS após a adição do corante resazurina e após a segunda excitação em 473 nm, também obtida com excitação em 532 nm (última leitura). As barras representam 1 μ m.

Novamente as imagens foram modificadas para tons de vermelho e verde e a fusão também foi realizada para este ensaio (Figura 89). Comparando-se as duas imagens, nota-se que também não ocorre sobreposição (regiões em amarelo), indicando também que este catalisador é capaz de realizar a fotorredução da resazurina. A diferença marcante entre o sistema CdS/TiO₂/SiO₂ e o CdS puro é que observa-se um maior número de centros de emissão do corante reduzido por unidade de área no primeiro caso (quando comparamos as figuras 86b e 89b em termos de spots verdes), indicando então que a injeção de carga e formação de TiO₂^{•-} é maior no caso do sistema ternário contendo a sílica e o TiO₂. Este resultado confirma o que

foi observado na fotólise e geração de H_2 onde a taxa ou rendimento do processo foi mais alta para o sistema ternário (vide figura 55).

Figura 89 - Imagens modificadas de microscopia de campo largo para o sistema CdS. A imagem (a) é relativa apenas ao sistema CdS em PVP/isopropanol 15% com excitação em 532 nm, modificada para tons de vermelho. A imagem (b) consiste na fusão da imagem obtida na primeira leitura (tons de vermelho) e da imagem obtida na última leitura em 532 nm, após a adição do corante resazurina e após a segunda excitação em 473 nm (tons de verde). As barras representam 1 μm .

A partir da Figura 89, também foram obtidos o diagrama de evolução temporal, histograma de contagens, diagrama on-off e o diagrama de relaxação off. Os gráficos obtidos para as duas regiões mostradas na Figura 89 (b) são apresentados na Figura 90.

Figura 90 - Parâmetros obtidos para as regiões 1 e 2 destacadas na imagem de microscopia de campo largo apresentada na Figura 84 (b). A região 1 refere-se à amostra sem corante e a região 2 refere-se à amostra após a adição da resazurina e das duas irradiações em 473 nm. Os tempos de relaxação de off após ajuste exponencial foram de 28 ± 2 ms (região 1) e de 81 ± 9 ms.

Observando-se a Figura 90, nota-se, para o sistema sem corante, intermitência rápida com algumas regiões de apagamento-recuperação, bem como um histograma de evolução bimodal e relaxação off mais rápida (28 ms) do que a observada anteriormente (ao redor de 50 ms) para sistemas contendo CdS puro (Figuras 70 e

74). Após a última leitura contendo o corante, ocorre inicialmente um estágio de total apagamento, sugerindo possivelmente a transferência de elétron do CdS para a resazurina e, a seguir, aumento da intermitência. Como observado anteriormente para outros sistemas contendo o corante, nota-se, a seguir, uma intermitência mais lenta, sem apagamento total e uma relaxação de tempo off mais longa (80 ms).

A tabela 9 apresenta os tempos de relaxação de off para cada um dos sistemas contendo CdS.

Tabela 9 - Tempos de relaxação de off obtidos para todos os sistemas contendo CdS.

Fotocatalisador	t_{off} região 1	t_{off} região 2
CdS puro	51 ± 8	50 ± 6
CdS/TiO ₂ /SiO ₂	48 ± 5	51 ± 3
CdS (ensaio resazurina)	27 ± 5	80 ± 5 *
CdS/TiO ₂ /SiO ₂ (ensaio resazurina)	14 ± 3	17 ± 2 *

* Regiões após adição da resazurina

Finalmente, podemos arguir em como ter prova que os centros emissivos ou spots associados a presença do corante reduzido pertencem a esta espécie e não a qualquer outra espécie emissiva. Uma análise mais simples é olhar o tipo de intermitência que tais centros emissivos apresentam e analisar os dados de evolução temporal, histograma e relaxação off, como discutido anteriormente. De fato, os dados obtidos apresentaram claramente um comportamento bem diferenciado quando comparamos o comportamento emissivo proveniente de CdS na ausência e na presença da resazurina, tanto para o sistema contendo apenas CdS quanto para o sistema ternário. Outra possibilidade seria realizar medidas confocais com determinação do espectro de emissão e do decaimento associado ao um spot presumido ser do corante resorufina.

5 Conclusões

Neste trabalho foram realizados estudos macroscópicos (degradação de corante, geração de H₂) com uma comparação de fotocatalisadores CdS, CdS/TiO₂,

e CdS/TiO₂/SiO₂ bem como uma investigação micro e nanoscópica usando diferentes técnicas de microscopia óptica e eletrônica. Os resultados de microscopia eletrônica mostraram que as partículas de sílica preparadas apresentaram formato esférico, são praticamente monodispersas e com diâmetro da ordem de 300 nm. Já as nanopartículas de CdS e TiO₂ apresentaram diâmetro em torno de 5 nm, e sofrem de um processo de autoagregação que conduz a presença de aglomerados não uniformes e polidispersos. O recobrimento da sílica com TiO₂ e/ou com CdS não foi uniforme e resultou em NPs de sílica com baixa incorporação das nanopartículas de CdS e TiO₂ em sua superfície formando preferencialmente “ilhas” com menor recobrimento da superfície do suporte.

Apesar da morfologia heterogênea, os testes fotocatalíticos mostraram bons resultados na degradação de uma solução de safranina O com uma cinética de 1ª ordem em relação a concentração de corante.

Em relação aos experimentos de fotólise da água com produção de H₂, o sistema ternário (CdS/TiO₂/SiO₂) apresentou a maior taxa de produção de H₂ (0,79 mmol h⁻¹ g⁻¹) quando comparado ao sistema CdS puro ou CdS/TiO₂ não suportado sobre NPs de sílica. Isto indica claramente que a dispersão do fotocatalisador CdS/TiO₂ sobre a superfície de NPs de sílica possibilita um maior contato de superfície entre CdS e TiO₂ e portanto uma maior eficiência na transferência ou injeção de carga no semiconductor. A maior eficiência em separação de carga e formação de espécies ativas na fotólise propiciou um maior rendimento de geração de hidrogênio. Finalmente, este trabalho introduziu um método eficiente de mapeamento nanoscópico do processo de injeção de carga e formação de espécie semirreduzida (no caso TiO₂^{•-}). Originalmente a região ou contato onde ocorre este processo é escura devido à ausência de emissão do sensibilizador. Quando acoplamos ao processo a fotorredução da resazurina pelas espécies ativas (TiO₂^{•-} formado) formando a resorufina (espécie fluorescente) tornamos a região escura em uma região clara, e por tanto mapeamos o processo primário de injeção de carga.

6 Referências Bibliográficas

1. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **IUPAC compendium of chemical terminology**. 2014. p. 1106. Disponível em <<http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf>>. Acesso em: 28 mar. 2014.

2. GUPTA, V. K.; JAIN, R.; MITTAL, A.; MATHUR, M.; SIKARWAR, S. Photochemical degradation of the hazardous dye safranin-T using TiO₂ catalyst. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 309, p. 464-469, 2007.
3. KAPINUS, E. I.; VIKTOROVA, T. I.; KHALYAVKA, A. Dependence of the rate of photocatalytic decomposition of safranin on the catalyst concentration. **Theoretical and Experimental Chemistry**, v. 45, n. 2, p. 114-117, 2009.
4. GU, Y.; LIU, X.; NIU, T.; HUANG, J. Titania nanotube/hollow sphere hybrid material: dual-template synthesis and photocatalytic property. **Materials Research Bulletin**, v. 45, p. 536, 2010.
5. ANDRADE, G. R. S.; NASCIMENTO, C. C.; NEVES, E. C.; BARBOSA, C. D. A. E. S.; COSTA, L. P.; BARRETO, L. S.; GIMENEZ, I. F. One-step preparation of CdS nanocrystals supported on thiolated silica-gel matrix and evaluation of photocatalytic performance. **Journal of Hazardous Materials**, v. 203-204, p. 151-157, 2012.
6. LIBANORI, R.; GIRALDI, T.; LONGO, E.; LEITE, E.; RIBEIRO, C. Effect of TiO₂ surface modification in rhodamine B photodegradation. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 49, p. 95-100, 2009.
7. SEERY, M. K.; GEORGE, R.; FLORIS, P.; PILLAI, S. C. Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 189, p. 258-263, 2007.
8. GHADIRI, E.; TAGHAVINIA, N.; AGHABOZORG, H. R.; IRAJI ZAD, A. TiO₂ nanotubular fibers sensitized with CdS nanoparticles. **The European Physical Journal - Applied Physics**, v. 50, p. 20601 (1-6), 2010.
9. HOUAS, A.; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J.-M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, p. 145-157, 2001.
10. ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.
11. LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES JR, J. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 735-758, 1995.

12. NI, M.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D. Y. C.; SUMATHY, K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 401-425, 2007.
13. BAK, T.; NOWOTNY, J.; REKAS, M.; SORRELL, C. C. Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.27, p. 991-1022, 2002.
14. PARK, H.; CHOI, W.; HOFFMAN, M. R. Effects of the preparation method of the ternary $\text{CdS/TiO}_2/\text{Pt}$ hybrid photocatalysts on visible light-induced hydrogen production. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 2379-2385, 2008.
15. SILVA, L. A.; RYU, S. Y.; CHOI, J.; CHOI, W.; HOFFMAN, M. R. Photocatalytic hydrogen production with visible light over Pt-interlinked hybrid composites of cubic-phase and hexagonal-phase CdS . **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 32, p. 12069-12073, 2008.
16. DE OLIVEIRA MELO, M.; SILVA, L. A. Visible light-induced hydrogen production from glycerol aqueous solution on hybrid Pt-CdS-TiO_2 photocatalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 226, n. 1, p. 36-41, 2011.
17. MELO, M. D. O.; SILVA, L. A. Photocatalytic production of hydrogen: an innovative use for biomass derivatives. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 1399-1406, 2011.
18. YERGA, R. M. N.; GALVÁN, M. C. A.; DEL VALLE, F.; DE LA MANO, J. A. V.; FIERRO, J. L. G. Water splitting on semiconductor catalysts under visible-light irradiation. **Chemistry and Sustainability**, v. 2, n. 6, p. 471-485, 2009.
19. FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.
20. ASHOKKUMAR, M. An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 23, n. 6, p. 427-438, 1998.
21. AMOUYAL, E. Photochemical production of hydrogen and oxygen from water: a review and state of the art. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 38, n. 1-4, p. 249-276, 1995.

22. GIRGINER, B.; GALLI, G.; CHIELLINI, E.; BICAK, N. Preparation of stable CdS nanoparticles in aqueous medium and their hydrogen generation efficiencies in photolysis of water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 1176-1184, 2009.
23. ZHANG, B.; YAO, W.; HUANG, C.; XU, Q.; WU, Q. Shape effects of CdS photocatalysts on hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 7224-7231, 2013.
24. ZÜTTEL, A.; REMHOF, A.; BORGSCHULTE, A.; FRIEDRICH, O. Hydrogen: the future energy carrier. **Philosophical Transactions of The Royal Society A**, v. 368, n. 1923, p. 3329-3342, 2010.
25. KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 253-278, 2009.
26. KITANO, M.; TSUJIMARU, K.; ANPO, M. Hydrogen production using highly active titanium oxide-based photocatalysts. **Topics in Catalysis**, v. 49, p. 4-17, 2008.
27. KITANO, M.; HARA, M. Heterogeneous photocatalytic cleavage of water. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 627-641, 2010.
28. JANG, J. S.; JI, S. M.; BAE, S. W.; SON, H. C.; LEE, J. S. Optimization of CdS/TiO₂ nano-bulk composite photocatalysts for hydrogen production from Na₂S/Na₂SO₃ aqueous electrolyte solution under visible light ($\lambda \geq 420$ nm). **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 188, p. 112-119, 2007.
29. YAOJUN, Z.; YANPEI, W.; ZHENHUA, W.; YARU, H. Preparation of CdS/TiO₂NTs nanocomposite and its activity of photocatalytic hydrogen production. **Rare Metal Materials and Engineering**, v. 38, p. 1514-1517, 2009.
30. SHIRAISHI, Y.; HIRAI, T. Selective organic transformations on titanium oxide-based photocatalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, p. 157-170, 2008.
31. TACHIKAWA, T.; MAJIMA, T. Single-molecule fluorescence imaging of TiO₂ photocatalytic reactions. **Langmuir**, v. 25, n. 14, p. 7791-7802, 2009.

32. NAITO, K.; TACHIKAWA, T.; FUJITSUKA, M.; MAJIMA, T. Real-time single-molecule imaging of the spatial and temporal distribution of reactive oxygen species with fluorescent probes: Applications to TiO₂ Photocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 4, p. 1048-1059, 2008.
33. TACHIKAWA, T.; YONEZAWA, T.; MAJIMA, T. Super-resolution mapping of reactive sites on titania-based nanoparticles with water-soluble fluorogenic probes. **ACS Nano**, v. 7, n. 1, p. 263-275, 2013.
34. TACHIKAWA, T.; MAJIMA, T. Single-molecule, single-particle fluorescence imaging of TiO₂-based photocatalytic reactions. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 4802-4819, 2010.
35. TACHIKAWA, T.; YAMASHITA, S.; MAJIMA, T. Evidence for crystal-face-dependent TiO₂ photocatalysis from single-molecule imaging and kinetic analysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 7197-7204, 2011.
36. WANG, N.; TACHIKAWA, T.; MAJIMA, T. Single-molecule, single-particle observation of size-dependent photocatalytic activity in Au/TiO₂ nanocomposites. **Chemical Science**, v. 2, 891-900, 2011.
37. HAN, K. S.; LIU, G.; ZHOU, X.; MEDINA, R. E.; CHEN, P. How does a single Pt nanocatalyst behave in two different reactions? A single-molecule study. **Nano Letters**, v. 12, n. 3, p. 1253-1259, 2012.
38. ALEJO, C. J. B.; FASCIANI, C.; GRENIER, M.; NETTO-FERREIRA, J. C. SCAIANO, J. C. Reduction of resazurin to resorufin catalyzed by gold nanoparticles: dramatic reaction acceleration by laser or LED plasmon excitation. **Catalysis Science & Technology**, v. 1, p. 1506-1511, 2011.
39. ZHOU, X.; XU, W.; LIU, G.; PANDA, D.; CHEN, P. Size-dependent catalytic activity and dynamics of gold nanoparticles at the single-molecule level. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p. 138-146, 2009.
40. XU, W.; KONG, J. S.; YEH, Y.-T. E.; CHEN, P. Single-molecule nanocatalysis reveals heterogeneous reaction pathways and catalytic dynamics. **Nature Materials**, v. 7, p. 992-996, 2008.
41. STEBBING, S. R.; HUGHES, R. W.; REYNOLDS, P.A. Sizing, stoichiometry and optical absorbance variations of colloidal cadmium sulphide nanoparticles. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 147-148, p. 272-280, 2009.

42. SU, C.; SHAO, C.; LIU, Y. Electrospun nanofibers of TiO₂/CdS heteroarchitectures with enhanced photocatalytic activity by visible light. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 359, n. 1, p. 220-227, 2011.
43. WOLL, D.; BRAEKEN, E.; DERES, A.; DE SCHRYVER, F. C.; UJI-I, H.; HOFKENS, J. Polymers and single molecule fluorescence spectroscopy, what can we learn? **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 2, p. 313-328, 2009.
44. JANSSEN, K. P. F.; DE CREMER, G.; NEELY, R. K.; KUBAREV, A. V.; VAN LOON, J.; MARTENS, J. A.; DE VOS, D. E.; ROEFFAERS, M. B. J.; HOFKENS, J. Single molecule methods for the study of catalysis: from enzymes to heterogeneous catalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 990-1006, 2014.
45. DE CREMER, G.; SELS, B. F.; DE VOS, D. E.; HOFKENS, J.; ROEFFAERS, M. B. J. Fluorescence micro(spectro)scopy as a tool to study catalytic materials in action. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 4703-4717, 2010.
46. CHEN, O.; ZHAO, J.; CHAUHAN, V. P.; CUI, J.; WONG, C.; HARRIS, D. K.; WEI, H.; HAN, H.-S.; FUKUMURA, D.; JAIN, R. K.; BAWENDI, M. G. Compact high-quality CdSe-CdS core-shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking. **Nature Materials**, v. 12, n. 5, p. 445-451, 2013.
47. ZHANG, A.; DONG, C.; LIU, H.; REN, J. Blinking behavior of CdSe/CdS quantum dots controlled by alkylthiols as surface trap modifiers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 24592-24600, 2013.
48. YU, M.; VAN ORDEN, A. Enhanced fluorescence intermittency of CdSe-ZnS quantum-dot clusters. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 23, p. 237402 (1-4), 2006.
49. HANPRASOPWATTANA, A.; SRINIVASAN, S.; SAULT, A. G.; DATYE, A. K. Titania coatings on monodisperse silica spheres (characterization using 2-propanol dehydration and TEM). **Langmuir**, v. 12, p. 3173-3179, 1996.
50. REN, S.; ZHAO, X.; ZHAO, L.; YUAN, M.; YU, Y.; GUO, Y.; WANG, Z. Preparation of porous TiO₂/silica composites without any surfactants. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p. 312-316, 2009.
51. ZHAO, L.; YU, J.; CHENG, B. Preparation and characterization of SiO₂/TiO₂ composite microspheres with microporous SiO₂ core/mesoporous TiO₂ shell. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, p. 1818-1824, 2005.

52. BERNARDES, A. A.; BULHOSA, M. C. S.; GONÇALVES, F. F.; D'OCA, M. G. M.; WOLKE, S. I.; SANTOS, J. H. Z. D. Materiais $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ para a degradação fotocatalítica de diuron. **Química Nova**, v. 34, p. 1343-1348, 2011.
53. CENDROWSKI, K.; CHEN, X.; ZIELINSKA, B.; KALENCZUK, R. J.; RÜMMELI, M. H.; BÜCHNER, B.; KLINGELER, R.; BOROWIAK-PALEN, E. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of core/shell mesoporous silica nanospheres supporting nanocrystalline titania. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, p. 5899-5908, 2011.
54. KLANKAW, P.; CHAWENGKIJWANICH, C.; GRISDANURAK, N.; CHIARAKORN, S. The hybrid photocatalyst of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ thin film prepared from rice husk silica. **Superlattices and Microstructures**, v. 51, p. 343-352, 2012.
55. DHIMAN, N.; SINGH, B. P.; GATHANIA, A. K. Synthesis and characterization of dye-doped $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ core-shell composite microspheres. **Journal of Nanophotonics** 2012, v. 6, p. 063511 (1-11), 2012.
56. STÖBER, W.; FINK, A. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, p. 62-69, 1968.
57. FREDERICE, R. **Fluorescência molecular em nanopartículas de sílica marcadas com quercetina e rodamina B**. 2009. 79 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
58. FERREIRA, A. P. G.; FREDERICE, R.; JANSSEN, K. P. F.; GEHLEN, M. G. Dually fluorescent silica nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 131, p. 888–893, 2011.
59. FERREIRA, A. P. G. **Preparação e estudo fotofísico de nanopartículas de sílica marcadas com compostos fluorescentes**. 2009. 110 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
60. SABATINI, S. **Investigação da hidrólise enzimática de derivados da quinizarina por espectroscopia de fluorescência**. 2012. 110 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

61. SAGLIETTI, G. G. A. **Investigação do processo de metanação de CO em ânodos de células a combustível PEMFC**. 2013. 80 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013
62. CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 2891-2959, 2007.
63. PARRA, R.; GÓES, M. S.; CASTRO, M. S.; LONGO, E.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A. Reaction pathway to the synthesis of anatase via the chemical modification of titanium isopropoxide with acetic acid. **Chemical Materials**, v. 20, p. 143-150, 2008.
64. SHKLOVER, V.; NAZEERUDDIN, M. K.; ZAKEERUDDIN, S. M.; BARBÉ, C.; KAY, A.; HAIBACH, T.; STEURER, W.; HERMANN, R.; NISSEN, H. U.; GRÄTZEL, M., Structure of nanocrystalline TiO₂ powders and precursor to their highly efficient photosensitizer. **Chemistry of Materials**, v. 9, p. 430-439, 1997.
65. FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, p. 1-21, 2000.
66. MISHRA, M. K.; MANDAL, A.; SAHA, J.; DE, G. CdS nanoparticles incorporated onion-like mesoporous silica films: Ageing-induced large stokes shifted intense PL emission. **Optical Materials**, v. 35, p. 2604-2612, 2013.
67. LEE, W.; KIM, H.; JUNG, D.-R.; KIM, J.; NAHM, C. ; LEE, J.; KANG, S.; LEE, B.; PARK, B. An effective oxidation approach for luminescence enhancement in CdS quantum dots by H₂O₂. *Nanoscale Research Letters*, v. 7, p. 672 (1-5), 2012.
68. SPANHEL, L.; HAASE, M.; WELLER, H.; HENGLEIN, A. Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, p. 5649-5655, 1987.
69. SPANHEL, L.; WELLER, H.; HENGLEIN, A. Photochemistry of semiconductor colloids. 22. Electron ejection from illuminated cadmium sulfide into attached titanium and zinc oxide particles. **Journal of the American Chemical Society**, v.109, p. 6632-6635, 1987.

70. LAKOWICZ, J. R.; GRYCZYNSKI, I.; GRYCZYNSKI, Z.; MURPHY, C. J. luminescence spectral properties of CdS nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 7613-7620, 1999.
71. LAKOWICZ, J. R.; GRYCZYNSKI, I.; GRYCZYNSKI, Z.; NOWACZYK, K.; MURPHY, C. J. Time-resolved spectral observations of cadmium-enriched cadmium sulfide nanoparticles and the effects of DNA oligomer binding. **Analytical Biochemistry**, v. 280, p. 128-136, 2000.
72. GHOSH, P.; KUNDU, T.; RUSTAGI, K. C.; SINGH, B. P. Frequency and time-resolved spectroscopic studies of cadmium sulfide nanoparticles capped with polyvinyl pyrrolidone. **International Journal of Nanoscience**, v. 10, p. 693-697, 2011.
73. CHESTNOY, N.; HARRIS, T. D.; HULL, R.; BRUS, L. E. Luminescence and photophysics of cadmium sulfide semiconductor clusters: the nature of the emitting electronic state. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 90, p. 3393-3399, 1986.
74. LAKOWICZ, J. R.; GRYCZYNSKI, I.; PISZCZEK, G.; MURPHY, C. J. Emission spectral properties of cadmium sulfide nanoparticles with multiphoton excitation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 5365-5370, 2002.