

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS - UEA
ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA – EST
BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RUAN FIGUEIREDO TUNDIS

DESENVOLVIMENTO DE FOTOANODOS DE TiO_2 PARA
FOTOELETROCATÁLISE: EFEITO DA SENSIBILIZAÇÃO COM
PONTOS DE CARBONO, PONTOS QUÂNTICOS DE CdTe OU
NANOPARTÍCULAS DE PRATA.

MANAUS

2026

RUAN FIGUEIREDO TUNDIS

**DESENVOLVIMENTO DE FOTOANODOS DE TiO_2 PARA
FOTOELETROCATÁLISE: EFEITO DA SENSIBILIZAÇÃO COM
PONTOS DE CARBONO, PONTOS QUÂNTICOS DE CdTe OU
NANOPARTÍCULAS DE PRATA.**

**Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Bacharelado em
Engenharia Química da Escola Superior de
Tecnologia da Universidade do Estado do
Amazonas, como requisito parcial para a
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.**

Orientadora: Profa. Dra. Ellen Raphael

MANAUS

2026

RUAN FIGUEIREDO TUNDIS

**DESENVOLVIMENTO DE FOTOANODOS DE TiO_2 PARA
FOTOELETROCATÁLISE: EFEITO DA SENSIBILIZAÇÃO COM
PONTOS DE CARBONO, PONTOS QUÂNTICOS DE CdTe OU
NANOPARTÍCULAS DE PRATA.**

**Monografia de Conclusão de Curso para obtenção do título de
Engenheiro, Habilitação em Engenharia Química – Escola Superior de
Tecnologia, Universidade do Estado do Amazonas**

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 ELLEN RAPHAEL
Data: 30/06/2026 21:49:20-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Ellen Raphael – Orientador

Documento assinado digitalmente
 NEILA DE ALMEIDA BRAGA
Data: 01/07/2026 09:22:20-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Neila de Almeida Braga – UFAM

Documento assinado digitalmente
 ERICA SIMPLICIO DE SOUZA
Data: 30/06/2026 22:05:28-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Érica Simplício de Souza – UEA

Conceito: aprovado.

Manaus, 22 de junho de 2026.

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Sistema Integrado de Bibliotecas da Universidade do Estado do Amazonas.

T926d

Tundis, Ruan Figueiredo

Desenvolvimento de fotoanodos de TiO₂ para fotoeletrocatalise :
efeito da sensibilização com pontos de carbono, pontos quânticos de
CdTe ou nanopartículas de prata / Ruan Figueiredo Tundis. Manaus :
[s.n], 2026.

88 f.: color.; 21.0 cm.

TCC - Graduação em Engenharia Química- Universidade do
Estado do Amazonas, Manaus, 2026.

Inclui Bibliografia.

Orientador: Raphael, Ellen.

1. Fotoeletrocatalise. 2. Fotoanodos. 3. Rodamina B. 4.
Nanomateriais. 5. Degradação de Poluentes. I. Raphael, Ellen
(Orient.) II. Universidade do Estado do Amazonas. III. Título

CDU(1997)54:62

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família e aos amigos que estiveram presentes durante toda a sua elaboração, bem como àqueles que, mesmo distantes, ofereceram seu apoio, incentivo e torceram pelo meu sucesso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade do Estado do Amazonas (UEA) pela oportunidade de cursar o Bacharelado em Engenharia Química e por toda a formação acadêmica e profissional proporcionada ao longo dessa trajetória.

Agradeço ao Laboratório ILUM, situado no HUB de Tecnologia e Inovação, por disponibilizar sua infraestrutura para a realização dos estudos, pesquisas e desenvolvimento deste trabalho, bem como pelos materiais, equipamentos e demais recursos que foram fundamentais para sua execução.

Agradeço ao meu amigo Ronildo Pimentel Nunes Júnior pelo apoio durante a etapa experimental deste trabalho, assim como pelas orientações, disponibilidade e conhecimentos compartilhados, que foram essenciais para o desenvolvimento da pesquisa. Sem sua colaboração, a execução da parte prática teria sido significativamente mais complexa e demandaria um tempo consideravelmente maior para a conclusão deste TCC.

Agradeço, em especial, à minha orientadora, Profa. Dra. Ellen Raphael, por toda a orientação, paciência e confiança durante o desenvolvimento deste trabalho. Sou grato pelos ensinamentos, pelas sugestões e pelo incentivo ao longo dessa trajetória, que foram fundamentais para a realização deste TCC e para o meu crescimento acadêmico e profissional.

Por fim, agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) pela oportunidade de participar do projeto de pesquisa que antecedeu este Trabalho de Conclusão de Curso e serviu como base para sua realização. Agradeço também ao Programa de Mestrado Profissional em Rede Nacional em Gestão e Regulação de Recursos Hídricos (ProfÁgua) pelo suporte oferecido durante o desenvolvimento deste trabalho, bem como à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), no âmbito do Programa de Gestão dos Recursos Hídricos para Iniciativas Sustentáveis – PARHINTINS (Pró-Amazônia), pelo apoio financeiro e pela disponibilização de recursos que contribuíram para a execução desta pesquisa.

RESUMO

A crescente presença de poluentes recalcitrantes em corpos hídricos tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias avançadas para tratamento de efluentes. Nesse contexto, a fotoeletrocatalise destaca-se como uma alternativa promissora por combinar processos fotocatalíticos e eletroquímicos, favorecendo a separação de cargas fotoinduzidas e aumentando a eficiência de degradação de contaminantes. O presente trabalho teve como objetivo desenvolver e avaliar fotoanodos nanoestruturados à base de dióxido de titânio (TiO_2) modificados com diferentes nanomateriais para aplicação na degradação fotoeletrocatalítica da Rodamina B, utilizada como poluente modelo. Foram preparados fotoanodos de TiO_2 puro e fotoanodos modificados com pontos de carbono (CDs), pontos quânticos (QDs) de CdTe e nanopartículas de prata (AgNPs), depositados sobre substratos de vidro revestidos com óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Os sistemas foram avaliados em um reator fotoeletroquímico construído em escala laboratorial, utilizando radiação ultravioleta e potencial externo aplicado. A eficiência de degradação foi monitorada por espectroscopia UV-Visível a partir da redução da absorbância característica da Rodamina B. Os resultados demonstraram que a fotoeletrocatalise apresentou desempenho superior à fotocatalise convencional, evidenciando a contribuição do potencial elétrico para a redução da recombinação dos pares elétron-lacuna. Entre os materiais avaliados, o fotoanodo de TiO_2 puro apresentou a maior eficiência de degradação o que resultou na menor concentração residual do corante ao final do processo, em torno de $2,00 \cdot 10^{-7}$ g/mL. Os fotoanodos modificados com CDs e QDs também promoveram degradação da Rodamina B, porém com desempenho inferior ao observado para o TiO_2 não modificado nas condições experimentais empregadas, onde as concentrações finais foram $3,88 \cdot 10^{-7}$ e $2,73 \cdot 10^{-7}$ g/mL, respectivamente. Os resultados indicam que a eficiência dos modificadores depende de fatores como concentração, distribuição superficial e transferência de carga, ressaltando a necessidade de estudos adicionais para otimização desses sistemas. Dessa forma, o trabalho contribui para o desenvolvimento de tecnologias fotoeletrocatalíticas voltadas ao tratamento de águas contaminadas e ao avanço da aplicação de nanomateriais em processos ambientais.

Palavras-chave: Fotoeletrocatalise; TiO_2 ; Fotoanodos; Rodamina B; Nanomateriais; Pontos de Carbono; Pontos Quânticos; Degradação de Poluentes.

ABSTRACT

The increasing presence of recalcitrant pollutants in water bodies has driven the development of advanced technologies for wastewater treatment. In this context, photoelectrocatalysis has emerged as a promising alternative by combining photocatalytic and electrochemical processes, promoting the separation of photogenerated charge carriers and enhancing the degradation efficiency of contaminants. This study aimed to develop and evaluate nanostructured titanium dioxide (TiO₂)-based photoanodes modified with different nanomaterials for application in the photoelectrocatalytic degradation of Rhodamine B, used as a model pollutant. Pure TiO₂ photoanodes and photoanodes modified with carbon dots (CDs), quantum dots (QDs) of CdTe, and silver nanoparticles (AgNPs) were prepared and deposited onto fluorine-doped tin oxide (FTO)-coated glass substrates. The systems were evaluated in a laboratory-scale photoelectrochemical reactor under ultraviolet irradiation and an applied external potential. The degradation efficiency was monitored by UV–Visible spectroscopy through the reduction of the characteristic absorbance of Rhodamine B. The results demonstrated that photoelectrocatalysis exhibited superior performance compared with conventional photocatalysis, highlighting the contribution of the applied electrical potential to reducing electron–hole pair recombination. Among the evaluated materials, the pure TiO₂ photoanode achieved the highest degradation efficiency, reaching the lowest residual dye concentration at the end of the process, approximately 2.00×10^{-7} g/mL. The photoanodes modified with CDs and QDs also promoted the degradation of Rhodamine B; however, they exhibited lower performance than unmodified TiO₂ under the experimental conditions employed, with final concentrations of 3.88×10^{-7} g/mL and 2.73×10^{-7} g/mL, respectively. The results indicate that the effectiveness of the modifiers depends on factors such as concentration, surface distribution, and charge transfer, emphasizing the need for further studies to optimize these systems. Therefore, this work contributes to the development of photoelectrocatalytic technologies for the treatment of contaminated water and to advancing the application of nanomaterials in environmental processes.

Keywords: Photoelectrocatalysis; TiO₂; Photoanodes; Rhodamine B; Nanomaterials; Carbon Dots; Quantum Dots; Pollutant Degradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas químicas de poluentes recalcitrantes	18
Figura 2 - Célula fotoeletroquímica utilizada por Fujishima e Honda na fotólise da água com TiO_2	21
Figura 3 - Mecanismo de divisão de água em célula fotoeletroquímica com fotoânodo semicondutor.....	22
Figura 4 - Representação esquemática das configurações de iluminação back face (face por trás) e front face (face de frente) em um fotoeletrodo suportado em substrato condutor transparente.....	25
Figura 5 - Exemplo de obtenção de pontos de carbono (CDs).....	27
Figura 6 - Representação esquemática de um ponto de carbono com o núcleo nanométrico carbonáceo e os grupos funcionais oxigenados e nitrogenados.	29
Figura 7 - Representação esquemática de síntese de pontos de carbono (CDs) por abordagens top-down e bottom-up.	30
Figura 8 - Exemplo de suspensão de AgNPs pós-síntese.	32
Figura 9 - Esquema dos mecanismos de ação de nanopartículas de prata sobre células bacterianas Gram-positivas e Gram-negativas, destacando a interação com a parede celular, geração de ROS, inibição da síntese proteica e dano ao DNA.....	33
Figura 10 - Representação esquemática da síntese de AgNPs pela rota verde.....	35
Figura 11 - Variação da cor de emissão de pontos quânticos de CdSe em função do tamanho das nanopartículas, evidenciando o efeito de confinamento quântico.....	37
Figura 12 - Esquema do método SILAR, ilustrando a imersão alternada do substrato em banhos contendo cátions (Cd^{2+}) e ânions (S^{2-}), intercalados por etapas de enxágue em água para remoção de espécies fracamente adsorvidas.	39
Figura 13 - Espectrofotômetro UV-Visível.	45
Figura 14 - Potenciostato $\mu\text{Autolab 3}$	45
Figura 15 - Espectrofotômetro FTIR.....	46
Figura 16 - forno mufla.	46
Figura 17 - Reator Hidrotermal.....	47
Figura 18 - Esquema da síntese de pontos de carbono (CDs).	49
Figura 19 - Dispersão de pontos de carbono (CDs) em água.	49
Figura 20 - Esquema de síntese de AgNPs.....	51

Figura 21 - Dispersão de AgNPs em água.....	51
Figura 22 - Síntese de QDs em 30, 60, 90 e 120 min.....	52
Figura 23 - Esquema da síntese de pontos quânticos.	53
Figura 24 - Dispersão de QDs à uma síntese de 30 min.....	53
Figura 25 – Exemplos de Lâminas de FTO e TiO ₂ Depositado.	54
Figura 26 - Imersão de plaquinhas com TiO ₂ em uma dispersão com nanomateriais.....	55
Figura 27 - Placas com TiO ₂ comparativos, a) apenas TiO ₂ , b) sensibilização com CDs, c) sensibilização com AgNPs e d) sensibilização com QDs.....	55
Figura 28 - Sistema fotoeletroquímicos para estudo cinético.	56
Figura 29 - Contraeletrodo de platina.....	56
Figura 30 - Eletrodo de referência.....	57
Figura 31 - Tampa e recipiente do reator.	57
Figura 32 - Tubo de quartzo	58
Figura 33 - Bomba (esquerda) e mangueira (direita) para aeração.	58
Figura 34 - Suporte de lâmpada UV.	58
Figura 35 - Espectro de pontos de carbono com precursores L-cistina e ácido cítrico.....	60
Figura 36 - Dispersão de pontos de carbono (CDs) na presença de luz UV.....	61
Figura 37 - Espectro AgNPs.	62
Figura 38 - Espectro QDs.....	63
Figura 39 - Dispersão de QDs em contato com Luz UV.	64
Figura 40 - Curvas para concentrações específicas.....	65
Figura 41 - Regressão linear da absorbância em função da concentração em 554 nm de solução rodamina B.	65
Figura 42 - Espectro de teste de adsorção da rodamina B em um fotoanodo.	66
Figura 43 - Voltametria linear para os fotoanodos.	67
Figura 44 - Espectros de ensaio fotocatalítico com placa com TiO ₂ sem modificador.	68
Figura 45 - Espectros de ensaio fotoeletrocatalítico com placa com TiO ₂ sem modificador.	69
Figura 46 - Espectros de ensaio fotoeletrocatalítico com pontos de carbono (CDs) como modificadores.	70
Figura 47 - Comparativo antes e depois de placa sensibilizada com AgNPs.....	71
Figura 48 - Espectros de ensaio fotoeletrocatalítico com AgNPs como modificadores.....	71
Figura 49 - Espectros de ensaio fotoeletrocatalítico com QDs como modificadores.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Pico máximo de absorbância x tempo (min) fotocatalise sem modificadores.....	68
Tabela 2 - Pico máximo de absorbância x tempo (min) fotoeletrocatalise sem modificadores.	69
Tabela 3 - Tempo, absorbância e concentração fotoanos modificados com CDs.....	70
Tabela 4 - Tempo, absorbância e concentração fotoanos modificados com QDs.....	72
Tabela 5 - Concentração final dos ensaios realizados.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AgNPs	Nanopartículas de prata
AuNPs	Nanopartículas de ouro
CDs	Pontos de carbono (<i>Carbon Dots</i>)
CdSe	Seleneto de cádmio
CdTe	Telureto de cádmio
DRX	Difração de Raios X
DNA	Ácido desoxirribonucleico
E°	Potencial padrão de eletrodo
eV	Elétron-volt
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor (<i>Fluorine-doped Tin Oxide</i>)
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
h ⁺	Lacuna positiva (portador de carga)
LED	Diodo emissor de luz (<i>Light Emitting Diode</i>)
LSPR	Ressonância de Plasmon de Superfície Localizada (<i>Localized Surface Plasmon Resonance</i>)
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sódio
OA	Ácido oleico
ODE	1-Octadecano
PID	Proporcional-Integral-Derivativo (controlador eletrônico)
POAs	Processos Oxidativos Avançados
PTFE	Politetrafluoretileno
QDs	Pontos quânticos (<i>Quantum Dots</i>)
RB	Rodamina B
ROS	Espécies Reativas de Oxigênio (<i>Reactive Oxygen Species</i>)
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SILAR	Método de Deposição por Adsorção e Reação (<i>Sucessivas de Camadas Iônicas Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction</i>)
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TiO ₂	Dióxido de titânio
TOP	Trioctilfosfina
UV–Vis	Espectroscopia no Ultravioleta-Visível

vs	Versus (em comparação com eletrodo de referência)
λ_{max}	Comprimento de onda de máxima absorção
μA	Microampere
η	Eficiência fotoeletrocatalítica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1 POLUENTES RECALCITRANTES: DEFINIÇÃO, CATEGORIAS E EXEMPLOS REPRESENTATIVOS.....	18
2.2 CONTEXTO HISTÓRICO DA FOTOELETROCATÁLISE	19
2.3 FUNDAMENTOS E MECANISMO DE FUNCIONAMENTO DE FOTOÂNODOS....	21
2.3.1 Configurações <i>back face</i> e <i>front face</i>	22
2.4 LIMITAÇÕES DO DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂) E ESTRATÉGIAS DE MODIFICAÇÃO.....	25
2.5 FUNDAMENTOS DE NANOMATERIAIS.....	26
2.5.1 Pontos de Carbono (CDs).....	26
2.5.2 Nanopartículas de prata (AgNPs).....	31
2.5.3 Pontos Quânticos (QDs).....	37
2.6 APLICAÇÃO DOS NANOMATERIAIS	42
2.7 APLICABILIDADE DA FOTOELETROCATÁLISE COM TiO ₂	43
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	45
3.1 EQUIPAMENTOS	45
3.2 MATERIAIS E REAGENTES	47
3.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	48
3.3.1 Síntese dos Pontos de Carbono	48
3.3.2 Síntese das nanopartículas de prata	49
3.3.3 Síntese dos pontos quânticos	51
3.4 DEPOSIÇÃO DAS CAMADAS NAS LÂMINAS COM FTO.....	53
3.5 SENSIBILIZAÇÃO DAS PLACAS COM TiO ₂ COM NANOMATERIAIS	54
3.6 MONTAGEM DO SISTEMA FOTOELETROQUÍMICO.....	55
3.7 AVALIAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA	59

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS	60
4.1.1 Caracterização dos pontos de carbono (CDs).....	60
4.1.2 Caracterização das nanopartículas de prata (AgNPs).....	61
4.1.3 Caracterização dos Pontos Quânticos (QDs).....	62
4.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO E TESTE DE ADSORÇÃO	64
4.3 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO POR FOTOANODOS PRODUZIDOS.....	67
4.3.1 Ensaio de determinação de tensão aplicada nos fotoanodos	67
4.3.2 Ensaio com TiO ₂ puro sem modificadores (Fotocatálise)	67
4.3.3 Ensaio com TiO ₂ puro sem modificadores (Fotoeletrocatalise)	68
4.3.4 Ensaio com TiO ₂ sensibilizado com nanomateriais (Fotoeletrocatalise)	69
4.3.5 Comparativo entre ensaios realizados e hipóteses	72
5 CONCLUSÃO.....	75
6 PERSPECTIVAS	77
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

1 INTRODUÇÃO

A crescente busca por tecnologias sustentáveis para mitigação da poluição ambiental e produção de energia limpa tem impulsionado a pesquisa em processos avançados de oxidação e redução mediados por semicondutores. Nesse contexto, a fotoeletrocatalise tem se consolidado como uma alternativa promissora, pois combina os princípios da fotocatalise heterogênea e da eletroquímica, utilizando a radiação luminosa (geralmente solar) para gerar pares elétron-buraco em semicondutores que, ao serem separados e direcionados sob a influência de um campo elétrico, podem promover reações de interesse, como a degradação de poluentes orgânicos e a geração de hidrogênio verde (Fonseca, 2020; Santos, 2018).

A principal vantagem da fotoeletrocatalise em relação à fotocatalise convencional reside no fato de que a aplicação de um potencial externo favorece a separação das cargas fotoinduzidas, reduzindo a taxa de recombinação de elétrons e lacunas, o que resulta em maior eficiência do processo. Além disso, a configuração eletroquímica permite maior controle sobre as condições reacionais, ampliando a estabilidade do sistema e possibilitando reações seletivas em função da densidade de corrente aplicada (Silva, 2019). Assim, o desenvolvimento de eletrodos fotoativos eficientes tem sido apontado como fator decisivo para avanços significativos na área.

Dentre os diversos semicondutores estudados, o dióxido de titânio (TiO_2) se destaca por sua abundância, baixa toxicidade, estabilidade química e adequadas propriedades eletrônicas, como elevado potencial de oxidação de lacunas e excelente fotoestabilidade em meios aquosos (Zhang; Dong; Guo, 2022). No entanto, o TiO_2 puro apresenta algumas limitações, principalmente sua larga banda proibida (3,0 a 3,2 eV), que restringe sua atividade fotoinduzida à região ultravioleta, responsável por apenas (4% a 5%) da radiação solar. Além disso, a rápida recombinação dos pares elétron-buraco compromete a eficiência do material em processos fotoeletrocatalíticos (Souza, 2021).

Para contornar essas limitações, diversas estratégias têm sido exploradas. A nanoestruturação do TiO_2 (na forma de nanopartículas, nanofios, nanotubos ou filmes mesoporosos) aumenta a área superficial ativa e reduz as distâncias de transporte de carga, diminuindo perdas por recombinação e aumentando a interface fotoânodo/eletrolito. Estruturas como nanotubos de TiO_2 , crescidos eletroquimicamente, têm demonstrado excelente desempenho devido à orientação ordenada e ao transporte unidimensional dos portadores de carga (Rodrigues, 2020).

Outra abordagem é a modificação do TiO₂ com nanomateriais funcionais, capazes de estender sua resposta óptica e/ou reduzir a recombinação eletrônica. Dentre os modificadores mais relevantes destacam-se:

Nanopartículas de prata (AgNPs) ou ouro (AuNPs) atuam como co-catalisadores e centros de captura de elétrons, favorecendo a separação de cargas e promovendo ressonância plasmônica localizada que é um fenômeno óptico que ocorre quando a luz interage com elétrons livres presentes na superfície de um metal, fazendo com que esses elétrons oscilem coletivamente em uma frequência específica., aumentando a absorção de luz visível. Estudos mostram que a deposição de nanopartículas de prata em TiO₂ resulta em maior estabilidade e atividade fotoeletrocatalítica, sobretudo na degradação de compostos orgânicos e na geração de hidrogênio (Nunes, 2017).

Alguns materiais como pontos quânticos (QDs) podem ser feitos a partir de semicondutores como Seleneto de Cádmio (CdSe), Telureto de Cádmio (CdTe) e Sulfeto de Chumbo (PbS) que ao serem acoplados ao TiO₂, ampliam a absorção de radiação para a região visível devido ao efeito de confinamento quântico, que é a característica que quanto menor o ponto quântico, maior o *bandgap* e maior a energia da luz absorvida ou emitida; quanto maior o ponto quântico, menor o *bandgap* e menor a energia da luz absorvida ou emitida. Essa propriedade permite controlar as características ópticas dos pontos quânticos apenas ajustando seu tamanho e isto serve para facilitar a transferência de elétrons para a matriz de TiO₂. Segundo Lima (2022) nanotubos de TiO₂ sensibilizados com pontos quânticos de CdTe apresentaram aumento significativo na fotocorrente e na produção de hidrogênio em comparação ao material não modificado.

Os pontos de carbono (CDs) têm despertado grande interesse por serem materiais de baixo custo, sustentáveis e com excelente estabilidade em meio aquoso. Os CDs exibem forte fotoluminescência e podem atuar como sensibilizadores do TiO₂, além de funcionarem como mediadores na transferência eletrônica, reduzindo a recombinação de cargas. Experimentos mostram que a incorporação de CDs em fotoanodos de TiO₂ contribui para aumentar a fotocorrente e estender a resposta espectral do material para a região visível (Mendes, 2021).

Além disso, a combinação do TiO₂ com nanotubos de carbono ou óxido de grafeno reduzido, tem se mostrado eficaz, fornecendo caminhos adicionais para transporte eletrônico e melhorando a interface eletrodo/eletrólito. No contexto dos CDs, a hibridização sp² está associada a regiões gráficas conjugadas, responsáveis pela condução eletrônica e propriedades ópticas, enquanto a sp³ está relacionada a grupos funcionais e defeitos superficiais que influenciam a fotoluminescência e a solubilidade. Esse tipo de hibridização promove maior

condutividade e estabilidade estrutural, características essenciais para dispositivos de longa duração (Araujo, 2020).

Apesar dos avanços, alguns desafios permanecem. A estabilidade de pontos quânticos em meio aquoso, o custo de síntese de nanopartículas metálicas e a reprodutibilidade de métodos de nanomodificação são fatores limitantes para aplicações em escala industrial. Além de que a integração dos fotoânodos em dispositivos reais exige compatibilidade com processos de fabricação, durabilidade em operação contínua e desempenho satisfatório sob radiação solar simulada ou real (Zhang; Dong; Guo, 2022).

Assim, justifica-se a investigação de novos fotoanodos nanoestruturados de TiO_2 , modificados com diferentes nanomateriais, de forma a potencializar a absorção de luz solar, otimizar a separação e o transporte de cargas e, conseqüentemente, melhorar a eficiência dos processos fotoeletrocatalíticos voltados para a degradação de poluentes. Esse esforço se insere em um cenário global de busca por alternativas tecnológicas sustentáveis, com forte impacto ambiental e energético.

Diante da justificativa apresentada, este trabalho tem como objetivo geral: o desenvolvimento de fotoanodos nanoestruturados a base de TiO_2 para aplicação em fotoeletrocatalise.

A partir desta, podem-se destacar os seguintes objetivos específicos, que são:

- i. Produzir e sensibilizar eletrodos de vidro com camada de *Fluorine-doped Tin Oxide* (FTO, óxido de estanho dopado com fluoreto) e TiO_2 com pontos de carbono, pontos quânticos de CdTe e/ou nanopartículas de prata;
- ii. Montar um reator de fotoeletrocatalise em escala laboratorial empregando para testes de degradação de poluentes persistentes (recalcitrantes), como substância modelo, a rodamina B;
- iii. Avaliar concentrações finais de ensaios de degradação da Rodamina B por meio de espectroscopia UV-Visível (UV-Vis) e comparar resultados.

2 REVISÃO DA LITERATURA

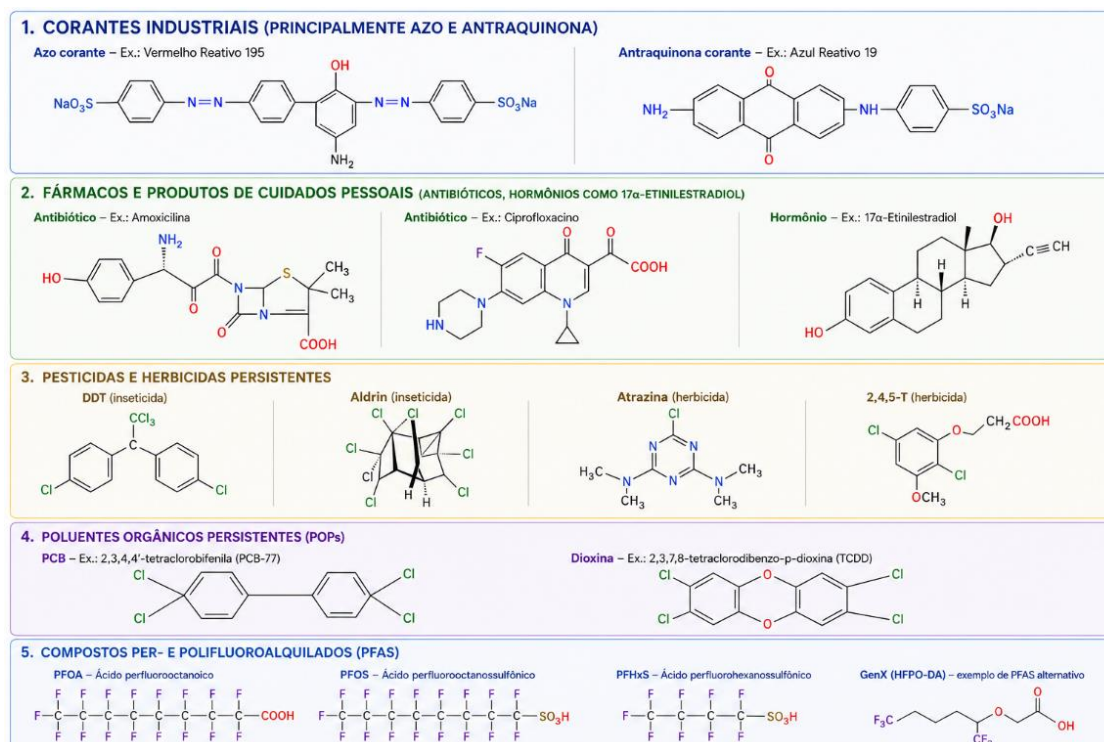
2.1 POLUENTES RECALCITRANTES: DEFINIÇÃO, CATEGORIAS E EXEMPLOS REPRESENTATIVOS

Poluentes recalcitrantes são compostos que resistem a degradação natural (física, química ou biológica) e podem persistir no ambiente, apresentando risco a ecossistemas e saúde humana. Dentre eles destacam-se:

- Corantes industriais (principalmente azo e antraquinona);
- Fármacos e produtos de cuidados pessoais (antibióticos, hormônios como 17 α -etinilestradiol);
- Pesticidas e herbicidas persistentes;
- Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) como PCBs e dioxinas;
- Compostos per- e polifluoroalquilados (PFAS), notórios por sua resistência a oxidação e tendência a bioacumular (Arman *et al.*, 2021; Meegoda *et al.*, 2022; Patel, 2019).

Estes exemplos acima são apresentados na Figura 1 abaixo:

Figura 1 – Estruturas químicas de poluentes recalcitrantes



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tratamentos convencionais de efluentes, como lodos ativados, lagoas de estabilização, filtração não são eficazes na remoção completa de poluentes emergentes e recalcitrantes, devido

à sua baixa biodegradabilidade, sorção fraca em matrizes convencionais e pequenas concentrações que ainda assim apresentam efeitos biológicos adversos. Além disso, subprodutos formados durante tratamentos parciais podem ser mais tóxicos ou persistentes que moléculas-mãe, exigindo estratégias como Processos Oxidativos Avançados (POAs), entre os quais a fotoeletrocatalise se destaca por gerar radicais altamente oxidantes (-OH) *in situ* (Araújo, 2016; Kumar *et al.*, 2022).

Estudos mostram que nanocompósitos Ag/TiO₂ têm elevado desempenho na degradação de corantes e de moléculas estrogênicas como 17 α -etinilestradiol, quando comparados ao TiO₂ não modificado, atribuível à ação plasmônica e ao papel de co-catalisador das nanopartículas metálicas (Silva, 2023; Rupa *et al.*, 2014). Da mesma forma, TiO₂ nanotubular sensibilizado com QDs ou modificado com CDs apresentou aumento na fotocorrente e maior remoção de poluentes modelo em estudos laboratoriais, evidenciando a eficácia das modificações nanoestruturais no combate a poluentes recalcitrantes (Han *et al.*, 2022; Lima, 2022).

Embora a degradação de compostos recalcitrantes seja desejada, é imprescindível avaliar os produtos intermediários formados durante processos fotoeletrocatalíticos. Em muitos casos, a fragmentação parcial pode gerar subprodutos mais tóxicos, por exemplo, a formação de subprodutos halogenados durante a oxidação de certos pesticidas, tornando indispensável a realização de análises toxicológicas e bioensaios do efluente tratado para confirmar a efetiva detoxificação (Araújo, 2016; Júnior, 2021).

A literatura aponta o TiO₂ como um dos materiais mais promissores para fotoeletrocatalise devido à sua estabilidade e versatilidade para modificação. A nanoestruturação e a incorporação de nanomateriais (metais plasmônicos, QDs semicondutores, CDs e nanocarbonos) são rotas consolidadas para estender a resposta ao visível, melhorar a separação de carga e aumentar a eficiência na geração de H₂ e na degradação de poluentes recalcitrantes. No entanto, a viabilidade prática demanda avanços em estabilidade de modificadores, escalabilidade de fabricação e garantia de que o tratamento leve à mineralização completa ou ao menos à formação de subprodutos não tóxicos, questões estas que justificam a investigação proposta neste trabalho (Fonseca, 2020; Zhang *et al.*, 2022).

2.2 CONTEXTO HISTÓRICO DA FOTOELETROCATÁLISE

Em julho de 1972, o experimento clássico relatado por Akira Fujishima e Kenichi Honda demonstrou, pela primeira vez, a fotólise eletroquímica da água utilizando um eletrodo de dióxido de titânio (TiO₂) sob irradiação, com coleta de gás hidrogênio no cátodo através de um circuito externo. Esse trabalho inaugurou a investigação sistemática de sistemas

fotoeletroquímicos para conversão de energia solar e estabeleceu um marco metodológico que passou a ser referenciado como efeito Honda–Fujishima, o qual constitui a base experimental e conceitual da fotoeletrocatalise e das pesquisas subsequentes em fotoânodos semicondutores (Fujishima; Honda, 1972).

A repercussão do trabalho de Fujishima e Honda favoreceu a consolidação da fotoeletroquímica como disciplina interdisciplinar, integrando fotofísica, eletroquímica, ciência dos materiais e engenharia. Nas décadas seguintes foram desenvolvidos conceitos-chave como alinhamento de bandas, transporte de carga, recombinação e passivação de superfícies e arquiteturas experimentais (células em H, dispositivos com compartimentos separados), que nortearam tanto pesquisas fundamentais quanto aplicações práticas, como produção de hidrogênio e degradação de poluentes (Kamat, 2017; Maeda, 2011).

Nos anos posteriores à descoberta, o foco inicial a divisão da água ampliou-se para uma gama de aplicações fotoeletroquímicas. Pesquisas demonstraram que eletrodos fotoativos poderiam ser empregados não apenas para a geração de hidrogênio, mas também para oxidação seletiva de compostos orgânicos, síntese fotoassociada e remediação de águas contaminadas. Tornou-se evidente que a eficiência prática dependia criticamente da absorção espectral, da eficiência de separação/vida útil dos portadores de carga e da estabilidade dos materiais em condições operacionais (Kumar *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2022).

A literatura revela ciclos de avanço metodológico: estabelecimento de semicondutores básicos (TiO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , BiVO_4) como materiais de estudo; surgimento de estratégias de modificação (doping, heterojunções, plasmônica, sensibilização por corantes e pontos quânticos). Tais estratégias foram desenvolvidas para superar limitações observadas nos primeiros experimentos, notadamente a restrição à luz UV no TiO_2 e a recombinação de cargas (Liang, 2025; Sawal, 2023).

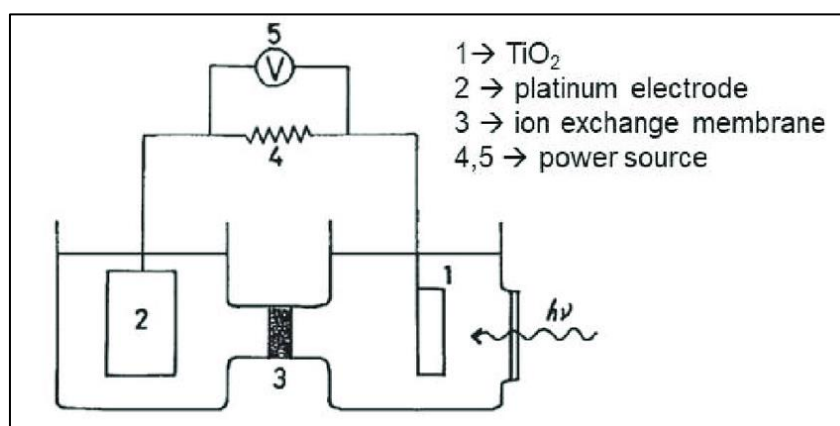
Em paralelo, houve aumento significativo da produção científica em várias regiões, inclusive no Brasil, onde grupos acadêmicos concentraram esforços em entender mecanismos de reatividade do TiO_2 e desenvolver modificações aplicáveis ao tratamento de água e à geração de energia. Dissertações e teses brasileiras forneceram protocolos experimentais detalhados e adaptações metodológicas relevantes para estudos aplicados (Mendes, 2021; Santos, 2018).

Do ponto de vista conceitual, avanços em caracterização (espectroscopias ópticas, técnicas fotoeletroquímicas, microscopia eletrônica) e em modelagem (cálculos de primeira-princípios, modelagem de interfaces) permitiram refinar o entendimento sobre injeção de elétrons, recombinação não-radiativa e cinética das reações de evolução do oxigênio, tornando possível a engenharia mais precisa de fotoânodos (Hellman, 2017; Zhang *et al.*, 2022).

Mais recentemente (anos 2010–2020), a área incorporou temas como integração de nanomateriais plasmônicos, uso de pontos quânticos e pontos de carbono e o desenho de dispositivos com foco em escalabilidade e estabilidade. Pesquisas de engenharia passaram a tratar do dimensionamento de reatores e dos desafios de separação de gases e de integração em sistemas maiores, refletindo a maturidade do campo (Kumar *et al.*, 2022; Vilanova *et al.*, 2024).

Em suma, o panorama histórico parte de um experimento conceitual (Fujishima; Honda, 1972), passa por décadas de maturação científica (desenvolvimento de materiais e técnicas) e alcança um estágio atual onde há ênfase na otimização integrada de materiais (nanoengenharia e modificações), interfaces (heterojunções e co-catalisadores) e dispositivos (arquiteturas escaláveis e estabilidade operacional). Essa trajetória justifica a investigação do desenvolvimento de fotoânodos de TiO_2 como contribuição relevante ao campo da fotoeletrocatalise (Maeda, 2011; Zhang *et al.*, 2022). Abaixo uma representação da célula fotoeletroquímica desenvolvida por Fujishima e colaboradores (Figura 2):

Figura 2 - Célula fotoeletroquímica utilizada por Fujishima e Honda na fotólise da água com TiO_2 .

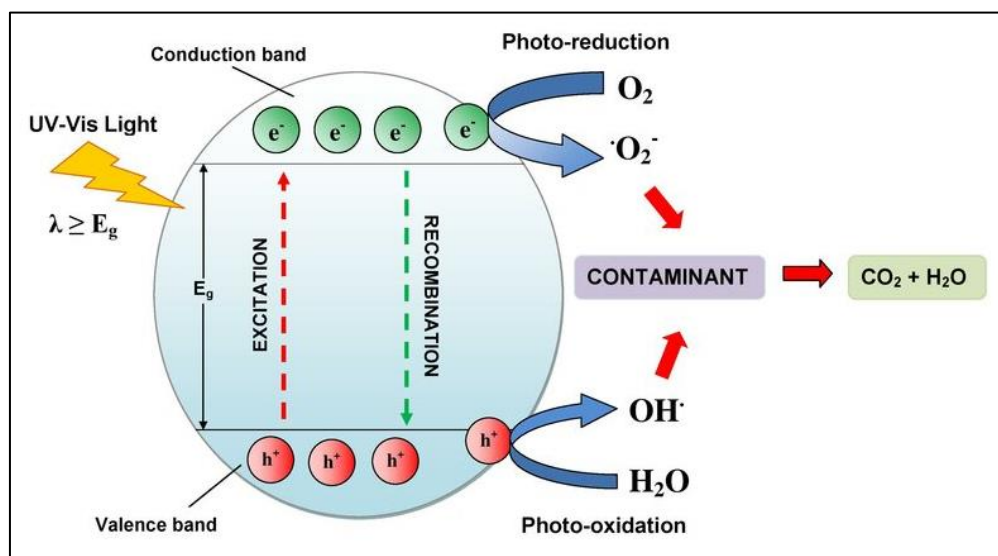


Fonte: Adaptado de Fujishima; Honda (1972).

2.3 FUNDAMENTOS E MECANISMO DE FUNCIONAMENTO DE FOTOÂNODOS

A fotoeletrocatalise baseia-se na geração de pares fotoinduzidos elétron-lacuna quando um semicondutor é irradiado com fótons de energia igual ou superior à sua banda proibida. Em um fotoânodo, as lacunas (h^+) oxidam espécies na interface sólido/eletrólito (por exemplo água, formando $-\text{OH}$) enquanto os elétrons são conduzidos pelo circuito externo até o cátodo, onde promovem reações redutoras (por exemplo redução da água a H_2). A aplicação de um potencial externo no arranjo eletroquímico favorece a separação dos portadores de carga e reduz a recombinação, aumentando a eficiência fotossintética do eletrodo (Santos, 2018; Silva, 2019). Abaixo é possível visualizar uma representação do mecanismo de formação de pares fotoinduzidos (Figura 3):

Figura 3 - Mecanismo de divisão de água em célula fotoeletroquímica com fotoânodo semiconductor.



Fonte: Adaptado de Bahari; Mamat (2024).

Os parâmetros que governam o desempenho de um fotoanodo são:

- A resposta óptica (espectral) do material, que determina que fração da radiação solar pode ser absorvida;
- A densidade de estados e defeitos que funcionam como armadilhas (traps) ou recombinadores;
- A mobilidade e o tempo de vida dos portadores de carga;
- A morfologia e a área superficial específica que controlam a interação com o eletrólito; e
- A estabilidade química e foto-corrosão do material em ambientes operacionais (Rodrigues, 2020; Zhang *et al.*, 2022).

2.3.1 Configurações *back face* e *front face*

Em sistemas típicos FTO/TiO₂ ou FTO/BiVO₄, a irradiação pode ocorrer pelo lado do eletrólito/semicondutor (*front face*) ou atravessando o substrato condutor transparente, geralmente vidro/FTO (*back face*). A avaliação de fotoeletrocatalise em configurações *back face* e *front face* está diretamente ligada ao caminho que a luz percorre até o fotoanodo e, consequentemente, ao local em que pares elétron-lacuna são gerados no filme semiconductor. A comparação sistemática do desempenho nessas duas geometrias é uma ferramenta importante para diagnosticar limitações de transporte de carga, recombinação e profundidade de penetração óptica em fotoeletrodos utilizados em fotoeletrocatalise e *water splitting* (Ribeiro *et al.*, 2016; Hou; Aitola; Lund, 2021).

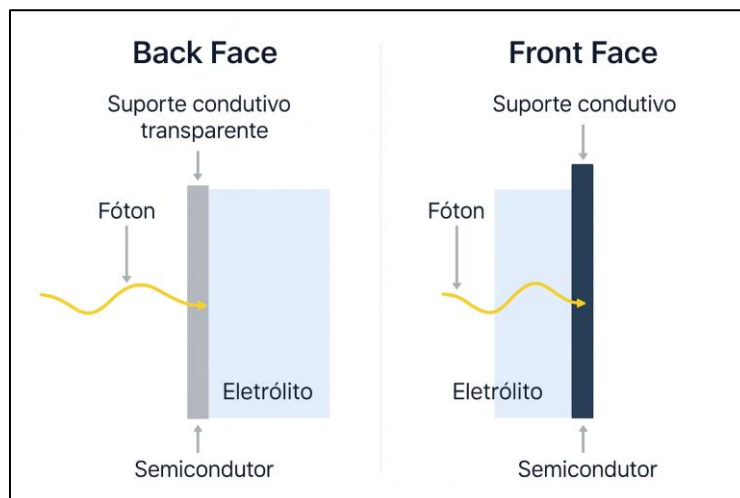
- (a) **Configuração *front face***: nesta configuração, a radiação incide diretamente sobre a interface semiconductor/eletrólito, de modo que a maior parte dos fótons é absorvida próximo à superfície ativa onde ocorre a reação de oxidação (por exemplo, evolução de O_2 ou degradação de um poluente orgânico). Nessa situação, os portadores minoritários responsáveis pela reação (lacunas em fotoânodos tipo-n) percorrem distâncias curtas até a superfície, enquanto os elétrons majoritários precisam atravessar o filme em direção ao FTO. Quando a mobilidade eletrônica é razoável e o gargalo está associado sobretudo à transferência de carga na interface ou à cinética da reação de oxidação, costuma-se observar fotocorrentes mais elevadas sob iluminação *front face*, como reportado para TiO_2 nanométrico e heteroestruturas TiO_2 /PPy em células fotoeletroquímicas (Puerres; Ortiz; Cortés, 2025; Zu, 2021). Essa geometria é frequentemente utilizada em ensaios de degradação fotoeletrocatalítica de corantes e contaminantes orgânicos, por favorecer a geração de lacunas e espécies $\bullet OH$ diretamente na interface em contato com a solução (Ribeiro *et al.*, 2016).
- (b) **Configuração *back face***: nesta configuração, a luz atravessa o substrato condutor (vidro/FTO ou quartzo/ITO) antes de ser absorvida no filme, de modo que a geração de portadores tende a ocorrer mais próxima da interface semiconductor/substrato. Nessa geometria, os elétrons percorrem trajetos curtos até o FTO, enquanto as lacunas devem difundir-se até a superfície em contato com o eletrólito. Essa distribuição espacial é particularmente vantajosa para fotoanodos em que o transporte eletrônico é limitante, como $BiVO_4$ com baixa difusão de elétrons: nesses casos, a iluminação *back face* pode levar a aumento da fotocorrente ou deslocamento de *onset* para potenciais menos positivos, por reduzir perdas resistivas no percurso dos elétrons (Geronimo *et al.*, 2024; Yoon; Jo; Lee, 2022). Estudos de engenharia de $BiVO_4$ dopado e com cocatalisadores exploram explicitamente esse efeito, discutindo como a escolha da direção de iluminação contribui para otimizar separação de cargas e eficiência de conversão (Rohloff *et al.*, 2020; Coelho *et al.*, 2022).

Do ponto de vista experimental, a “avaliação de fotoeletrocatalise *back face* e *front face*” consiste em registrar curvas de voltametria linear (J) com resposta em densidade de corrente, cronoamperometria sob luz intermitente e, quando possível, espectros IPCE (*Incident Photon-to-current Efficiency* / Eficiência de Fóton Incidente para Corrente) e EQE (*External Quantum Efficiency* / Eficiência Quântica Externa) em ambas as geometrias, mantendo constantes

eletrodo de referência, eletrólito, intensidade luminosa e área iluminada. Assim, diferenças na densidade de fotocorrente, na eficiência de conversão e na estabilidade do sinal permitem inferir se o processo é limitado por transporte eletrônico, transporte de lacunas, recombinação em volume ou na superfície, bem como avaliar o efeito de modificações de superfície (cocatalisadores, filmes condutores, polímeros, etc.) (Kouao; Grochowska; Siuzdak, 2022; Puerres; Ortiz; Cortés, 2025). Por exemplo, Puerres e colaboradores mostraram que TiO_2 com morfologia de nanobastão em FTO apresentam fotocorrentes superiores sob iluminação *front face*, indicando que, naquele sistema, o transporte de lacunas à superfície é mais crítico que o de elétrons ao substrato (Puerres; Ortiz; Cortés, 2025), enquanto análises recentes em $\text{BiVO}_4/\text{SnO}_2$ destacam ganhos relevantes ao se empregar iluminação *back face* em materiais com transporte eletrônico intrinsecamente pobre (Geronimo *et al.*, 2024).

Na prática de projeto de fotoânodos para degradação de poluentes, a comparação *front face* / *back face* também é útil para avaliar a transparência óptica da arquitetura, algo importante quando se pretende acoplar o fotoeletrodo a outras camadas ativas (por exemplo, sensibilização por pontos quânticos ou corantes) ou construir dispositivos. Filmes semicondutores semitransparentes, como os obtidos pela anodização de camadas finas de TiO_2 , permitem testar diferentes direções de iluminação em geometrias próximas às de reatores reais de fotoeletrocatalise, como ilustrado em esquemas de células sensibilizadas onde o feixe luminoso chega pelo contraeletrodo (*back face*) ou diretamente pelo fotoanodo (*front face*) (Hou; Aitola; Lund, 2021; Kouao; Grochowska; Siuzdak, 2022). Dessa forma, a avaliação comparativa em ambas as configurações não é apenas uma curiosidade acadêmica, mas um critério prático para selecionar arquiteturas de filme e modos de operação que maximizem a eficiência fotoeletrocatalítica em condições reais. Uma esquematização de como seria essas configurações pode ser vista abaixo (Figura 4):

Figura 4 - Representação esquemática das configurações de iluminação *back face* (face por trás) e *front face* (face de frente) em um fotoeletrodo suportado em substrato condutor transparente.



Fonte: Adaptado de McMichael; Fernández-Ibáñez; Byrne (2021).

2.4 LIMITAÇÕES DO DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO_2) E ESTRATÉGIAS DE MODIFICAÇÃO

O TiO_2 destaca-se pela estabilidade química, baixo custo e propriedades eletrônicas adequadas para oxidação, porém sua banda proibida ampla (3,0 a 3,2 eV nas fases anatase e rutilo) limita a ativação ao UV e apenas uma pequena fração da energia solar é aproveitável diretamente (Souza, 2021; Zhang *et al.*, 2022). Outro desafio crônico é a recombinação rápida de elétrons e lacunas, que limita a corrente fotoinduzida e a eficiência global do processo. Para mitigar estas limitações, as principais estratégias empregadas incluem: dopagem (metálica e não-metálica), criação de heterojunções com outros semicondutores, introdução de defeitos controlados (vacâncias de oxigênio), sensibilização por corantes ou pontos quânticos e a incorporação de co-catalisadores/metais plasmônicos (Liang, 2025; Sawal, 2023).

A arquitetura nanoestrutural do TiO_2 é decisiva para o desempenho fotoeletroquímico. Estruturas unidimensionais (nanotubos, nanofios) favorecem o transporte direcional de elétrons, reduzindo perdas por recombinação volumétrica; por outro lado, filmes mesoporosos e nanoparticulados proporcionam elevada área superficial, melhorando a adsorção de espécies alvo e a interface eletrodo/eletrólito (Rodrigues, 2020; Taixiang *et al.*, 2025). Métodos de obtenção como anodização de titânio (para nanotubos), deposição por sol-gel, síntese hidrotermal e deposição química em fase vapor são amplamente utilizados, cada qual oferecendo controle distinto sobre morfologia, cristalinidade e espessura do filme, parâmetros fundamentais para otimizar a fotocorrente e a estabilidade (Mendes, 2021; Rodrigues, 2020).

Assim para este trabalho, utilizar a pasta de TiO_2 em vez de deposição eletroquímica, implica em facilitar a produção dos fotoanodos e realizar mais testes em intervalos de tempo menores.

A deposição do TiO_2 na forma de pasta sobre substratos de vidro condutor revestidos com óxido de estanho dopado com flúor (FTO), por meio da técnica doctor blade que consiste em espalhar fluidos ou pastas sobre um substrato, criando filmes finos e altamente uniformes, foi escolhida devido à sua ampla utilização na fabricação de fotoanodos para aplicações fotoeletroquímicas, destacando-se pela simplicidade do processo, baixo custo, elevada reprodutibilidade e facilidade de controle da espessura e da uniformidade do filme. Além disso, essa técnica permite a obtenção de camadas mesoporosas com elevada área superficial específica, favorecendo a absorção de luz, a difusão do eletrólito e o aumento do número de sítios ativos para as reações fotoeletrocatalíticas. Após a sinterização, forma-se uma rede contínua de nanopartículas de TiO_2 fortemente aderida ao FTO, proporcionando boa conectividade elétrica e eficiente transporte de elétrons, características fundamentais para minimizar perdas por recombinação de cargas e melhorar o desempenho fotoeletrocatalítico. Em comparação, métodos de deposição eletroquímica exigem controle rigoroso de parâmetros como potencial aplicado, composição do eletrólito e tempo de deposição, além de frequentemente requererem etapas adicionais de conversão térmica de precursores para obtenção do TiO_2 cristalino, podendo resultar em filmes menos porosos e com maior complexidade experimental. Dessa forma, a deposição por pasta apresenta vantagens significativas para a produção de fotoanodos destinados à fotoeletrocatalise, por possibilitar a fabricação de filmes homogêneos, espessos, porosos, aderentes e altamente reprodutíveis, além de constituir uma metodologia amplamente consolidada na literatura científica para esse tipo de aplicação (O'regan; Grätzel, 1991; Hagfeldt *et al.*, 2010; Chen; Mao, 2007).

2.5 FUNDAMENTOS DE NANOMATERIAIS

2.5.1 Pontos de Carbono (CDs)

Os pontos de carbono (*carbon dots*, CDs) formam uma classe de nanomateriais de dimensões tipicamente inferiores a 10 nm, constituídos majoritariamente por carbono e caracterizados por intensa fotoluminescência, elevada solubilidade em água, boa biocompatibilidade e síntese relativamente simples. Em comparação com fulerenos, nanotubos de carbono e derivados de grafeno, os CDs destacam-se pela versatilidade de funcionalização superficial, pela baixa toxicidade relatada em muitos sistemas e pela ampla gama de aplicações potenciais em bioimagem, sensores, catálise e dispositivos optoeletrônicos (Liu, 2020;

Schiavon; Machado; Lima, 2023; Yadav *et al.*, 2023). Abaixo tem-se um esquema de obtenção de pontos de carbono e sua fluorescência ao final (Figura 5):

Figura 5 - Exemplo de obtenção de pontos de carbono (CDs).



Fonte: Vaz *et al.* (2015).

Do ponto de vista histórico, o interesse por CDs surgiu de forma incidental em estudos com nanotubos de carbono. Em 2004, ao empregar técnicas eletroforéticas para purificação de nanotubos de carbono de parede simples, Xu e colaboradores identificaram frações altamente fluorescentes compostas por nanopartículas de carbono, frequentemente reconhecidas como o primeiro relato de CDs na literatura. Em 2006, Sun e colaboradores introduziram formalmente o termo “*carbon dots*” ao descrever nanopartículas de carbono fluorescentes produzidas por ablação a laser seguida de passivação superficial, consolidando a área como um novo ramo dos nanomateriais de carbono (Sun *et al.*, 2006; Xu *et al.*, 2004; Yadav *et al.*, 2023; Li *et al.*, 2021).

Desde então, a literatura mostra uma rápida evolução conceitual, em que os CDs deixaram de ser vistos como meros subprodutos de purificação para serem tratados como uma família de materiais com identidade própria. Revisões recentes descrevem essa trajetória, desde os primeiros sistemas obtidos por rotas físicas até a consolidação de diferentes subgrupos, tais como pontos quânticos de carbono, nanopontos de carbono e pontos de carbono polimérico, refletindo a diversidade estrutural e sintética acumulada ao longo das últimas décadas (Xia *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2025; Etefa; Balakrishnan; Getaneh, 2024).

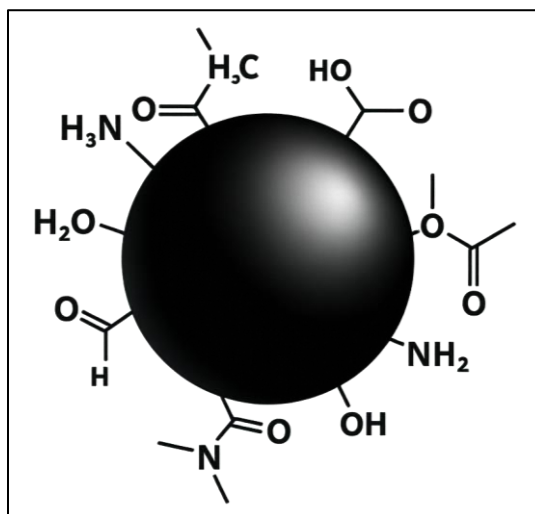
Estruturalmente, os CDs não apresentam uma fórmula única, mas compõem uma família de nanopartículas de carbono que podem possuir núcleos amorfos, semicristalinos ou com domínios grafiticos nanométricos, em diferentes proporções de hibridização sp^2 e sp^3 . Frequentemente são descritos por modelos de núcleo–casca, em que a região central contém domínios de carbono conjugado, enquanto a superfície é rica em grupos funcionais oxigenados, nitrogenados ou sulfurados, responsáveis pela hidrofiliicidade, pela estabilização coloidal e

pela possibilidade de ancoragem de biomoléculas ou outros ligantes (Xia *et al.*, 2019; Yadav *et al.*, 2023; Schiavon; Machado; Lima, 2023).

A fotoluminescência constitui a característica mais marcante dos CDs, embora sua origem ainda seja objeto de intenso debate. Em geral, esses materiais exibem emissão fluorescente de média a alta intensidade, muitas vezes dependente do comprimento de onda de excitação, além de boa fotoestabilidade e excelentes rendimentos quânticos. Diversos modelos têm sido propostos para explicar a emissão, incluindo contribuições de estados de borda associados a domínios sp^2 no núcleo, estados de defeito na superfície, grupos funcionais específicos e, em alguns casos, fluoróforos moleculares formados ou estabilizados durante a síntese. Estudos de espectroscopia resolvida no tempo, técnicas avançadas de caracterização e modelagem eletrônica têm mostrado que a emissão resulta, em muitos sistemas, da combinação de múltiplos centros luminescentes (Das *et al.*, 2017; Barman; Patra, 2018; Zhang *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2023).

Trabalhos recentes dedicados a correlacionar estrutura e fotoluminescência indicam que pequenas alterações na composição e na superfície dos CDs podem resultar em mudanças expressivas em cor de emissão, eficiência quântica e comportamento de dependência com a excitação. A dopagem heteroatômica, por meio da adição de átomos diferentes de carbono, hidrogênio ou oxigênio, comumente presentes nas estruturas de pontos de carbono, como por exemplo: nitrogênio, enxofre, boro e fósforo, modifica o entorno eletrônico dos domínios de carbono e de seus grupos funcionais, o que permite ajustar os níveis de energia e os estados emissivos. Em sistemas obtidos por rotas *bottom-up* a partir de precursores orgânicos, é recorrente a observação de cromóforos moleculares carbonizados ou parcialmente carbonizados coexistindo com domínios grafiticos, o que reforça o caráter multifatorial da fotoluminescência em CDs (Das *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2021; Dutta *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2021). Abaixo tem-se a representação esquemática do ponto de carbono com seu núcleo (rede de carbono) e seus grupos funcionais na superfície do núcleo (Figura 6):

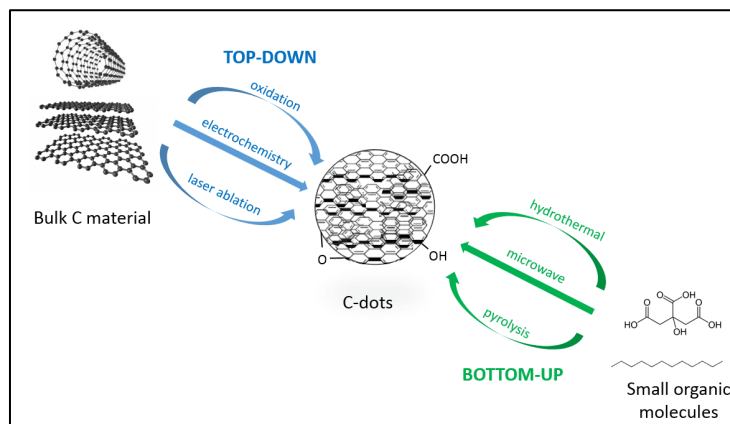
Figura 6 - Representação esquemática de um ponto de carbono com o núcleo nanométrico carbonáceo e os grupos funcionais oxigenados e nitrogenados.



Fonte: Adaptado de Machado *et al.* (2015).

Em relação à síntese, os CDs podem ser obtidos tanto por abordagens *top-down* quanto *bottom-up*. Nas rotas *top-down*, materiais de carbono de maior dimensão, como grafite, fulerenos, nanotubos ou carvão, são fragmentados em domínios nanométricos por técnicas como ablação a laser conforme , descarga por arco, oxidação ácida ou métodos eletroquímicos, conforme descrito por Yadav *et al.* (2023). Já nas rotas *bottom-up*, moléculas orgânicas simples ou polímeros (por exemplo, ácido cítrico, carboidratos, aminoácidos, polímeros naturais ou sintéticos) são submetidos a processos de carbonização e/ou polimerização em condições de aquecimento, como síntese hidrotermal, solvotermal, micro-ondas ou pirólise, dando origem diretamente às nanopartículas de carbono, conforme descrito por Mintz, Mercado e Zhao (2019). Revisões recentes indicam que, do ponto de vista prático, rotas *bottom-up* têm se tornado predominantes em virtude do menor custo, da facilidade de escalonamento e da compatibilidade com precursores renováveis (Yadav *et al.*, 2023; Mintz; Mercado; Zhao, 2019; Wang *et al.*, 2025; Ozyurt; Topal, 2023). Uma esquematização das rotas *top-down* e *bottom-up* pode ser vista abaixo (Figura 7):

Figura 7 - Representação esquemática de síntese de pontos de carbono (CDs) por abordagens top-down e bottom-up.



Fonte: Adaptado de Ozyurt e Topal (2023).

A chamada “síntese verde” de CDs ganhou relevância ao alinhar a obtenção desses nanomateriais aos princípios de química sustentável. Diversos autores relatam o uso de biomassa e resíduos agroindustriais – cascas de frutas, folhas, sementes, resíduos de alimentos e efluentes orgânicos – como fonte de carbono, principalmente em processos hidrotermais ou assistidos por micro-ondas. Esses estudos mostram que CDs obtidos de resíduos podem apresentar desempenho fotoluminescente comparável ao de sistemas produzidos a partir de reagentes puros, ao mesmo tempo em que agregam valor a fluxos de resíduos e reduzem o impacto ambiental associado à síntese de nanomateriais (Kanwal *et al.*, 2022; Berdimurodov *et al.*, 2025; Das; Chakraborty, 2025; Rodrigues *et al.*, 2015).

No que se refere às propriedades físico-químicas, CDs costumam exibir elevada solubilidade em água, atribuída à presença de grupos polares na superfície, como hidroxilas, carboxilas e aminas, além de apresentarem potencial zeta ajustável em função do pH e da composição superficial. A estabilidade coloidal e a fotostabilidade sob irradiação prolongada são frequentemente relatadas como vantagens adicionais em comparação com corantes orgânicos. Em alguns casos, são descritos fenômenos interpretados como *up-conversion* (ou conversão ascendente de fótons) que é um fenômeno óptico em que um material absorve dois ou mais fótons de baixa energia (comprimento de onda longo, como a luz infravermelha e os converte em um único fóton de maior energia (comprimento de onda mais curto, como a luz visível ou ultravioleta), embora discussões recentes apontem para o cuidado na interpretação desses resultados, considerando possíveis artefatos experimentais. Paralelamente, vários estudos demonstram que CDs podem atuar como doadores ou aceitadores de elétrons em processos fotoinduzidos, destacando seu potencial em catálise, conversão de energia e detecção óptica baseada em transferência de carga (Mintz; Mercado; Zhao, 2019; Liu, 2020; Kong *et al.*, 2024; Schiavon; Machado; Lima, 2023).

As primeiras aplicações que consolidaram o interesse por CDs estiveram fortemente ligadas à bioimagem e à biomedicina. Graças à combinação de fluorescência intensa, possibilidade de controle da cor de emissão, biocompatibilidade e facilidade de conjugação com biomoléculas, CDs têm sido empregados como sondas fluorescentes em imagens de células vivas, sistemas de rastreamento intracelular e plataformas para detecção de espécies reativas de oxigênio. Estudos emblemáticos incluem o uso de CDs obtidos a partir de resíduos da indústria cervejeira em experimentos de bioimagem, bem como diversos sistemas derivados de matérias-primas naturais, como sucos, frutas e folhas, demonstrando a viabilidade de fontes renováveis para aplicações biomédicas (Rodrigues *et al.*, 2015; Magesh *et al.*, 2022; Liu, 2020; Kanwal *et al.*, 2022).

Na área ambiental e energética, CDs têm sido explorados como componentes em sistemas híbridos com semicondutores inorgânicos, seja como sensibilizadores, seja como mediadores de transferência de carga em fotocatalise heterogênea e fotoeletrocatalise. Também são utilizados como elementos ativos em sensores fluorescentes para detecção de íons metálicos, contaminantes orgânicos, pesticidas e espécies inorgânicas, além de integrarem dispositivos para monitoramento ambiental e, em alguns casos, sistemas voltados à agricultura, como nanomateriais destinados a melhorar a eficiência fotossintética ou a tolerância ao estresse em plantas (Wang *et al.*, 2025; Yadav *et al.*, 2023; Andleeb *et al.*, 2025; Hebbar; Selvaraj, 2024).

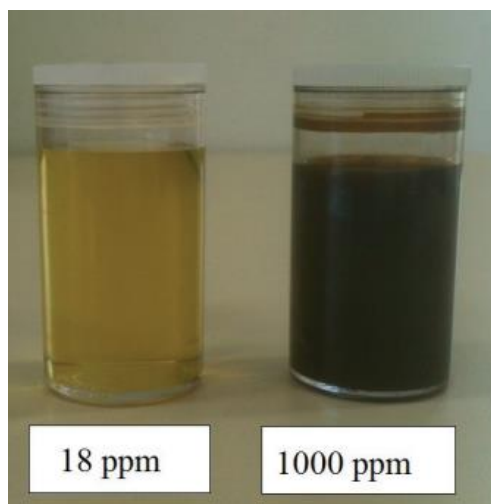
Apesar do avanço significativo, a área de CDs ainda apresenta questões em aberto que vêm sendo discutidas em revisões recentes. Entre os desafios mais frequentemente apontados estão a necessidade de correlação mais direta entre estrutura química e propriedades ópticas, a padronização de procedimentos de síntese e purificação para garantir reprodutibilidade entre diferentes laboratórios, a compreensão aprofundada dos mecanismos de fotoluminescência – incluindo o papel relativo de cromóforos moleculares e domínios grafíticos – e a transição das sínteses em pequena escala para processos compatíveis com demandas tecnológicas e industriais. A combinação de técnicas de caracterização avançada, modelagem teórica e desenho racional de precursores e rotas sintéticas tem sido indicada como caminho promissor para consolidar os CDs como uma plataforma madura de nanomateriais (Li *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2021; Etefa; Balakrishnan; Getaneh, 2024; Wang *et al.*, 2025).

2.5.2 Nanopartículas de prata (AgNPs)

Os nanomateriais de prata em escala nanométrica, em geral com diâmetro entre 1 e 100 nm, apresentam propriedades ópticas, catalíticas e antimicrobianas marcadamente superiores às da prata macroscópica, em função da elevada razão área superficial/volume e de efeitos de

confinamento eletrônico. Revisões recentes destacam que AgNPs podem assumir diferentes morfologias (esferas, nanocubos, nanoprismas, nanofios), apresentando ressonância de plasmônica de superfície localizada na região visível, elevada reatividade superficial e grande versatilidade de funcionalização, o que explica o interesse crescente em aplicações médicas, ambientais e industriais (Abbas *et al.*, 2024; Duman *et al.*, 2024; Hosny *et al.*, 2025; Sati *et al.*, 2025). Dois exemplos de sínteses de AgNPs podem ser visualizados abaixo (Figura 8):

Figura 8 - Exemplo de suspensão de AgNPs pós-síntese.



Fonte: Antunes *et al.* (2013).

A utilização da prata como agente antimicrobiano é, porém, muito mais antiga que o conceito de nanoescala: registros históricos apontam o emprego de recipientes de prata para conservação de água e alimentos em civilizações antigas e o uso de sais de prata na medicina ocidental muito antes da introdução dos antibióticos, notadamente em soluções de nitrato de prata para tratamento de conjuntivite neonatal e na forma de fios ou lâminas metálicas em curativos (Sim *et al.*, 2018; Kaiser *et al.*, 2023; Rodrigues *et al.*, 2024). No final do século XIX e início do século XX surgiram as primeiras dispersões de “prata coloidal”, descritas como sistemas de partículas finamente divididas em água, utilizadas como antissépticos e tonificantes, antecipando o que hoje se reconhece como nanosilver (Nowack; Krug; Height, 2011; Schneider; Lim; Branagan, 2017).

A consolidação do termo “nanopartícula de prata” está associada ao avanço da química coloidal e da caracterização de materiais a partir da segunda metade do século XX, quando passaram a ser descritos protocolos reprodutíveis de obtenção de AgNPs com tamanho e forma controlados, bem como a correlação entre essas características estruturais e as propriedades ópticas (ressonância de plásmon de superfície) e biológicas. Estudos recentes reforçam que tamanho, forma, cristalinidade e química de superfície são determinantes para a resposta óptica (posição e largura da banda de plásmon), para a atividade catalítica e para a potência

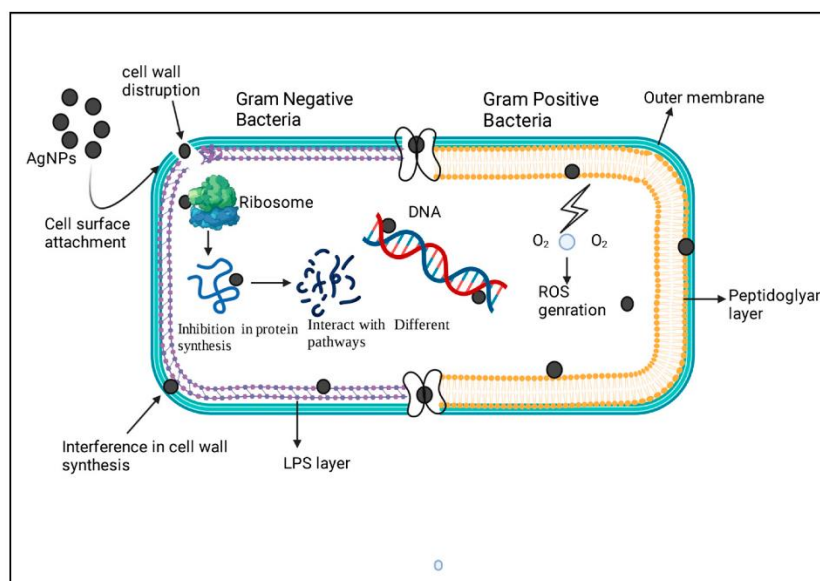
antimicrobiana, sendo nanopartículas menores e com maior exposição de facetas de alta energia geralmente mais ativas (Duman *et al.*, 2024; Magdy *et al.*, 2024; Altammar *et al.*, 2023).

A atividade antimicrobiana das AgNPs resulta de um conjunto de processos inter-relacionados, em que se destacam: a adesão da nanopartícula à superfície celular, a penetração na membrana, a liberação gradativa de íons Ag^+ por dissolução oxidativa e a geração de espécies reativas de oxigênio (ROS). Esses eventos levam à desorganização de membranas, à alteração de permeabilidade, à interação com proteínas e ácidos nucleicos e à inibição de enzimas essenciais, culminando na morte microbiana (Dakal *et al.*, 2016).

Revisões recentes indicam que o efeito antimicrobiano é multifatorial e dependente de parâmetros físico-químicos como tamanho, forma, carga superficial, estado de agregação e presença de ligantes ou revestimentos orgânicos (Yin *et al.*, 2020; Ahmad *et al.*, 2020; Liao *et al.*, 2019; Duran *et al.*, 2016; Raza *et al.*, 2023).

Ensaios *in vitro* e *in vivo* mostram que AgNPs são eficazes contra ampla gama de microrganismos, incluindo bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, fungos e alguns vírus, muitas vezes com eficácia superior à de sais de prata convencionais e com sinergia relevante quando combinadas a antibióticos. Estudos com linhagens resistentes a múltiplos fármacos evidenciam redução significativa na viabilidade bacteriana e na formação de biofilmes quando AgNPs são utilizadas isoladamente ou em associação a agentes antimicrobianos, o que alimenta o interesse em sua aplicação frente ao problema global de resistência a antibióticos (Duran *et al.*, 2010; Crisan *et al.*, 2021; Casals *et al.*, 2025; Liao *et al.*, 2019; Martins *et al.*, 2025). Um esquema do mecanismo de ataque das AgNPs pode ser entendido abaixo (Figura 9):

Figura 9 - Esquema dos mecanismos de ação de nanopartículas de prata sobre células bacterianas Gram-positivas e Gram-negativas, destacando a interação com a parede celular, geração de ROS, inibição da síntese proteica e dano ao DNA.



Fonte: More *et al.* (2023).

Ao mesmo tempo, acumulam-se evidências de que a exposição a AgNPs pode acarretar efeitos adversos em sistemas biológicos, dependendo de dose, tamanho, revestimento e vias de exposição. Estudos sobre formação de “corona proteica” mostram que proteínas adsorvidas na superfície das partículas modulam a biodistribuição, a internalização celular e a toxicidade, afetando órgãos como fígado, rins, sistema cardiovascular e sistema nervoso central em modelos animais, ainda que muitos efeitos sejam reversíveis e dependam de altas doses (Duran; Silveira; Durán, 2015; Javurek *et al.*, 2017). Revisões de nanosilver enfatizam ainda as incertezas quanto a impactos ecotoxicológicos, bioacumulação e desenvolvimento de resistência, apontando a necessidade de avaliação de risco e regulação específica para produtos contendo AgNPs (Nowack; Krug; Height, 2011; Kaiser *et al.*, 2023; Schneider; Lim; Branagan, 2017).

As rotas de síntese de AgNPs podem ser agrupadas em métodos físicos, químicos e biológicos (ou “verdes”). Métodos físicos incluem evaporação-condensação térmica, ablação a laser e irradiação (micro-ondas, radiação gama), capazes de gerar partículas relativamente puras, mas em geral com custos elevados, baixa produtividade e necessidade de equipamentos especializados. Abordagens químicas clássicas baseiam-se na redução de sais de prata (em geral AgNO_3) em solução, sob atmosfera aquosa ou orgânica, utilizando agentes redutores (como borohidreto de sódio, citrato, hidrazina, polióis) e estabilizantes (citrato, PVP, surfactantes), permitindo boa modularidade de tamanho e forma pela escolha de condições experimentais (Abbas *et al.*, 2024; Magdy *et al.*, 2024; Akintelu *et al.*, 2020; Sati *et al.*, 2025).

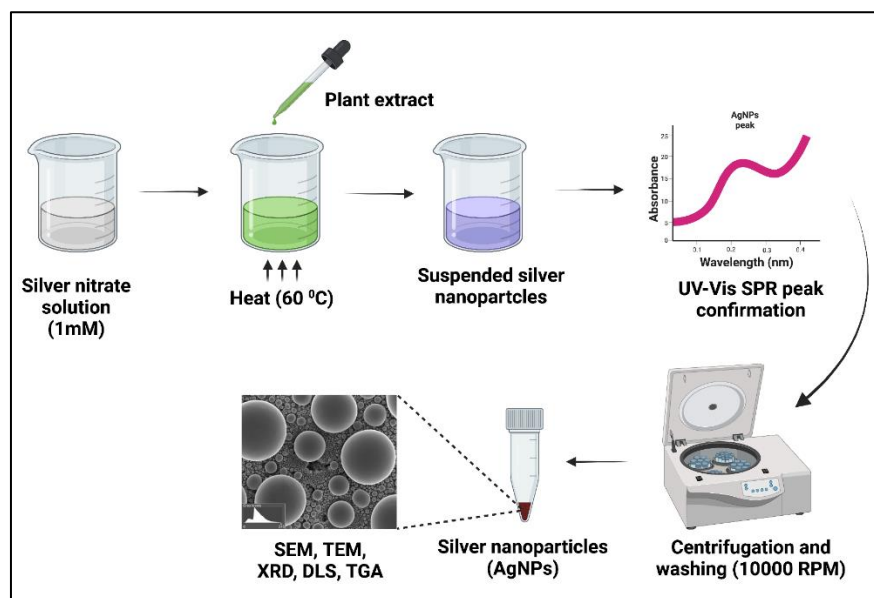
Dentro das rotas químicas, a redução em meio poliólico e a síntese eletroquímica constituem exemplos importantes de rotas úmidas. No processo poliólico, solventes de alto ponto de ebulição (como etilenoglicol ou glicerol) atuam simultaneamente como meio reacional e agente redutor, produzindo partículas monodispersas via nucleação e crescimento controlados; avanços recentes incluem a automação desse processo para obtenção reprodutível de lotes com diferentes tamanhos médios (Wolf *et al.*, 2022). Já métodos eletrolíticos permitem a formação rápida de nanopó de prata a partir de soluções de AgNO_3 , sob potencial aplicado, com possibilidade de produção em escala maior e bons resultados em termos de cristalinidade e atividade antibacteriana (Theivasanthi; Alagar, 2011).

Nos últimos anos, entretanto, a chamada síntese “verde” de AgNPs vem ganhando protagonismo em virtude da busca por rotas mais sustentáveis, com menor uso de reagentes tóxicos e menor geração de resíduos. Nessa abordagem, extratos de plantas, biomassa, microrganismos ou biopolímeros desempenham papéis simultâneos de agentes redutores e

estabilizantes, graças à presença de metabólitos como polifenóis, flavonoides, açúcares redutores, proteínas e ácidos orgânicos (Bilal *et al.*, 2017; Fahim *et al.*, 2024; Abada *et al.*, 2024). Estudos e revisões recentes mostram que o controle de pH, temperatura, concentração de extrato e de sal de prata é determinante para a cinética de nucleação e crescimento, influenciando tamanho, forma e estabilidade das nanopartículas obtidas (Eker *et al.*, 2025; Shahzadi *et al.*, 2025; Sánchez *et al.*, 2023).

A rota verde mediada por extratos vegetais é uma das mais exploradas, com uso de folhas, cascas, raízes, flores e frutos de inúmeras espécies. Esses extratos fornecem um microambiente reacional complexo onde compostos fenólicos e outros antioxidantes reduzem Ag^+ a Ag^0 , enquanto macromoléculas (proteínas, polissacarídeos) recobrem a superfície das partículas, conferindo estabilidade coloidal e, em alguns casos, funcionalidades adicionais (como afinidade por metais ou biomoléculas específicas). Revisões abrangentes destacam que AgNPs obtidas por rotas verdes apresentam desempenho antimicrobiano comparável ao de partículas sintetizadas por métodos químicos convencionais, com a vantagem de reduzir o uso de solventes perigosos e reagentes tóxicos (Fahim *et al.*, 2024; Eker *et al.*, 2025; Shahzadi *et al.*, 2025; Abada *et al.*, 2024). Uma representação visual da rota verde está ilustrada abaixo (Figura 10):

Figura 10 - Representação esquemática da síntese de AgNPs pela rota verde.



Fonte: Victor (2025).

Além de extratos vegetais, diversas rotas biológicas empregam bactérias, fungos, algas e polímeros naturais ou sintéticos como agentes redutores e estabilizantes em síntese de AgNPs. Microrganismos podem acumular íons de prata e reduzir Ag^+ intra- ou extracelularmente, mediando a formação de nanopartículas em processos que, embora mais lentos que rotas

químicas, operam em condições suaves e aquosas. Revisões recentes enfatizam também o papel de biopolímeros e polímeros funcionais, que atuam como matrizes ou ligantes, permitindo obtenção de AgNPs com boa estabilidade, dispersão controlada e possibilidade de processamento em filmes, hidrogéis ou compósitos (Bilal *et al.*, 2017; Green; Ahamad; Yadav, 2015; Shahzadi *et al.*, 2025; Eker *et al.*, 2025; Green; Kobaisi *et al.*, 2025).

As aplicações de AgNPs em sistemas biomédicos incluem revestimentos antimicrobianos para cateteres, curativos e dispositivos implantáveis, formulações tópicas para tratamento de feridas e queimaduras, sistemas de liberação de fármacos, materiais para odontologia e superfícies hospitalares com ação bactericida. Revisões recentes destacam ainda a sinergia entre AgNPs e antibióticos na inibição de cepas resistentes, além do uso de partículas funcionalizadas como carreadores em terapias direcionadas (Duran *et al.*, 2010; Crisan *et al.*, 2021; Casals *et al.*, 2025; Rodrigues *et al.*, 2024). Embora muitos estudos indiquem boa biocompatibilidade em faixas de concentração específicas, a translação clínica ampla ainda exige protocolos padronizados de toxicologia, farmacocinética e avaliação a longo prazo (Kaiser *et al.*, 2023; Duran; Silveira; Durán, 2015).

No campo ambiental e tecnológico, AgNPs são utilizadas como catalisadores em reações de redução e oxidação, como componentes ativos em sensores eletroquímicos e ópticos, em membranas para tratamento de água, em têxteis antimicrobianos e em materiais para eletrônica impressa. A forte dependência das propriedades em relação à forma (nanocubos, nanoprisms, nanofios) tem sido explorada para otimizar respostas eletroquímicas e catalíticas, evidenciando que nanoprisms e outras morfologias anisotrópicas podem exibir maior atividade que nanosferas em determinadas aplicações (Abbas *et al.*, 2024; Duman *et al.*, 2024; Magdy *et al.*, 2024; Sati *et al.*, 2025).

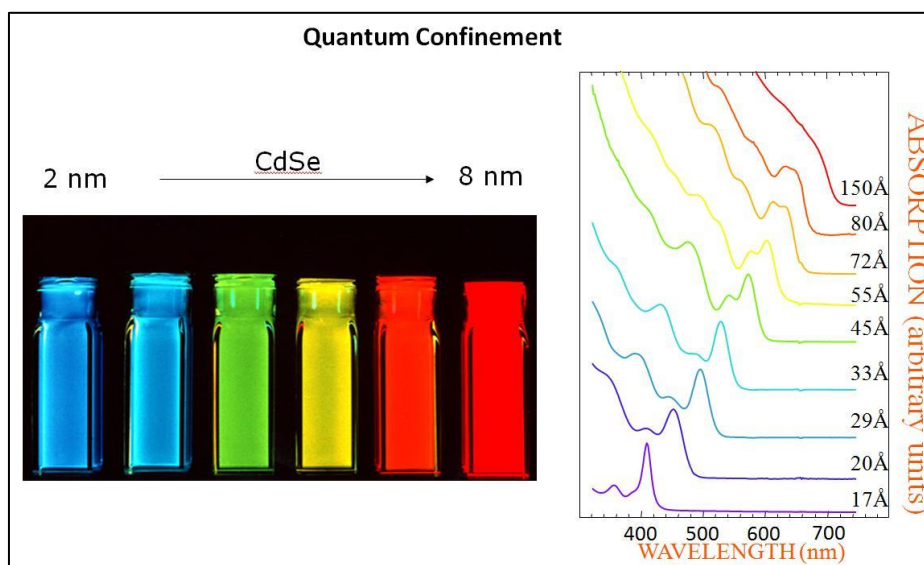
Apesar do enorme avanço, a literatura aponta desafios importantes ainda não totalmente resolvidos: a padronização de métodos de síntese e caracterização para garantir comparabilidade de resultados, a compreensão detalhada da correlação entre parâmetros físico-químicos (tamanho, forma, revestimento) e respostas biológicas, a avaliação de efeitos crônicos e ecotoxicológicos e a possibilidade de desenvolvimento de resistência microbiana à prata em contextos de uso intensivo. Revisões integrativas sugerem que a combinação de abordagens de síntese verde, desenho racional de ligantes superficiais, estudos mecanísticos multiescala e marcos regulatórios específicos é essencial para consolidar o uso seguro e eficaz de AgNPs em produtos comerciais e aplicações médicas (Duran *et al.*, 2010; Duran *et al.*, 2016; Nowack; Krug; Height, 2011; Schneider; Lim; Branagan, 2017; Hosny *et al.*, 2025; Sati *et al.*, 2025).

2.5.3 Pontos Quânticos (QDs)

Os QDs são nanocristais semicondutores com dimensões típicas entre 1 e 10 nm, nos quais os portadores de carga (elétrons e lacunas) ficam confinados em todas as direções espaciais, resultando em níveis de energia discretos e forte dependência das propriedades ópticas e eletrônicas com o tamanho e a forma da partícula. Essa quantização leva a fenômenos como emissão estreita e sintonizável via tamanho, altos coeficientes de absorção, grande brilho e boa estabilidade fotofísica, o que posiciona os QDs como materiais-chave em fotônica, optoeletrônica, bioimagem e conversão de energia (Manna, 2023; Feng; Zhang; Li, 2024; Bera; Qian; Holloway, 2010; Zhou *et al.*, 2016).

Historicamente, os primeiros QDs foram observados no início da década de 1980, quando Ekimov e colaboradores detectaram efeitos de confinamento quântico em nanocristais semicondutores crescidos em matriz vítrea, seguidos pelos trabalhos de Brus em sistemas coloidais, que demonstraram experimentalmente a variação do gap óptico com o tamanho das partículas (Manna, 2023; Bera; Qian; Holloway, 2010). Na década de 1990, o desenvolvimento do método de hot injection organometálico por Bawendi e coautores permitiu a síntese reprodutível de CdSe e outros QDs com dispersão de tamanhos muito estreita e alta qualidade óptica, abrindo caminho para aplicações tecnológicas em larga escala (Bera; Qian; Holloway, 2010; Ganti *et al.*, 2024). O reconhecimento da importância desses avanços culminou na concessão do Prêmio Nobel de Química de 2023 a Ekimov, Brus e Bawendi, consolidando o papel dos QDs como plataforma central na nanociência contemporânea (Manna, 2023). Um exemplo visível pode ser visto abaixo (Figura 11):

Figura 11 - Variação da cor de emissão de pontos quânticos de CdSe em função do tamanho das nanopartículas, evidenciando o efeito de confinamento quântico.

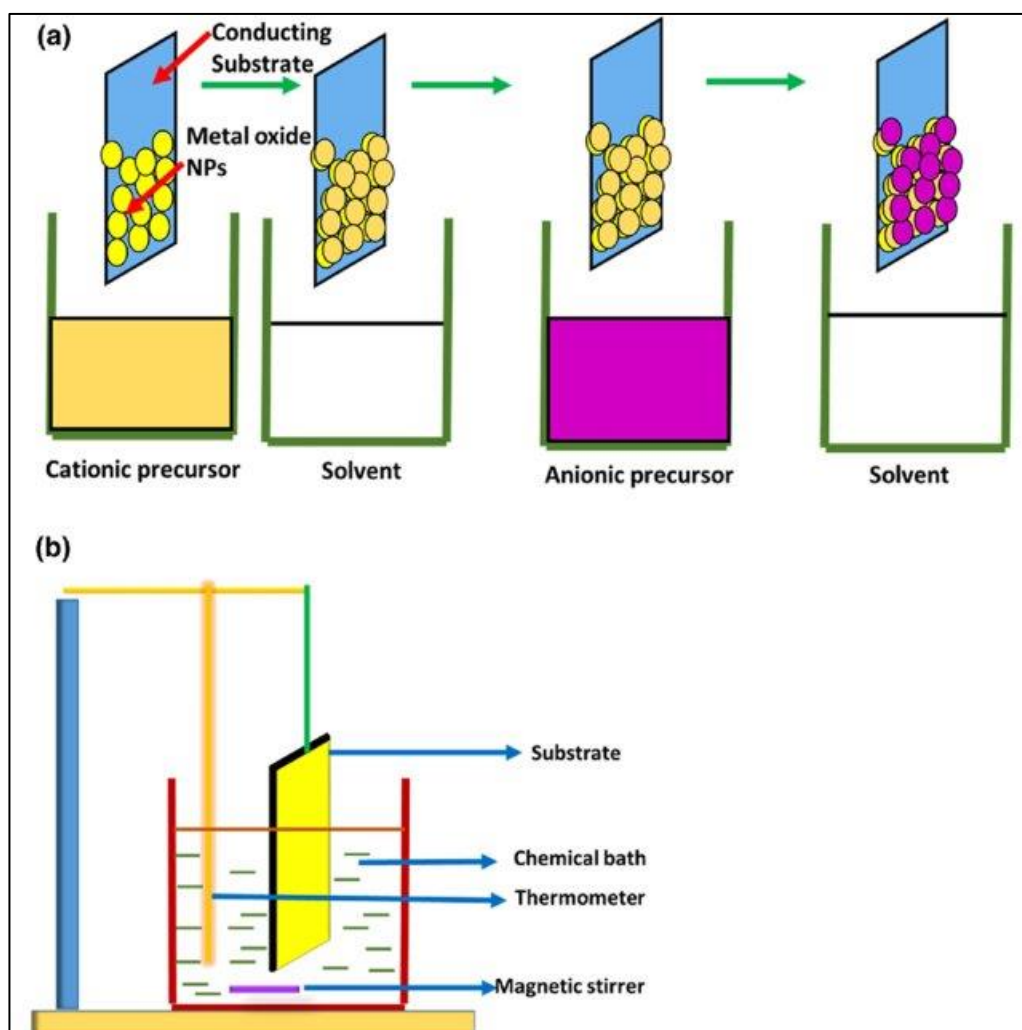


Fonte: Science Education Resource Center (2018).

Diversas rotas sintéticas foram desenvolvidas para a obtenção de QDs, podendo ser agrupadas em métodos em solução orgânica de alta temperatura (rotas organometálicas), sínteses aquosas (frequentemente com ligantes tiolados), rotas hidrotermais, solvotérmicas, de decomposição térmica e métodos de deposição em substratos (por exemplo, SILAR, CBD). Os métodos organometálicos clássicos utilizam solventes de alto ponto de ebulição (como trioctilfosfina-óxido, oleilamina) e precursores reativos, fornecendo excelente controle de tamanho e forma, mas com maior custo, complexidade e presença de solventes e ligantes frequentemente tóxicos (Bera; Qian; Holloway, 2010; Manna, 2023). Em paralelo, sínteses aquosas em condições mais brandas ganharam relevância por permitirem QDs hidrofílicos, potencialmente mais compatíveis com aplicações biológicas e ambientais, ainda que em alguns casos com menor rendimento quântico ou maior sensibilidade a defeitos superficiais (Rogach *et al.*, 2007; Costa *et al.*, 2024; Feng; Zhang; Li, 2024).

Entre os métodos de deposição diretamente em eletrodos ou filmes semicondutores, destaca-se o SILAR (do inglês, *successive ionic layer adsorption and reaction*), amplamente empregado na construção de fotoânodos e células solares sensibilizadas por QDs. No SILAR, o substrato (por exemplo, TiO_2 ou ZnO mesoporoso) é alternadamente imerso em uma solução contendo cátions metálicos (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^+ etc.) e em outra contendo ânions calcogênios (S^{2-} , Se^{2-}), com etapas de enxágue entre as imersões para remover espécies fracamente adsorvidas (Guijarro *et al.*, 2010; Zhou *et al.*, 2013; Ratnayake *et al.*, 2021). A nucleação e o crescimento do calcogeneto metálico ocorrem *in situ* na superfície do óxido, e o número de ciclos SILAR controla a espessura e a carga de QDs, permitindo boa cobertura da matriz mesoporosa e estreito contato elétrico entre o QD e o óxido (Samadpour *et al.*, 2014; Bennett; Upadhyaya, 2020). Além disso, por ser um método em solução, de baixo custo e operar em temperaturas moderadas, o SILAR é atrativo para dispositivos em larga área e para integração com arquiteturas complexas de fotoânodos (Ratnayake *et al.*, 2021; Singh *et al.*, 2022). Este método pode ser entendido pela esquematização abaixo (Figura 12):

Figura 12 - Esquema do método SILAR, ilustrando a imersão alternada do substrato em banhos contendo cátions (Cd^{2+}) e ânions (S^{2-}), intercalados por etapas de enxágue em água para remoção de espécies fracamente adsorvidas.



Fonte: Adaptado de Banu e Ravichandran (2017).

A aplicação do SILAR na deposição de QDs de CdS e CdSe sobre TiO_2 é particularmente relevante em dispositivos de conversão de energia e em fotoeletrocatalise. Em diferentes estudos, CdS e CdSe têm sido crescidos sequencialmente por SILAR, formando heteroestruturas tipo II em $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSe}$ que ampliam a faixa de absorção da luz visível e favorecem a separação espacial de cargas (Park *et al.*, 2015; Huang *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2015). A otimização do número de ciclos para cada camada, do tipo de eletrólito e da arquitetura do fotoânodo (nanofios, nanosheets, filmes mesoporosos) mostra-se determinante para maximizar a fotocorrente e a eficiência de conversão, com ganhos reportados na ordem de dezenas de por cento quando comparados a fotoânodos sem otimização de estrutura ou espessura (Huang *et al.*, 2019; Jun *et al.*, 2014; Rosiles-Perez *et al.*, 2018). Essas evidências consolidam o SILAR como rota adequada para a sensibilização de filmes de TiO_2 e ZnO com

QDs de calcogenetos de cádmio, em consonância com a estratégia prevista para o presente trabalho.

Outra abordagem central na síntese de QDs, especialmente em meio aquoso, é o método *one-pot*, no qual todos os precursores (fonte metálica, fonte de calcogênio, ligante estabilizante e, quando necessário, agente redutor) são adicionados a um único reator, e a evolução do tamanho das nanopartículas é controlada por parâmetros como temperatura, tempo de reação, pH e proporção molar dos reagentes (Duan; Song; Zhan, 2009; Sindhu *et al.*, 2017). Em soluções aquosas, ligantes tiolados hidrossolúveis, como ácido tioglicólico (TGA), ácido mercaptopropiônico (MPA) ou glutationa (GSH), desempenham papéis simultâneos de complexação do cátion metálico, fornecimento de enxofre ou coordenação superficial, conferindo estabilidade coloidal e permitindo a modulação da fotoluminescência (Rogach *et al.*, 2007; Arshad *et al.*, 2019). O método *one-pot* é particularmente atrativo em contextos acadêmicos, por dispensar etapas complexas de purificação em múltiplos solventes orgânicos e, muitas vezes, a necessidade de atmosfera rigorosamente inerte, mantendo ainda assim boa reprodutibilidade quando os parâmetros são cuidadosamente controlados (Costa *et al.*, 2024; Feng; Zhang; Li, 2024).

No caso específico de QDs de CdTe em meio aquoso, a rota *one-pot* costuma empregar sais de cádmio (por exemplo CdCl_2 ou $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$), uma fonte de telúrio reduzido (NaHTe ou espécies geradas *in situ* a partir de Na_2TeO_3) e ligantes tiolados como TGA ou MPA, em meio tamponado e sob aquecimento controlado (Rogach *et al.*, 2007; Duan; Song; Zhan, 2009).

Devido ao efeito do confinamento quântico, é possível monitorar o crescimento por espectroscopia UV-Vis e fotoluminescência, observando-se o deslocamento da banda de absorção e do máximo de emissão à medida que o tamanho aumenta, permitindo a coleta de alíquotas em diferentes tempos para obter uma série de QDs com cores distintas (Costa *et al.*, 2024). Estudos recentes de monitoramento em tempo real da síntese de CdTe, combinando espectroscopia e modelagem cinética, têm fornecido curvas de crescimento mais detalhadas, auxiliando na padronização de protocolos e na correlação entre condições sintéticas, distribuição de tamanhos e propriedades ópticas (Costa *et al.*, 2024; Feng; Zhang; Li, 2024).

Estratégias *one-pot* também foram expandidas para sistemas ternários isentos de cádmio, como CuInS_2 (CIS), visando reduzir toxicidade mantendo ampla absorção na região visível e próximo-infravermelho. Em sínteses aquosas, tais QDs podem ser obtidos a partir de sais de cobre e índio (como CuCl_2 e InCl_3), combinados a uma fonte de enxofre (Na_2S , tiouréia ou sulfeto gerado *in situ*) e ligantes tiolados biocompatíveis, como GSH ou MPA, que estabilizam as nanopartículas e influenciam a fotoluminescência (Arshad *et al.*, 2019; Zhang *et*

al., 2014). Em geral, o ajuste do pH, da razão molar Cu:In:S e do tempo de reação permite modular o gap de energia efetivo e a largura da banda de emissão, frequentemente associada a estados de defeito intrínsecos e à desordem catiônica características de CIS (Arshad *et al.*, 2019; Santos *et al.*, 2020). Rotas hidrotermais em autoclave também têm sido utilizadas para produzir CIS hidrossolúvel com bons rendimentos e estabilidade coloidal, compatíveis com aplicação em fotoânodos sensibilizados por QDs (Santos *et al.*, 2020).

Do ponto de vista de integração em dispositivos, QDs de CuInS₂ e sistemas relacionados, como CuInS₂/ZnS, têm sido explorados em células solares sensibilizadas por pontos quânticos e em fotoeletrodos para produção de hidrogênio, por aliarem coeficiente de absorção elevado, banda proibida ajustável e menor preocupação quanto à presença de cádmio (Chang *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2014; Santos *et al.*, 2020). Estratégias baseadas em síntese *ex situ* dos QDs, seguida de deposição em filmes de TiO₂ ou ZnO, competem e podem ser combinadas com abordagens *in situ* (como SILAR), permitindo controlar independentemente a qualidade coloidal do QD e a arquitetura do eletrodo (Chang *et al.*, 2013; Park *et al.*, 2022). Estudos sobre o papel dos ligantes de superfície em QDs de Cu–In–Se/S demonstram que ligantes monofuncionais e bifuncionais afetam de modo distinto a transferência de elétrons e a densidade de carga na interface, reforçando a importância da química interfacial no desempenho fotoeletroquímico desses materiais (Park *et al.*, 2022; Feng; Zhang; Li, 2024).

Em síntese, a trajetória dos QDs combina avanços históricos em síntese e compreensão de confinamento quântico com o desenvolvimento de rotas experimentais adaptadas a diferentes objetivos. Métodos organometálicos em solventes de alto ponto de ebulição permanecem como padrão para QDs altamente cristalinos, enquanto abordagens em solução aquosa, como rotas one-pot para CdTe e CIS, oferecem maior simplicidade e potencial de compatibilidade com sistemas biológicos e ambientais (Rogach *et al.*, 2007; Duan; Song; Zhan, 2009; Arshad *et al.*, 2019; Santos *et al.*, 2020). Paralelamente, o SILAR destaca-se como método de escolha para crescimento direto de QDs sobre fotoânodos de TiO₂ e ZnO, permitindo controle por ciclos de deposição, boa interface elétron-transporte e fácil escalonamento (Guijarro *et al.*, 2010; Samadpour *et al.*, 2014; Ratnayake *et al.*, 2021). A combinação dessas rotas — SILAR para CdS/CdSe em filmes semicondutores, one-pot para CdTe e sínteses aquosas/hidrotermais para CIS — fornece um conjunto coerente de estratégias sintéticas que conectam diretamente parâmetros de síntese, propriedades estruturais/ópticas e desempenho em fotoeletrocatalise, justificando sua escolha e detalhamento em um trabalho de conclusão de curso voltado ao desenvolvimento de fotoânodos nanoestruturados (Manna, 2023; Feng; Zhang; Li, 2024; Bera; Qian; Holloway, 2010).

2.6 APLICAÇÃO DOS NANOMATERIAIS

A incorporação de nanopartículas metálicas em fotoânodos de TiO_2 tem duas funções principais: atuar como sítios de captura de elétrons (função de co-catalisador) e explorar efeitos plasmônicos locais (LSPR — localized surface plasmon resonance) que ampliam a absorção óptica na região visível. Nanopartículas de prata (Ag) e ouro (Au) têm sido comumente empregadas por sua habilidade de combinar separação de cargas com aumento de absorção. Trabalhos experimentais e dissertações brasileiras demonstram que cargas pequenas de Ag sobre TiO_2 melhoram a degradação de corantes ou fármacos e aumentam a estabilidade da atividade fotoeletrocatalítica em comparação ao TiO_2 puro (Santos, 2019; Silva, 2023).

A utilização de pontos quânticos (QDs) na sensibilização de TiO_2 deve-se à possibilidade de estender sua capacidade de absorção para a faixa visível via emissão/transferência de elétrons do QD para a banda de condução do TiO_2 . A sintonização do tamanho e da composição química dos QDs permite ajustar energeticamente os níveis eletrônicos, favorecendo a injeção de elétrons e a redução da recombinação. Estudos com nanotubos de TiO_2 sensibilizados por QDs têm evidenciado aumentos significativos em densidade de corrente fotogerada e eficiência na geração de H_2 (Lima, 2022; Kim *et al.*, 2023).

Já os pontos de carbono (CDs) surgem como alternativa mais sustentável e menos tóxica aos QDs tradicionais, apresentando forte fotoluminescência, facilidade de funcionalização e boa estabilidade aquosa. Quando incorporados em fotoânodos de TiO_2 , os CDs podem atuar como mediadores de transferência eletrônica de lacunas ou elétrons, dependendo do alinhamento de bandas e das funções de superfície. Resultados reportados na literatura indicam que a incorporação de CDs em fotoânodos de TiO_2 promove aumento significativo da densidade de fotocorrente, melhora a cinética fotoeletroquímica e reduz a recombinação dos pares elétron-lacuna. Han *et al.* (2022) verificaram que fotoânodos modificados com CDs dopados com nitrogênio apresentaram densidade de fotocorrente aproximadamente 3,2 vezes superior à do TiO_2 puro, além de aumento de cerca de 160% na eficiência de extração de cargas e redução da resistência de transferência eletrônica na interface eletrodo/eletrólito, evidenciando transporte eletrônico mais eficiente. Da mesma forma, Yuan *et al.* (2023) observaram que os CDs ampliam a absorção da luz visível e favorecem a separação e migração dos portadores de carga, contribuindo para o aumento da atividade fotoeletrocatalítica e da estabilidade operacional dos eletrodos de TiO_2 . Além disso, a integração com grafeno, óxido de grafeno reduzido ou nanotubos de carbono pode fornecer caminhos eficientes para o transporte eletrônico, reduzindo a recombinação dos pares elétron-lacuna e aumentando a estabilidade mecânica do eletrodo.

Esses materiais também podem promover um discreto deslocamento da borda de absorção do TiO_2 para a região visível do espectro UV-Vis, em decorrência da formação de heterojunções e da maior mobilidade eletrônica, contribuindo para um melhor aproveitamento da radiação solar (Araujo, 2020).

2.7 APLICABILIDADE DA FOTOELETROCATÁLISE COM TiO_2

A transição de provas de conceito em laboratório para eletrodos aplicáveis em larga escala enfrenta desafios relacionados a reprodutibilidade, custo e aderência dos filmes a substratos condutores. Técnicas como anodização (geração de nanotubos diretamente sobre placas), deposição química de vapor, eletrodeposição, spray-pyrolysis e dip-coating possuem vantagens e restrições em termos de controle morfológico, tempo de processamento e possibilidade de integração com substratos comerciais (Mendes, 2021; Da silva, 2024). Adicionalmente, a estabilidade do modificador (por exemplo nanopartículas de Ag ou QDs) sob potencial aplicado e irradiação é fator crítico que limita aplicações em ensaios de longa duração.

As aplicações com TiO_2 incluem a separação fotoeletroquímica da água para produção de H_2 e a degradação de poluentes orgânicos e inorgânicos em água. Em condições favoráveis de alinhamento de bandas e eficiência de separação de cargas, fotoânodos de TiO_2 modificados têm demonstrado desempenho competitivo na produção de H_2 ; contudo, a conversão de radiação solar para combustível ainda requer aumentos significativos de corrente fotogerada e redução de perdas (Zhang *et al.*, 2022).

No tratamento de águas, o uso de TiO_2 como fotoânodo ou fotocatalisador heterogêneo tem sido amplamente estudado para decomposição de corantes, fármacos, pesticidas e outros compostos emergentes. A aplicação de um potencial externo no arranjo eletroquímico favorece a mineralização de contaminantes e a redução de subprodutos tóxicos devido à melhor eficiência de separação de carga (Fonseca, 2020; Silva, 2019).

O desenvolvimento de fotoânodos de TiO_2 para aplicações em fotoeletrocatalise tem evoluído principalmente por meio de estratégias voltadas à ampliação da absorção da radiação solar e à redução da recombinação dos pares elétron-lacuna, limitações inerentes ao TiO_2 devido à sua elevada energia de *bandgap*. Nesse contexto, a sensibilização do semiconductor com nanomateriais tem se consolidado como uma das principais linhas de pesquisa, destacando-se o uso de nanopartículas metálicas, pontos quânticos (QDs) e pontos de carbono (CDs). As nanopartículas de prata (Ag) e ouro (Au) são empregadas devido à sua capacidade de promover a ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR) e atuar como reservatórios de elétrons, favorecendo a separação de cargas e ampliando a absorção na região visível

(SANTOS, 2019; SILVA, 2023). Os QDs, por sua vez, permitem ajustar o alinhamento energético entre seus níveis eletrônicos e a banda de condução do TiO_2 por meio do confinamento quântico, aumentando a injeção de elétrons fotoexcitados e a eficiência fotoeletroquímica (LIMA, 2022; KIM *et al.*, 2023). Mais recentemente, os CDs têm recebido crescente atenção por apresentarem baixa toxicidade, elevada estabilidade química, fotoluminescência, efeito de conversão ascendente de fótons (*up-conversion*) e facilidade de funcionalização superficial, características que favorecem a transferência eletrônica e ampliam a resposta óptica do TiO_2 (HAN *et al.*, 2022; YUAN *et al.*, 2023). Paralelamente, estudos têm demonstrado que a combinação desses nanomateriais em sistemas híbridos constitui a tendência mais recente da área, permitindo explorar mecanismos sinérgicos de absorção de luz, transporte eletrônico e separação de cargas, resultando em maior eficiência na degradação fotoeletrocatalítica de poluentes e na produção fotoeletroquímica de hidrogênio (ARAÚJO, 2020; ZHANG *et al.*, 2022). Dessa forma, o estado da arte evidencia que a sensibilização de fotoanodos de TiO_2 com nanomateriais representa atualmente uma das estratégias mais promissoras para superar as limitações do semicondutor, justificando a proposta deste trabalho de desenvolver fotoanodos nanoestruturados modificados visando ao aumento da atividade fotoeletrocatalítica.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 EQUIPAMENTOS

Nesta seção são relacionados os equipamentos pertencentes ao Laboratório ILUM, os quais serviram para o desenvolvimento dos experimentos deste trabalho.

- (a) **Espectrofotômetro Ultravioleta-Visível (UV-Vis):** Para a avaliação do fenômeno de absorbância luminosa, foi utilizado o espectrofotômetro na região UV-Vis da Marca Shimadzu e modelo UV-1800 (Figura 13), onde identificou-se o pico de absorbância máxima localizada para cada análise da substância modelo.

Figura 13 - Espectrofotômetro UV-Visível.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

- (b) **Potenciostato:** Para a avaliação do controle e registro dos parâmetros de potencial e corrente elétrica associados às reações de eletrodeposição e de fotoeletrocatalise foi utilizado o Potenciostato de modelo μ Autolab tipo 3 da marca Metrohm com módulo de impedância FRA2 (Figura 14).

Figura 14 - Potenciostato μ Autolab 3.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

- (c) **Espectrofotômetro Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR):** Para a avaliação de grupos funcionais e estruturas moleculares dos pontos de carbono (PCs) foi utilizado o espectrofotômetro FTIR da marca Shimadzu, modelo IRPrestige – 21 (Figura 15).

Figura 15 - Espectrofotômetro FTIR.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

- (d) **Forno Mufla:** Para procedimentos relacionados a calcinação de materiais e de preparo do fotoanodo foi utilizado o forno mufla da marca SolidSteel (Figura 16).

Figura 16 - forno mufla.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

- (e) **Reator Hidrotermal:** Para preparo e síntese de pontos de carbonos e modificações no TiO_2 , foi utilizado o reator hidrotermal. Este equipamento apresenta como partes:

um poço de aquecimento, um controlador PID, um recipiente de Teflon interno ao reator e um reator autoclave (Figura 17).

Figura 17 - Reator Hidrotermal.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

3.2 MATERIAIS E REAGENTES

- (a) Foram utilizadas lâminas comerciais de vidro com FTO. O reagente semiconductor de deposição de TiO_2 (fase anatásio) foi adquirido comercialmente (Sigma-Aldrich), em forma de pasta (com granulometria do TiO_2 entre 20 e 30 nm). Foram utilizados etanol absoluto, acetona, água destilada e detergente neutro para limpeza das lâminas.
- (b) Para a síntese dos CDs foram utilizados ácido cítrico e L-cistina como reagentes (ambos da marca Dinâmica com pureza $> 97\%$).
- (c) Para síntese das AgNPs, os reagentes utilizados foram: ácido tânico (98%, Neon), nitrato de prata (AgNO_3 , 99%, Dinâmica), Polivinilpirrolidona (PVP, 98%, Dinâmica).
- (d) Para a síntese de QDs, os reagentes utilizados foram: cloreto de cádmio ($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, 99%, Sigma-Aldrich), o precursor de telúrio Na_2TeO_3 (pó de telúrio 99.8%, Sigma-Aldrich) e o ligante ácido mercaptopropiônico (MPA, 99%, Sigma-Aldrich).
- (e) O eletrólito empregado nos ensaios fotoeletrocatalíticos foi o Cloreto de Sódio (NaCl , 98%, Dinâmica) em uma solução a $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ junto a Rodamina B (RB,

99%, Dinâmica) em solução a $0,6 \text{ mg.L}^{-1}$ (composto modelo). A iluminação foi fornecida por LEDs UVC (100 a 280 nm) com irradiância controlada.

3.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.3.1 Síntese dos Pontos de Carbono

Os pontos de carbono (CDs) foram sintetizados por rota hidrotermal, utilizando ácido cítrico como fonte de carbono e L-cistina como fonte de nitrogênio e enxofre.

Inicialmente foram pesados 1,0 g de ácido cítrico e 0,50 g de L-cistina em balança analítica. O ácido cítrico foi dissolvido em aproximadamente 30 mL de água deionizada sob agitação magnética, em béquer de vidro. Em seguida, a L-cistina foi adicionada à solução, mantendo-se a mistura sob agitação e aquecimento brando (cerca de 40–50 °C) até a obtenção de uma solução homogênea. Após a completa dissolução dos reagentes, o volume foi transferido para um balão volumétrico de 50 mL e completado com água deionizada, obtendo-se a solução precursora.

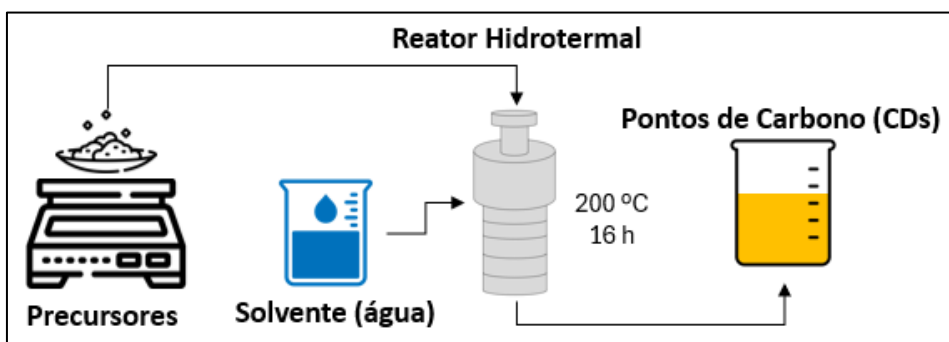
A solução preparada foi transferida para o vaso interno de Politetrafluoretileno (PTFE) de uma autoclave hidrotermal de aço inox, com volume nominal de 100 mL, preenchendo cerca de 50% de sua capacidade, de forma a garantir espaço para expansão durante o aquecimento. A autoclave foi devidamente fechada e colocada em estufa com controle de temperatura, sendo submetida a tratamento térmico a 200 °C por 16 h. Durante esse período, ocorreu a carbonização parcial dos precursores orgânicos e a formação dos pontos de carbono dopados com N e S.

Ao término do tempo de reação, a autoclave foi retirada da estufa e deixada resfriar naturalmente até atingir temperatura ambiente, antes de ser aberta, por questões de segurança. A solução resultante apresentou coloração amarelada a marrom-clara, característica de suspensões de pontos de carbono em meio aquoso.

A suspensão foi então submetida a uma etapa de purificação. Assim, a amostra foi centrifugada a 4.000 rpm por 30 min em centrífuga apropriada, com o objetivo de remover partículas maiores e resíduos não completamente carbonizados. O sobrenadante foi coletado cuidadosamente e filtrado em filtro de seringa com poro de $0,45 \mu\text{m}$, obtendo-se uma suspensão mais homogênea de CDs.

A suspensão filtrada foi armazenada em frascos de vidro âmbar, mantidos sob refrigeração (cerca de 4–8 °C) e protegidos da luz direta. Segue abaixo uma imagem do fluxograma da síntese dos CDs (Figura 18) e da dispersão dos CDs (Figura 19):

Figura 18 - Esquema da síntese de pontos de carbono (CDs).



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Figura 19 - Dispersão de pontos de carbono (CDs) em água.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

3.3.2 Síntese das nanopartículas de prata

As nanopartículas de prata (AgNPs) foram sintetizadas em meio aquoso, utilizando nitrato de prata (AgNO_3) como fonte de íons Ag^+ , ácido tânico como agente redutor e estabilizante e polivinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizante polimérico.

Inicialmente, foram preparadas soluções estoque em água deionizada:

- Solução de AgNO_3 :** preparou-se uma solução aquosa de nitrato de prata com concentração de $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, a partir da dissolução da massa correspondente de sal em balão volumétrico apropriado. A solução foi armazenada em frasco âmbar, protegida da luz.
- Solução de ácido tânico:** foi preparada uma solução aquosa de ácido tânico com concentração nominal de $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, obtida pela dissolução do reagente em água deionizada sob agitação magnética, até completa dissolução. A solução também foi armazenada em frasco âmbar.
- Solução de PVP:** foi preparada uma solução de PVP a 1% ($\text{m} \cdot \text{v}^{-1}$), pela dissolução da massa correspondente de polímero em água deionizada sob aquecimento brando

(≈ 40 a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$) e agitação magnética, até completa dissolução. Após o resfriamento à temperatura ambiente, a solução foi utilizada como agente estabilizante.

As soluções preparadas foram utilizadas na etapa de síntese de forma a obter, no meio reacional, concentração final de AgNO_3 da ordem de $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, excesso moderado de ácido tânico em relação aos íons Ag^+ e concentração de PVP em torno de 0,1 a 0,2% ($\text{m}\cdot\text{v}^{-1}$).

A síntese das AgNPs foi realizada em béquer de vidro sob agitação magnética e controle de temperatura. Inicialmente, transferiu-se para o recipiente de reação um volume adequado da solução de PVP 1% ($\text{m}\cdot\text{v}^{-1}$), completando-se com água deionizada até aproximadamente 70 a 80% do volume final desejado. A mistura foi mantida sob agitação magnética e aquecida até uma temperatura em torno de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

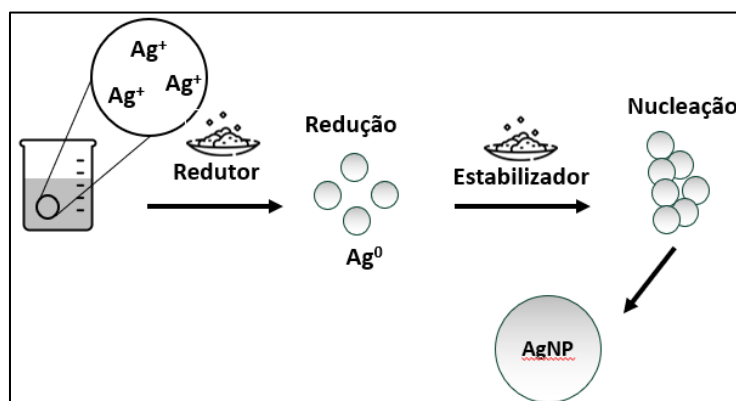
Em seguida, adicionou-se à solução de PVP uma alíquota da solução de ácido tânico $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, de forma a se obter uma razão molar ácido tânico: Ag^+ maior que 1 (excesso de agente redutor), favorecendo a completa redução dos íons prata e a estabilização das nanopartículas formadas. A solução foi mantida sob agitação por alguns minutos, até homogeneização.

Após o ajuste da temperatura e da composição do meio, foi adicionada, sob agitação constante, a solução de AgNO_3 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, de maneira lenta e controlada (por exemplo, gota a gota com pipeta ou bureta), até atingir a concentração final de aproximadamente $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Ag^+ na suspensão. Durante a adição e o prosseguimento da reação, esperou-se a mudança gradual da coloração da solução, passando de incolor para tonalidades amareladas ou amarronzadas, indicativas da formação de nanopartículas de prata dispersas.

A reação foi mantida sob agitação e temperatura constante de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ por um período de 30 min, tempo suficiente para permitir a redução dos íons Ag^+ pelo ácido tânico e a estabilização das AgNPs pelo PVP. Ao final desse período, o aquecimento foi desligado e a suspensão deixada resfriar até temperatura ambiente sob agitação.

Assim, a suspensão de AgNPs foi armazenada em frascos de vidro âmbar, devidamente identificados, sob refrigeração leve (4 a $8\text{ }^{\circ}\text{C}$), protegida da luz. Antes das análises de caracterização ou de sua utilização em experimentos subsequentes, as amostras foram homogeneizadas por agitação manual ou mecânica suave. Segue abaixo uma imagem do fluxograma da síntese (Figura 20) e da dispersão dos AgNPs (Figura 21):

Figura 20 - Esquema de síntese de AgNPs.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Figura 21 - Dispersão de AgNPs em água.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

3.3.3 Síntese dos pontos quânticos

Os pontos quânticos de CdTe foram obtidos adicionando-se todos os reagentes em um único sistema reacional aquoso, dispensando o uso de atmosfera inerte.

a) Preparação do Sistema e Complexação do Cádmio:

Montou-se um sistema de reação utilizando um balão de fundo redondo de três bocas (100 mL), acoplado a um condensador de refluxo e a um termômetro digital imerso na solução.

Adicionaram-se 50 mL de água deionizada (Milli-Q) ao balão de reação sob agitação magnética constante (500 RPM).

Dissolveram-se 0,10 mmol de cloreto de cádmio hemi-hidratado ($CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$, 22,8 mg).

Injetaram-se 0,24 mmol do agente estabilizante de superfície: Ácido 3-Mercaptopropiônico (MPA, 21,0 μL).

Ajustou-se imediatamente o pH da solução para $10,5 \pm 0,1$ através da adição gota a gota de uma solução de NaOH $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, até que a solução esbranquiçada do complexo de cádmio-tiol ficasse completamente límpida.

b) Introdução do Precursor de Telúrio e Nucleação:

Adicionaram-se 0,02 mmol de telurito de sódio (Na_2TeO_3 , 4,4 mg) diretamente à solução límpida do complexo sob agitação vigorosa (800 RPM).

Acionou-se o sistema de aquecimento (banho de óleo), o qual foi programado para atingir a temperatura de ebulição branda da água ($\approx 100^\circ\text{C}$).

Monitorou-se a temperatura da mistura. No instante exato em que a solução atingiu o refluxo estável e a marca de 100°C , fixou-se este momento como o tempo zero (t_0) e iniciou-se a cronometragem da reação.

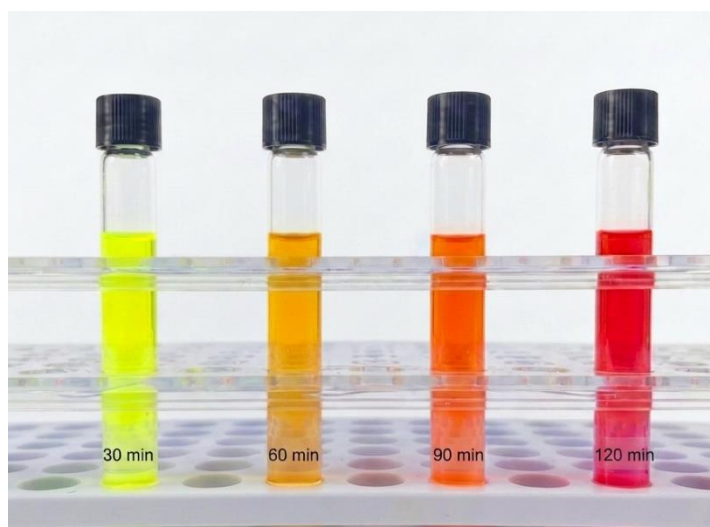
c) Monitoramento Cinético e Amostragem (Crescimento):

Extraíram-se alíquotas de 3 mL do meio reacional com o auxílio de uma micropipeta em intervalos fixos de 30, 60, 90 e 120 minutos.

Transferiu-se cada alíquota imediatamente para um tubo eppendorf imerso em banho de gelo (0°C) por 2 minutos, realizando o choque térmico para estagnar o crescimento das nanopartículas.

Encaminharam-se as alíquotas resfriadas para as caracterizações espectroscópicas UV-Vis, a qual mediu-se a absorbância entre 450 nm e 650 nm para monitorar o deslocamento para o vermelho do primeiro pico de transição excitônica. A imagem abaixo demonstra as alíquotas retiradas e caracterizadas (Figura 22).

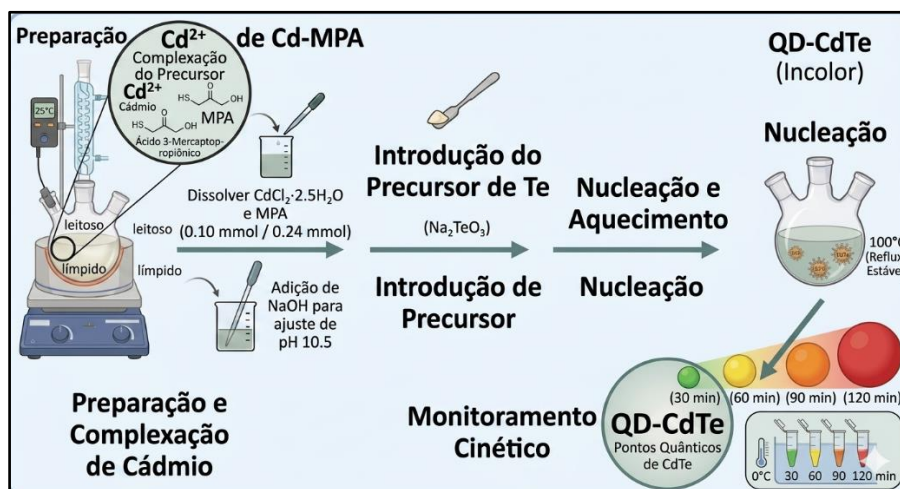
Figura 22 - Síntese de QDs em 30, 60, 90 e 120 min.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Segue abaixo um esquema da síntese dos pontos quânticos (Figura 23):

Figura 23 - Esquema da síntese de pontos quânticos.



Fonte: Elaborado pelo autor, gerada por IA (2026).

Uma vez que os ensaios de produção foram excelentes, escolheu-se para criação do fotoanodo o PQs produzidos a 30 min de síntese. Pois, PQs menores (como os obtidos em 30 min, que emitem na faixa do amarelo/verde) possuem um bandgap maior devido ao forte efeito de confinamento quântico. Isso fornece uma força motriz termodinâmica muito maior para uma injeção rápida e eficiente de elétrons no suporte de TiO_2 (Monika *et al.*, 2023).

Assim escolheu-se a dispersão composta por PQs de coloração verde, o que pode ser entendido observado pela imagem abaixo (Figura 24).

Figura 24 - Dispersão de QDs à uma síntese de 30 min.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

3.4 DEPOSIÇÃO DAS CAMADAS NAS LÂMINAS COM FTO

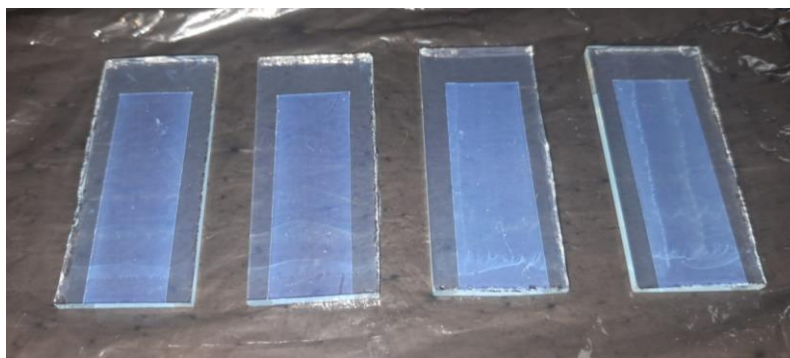
As lâminas de FTO (2×4 cm) foram submetidas à limpeza sequencial em banho ultrassônico com detergente neutro, água deionizada, acetona e etanol, por 10 minutos em cada etapa, conforme metodologia adaptada de Mindroiu *et al.* (2023). Após a limpeza, as amostras

foram secas em corrente de ar e a área ativa ($2,5 \pm 0,1 \text{ cm}^2$) foi delimitada com fita Scotch da marca 3M, deixando uma borda livre para o contato elétrico.

A partir das lâminas delimitadas, foi feita a adição da pasta de TiO_2 pelo método Doctor Blade, que consiste em espalhar a pasta sobre a camada contendo o FTO utilizando uma lâmina niveladora (blade), obtendo uma espessura de aplicação.

Após a aplicação, as lâminas com TiO_2 foram calcinadas a 400°C por 15 min, depois a 450°C por mais 15 min, e pôr fim a 500°C por 15 min em forno mufla, de modo a melhorar a aderência do filme. Essa metodologia é adaptada de Mindroiu *et al.* (2023) e Noh *et al.* (2015), que reportaram excelente estabilidade em filmes de TiO_2 depositados sobre FTO. O processo pode ser entendido pela imagem abaixo (Figura 25):

Figura 25 – Exemplos de Lâminas de FTO e TiO_2 Depositado.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Este método será replicado diversas vezes variando o nanomaterial para cada lâmina com FTO, fixando o mesmo semicondutor TiO_2 .

3.5 SENSIBILIZAÇÃO DAS PLACAS COM TiO_2 COM NANOMATERIAIS

A sensibilização foi feita através do método de banho químico, onde as placas com TiO_2 foram inseridas em béqueres contendo nanomateriais dispersos e deixadas mergulhadas por um certo, o tempo padronizado foi de 24h para qualquer dispersão de nanomaterial, o que pode ser entendido através da imagem abaixo (Figura 26):

Figura 26 - Imersão de plaquinhas com TiO_2 em uma dispersão com nanomateriais.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Após a imersão, foi possível obter placas com TiO_2 sensibilizadas com pontos de carbonos, pontos quânticos e nanopartículas de prata, ao todo foram feitas 4 placas sensibilizadas para cada nanomaterial, totalizando 12 placas testadas. A figura abaixo mostra as placas com TiO_2 sensibilizadas com os nanomateriais (Figura 27):

Figura 27 - Placas com TiO_2 comparativos, a) apenas TiO_2 , b) sensibilização com CDs, c) sensibilização com AgNPs e d) sensibilização com QDs.

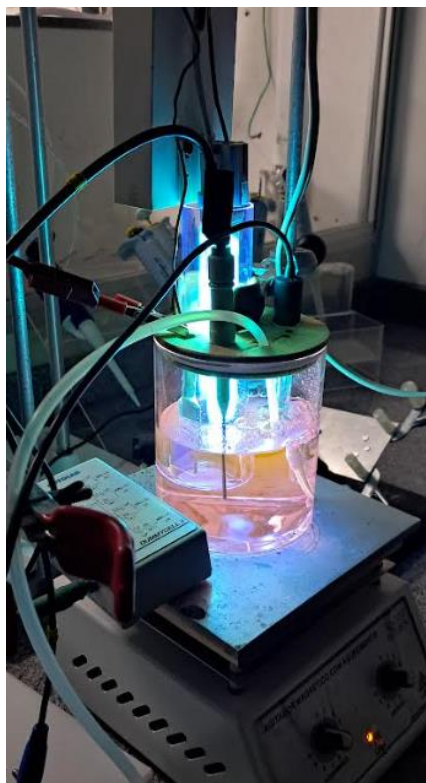


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

3.6 MONTAGEM DO SISTEMA FOTOELETROQUÍMICO

A montagem do reator de bancada que foi utilizado nos experimentos baseou-se em um sistema fotoeletroquímico, configuração clássica para estudos cinéticos, conforme mostrado abaixo (Figura 28). Além de basear-se no reator desenvolvido por Brasil (2024):

Figura 28 - Sistema fotoeletroquímicos para estudo cinético.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

O sistema contou com três eletrodos:

- Eletrodo de trabalho: FTO modificado (área 8 cm²), ou seja, nosso fotoanôdo modificado ou não com nanomateriais;
- Contraeletrodo: bastão de platina (Ø 1 mm, L 5 cm) (Figura 29);

Figura 29 - Contraeletrodo de platina



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

- Eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl 3 mol·L⁻¹) (Figura 30).

Figura 30 - Eletrodo de referência.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Além dos componentes descritos, o reator passou a contar com uma tampa de encaixe com recipiente cilíndrico (Figura 31) com entradas para os eletrodos, além de entrada dos componentes: tubo de quartzo (Figura 32) com o objetivo de permitir a utilização da lâmpada ultravioleta submersas no volume interno do reator, sem contato com a solução, além da bomba com mangueira de aeração (Figura 33). Os ensaios de degradação foram feitos com a lâmpada UV-C com potência nominal de 9 W empregada com auxílio de um suporte (Figura 34).

Figura 31 - Tampa e recipiente do reator.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Figura 32 - Tubo de quartzo



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Figura 33 - Bomba (esquerda) e mangueira (direita) para aeração.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Figura 34 - Suporte de lâmpada UV.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

O recipiente de vidro que é o corpo do reator possuía geometria cilíndrica com diâmetro interno de 92 mm, espessura de parede de 2,5 mm e altura aproximada de 100 mm, resultando em um volume interno de cerca de 665 mL.

Na tampa do reator foram feitos furos de 41,0; 14,5; 7,0; 5,0; 14,5 e 14,5 mm de diâmetro, para acomodar o termômetro, a lâmpada, os três eletrodos (trabalho, contra e referência) e a mangueira conectada a uma bomba de aeração para aquário, com vazão fixa de $4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. A agitação do meio reacional foi realizada por meio de um agitador magnético com barra de agitação.

O eletrólito utilizado foi a solução de NaCl $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em pH natural (em torno de 6,5). A concentração da substância modelo ficou em torno de $6 \cdot 10^{-7} \text{ g/mL}$, durante os ensaios foram utilizados um volume padrão de 400 mL de solução pronta sem aquecimento durante os ensaios, à uma temperatura padrão de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A diferença de potencial aplicada foi de $+1,0 \text{ V}$ vs Ag/AgCl, e a corrente foi monitorada por potenciostato.

3.7 AVALIAÇÃO FOTOELETROCATÁLICA

Avaliou-se a degradação do corante Rodamina B em meio de NaCl. As soluções foram agitadas por 30 minutos no escuro para atingir equilíbrio de adsorção. Em seguida, a iluminação foi iniciada e o potencial aplicado simultaneamente.

Amostras de 3 mL foram coletadas a cada 20 minutos (até 120 minutos) e analisadas por espectrofotômetro UV-Vis, medindo-se a absorbância a 554 nm (λ_{max} da RB).

A correlação de concentração e absorbância foi realizada através da regressão linear:

$$A = a \cdot C + b \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

- C : concentração após um certo tempo de degradação;
- a : coeficiente angular;
- b : coeficiente linear;
- A : absorbância medida após um certo tempo de degradação.

Foram realizados experimentos controle:

- TiO_2 puro sem modificadores apenas com potencial luminoso (fotocatálise);
- TiO_2 puro sem modificadores com potencial luminoso e elétrico (fotoeletrocatalise);
- TiO_2 com modificadores e potencial luminoso e elétrico aplicados (fotoeletrocatalise).

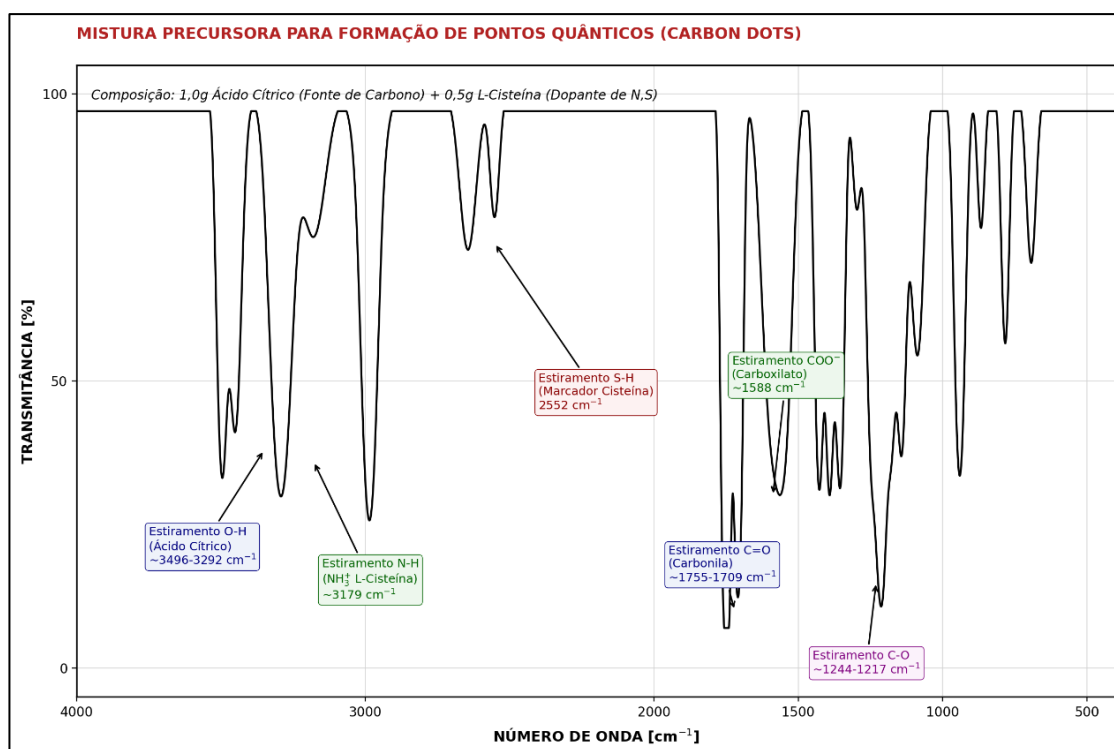
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS

4.1.1 Caracterização dos pontos de carbono (CDs)

Para a caracterização dos pontos de carbono, foi realizada a avaliação por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) onde inseriu-se a amostra de CDs em uma pastilha de brometo de potássio (KBr) e realizou-se a análise no espectrofotômetro. Assim encontrou-se o seguinte espectro (Figura 35).

Figura 35 - Espectro de pontos de carbono com precursores L-cistina e ácido cítrico.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A partir dele é possível entender alguns grupos funcionais presente na superfície dos pontos de carbono como os grupos (O-H) que se encontram na faixa de 3496 a 3292 cm⁻¹, grupos (N-H) para a banda específica de 3179 cm⁻¹, grupos (S-H) em 2552 cm⁻¹, grupos (C=O) na faixa de 1755 a 1709 cm⁻¹, grupos (COO⁻) em 1588 cm⁻¹ e grupo (C-O) na faixa de 1244 a 1217 cm⁻¹.

Os grupos funcionais identificados no espectro de FTIR estão em concordância com resultados descritos na literatura para pontos de carbono sintetizados a partir de ácido cítrico e L-cisteína. Färkkilä *et al.* (2023) observaram bandas largas entre aproximadamente 3200 e 3500 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento de grupos hidroxila (O-H) e amina (N-H), além de bandas entre 1700 e 1600 cm⁻¹ relacionadas aos grupos carbonila (C=O) e carboxilato (COO⁻), bem como

absorções entre 1200 e 1300 cm^{-1} correspondentes às ligações C–O presentes na superfície dos nanomateriais. De forma semelhante, o espectro obtido neste trabalho apresentou bandas em 3496–3292 cm^{-1} , 3179 cm^{-1} , 2552 cm^{-1} , 1755–1709 cm^{-1} , 1588 cm^{-1} e 1244–1217 cm^{-1} , indicando a presença desses mesmos grupos funcionais. Segundo Ren, Malfatti e Innocenzi (2021), tais grupos superficiais desempenham papel fundamental na elevada hidrofiliidade, estabilidade coloidal e capacidade de transferência de cargas dos pontos de carbono, características desejáveis para sua aplicação como sensibilizadores em sistemas fotoeletrocatalíticos. Dessa forma, os resultados obtidos confirmam que a rota sintética empregada foi eficiente na obtenção de pontos de carbono com composição superficial compatível com a descrita em trabalhos recentes da literatura.

Além da confirmação estrutural pelos grupos funcionais identificados, é possível identificar as características visuais que corroboram com a formação dessa classe de nanomateriais, como a coloração amarelada resultante do processo de carbonização hidrotermal e a forte luminescência, em coloração azulada, exibida sob exposição à radiação ultravioleta, conforme apresentado na Figura 36 abaixo.

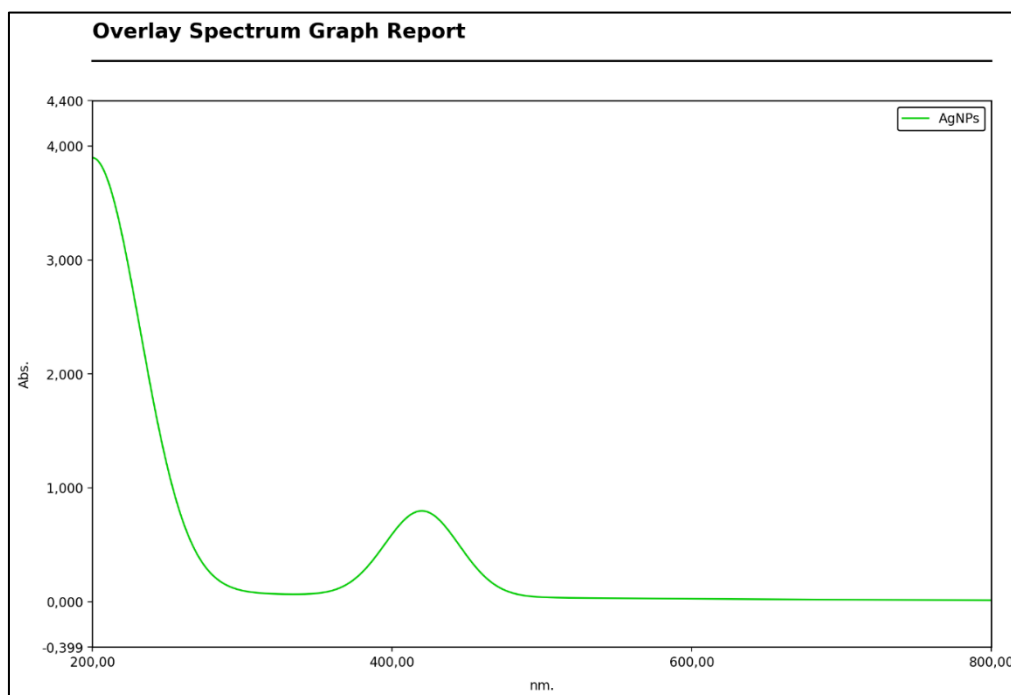
Figura 36 - Dispersão de pontos de carbono (CDs) na presença de luz UV.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

4.1.2 Caracterização das nanopartículas de prata (AgNPs)

Foi possível confirmar a formação das nanopartículas de prata metálica (AgNPs), através do pico característico de ressonância plasmônica, entre 400 - 450 nm, registrado no espectro de absorção no UV-visível e apresentado na Figura 37.

Figura 37 - Espectro AgNPs.

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

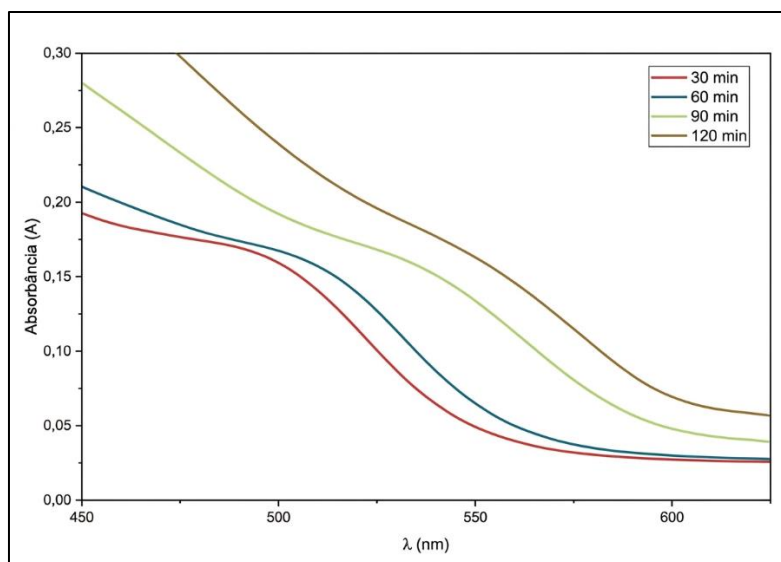
A banda característica centrada na região de aproximadamente 400–450 nm, é descrita na literatura como evidência da formação de nanopartículas de prata metálica. Essa banda está associada ao fenômeno de Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada (Localized Surface Plasmon Resonance – LSPR), resultante da oscilação coletiva dos elétrons livres na superfície das nanopartículas quando excitados pela radiação incidente. Fu *et al.* (2021), ao sintetizarem AgNPs empregando nitrato de prata, citrato de sódio e boroidreto de sódio, observaram um pico de absorção em aproximadamente 400 nm, atribuído à formação de nanopartículas esféricas estáveis. De maneira semelhante, Khalir *et al.* (2020) relataram que nanopartículas de prata apresentam bandas plasmônicas entre 400 e 450 nm, dependendo do tamanho das partículas, distribuição granulométrica e meio dispersante. Assim, o espectro obtido neste trabalho confirma a formação das AgNPs sintetizadas, indicando que a metodologia empregada foi eficiente e produziu nanopartículas com comportamento óptico compatível ao descrito na literatura para materiais destinados a aplicações fotocatalíticas e fotoeletrocatalíticas.

4.1.3 Caracterização dos Pontos Quânticos (QDs)

A técnica de espectroscopia no UV-visível tem sido aplicada no acompanhamento da síntese de pontos quânticos, possibilitando avaliar a região onde ocorre a máxima absorção de luz. Os espectros registrados para PQs de CdTe com diferentes tempos de síntese, são

apresentados na Figura 38 abaixo, onde é possível observar absorção na faixa de 480 - 580 nm, característico para PQs de CdTe.

Figura 38 - Espectro QDs.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Através do espectro UV-Vis obtido para os pontos quânticos é possível observar um deslocamento da região de absorção com o aumento do tempo de síntese. Esse comportamento está de acordo com o descrito na literatura para pontos quânticos obtidos por rota química, nos quais o crescimento das nanopartículas promove redução do *bandgap* em razão do efeito de confinamento quântico, ocasionando o deslocamento da absorção para maiores comprimentos de onda (*red shift*). Monika, Mahalakshmi e Senthil Pandian (2023) observaram comportamento semelhante para pontos quânticos de CdS/CdSe utilizados na sensibilização de TiO₂, verificando que o aumento do tamanho das nanopartículas resultou em maior absorção da radiação visível e melhor aproveitamento da energia luminosa. De forma complementar, Murray, Kagan e Bawendi (2000) destacam que a posição da borda de absorção dos pontos quânticos constitui um dos principais indicativos do tamanho médio das nanopartículas e da eficiência do confinamento quântico. Assim, os espectros obtidos neste trabalho confirmam a formação dos pontos quânticos e evidenciam que o aumento do tempo de síntese influenciou diretamente suas propriedades ópticas, comportamento compatível com o esperado para nanocristais semicondutores destinados à aplicação em fotoeletrocatalise.

Assim como os CDs, os QDs apresentam luminescência ao entrar em contato com a luz UV, o que pode ser observado pela imagem abaixo (Figura 39).

Figura 39 - Dispersão de QDs em contato com Luz UV.

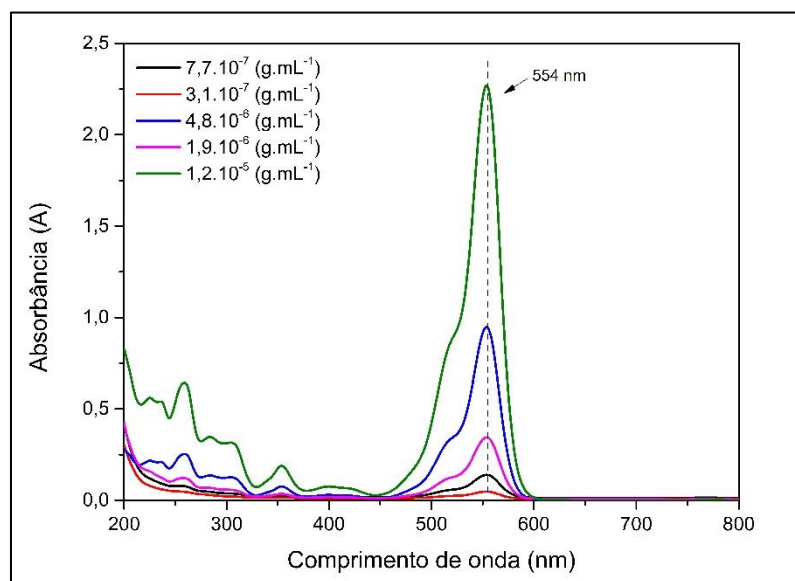


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A emissão de fluorescência observada quando os pontos quânticos foram irradiados com luz ultravioleta confirma uma das principais propriedades ópticas desses nanomateriais. A luminescência ocorre em consequência da recombinação radiativa dos pares elétron-lacuna após a excitação eletrônica, sendo sua intensidade diretamente relacionada à qualidade cristalina e aos defeitos superficiais das nanopartículas. Segundo Monika, Mahalakshmi e Senthil Pandian (2023), pontos quânticos de CdS apresentam intensa emissão luminosa sob radiação UV, característica que evidencia o efeito de confinamento quântico e confirma a formação de nanocristais semicondutores. Dessa forma, a fluorescência apresentada na Figura 39 constitui uma evidência qualitativa adicional da obtenção bem-sucedida dos pontos quânticos sintetizados neste trabalho.

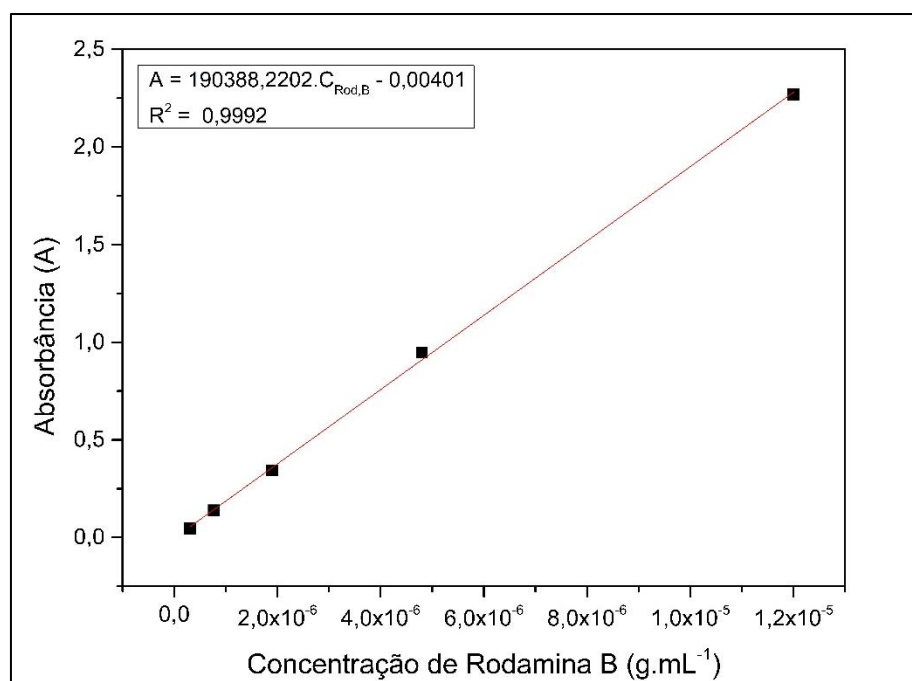
4.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO E TESTE DE ADSORÇÃO

Na avaliação por espectroscopia UV-Vis é possível obter uma correlação linear entre absorvância e concentração, mas há a necessidade de se ter um pico gerado no espectro. É o que ocorre com a rodamina B que apresenta um pico característico no comprimento de onda em 554 nm, assim podemos encontrar valores de absorvância específico em concentração específica (Figura 40).

Figura 40 - Curvas para concentrações específicas.

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Através desses valores, para fins de estudo de cinética fez-se o gráfico da absorvância específica por concentração específica no comprimento padrão de 554 nm. Obtendo-se uma reta que pode ter sua equação aproximada a partir da regressão linear, o que pode ser entendido abaixo na (Figura 41).

Figura 41 - Regressão linear da absorvância em função da concentração em 554 nm de solução rodamina B.

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Assim a equação para a concentração em função da absorvância ficou:

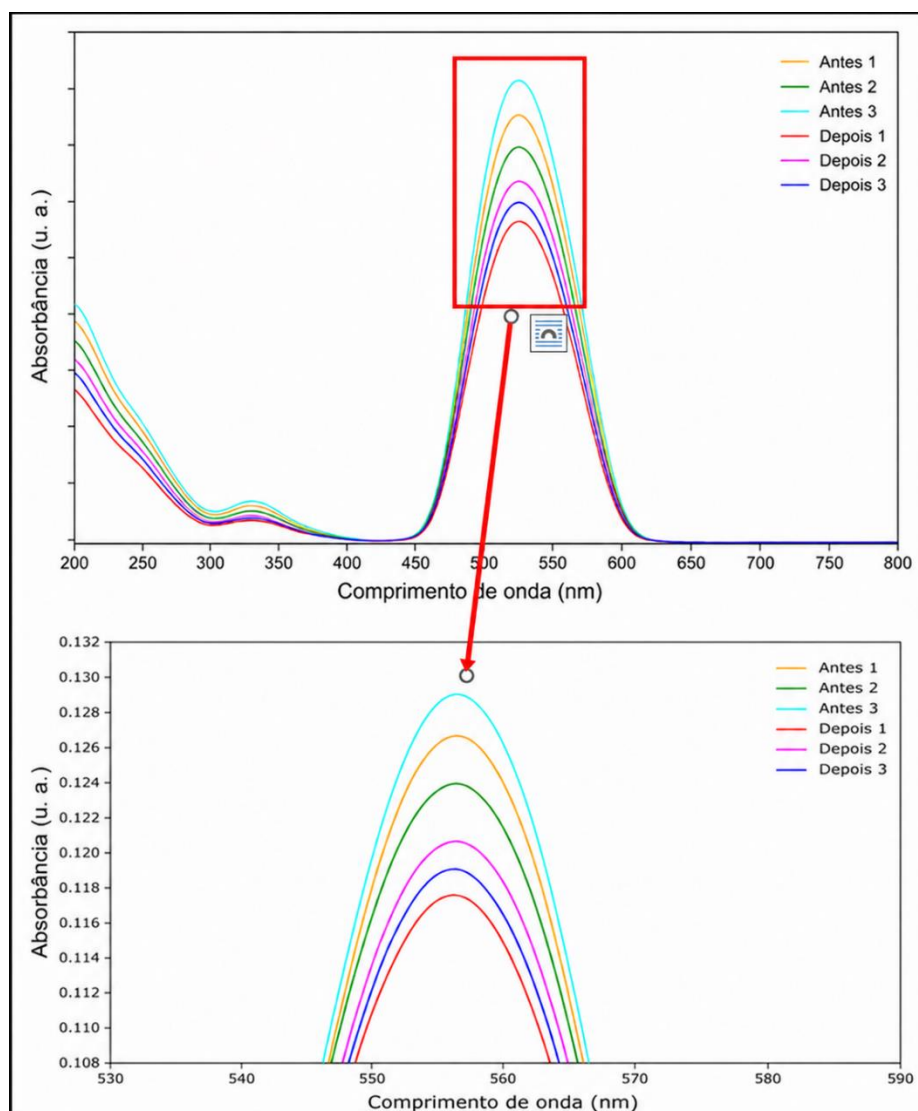
$$C = (5,2524 \cdot A + 0,02106) \cdot 10^{-6} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

- C: é a concentração dada uma absorbância específica (g/mL);
- A: é a absorbância específica.

Antes dos testes fotoeletrocatalíticos foi feito um teste para verificar os efeitos adsorptivos da rodamina B na placa de FTO com TiO_2 . Assim inseriu-se uma placa com TiO_2 pronta em um béquer com solução de rodamina B de mesma concentração utilizada nos testes fotoeletrocatalítico de $6 \cdot 10^{-7}$ g/mL, fez-se a leitura da absorbância da solução no UV-Vis (triplicata) antes da inserção da placa, posteriormente deixou-se por 24h mergulhada e após este período avaliou-se novamente a absorbância da solução (triplicata), obtendo-se o gráfico abaixo (Figura 42).

Figura 42 - Espectro de teste de adsorção da rodamina B em um fotoanodo.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Através da (Figura 42) foi possível verificar que houve adsorção na placa, uma vez que a absorbância média diminuiu e, conseqüentemente, a concentração também já que há uma relação linear entre as duas variáveis. Assim em valores numéricos, a absorbância antes do teste

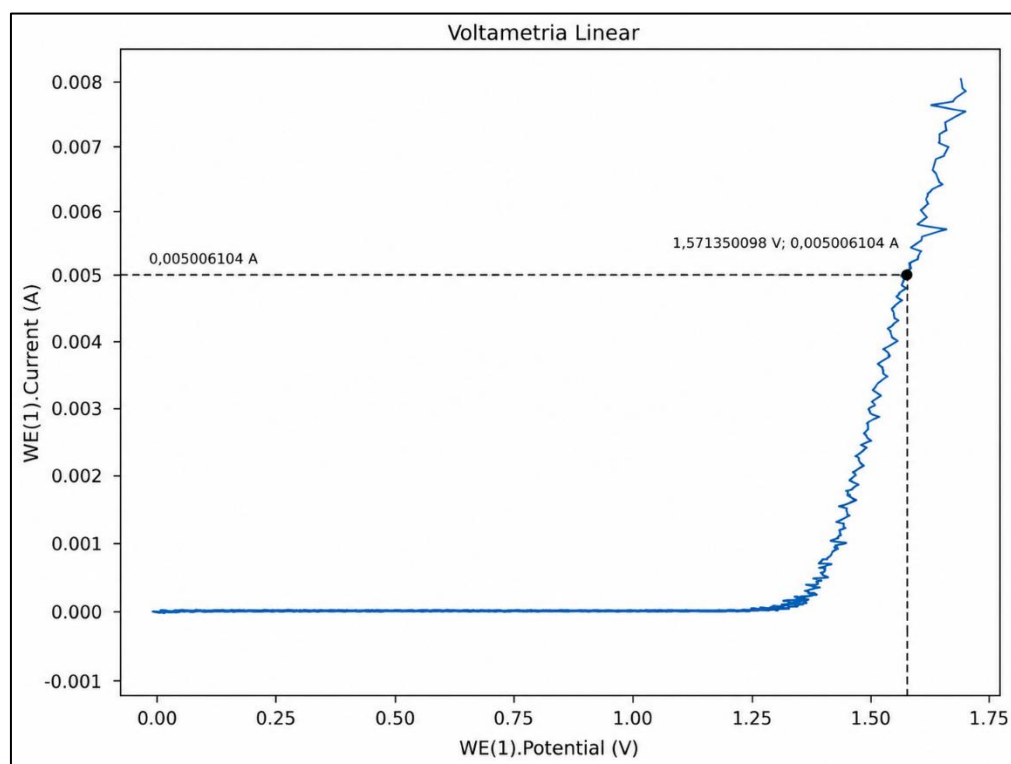
tinha valor médio de $0,127$ e diminuiu após teste para $0,118$ em média, que em termos de concentração representa $6,88 \cdot 10^{-7}$ e $6,41 \cdot 10^{-7}$ g/mL, respectivamente. Esta variação por adsorção não é significativa nos testes de fotoeletrodegradação.

4.3 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO POR FOTOANODOS PRODUZIDOS

4.3.1 Ensaio de determinação de tensão aplicada nos fotoanodos

Antes dos testes fotoeletrocatalítico foi realizado também a avaliação da voltametria linear que é a aplicação de uma tensão variada, de intervalo padronizado que para este experimento foi de 0 a 2 V, tendo sua corrente medida a cada tensão variada, de modo a termos o gráfico abaixo (Figura 43).

Figura 43 - Voltametria linear para os fotoanodos.



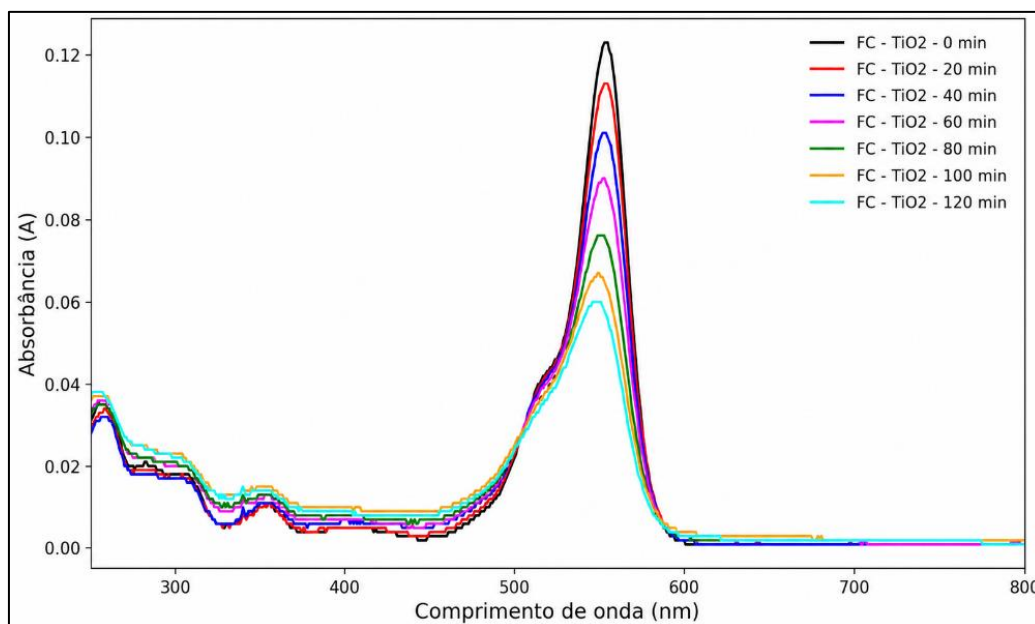
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Através deste ensaio foi possível identificar que o fotoanodo trabalha até uma certa tensão limite, em torno de 1,25 V, que quando ultrapassada ocorre o fenômeno de oxidação da água. Assim o ideal para que não ocorra a disputa entre a degradação da Rodamina B no fotoanodo com a oxidação da água, optou-se por trabalhar com uma tensão fixa de 1,0 V, menor que a tensão limite observada e com corrente estável.

4.3.2 Ensaio com TiO_2 puro sem modificadores (Fotocatálise)

Este ensaio fotocatalítico com placa contendo TiO_2 foi realizado a fim de validar se a fotoeletrocatalise foi mais efetiva na degradação ou não. Assim com o reator montado e com a solução e os fotoanodos todos preparados, promoveu-se a irradiação com luz na região UV-C, sem aplicação do potencial elétrico, posteriormente foi realizada a avaliação por UV-Vis de alíquotas a cada 20 min de processo, durante um tempo total de 120 min, gerando o gráfico abaixo (Figura 44).

Figura 44 - Espectros de ensaio fotocatalítico com placa com TiO_2 sem modificador.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

O ensaio finalizou com absorvância em 0,060; conforme a Tabela 1 abaixo:

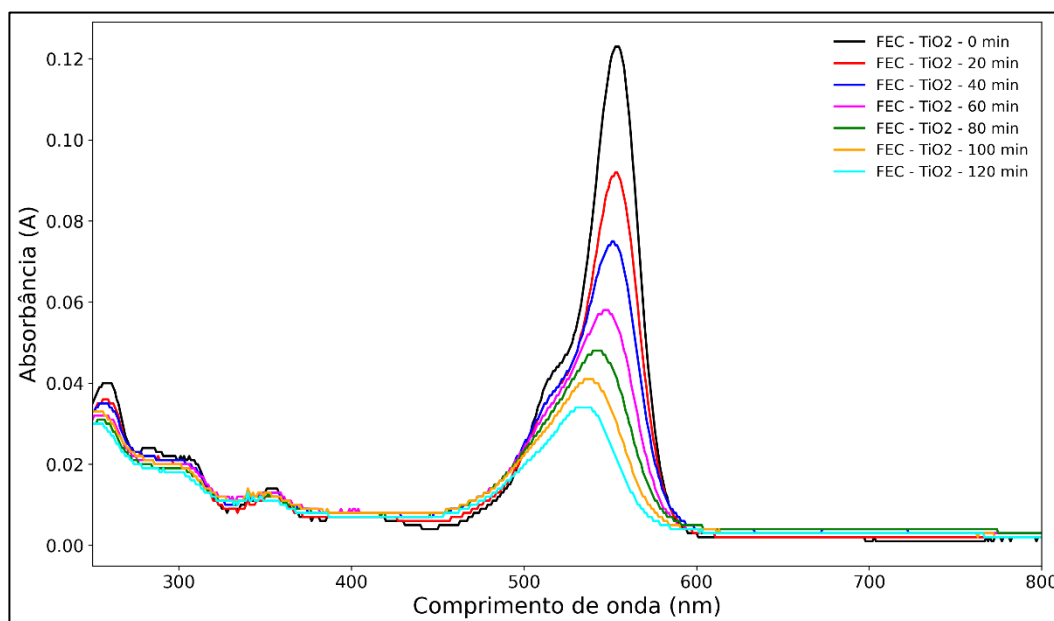
Tabela 1 - Pico máximo de absorvância x tempo (min) fotocatalise sem modificadores.

Tempo (min)	Absorvância Pico	Concentração (10^{-7} g/mL)
0	0,123	6,67
20	0,113	6,14
40	0,101	5,52
60	0,090	4,94
80	0,076	4,20
100	0,067	3,73
120	0,060	3,36

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

4.3.3 Ensaio com TiO_2 puro sem modificadores (Fotoeletrocatalise)

Para fotoeletrocatalise temos que o mesmo ensaio anterior foi reproduzido com a diferença agora na aplicação do potencial elétrico junto com o potencial luminoso por lâmpada UV-C. Assim fez-se a leitura no UV-Vis de alíquotas e foi gerado o gráfico abaixo (Figura 45).

Figura 45 - Espectros de ensaio fotoeletrocatalítico com placa com TiO_2 sem modificador.

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Os ensaios finalizaram com absorvância em torno de 0,034; conforme a Tabela 2 abaixo:

Tabela 2 - Pico máximo de absorvância x tempo (min) fotoeletrocatalise sem modificadores.

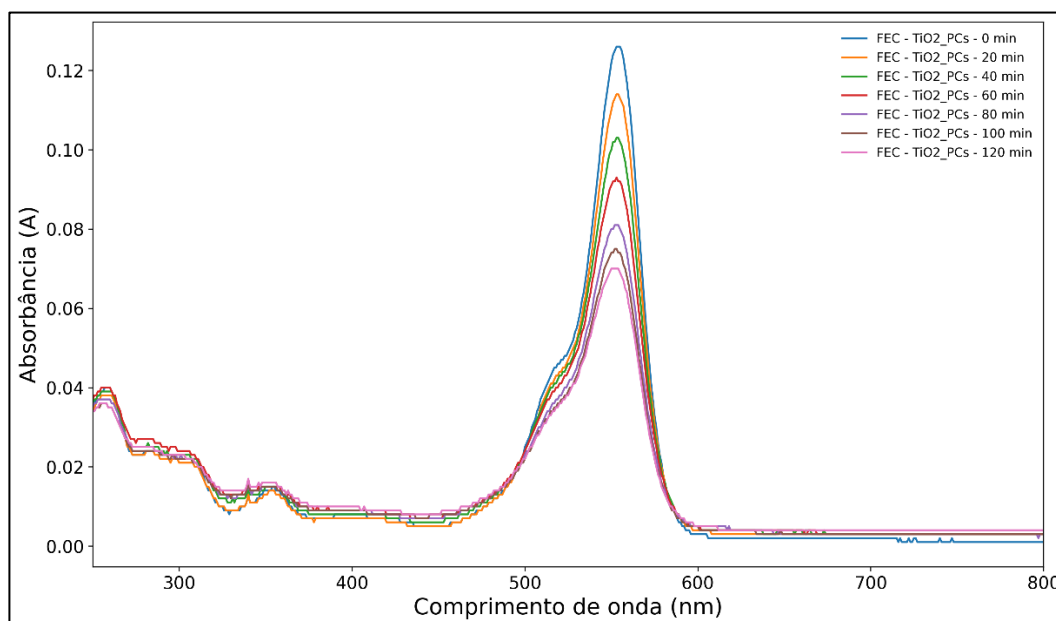
Tempo (min)	Absorvância Pico	Concentração (10^{-7} g/mL)
0	0,123	6,67
20	0,092	5,04
40	0,075	4,15
60	0,058	3,26
80	0,048	2,73
100	0,040	2,31
120	0,034	2,00

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Observou-se que a concentração final na fotoeletrocatalise foi cerca de 40% menor que a fotocatalise, eficiência que já era relatada na literatura e foi checada para seguimento de etapas posteriores com adição de modificadores sensibilizados nas placas.

4.3.4 Ensaio com TiO_2 sensibilizado com nanomateriais (Fotoeletrocatalise)

Este ensaio ocorreu de maneira semelhante a montagem do sistema anterior, as únicas mudanças foi a utilização do fotoanodo sensibilizado com nanomaterial e da solução que foi renovada. O primeiro fotoanodo modificado que foi testado foi o sensibilizado com pontos de carbono (CDs). O tempo de aplicação dos potenciais luminoso e elétrico seguiram o padrão de 120 min propostos nos ensaios anteriores com avaliação de alíquotas a cada 20 min. Assim plotou-se o gráfico a seguir (Figura 46).

Figura 46 - Espectros de ensaio fotoeletrocatalítico com pontos de carbono (CDs) como modificadores.

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Os ensaios finalizaram com absorvância em torno de 0,070; conforme a Tabela 3 abaixo:

Tabela 3 - Tempo, absorvância e concentração fotoanos modificados com CDs.

Tempo (min)	Absorvância (A)	Concentração ($10^{-7} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
0	0,126	6,83
20	0,113	6,15
40	0,102	5,57
60	0,092	5,04
80	0,081	4,46
100	0,075	4,14
120	0,070	3,88

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Posteriormente foi feita uma triplicata para verificar se o ensaio possuía reprodutibilidade e os valores coincidiam.

Para o fotoanodo sensibilizado com nanopartícula de prata (AgNPs), o ensaio foi conduzido da mesma forma, apenas trocando o eletrodo de trabalho. Para este caso, foram feitas as análises UV-Vis das alíquotas de 20 em 20 minutos para o tempo total de 120 minutos, assim foi observado que o processo continuou estável, porém a partir de 20 min de processo, o sistema se desestabilizou, o motivo foi a degradação das AgNPs adsorvidas que acabaram reduzindo e aglomerando em contato com luz UV-C, fazendo que parte do material se desprendesse da placa migrando para a solução. Foi possível identificar essas mudanças no aspecto visual das placas alterando de um tom amarronzado para uma tonalidade escuro, indicando crescimento da prata e perda do nanomaterial, conforme imagem comparativa abaixo (Figura 47):

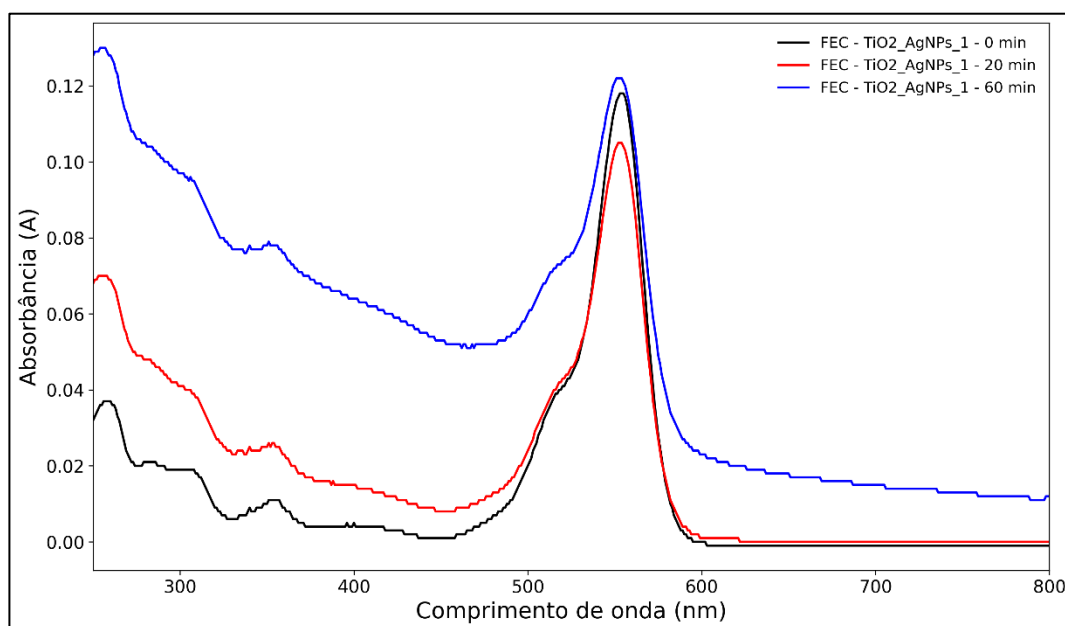
Figura 47 - Comparativo antes e depois de placa sensibilizada com AgNPs.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

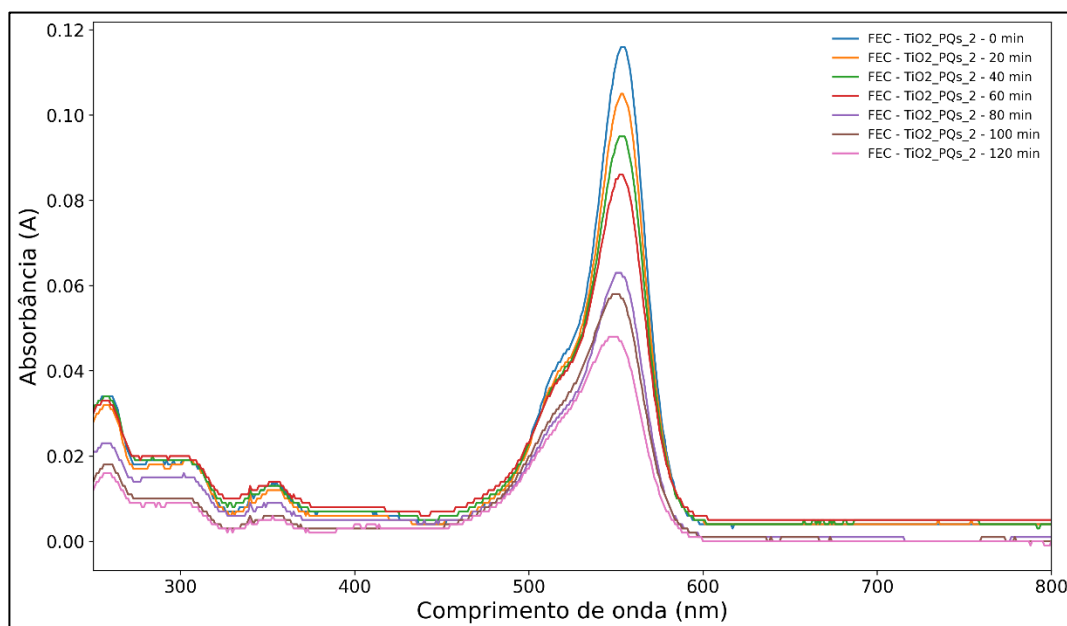
Como os nanomateriais apresentam curva característica na faixa de 400 a 450 nm, isto ocasionou variação no pico máximo da rodamina B que é em torno 554 nm, causando um aumento deste pico que deveria ir diminuindo com tempo, assim comprometendo a análise. Foi realizado mais testes (triplicata) a mesma questão se repetiu para as outras, assim o processo foi abortado antes da finalização do tempo. Abaixo tempos um exemplo gráfico de como houve esse aumento de pico após 60 min (Figura 48).

Figura 48 - Espectros de ensaio fotoeletrocatalítico com AgNPs como modificadores.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Após os testes com as AgNPs, seguimos com a aplicação do fotoanodo sensibilizado com pontos quânticos (PQs) em triplicata, onde novamente alteramos apenas o fotoanodo com a renovação da solução. Os ensaios para este tipo de fotoanodo foi estável, podendo ser entendido pelo gráfico abaixo (Figura 49).

Figura 49 - Espectros de ensaio fotoeletrocatalítico com QDs como modificadores.

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Os ensaios finalizaram com absorvância em torno de 0,048; conforme a Tabela 4 abaixo:

Tabela 4 - Tempo, absorvância e concentração fotoanos modificados com QDs.

Tempo (min)	Absorvância (A)	Concentração ($10^{-7} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
0	0,116	6,30
20	0,104	5,67
40	0,095	5,20
60	0,086	4,73
80	0,063	3,52
100	0,058	3,26
120	0,048	2,73

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

4.3.5 Comparativo entre ensaios realizados e hipóteses

Através dos ensaios realizados pode-se organizar os seguintes dados de concentração final (Tabela 5):

Tabela 5 - Concentração final dos ensaios realizados.

Ensaio	Concentração final ($10^{-7} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
TiO ₂ puro sem modificadores (Fotocatálise)	3,36
TiO ₂ puro sem modificadores (Fotoeletrocatalise)	2
TiO ₂ sensibilizado com PCs	3,88
TiO ₂ sensibilizado com AgNPs	-
TiO ₂ sensibilizado com PQs	2,73

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Os resultados obtidos demonstraram que a fotoeletrocatalise utilizando TiO_2 puro sem modificadores apresentou a maior eficiência na degradação da Rodamina B, alcançando uma concentração final de $2,0 \times 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. Em contrapartida, os fotoanodos modificados com pontos de carbono (PCs) e pontos quânticos (PQs) apresentaram concentrações finais superiores, indicando menor eficiência de degradação.

Esse comportamento pode estar relacionado à cobertura da superfície do TiO_2 pelos modificadores, reduzindo a quantidade de sítios ativos disponíveis para a adsorção do poluente e para a formação de espécies oxidantes. Além disso, a incorporação dos modificadores pode ter favorecido processos de recombinação de cargas ou dificultado a transferência eletrônica entre os componentes do sistema, reduzindo a eficiência fotoeletrocatalítica.

Embora diversos estudos demonstrem que a modificação do TiO_2 com pontos de carbono (CDs), nanopartículas de prata (AgNPs) e pontos quânticos (QDs) pode aumentar a eficiência fotoeletrocatalítica, os resultados obtidos neste trabalho evidenciaram que o fotoanodo constituído apenas por TiO_2 apresentou o melhor desempenho na degradação da Rodamina B. Esse comportamento também é descrito na literatura, uma vez que a eficiência dos fotoanodos modificados depende da otimização de diversos parâmetros experimentais. Karagianni *et al.* (2026) afirmam que a incorporação de CDs ao TiO_2 promove melhoria na separação das cargas fotoinduzidas e na absorção de luz apenas quando existe uma quantidade adequada de modificador. Segundo os autores, concentrações elevadas de CDs podem provocar alterações na interface TiO_2/CDs , dificultando a transferência eletrônica e reduzindo a eficiência fotocatalítica.

De forma semelhante, Chakhtouna *et al.* (2021) destacam que a eficiência de sistemas $\text{TiO}_2/\text{AgNPs}$ depende diretamente da quantidade de prata depositada sobre o semicondutor. Os autores verificaram que o excesso de nanopartículas metálicas pode atuar como centros de recombinação dos pares elétron-lacuna, além de bloquear parte da superfície ativa do TiO_2 , reduzindo a formação de espécies reativas responsáveis pela degradação de poluentes. Dessa forma, a simples presença de AgNPs não garante aumento da atividade fotoeletrocatalítica, sendo necessária a otimização das condições de síntese e deposição para obtenção de melhores resultados.

No presente trabalho, a fotoeletrocatalise utilizando TiO_2 puro apresentou a menor concentração residual de Rodamina B, indicando que a aplicação do potencial externo foi suficiente para promover eficiente separação dos portadores de carga. Nesse cenário, a incorporação dos nanomateriais não proporcionou benefícios adicionais e pode ter dificultado a transferência eletrônica entre o TiO_2 e a solução eletrolítica. Ghamarpoor *et al.* (2024)

ressaltam que modificações superficiais em TiO_2 somente resultam em aumento da atividade fotoeletrocatalítica quando há adequado alinhamento de bandas, boa formação da heterojunção e eficiente transporte de cargas. Caso contrário, os modificadores podem favorecer processos de recombinação ou reduzir a disponibilidade de sítios ativos para adsorção do poluente. Assim, os resultados obtidos neste estudo não contradizem a literatura, mas evidenciam que o desempenho de fotoânodos modificados depende fortemente da otimização das condições experimentais.

Outro aspecto relevante é que a aplicação do potencial externo na fotoeletrocatalise já promove uma eficiente separação entre elétrons e lacunas fotogeradas. Dessa forma, os benefícios esperados com a adição dos modificadores podem não ter sido suficientes para superar o desempenho do TiO_2 puro sob polarização elétrica.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver e avaliar fotoanodos nanoestruturados à base de TiO_2 modificados com diferentes nanomateriais para aplicação em processos fotoeletrocatalíticos voltados à degradação de poluentes recalcitrantes, utilizando a Rodamina B como composto modelo. Os resultados obtidos demonstraram que a aplicação da fotoeletrocatalise promoveu maior eficiência de degradação quando comparada à fotocatalise convencional, evidenciando a importância da aplicação de potencial externo na redução da recombinação dos pares elétron-lacuna gerados pela irradiação luminosa.

Entre os sistemas avaliados, o fotoanodo constituído apenas por TiO_2 apresentou o melhor desempenho, alcançando a menor concentração final de Rodamina B após o período de tratamento. Esse resultado indica que, nas condições experimentais empregadas, a separação de cargas promovida pelo campo elétrico externo foi suficiente para maximizar a atividade fotoeletrocatalítica do semicondutor.

Os fotoanodos modificados com pontos de carbono (PCs) e pontos quânticos (PQs) também apresentaram capacidade de degradação do corante, porém com eficiência inferior à observada para o TiO_2 puro. Esse comportamento sugere que fatores como cobertura excessiva da superfície ativa, possíveis centros de recombinação de cargas, limitações na transferência eletrônica ou condições não otimizadas de deposição dos modificadores podem ter influenciado negativamente o desempenho fotoeletrocatalítico. Dessa forma, os resultados demonstram que a simples incorporação de nanomateriais não garante necessariamente melhorias no processo, sendo fundamental a otimização das condições de síntese, concentração e o processo de sensibilização pelos diferentes nanomateriais avaliados.

Foi possível atingir os objetivos propostos de produção dos fotoanodos, montagem do sistema fotoeletroquímico e avaliação da degradação da Rodamina B por espectroscopia UV-Visível, sendo que este trabalho também contribuiu para a compreensão da influência de modificadores nanoestruturados sobre o desempenho fotoeletrocatalítico do TiO_2 . Os resultados obtidos fornecem subsídios para futuras investigações envolvendo diferentes proporções de modificadores, novas estratégias de ancoragem dos nanomateriais e caracterizações adicionais capazes de correlacionar propriedades estruturais, ópticas e eletroquímicas com a atividade fotoeletrocatalítica observada.

Por fim, conclui-se que a fotoeletrocatalise utilizando TiO_2 representa uma tecnologia promissora para a degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes, apresentando potencial para aplicação em processos de tratamento de águas e efluentes. Entretanto, a utilização de

modificadores nanoestruturados requer estudos adicionais de otimização para que os benefícios previstos pela literatura possam ser efetivamente alcançados em condições experimentais reais.

6 PERSPECTIVAS

Como perspectivas para trabalhos futuros, recomenda-se a investigação de estratégias alternativas para aumentar a eficiência fotoeletrocatalítica dos fotoânodos à base de TiO_2 , além da simples sensibilização por nanomateriais. Uma possibilidade consiste no desenvolvimento de heteroestruturas semicondutoras, combinando o TiO_2 com materiais como ZnO , WO_3 , BiVO_4 ou $\text{g-C}_3\text{N}_4$, visando melhorar a separação de cargas e ampliar a região espectral de absorção.

Outra abordagem promissora envolve a engenharia de defeitos cristalinos, especialmente pela introdução controlada de vacâncias de oxigênio ou pela obtenção de TiO_2 negro (black TiO_2), materiais que apresentam maior absorção na região visível e podem favorecer a transferência eletrônica. Adicionalmente, estudos envolvendo dopagem metálica e não metálica, com elementos como Fe, N, S ou C, podem contribuir para a modificação da estrutura eletrônica do semicondutor e para o aumento de sua atividade fotoeletrocatalítica.

Também se destaca a necessidade de aprofundar os estudos sobre a influência das condições operacionais do processo, incluindo intensidade luminosa, comprimento de onda da radiação incidente, potencial aplicado, concentração de eletrólito suporte, geometria do reator e regime hidrodinâmico. A otimização desses parâmetros pode resultar em ganhos de eficiência comparáveis ou superiores aos obtidos por modificações estruturais do material.

Outra linha de pesquisa relevante consiste na avaliação da mineralização dos poluentes e da toxicidade dos produtos intermediários formados durante o tratamento, permitindo verificar não apenas a remoção do contaminante original, mas também a efetiva descontaminação do meio tratado. Nesse contexto, técnicas complementares como carbono orgânico total (COT), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e espectrometria de massas podem fornecer informações mais detalhadas sobre os mecanismos de degradação.

Por fim, recomenda-se a ampliação dos estudos para outros poluentes recalcitrantes de interesse ambiental, bem como a utilização de radiação solar natural ou simulada, visando aproximar as condições experimentais de aplicações reais em sistemas de tratamento de águas e efluentes.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADA, E. *et al.* Review on green synthesis of silver nanoparticles (SNPs) using plant extracts. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, 2024.

ABBAS, R. *et al.* Silver nanoparticles: synthesis, structure, properties and multifaceted applications. **Nanomaterials**, v. 14, n. 17, p. 1425, 2024.

AHMAD, S. A. *et al.* Bactericidal activity of silver nanoparticles: a mechanistic review. **Materials Today: Proceedings**, v. 41, p. 255-262, 2020.

AKINTELU, S. A. *et al.* A review on synthesis, optimization, mechanism, characterization and antibacterial application of silver nanoparticles. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2020, p. 1-18, 2020.

ALTAMMAR, K. A.; ALBANDARY, A. M.; ALKHARS, M. N. A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and toxicity. **Nanotechnology Reviews**, v. 12, p. 1-31, 2023.

ANDLEEB, N. *et al.* Carbon quantum dots as versatile nanomaterials for improving soil health and crop productivity: a review. **Environmental Advances**, [s. l.], v. 11, p. 100401, 2025.

ANTUNES, Fabiana Sedina; DAL'ACQUA, Nicolle; BERGMANN, Carlos Pérez; GIOVANELA, Marcelo. Síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas de prata como agentes antimicrobianos. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, São Leopoldo, v. 9, n. 1, p. 20-26, jan./jun. 2013. DOI: 10.4013/ete.2013.91.03.

ARAÚJO, J. C. **Nanomateriais à base de carbono aplicados em fotoeletrocatalise**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2020.

ARMÁN, N. Z. *et al.* A review on emerging pollutants in the water environment. **Water (MDPI)**, 2021.

ARSHAD, A. *et al.* Aqueous synthesis of tunable fluorescent, semiconductor CuInS₂ quantum dots for bioimaging. **Journal of Luminescence**, 2019.

BAHARI, M. B.; MAMAT, C. R. Advancements in cadmium-based photoanodes for photoelectrochemical water splitting: a short review. **E3S Web of Conferences**, [s. l.], v. 516, p. 01012, 2024. DOI: 10.1051/e3sconf/202451601012.

BANU, N. N.; RAVICHANDRAN, K. Analysis of sulphur deficiency defect prevalent in SILAR–CdS films. **Materials Research Express**, v. 4, n. 10, p. 106406, 2017.

BARMAN, M. K.; PATRA, A. Current status and prospects on chemical structure driven photoluminescence properties of carbon dots. **Materials Today Chemistry**, [s. l.], v. 9, p. 71-93, 2018.

BENNETT, N.; UPADHYAYA, H. Synthesis of SnSe quantum dots by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for efficient solar cells applications. **Solar Energy**, v. 199, p. 570-574, 2020.

BERA, D.; QIAN, L.; HOLLOWAY, P. Quantum dots and their multimodal applications: a review. **Materials**, v. 3, n. 4, p. 2260-2345, 2010.

BERDIMURODOV, E. *et al.* Recent advancements in application of carbohydrate-derived carbon quantum dots for catalysis and sensing. **Bioresources and Bioprocessing**, [s. l.], v. 12, p. 46, 2025.

BILAL, M. *et al.* Silver nanoparticles: biosynthesis and antimicrobial applications. **International Journal of Pharmacology**, v. 13, n. 7, p. 832-845, 2017.

BRASIL, Guilherme Bittencourt. **Estudo da aplicação de nanofios de óxido de zinco modificados em sistema de fotoeletrocatalise heterogênea**. 2024. Monografia (Bacharelado em Engenharia Química) — Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia, Manaus, 2024.

CASALS, E. *et al.* Silver nanoparticles and antibiotics: a promising combination against antimicrobial resistance. **Microorganisms**, v. 13, n. 4, p. 952, 2025.

CHAKHTOUNA, H.; BENZEID, H.; ZARI, N. *et al.* Recent progress on Ag/TiO₂ photocatalysts: photocatalytic and photoelectrochemical applications. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 11, p. 349-367, 2021.

CHANG, C.-C. *et al.* Synthesis of eco-friendly CuInS₂ quantum dot-sensitized solar cells by a combined ex situ/in situ growth approach. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 21, p. 11296-11306, 2013.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications. *Chemical Reviews*, Washington, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 2007.

COELHO, Douglas *et al.* Boosting the photocurrent of the WO₃/BiVO₄ photoanode for oxygen evolution reaction by NiFeO_x cocatalyst. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 33, n. 10, p. 1160-1171, 2022.

COSTA, P. F. G. M. *et al.* Real-time monitoring of CdTe quantum dots growth in aqueous solution. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, p. 7884, 2024.

CRISAN, C. M. *et al.* Review on silver nanoparticles as a novel class of antibacterial agents. **Applied Sciences**, v. 11, n. 3, p. 1120, 2021.

DAKAL, T. C. *et al.* Mechanistic basis of antimicrobial actions of silver nanoparticles. **Frontiers in Microbiology**, v. 7, p. 1831, 2016.

DA SILVA. **Síntese e caracterização de nanotubos de TiO₂ decorados com estruturas metal-orgânicas para fotoeletrocatalise**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2024.

DAS, A. *et al.* On the molecular origin of photoluminescence of nonblinking carbon dots. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 121, n. 36, p. 20445-20453, 2017.

DAS, P.; CHAKRABORTY, S. Carbon quantum dots as emerging biosensors for food safety: a review. **Food Chemistry: X**, [s. l.], v. 20, p. 101676, 2025.

DUAN, J.; SONG, L.; ZHAN, J. One-pot synthesis of highly luminescent CdTe quantum dots by microwave irradiation reduction and their Hg²⁺-sensitive properties. **Nano Research**, v. 2, p. 61-68, 2009.

DUMAN, H. *et al.* Silver nanoparticles: a comprehensive review of their electrochemical properties and applications. **Nanomaterials**, v. 14, n. 18, p. 1527, 2024.

DURAN, N. *et al.* Potential use of silver nanoparticles on pathogenic bacteria, their toxicity and possible mechanisms of action. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 6, p. 949-959, 2010.

DURAN, N.; SILVEIRA, C. P.; DURÁN, M. Silver nanoparticle–protein corona and toxicity: a mini-review. **Journal of Applied Toxicology**, v. 35, n. 10, p. 1071-1082, 2015.

DURAN, N. *et al.* Silver nanoparticles: a new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity. **Journal of Biomedical Nanotechnology**, v. 12, n. 6, p. 1147-1169, 2016.

DUTTA, A. *et al.* Surface modifications of carbon nanodots reveal the chemical structure of their luminescence centers. **Nanoscale Advances**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 67-80, 2021.

EKER, F. *et al.* Green synthesis of silver nanoparticles using plant extracts and their applications. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 26, n. 13, p. 6222, 2025.

ETEFA, H. F.; BALAKRISHNAN, R.; GETANEH, Z. Carbon dots for future prospects: synthesis, characterizations, and recent applications – a review (2019–2023). **C, Basel**, v. 10, n. 3, p. 60, 2024.

FAHIM, M. *et al.* Green synthesis of silver nanoparticles: a comprehensive review. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 39, p. 101422, 2024.

FÄRKKILÄ, Sanni *et al.* **Comparison of Toxicity and Cellular Uptake of CdSe/ZnS and Carbon Quantum Dots for Molecular Tracking Using *Saccharomyces cerevisiae* as a Fungal Model.** *Nanomaterials*, v. 13, n. 24, 2023.

FENG, D.; ZHANG, G.; LI, Y. Semiconductor quantum dots: synthesis, properties and applications. *Nanomaterials*, v. 14, n. 22, p. 1825, 2024.

FONSECA, M. C. **Fotoeletrocatalise aplicada à degradação de contaminantes emergentes.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020.

FU, Li-Ming *et al.* **Process Optimization of Silver Nanoparticle Synthesis and a Single-Cell Microfluidic Biosensor for Mercury Detection.** *Micromachines*, v. 12, n. 9, p. 1123, 2021.

FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, v. 238, p. 37–38, 1972. DOI: 10.1038/238037a0.

GANTI, S. S. *et al.* A review on quantum dots and their applications. **Open Access Research Journal of Biology and Pharmacy**, 2024.

GERONIMO, Laura *et al.* Understanding the internal conversion efficiency of BiVO₄/SnO₂ photoanodes for solar water splitting: an experimental and computational analysis. *ACS Applied Energy Materials*, v. 7, n. 5, p. 1792-1801, 2024.

GHAMARPOOR, R. *et al.* A Review of Synthesis Methods, Modifications, and Applications of TiO₂-Based Photocatalysts. *ACS Omega*, v. 9, 2024.

GREEN, S.; AHAMAD, A.; YADAV, R. Green synthesis of silver nanoparticles: a review of polymer-mediated approaches. **Advanced Nanobiomed Research**, 2025.

GREEN, S.; KOBALSI, M. A. *et al.* Green synthesis of silver nanoparticles: a review of polymer and biopolymer templates. **Advanced Nanobiomed Research**, 2025.

HAGFELDT, A. *et al.* Dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, Washington, v. 110, n. 11, p. 6595–6663, 2010.

HAN, Y. *et al.* Carbon dots enhance the interface electron transfer and photoelectrochemical kinetics in TiO₂ photoanode. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, 2022.

HEBBAR, S.; SELVARAJ, S. A critical review on the environmental applications of carbon quantum dots. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 12, n. 2, p. 111234, 2024.

HELLMAN, A. First-principles view on photoelectrochemistry: water splitting and surface processes. **Crystals (MDPI)**, 2017. DOI: 10.3390/cryst7040123.

HOSNY, S. *et al.* A comprehensive review of silver nanoparticles (AgNPs): synthesis, properties and biomedical applications. **Arabian Journal for Science and Engineering**, 2025.

HOU, Xuelan; AITOLA, Kerttu; LUND, Peter D. TiO₂ nanotubes for dye-sensitized solar cells—A review. **Energy Science & Engineering**, v. 9, n. 7, p. 921-937, 2021. DOI: 10.1002/ese3.831.

HUANG, K. Y. *et al.* Performance enhancement of CdS/CdSe quantum dot-sensitized solar cells with (001) oriented anatase TiO₂ nanosheets photoanode. **Nanoscale Research Letters**, v. 14, p. 282, 2019.

JAVUREK, A. B. *et al.* Gut dysbiosis and neurobehavioral alterations in rats exposed to silver nanoparticles. **Particle and Fibre Toxicology**, v. 14, n. 1, p. 1-16, 2017.

JÚNIOR, J. C. **Avaliação do impacto da implementação de tecnologias de polimento para remoção de compostos recalcitrantes**. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

JUN, H. K. *et al.* Efficiency improvement of CdS and CdSe quantum dot-sensitized solar cells. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 6, n. 2, p. 023107, 2014.

KAISER, K. G. *et al.* Nanosilver: an old antibacterial agent with great promise in the fight against antibiotic-resistant bacteria. **Pharmaceutics**, v. 15, n. 7, p. 1775, 2023.

KAMAT, P. V. A conversation with Akira Fujishima. **ACS Energy Letters**, 2017. DOI: 10.1021/acsenenergylett.7b00000.

KANWAL, A. *et al.* Recent advances in green carbon dots (2015–2022). **Beilstein Journal of Nanotechnology**, Frankfurt, v. 13, p. 1087-1121, 2022.

KARAGIANNI, A.; ZOUROU, A.; NTZIOUNI, A. *et al.* Carbon Dots–TiO₂ Hybrid Nanomaterials with Enhanced Photochemical Properties and Photodynamic Therapy Activity. **Processes**, v. 14, n. 7, p. 1048, 2026.

KHALIR, W. K. A. W. M. *et al.* **Biosynthesized Silver Nanoparticles by Aqueous Stem Extract of *Entada spiralis* and Screening of Their Biomedical Activity**. *Molecules*, v. 25, n. 17, 2020.

KOUAO, Dujearic-Stephane; GROCHOWSKA, Katarzyna; SIUZDAK, Katarzyna. The anodization of thin titania layers as a facile process towards semitransparent and ordered electrode material. **Nanomaterials**, v. 12, n. 7, art. 1131, 2022. DOI: 10.3390/nano12071131.

KUMAR, R. *et al.* Recent trends in photoelectrochemical water splitting. **Nature Communications**, 2022. DOI: 10.1038/s41586-022-XXXXX.

KUMAR, R. *et al.* A review on emerging water contaminants and the technologies for their removal. **Environmental Pollution**, 2022.

LI, S. *et al.* The development of carbon dots: from the perspective of materials chemistry. **Materials Today**, [s. l.], v. 51, p. 188-207, 2021.

LIANG, X. Advanced TiO₂-based photoelectrocatalysis. **Catalysts (MDPI)**, 2025. DOI: 10.3390/catal5000123.

LIAO, S. *et al.* Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles against multidrug-resistant *Pseudomonas aeruginosa*. **International Journal of Nanomedicine**, v. 14, p. 1469-1487, 2019.

LIMA, R. P. **Desenvolvimento de heteroestruturas de TiO₂ sensibilizado com pontos quânticos para produção de hidrogênio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2022.

LIU, B. *et al.* Back-illuminated photoelectrochemical flow cell for efficient CO₂ reduction. **Nature Communications**, v. 13, p. 6432–6440, 2022. DOI: 10.1038/s41467-022-34548-0.

LIU, J. *et al.* Carbon dots: a new type of carbon-based nanomaterial with wide applications. **ACS Central Science**, Washington, v. 6, n. 12, p. 2179-2195, 2020.

MAEDA, K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2011. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.123.

MAGESH, V. *et al.* Recent advances on synthesis and potential applications of carbon-based quantum dots in biomedical, agricultural and environmental fields. **Frontiers in Materials**, Lausanne, v. 9, p. 906838, 2022.

MAGDY, G. N. *et al.* A comprehensive review on silver nanoparticles: synthesis, optimization, mechanism and biomedical applications. **Microchemical Journal**, v. 198, p. 108537, 2024.

MANNA, L. The bright and enlightening science of quantum dots. **Nano Letters**, v. 23, n. 21, p. 9135-9146, 2023.

MARTINS, G. L. *et al.* Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *Escherichia coli* as a model for Gram-negative bacteria. **Brazilian Journal of Development**, v. 11, n. 2, p. 12345-12360, 2025.

MCMICHAEL, Stuart; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, Pilar; BYRNE, John Anthony. A review of photoelectrocatalytic reactors for water and wastewater treatment. **Water**, Basel, v. 13, n. 9, p. 1198, 2021. DOI: 10.3390/w13091198. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4441/13/9/1198>. Acesso em: 23 nov. 2025.

MENDES, L. F. **Pontos de carbono aplicados em dispositivos fotoeletroquímicos**. Dissertação (Mestrado em Nanociências) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021.

MÎNDROIU, V. M. *et al.* Titanium dioxide thin films produced on FTO substrate using the sol–gel process: effect of dispersant on optical, surface, and electrochemical features. **Materials**, v. 16, n. 8, p. 3043, 2023. DOI: 10.3390/ma16083043.

MINTZ, K. J.; MERCADO, G.; ZHAO, Z. Recent development of carbon quantum dots regarding their optical properties, photoluminescence mechanism, and core structure. **Nanoscale**, Cambridge, v. 11, n. 11, p. 4634-4652, 2019.

MONIKA, S.; MAHALAKSHMI, M.; SENTHIL PANDIAN, M. TiO₂/CdS/CdSe quantum dots co-sensitized solar cell with the staggered-gap (type-II) heterojunctions for the enhanced photovoltaic performance. *Ceramics International*, v. 49, n. 6, p. 8820–8826, 2023. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.11.034. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884222040159>. Acesso em: 14 out. 2025.

MORE, P. R. *et al.* Silver nanoparticles: bactericidal and mechanistic approach against drug-resistant pathogens. **Microorganisms**, v. 11, n. 2, p. 369, 2023. DOI: 10.3390/microorganisms11020369.

MURRAY, C. B.; KAGAN, C. R.; BAWENDI, M. G. **Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies**. *Annual Review of Materials Science*, v. 30, p. 545–610, 2000.

NOH, H. *et al.* Preparation of anatase TiO₂ thin film by low-temperature sol–gel method. **Applied Surface Science**, v. 347, p. 480–486, 2015. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.02.067.

NOWACK, B.; KRUG, H. F.; HEIGHT, M. 120 years of nanosilver history: implications for policy makers. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 4, p. 1177-1183, 2011.

NUNES, A. A. **Nanopartículas de prata em TiO₂: estudo de propriedades ópticas e fotoeletrocatalíticas**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.

O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, London, v. 353, p. 737–740, 1991.

OZYURT, D.; TOPAL, S. Properties, synthesis, and applications of carbon dots. **Current Opinion in Electrochemistry**, [s. l.], v. 39, p. 101282, 2023.

PARK, H. *et al.* Enhancement of photo-current conversion efficiency in a CdS/CdSe quantum-dot-sensitized solar cell incorporated with single-walled carbon nanotubes. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 7, n. 3, p. 033119, 2015.

PARK, S. I. *et al.* Effects of mono- and bifunctional surface ligands of Cu–In–Se quantum dots on photoelectrochemical hydrogen production. **Materials**, v. 15, n. 17, p. 6010, 2022.

PATEL, M. Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems – review. **Chemical Reviews**, 2019.

PUERRES, Jhon; ORTIZ, Pablo; CORTÉS, María T. Stability of TiO₂–Polypyrrole heterojunctions for photoelectrochemical water oxidation. **Electrochem**, v. 6, n. 3, art. 31, 2025. DOI: 10.3390/electrochem6030031.

RATNAYAKE, S. P. *et al.* SILAR deposition of metal oxide nanostructured films. **Small**, v. 17, n. 49, p. 2101666, 2021.

RAZA, S. *et al.* Enhancing the antimicrobial activity of silver nanoparticles: mechanisms and applications. **Nanoscale Advances**, v. 5, p. 4567-4585, 2023.

REN, Junkai; MALFATTI, Luca; INNOCENZI, Plinio. **Citric Acid Derived Carbon Dots: The Challenge of Understanding the Synthesis–Structure Relationship**. *C*, v. 7, n. 1, p. 2, 2021. <https://doi.org/10.3390/c7010002>.

RIBEIRO, Francisco Wirley Paulino *et al.* Photoelectrocatalytic properties of BiVO₄ prepared with different alcohol solvents. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 39, p. 17380-17389, 2016. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.159.

RODRIGUES, A. S. *et al.* Advances in silver nanoparticles: a comprehensive review on synthesis, properties, and applications. **Frontiers in Microbiology**, v. 15, p. 1440065, 2024.

RODRIGUES, C. V. *et al.* Down- and up-conversion photoluminescence of carbon-dots from brewing industry waste: application in live cell-imaging experiments. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 26, n. 12, p. 2623-2628, 2015.

RODRIGUES, V. S. **Síntese de nanotubos de TiO₂ para aplicação em células fotoeletroquímicas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2020.

ROGACH, A. L. *et al.* Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe nanocrystals: state-of-the-art. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 40, p. 14628-14637, 2007.

ROHLOFF, Martin *et al.* Synthesis and doping strategies to improve the photoelectrochemical water oxidation activity of BiVO₄ photoanodes. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 234, n. 4, p. 655-682, 2020. DOI: 10.1515/zpch-2019-1476.

ROSILES-PEREZ, C. *et al.* Improved performance of CdS quantum dot-sensitized solar cells by ethanol–methanol SILAR method. **Solar Energy**, v. 176, p. 201-210, 2018.

RUPA, A. *et al.* Effect of deposition of Ag on TiO₂ nanoparticles on the photodegradation of Reactive Yellow-17. **Journal of Hazardous Materials**, 2007.

SAMADPOUR, M. *et al.* SILAR sensitization as an effective method for making efficient quantum dot-sensitized solar cells. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 6, n. 2, p. 023109, 2014.

SÁNCHEZ, M. A. *et al.* Antimicrobial evaluation of silver nanoparticles using plant extracts. **Brazilian Journal of Biology**, v. 83, e247428, 2023.

SANTOS, C. I. L. *et al.* Hydrothermal synthesis of aqueous-soluble copper indium sulfide nanocrystals and their use in quantum dot sensitized solar cells. **Nanomaterials**, v. 10, n. 7, p. 1252, 2020.

SANTOS, R. P. **Processos fotoeletrocatalíticos aplicados ao tratamento de efluentes**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

SATI, A. *et al.* Silver nanoparticles (AgNPs): comprehensive insights into synthesis, properties, applications and future perspectives. **ACS Omega**, v. 10, n. 5, p. 1234-1256, 2025.

SAWAL, M. H. A review of recent modification strategies of TiO₂-based photoanodes. **Chemical Engineering Journal**, 2023. DOI: 10.1016/j.cej.2023.140000.

SCHIAVON, M. A.; MACHADO, W. S.; LIMA, L. C. O. Pontos de carbono: síntese química, propriedades e aplicações – uma revisão. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 6, p. 1496-1539, 2023.

SCHNEIDER, G.; LIM, M.; BRANAGAN, D. Antimicrobial silver nanoparticles – regulatory situation in the European Union. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 1, p. S200-S207, 2017.

SCIENCE EDUCATION RESOURCE CENTER. CdSe quantum dots as a function of size of nanoparticles. Northfield, MN: **Carleton College**, 2018. Disponível em: <https://serc.carleton.edu/details/images/180093.html>. Acesso em: 23 nov. 2025.

SILVA, T. G. **Estudo da fotoeletrocatalise em eletrodos modificados de TiO₂**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

SILVA, V. C. **Síntese de nanopartículas de prata e deposição sobre TiO₂ como estratégia de obtenção de fotocatalisadores**. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2023.

SIM, W. *et al.* Antimicrobial silver in medicinal and consumer applications: a review. **Antibiotics**, v. 7, n. 4, p. 93, 2018.

SINDHU, G. *et al.* One-pot synthesis of MPA capped CdTe quantum dots for non-enzymatic hydrogen peroxide biosensor application. **International Journal of Scientific Research in Science and Technology**, v. 3, n. 11, p. 129-134, 2017.

SINGH, S. *et al.* Quantum dots-sensitized solar cells: a review on strategic device architectures. **Bulletin of Materials Science**, v. 45, p. 81, 2022.

SOUZA, H. R. **TiO₂ nanoestruturado para degradação fotoeletrocatalítica de corantes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

SUN, Y. P. *et al.* Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 128, n. 24, p. 7756-7757, 2006.

THEIVASANTHI, T.; ALAGAR, M. Electrolytic synthesis and characterizations of silver nanopowder. **arXiv preprint**, arXiv:1111.0260, 2011.

UDRASCU, A. *et al.* Rhodamine B photodegradation in aqueous solutions: UV–Vis monitoring and mechanistic aspects. **Coatings**, v. 11, n. 2, p. 150–160, 2021. DOI: 10.3390/coatings11020150.

VAZ, R.; VIEIRA, K. O.; MACHADO, C. E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. Preparação de pontos de carbono e sua caracterização óptica: um experimento para introduzir nanociência na graduação. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 10, p. 1366-1373, 2015. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/Y6RQ3TjPYPXTzLwPW48bQ4j/?lang=pt>. Acesso em: 23 nov. 2025.

VICTOR, Obrian. Phyto-synthesis of silver nanoparticles (AgNPs). **BioRender**, [s. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.biorender.com/template/phyto-synthesis-of-silver-nanoparticles-agnps>. Acesso em: 23 nov. 2025.

VILANOVA, A. *et al.* A review of large-area devices and key upscaling challenges. **Chemical Society Reviews**, 2024. DOI: 10.1039/D3CS01234A.

WANG, Q. *et al.* A review of carbon dots in synthesis, property and application. **NanoResearch**, [s. l.], 2025. Ahead of print.

WANG, Y. *et al.* A review on the synthesis of carbon dots and their applications in environmental analysis. **Crystals**, Basel, v. 15, n. 5, p. 384, 2025.

WOLF, J. *et al.* Towards automation of the polyol process for the synthesis of silver nanoparticles. **arXiv preprint**, arXiv:2201.11546, 2022.

XIA, C. *et al.* Evolution and synthesis of carbon dots: from carbon dots to carbonized polymer dots. **Advanced Science**, Weinheim, v. 6, n. 23, p. 1901316, 2019.

XU, X. *et al.* Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 126, n. 40, p. 12736-12737, 2004.

YADAV, P. K. *et al.* Carbon quantum dots: synthesis, structure, properties, and catalytic applications for organic synthesis. **Catalysts**, Basel, v. 13, n. 2, p. 422, 2023.

YIN, I. X. *et al.* The antibacterial mechanism of silver nanoparticles and their application in dentistry. **International Journal of Nanomedicine**, v. 15, p. 2555-2562, 2020.

YOON, Ji Won; JO, Young-Moo; LEE, Jong-Heun. Type-II BiVO₄/Ni₃(hexahydroxytriphenylene)₂ heterojunction photoanodes for effective photoelectrochemical reaction. **Energy Advances**, n. 4, p. 197-204, 2022. DOI: 10.1039/d2ya00008c.

ZHANG, B. *et al.* Tuning band alignment by CdS layers using SILAR method to enhance TiO₂/CdS/CdSe quantum-dot solar cell performance. **Journal of Power Sources**, v. 274, p. 1224-1232, 2015.

ZHANG, J. *et al.* One-pot synthesis of hydrophilic CuInS₂ and CuInS₂-ZnS colloidal quantum dots. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 24, p. 4812-4817, 2014.

ZHANG, Q. *et al.* Photoluminescence mechanism of carbon dots: triggering high-color-purified red emission through regulation of energy gaps of surface states. **Nature Communications**, London, v. 12, n. 1, p. 6856, 2021.

ZHANG, X.; DONG, H.; GUO, Y. Recent advances in TiO₂-based photoanodes for photoelectrochemical water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 10, n. 2, p. 445-470, 2022. DOI: 10.1039/D1TA01234A.

ZHAO, C. *et al.* Synthesis of graphene quantum dots and their applications. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 18, p. 1-17, 2020. DOI: 10.1186/s12951-020-00698-z.

ZHOU, W. *et al.* Semiconductor quantum dots. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 20, n. 6, p. 352-360, 2016.

ZU, Meng. **TiO₂-based photoelectrocatalysis technology for degradation and detection of organics in wastewater**. 2021. Thesis (PhD) — Griffith University, Nathan, 2021.