



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E
DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
STRICTO SENSU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**Preparação e Caracterização de Filmes Finos
Automontados de Polieletrólitos/TiO₂/CdSe Para
Aplicação na Geração de Hidrogênio a Partir da
Fotocatálise da Água**

Ana Claudia Rangel Faria

Orientadora: Prof^a Dr^a Janaina S. Crespo

CAXIAS DO SUL

2016

Ana Claudia Rangel Faria

Preparação e Caracterização de Filmes Finos
Automontados de Polieletrólitos/ TiO_2 /CdSe Para
Aplicação na Geração de Hidrogênio a Partir da
Fotocatálise da Água

“Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais”, com orientação da Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo.

CAXIAS DO SUL

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

F224p Faria, Ana Claudia Rangel, 1966-
Preparação e caracterização de filmes finos automontados de polieletrólitos/TiO₂/CdSe para aplicação na geração de hidrogênio a partir da fotocatalise da água / Ana Claudia Rangel Faria. – 2016.
xviii, 91 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.

Tese (Doutorado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

Orientadora: Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo.

1. Filmes finos. 2. Semicondutores. 3. Hidrogênio. 4. Polímeros.
I. Título.

CDU 2. ed.: 621.794

Índice para o catálogo sistemático:

| | |
|-------------------|---------|
| 1. Filmes finos | 621.794 |
| 2. Semicondutores | 621.382 |
| 3. Hidrogênio | 546.11 |
| 4. Polímeros | 678.7 |

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Carolina Machado Quadros – CRB 10/2236.

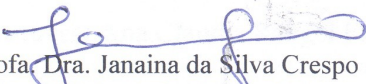
ANA CLÁUDIA RANGEL FARIA


"Preparação e caracterização de filmes finos automontados de polieletrólitos/TiO₂/CdSe para aplicação na geração de hidrogênio a partir da fotocatalise da água".


Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

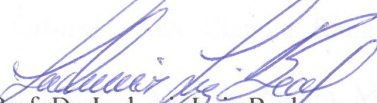
Caxias do Sul, 22 de fevereiro de 2016.


Banca Examinadora:


Prof. Dra. Janaina da Silva Crespo (orientadora)
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira
Universidade Federal do Rio Grande do Sul


Prof. Dra. Laura Berasain Gorella
Instituto Federal do Rio Grande do Sul


Prof. Dr. Lademir Luiz Beal
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dr. Cesar Aguzzoli
Universidade de Caxias do Sul

Trabalhos Apresentados

Congresso: XIII Simpósio Latinoamericano de Polímeros, 2012, Bogotá

Título: Caracterização de Fotossensibilizadores Pela Técnica Camada-Por-Camada

Autores: Ana Claudia Rangel Faria, Frederico Menezes, Raquel Milani, Marcelo Pereira, Marcelo Giovanela, Giovanna Machado e Janaina da Silva Crespo

Congresso: 12° Congresso brasileiro de polímeros, 2013, Florianópolis

Título: Fotossensibilizadores Nanoestruturados Por Sistema Camada-Por-Camada: Montagem e Caracterização

Autores: Ana Claudia Rangel Faria, Frederico Menezes, Raquel Milani, Marcelo Pereira, Marcelo Giovanela, Giovanna Machado e Janaina da Silva Crespo

Congresso: 13th International Conference on Environmental Science and Technology, 2013, Atenas

Título: Assembly and Characterization of Nanostructures Photosensitizers for Generating Hydrogen by Water Splitting

Autores: Ana Claudia Rangel Faria, Frederico Menezes, Raquel Milani, Renato Gonçalves, Marcelo Pereira, Marcelo Giovanela, Giovanna Machado e Janaina da Silva Crespo

Congresso: 4º Congresso Internacional de Tecnologia Para o Meio Ambiente, 2014,
Bento Gonçalves

Título: Produção de Combustível Hidrogênio Pela Separação da Molécula de Água

Autores: Ana Claudia Rangel Faria, Marcelo Giovanela, Giovanna Machado e Janaina da Silva Crespo

Congresso: XXII Encontro de Jovens Pesquisadores e IV Mostra Acadêmica, 2014,
Caxias do Sul

Título: Fotossensibilizadores Nanoestruturados Por Sistema Camada-Por-Camada

Autores: Mário César Vebber, Ana Claudia Rangel Faria, Geolar Fetter, Marcelo Giovanela e Janaina da Silva Crespo

Congresso: XXIII Encontro de Jovens Pesquisadores e V Mostra Acadêmica, 2015,
Caxias do Sul

Título: Fotossensibilizadores Nanoestruturados Por Sistema Camada-Por-Camada para
Produção de Hidrogênio

Autores: Mário César Vebber, Ana Claudia Rangel Faria, Geolar Fetter, Marcelo Giovanela e Janaina da Silva Crespo

Artigos Publicados

Título: Preparation, Characterization and Application of Polyelectrolytes/TiO₂/CdSe Self-Assembled Films

Autores: Ana Claudia Rangel Faria, Frederico Duarte de Menezes, Raquel Milani, Marcelo Barbalho Pereira, Renato Vitalino Gonçalves, Flávio Horowitz, Marcelo Giovanela, Giovanna Machado e Janaina da Silva Crespo

Periódico: Thin Solid Films, v. 551, p. 79-85, 2014.

Artigo Em Preparação

Título: Hydrogen Production by Water Splitting Using Polyelectrolytes/TiO₂/CdSe from LbL Thin Films

Autores: Ana Claudia Rangel Faria, Nicolle Dal'Aqua, Mário Vebber, Marcelo Barbalho Pereira, Lademir Luiz Beal, Marcelo Giovanela, Giovanna Machado e Janaina da Silva Crespo

Agradecimentos

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Janaina, por ter me confiado e apoiado neste trabalho, pelos conhecimentos transmitidos e, acima de tudo, pela sincera amizade.

À Prof^a. Dr^a. Giovanna Machado por ter iniciado e incentivado este projeto de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Marcelo Giovanela por estar sempre disponível para discutir e sanar as minhas dúvidas.

Ao Prof. Dr. Marcelo Pereira pela sua disponibilidade, gentileza e contribuições nas medidas de perfilometria e refletância difusa.

Ao Prof. Dr. César Aguzzoli por todo auxílio nas medidas de RBS realizadas na UFRGS, que ajudaram a enriquecer esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Renato Vitalino Gonçalves por sua paciência em me ensinar a utilizar o sistema de simulação de irradiação e ajudar com a cromatografia gasosa.

À amizade por aquelas que iniciaram e percorreram comigo essa etapa: Rosiana Boniatti, Aline Bandeira Dotta, Tatiana Pacheco Soares Zamboni e Lílian Rossa Beltrami – carinho “Além do Tempo”.

À Nicolle e Mário pelo apoio, disponibilidade e companheirismo.

Ao amigo, confidente, crítico e incentivador Israel Krindges.

À Prof^a. Dr^a. Maria Cristina Moré Farias por me lembrar que em momentos de crítica precisamos usar o “filtro”.

Ao corpo docente e discente do PGMAT e a Margarida que muito contribuíram, direta ou indiretamente, na elaboração deste trabalho.

Aos irmãos do coração que são os principais responsáveis e incentivadores pelo início, meio e fim dessa jornada: Jana e Marcelo.

À minha família, pela paciência, compreensão e carinho.

SUMÁRIO

| | |
|---|-------|
| Lista de Figuras | x |
| Lista de Tabelas | xiii |
| Lista de Siglas e Abreviaturas | xiv |
| Resumo | xvii |
| Abstract..... | xviii |
| 1. Introdução..... | 1 |
| 2. Revisão Bibliográfica | 4 |
| 2.1 Nanociência e Nanotecnologia | 4 |
| 2.2 Filmes Finos..... | 6 |
| 2.3 Polieletrólitos..... | 13 |
| 2.4 Fotólise Total da Água..... | 21 |
| 2.5 Semicondutores Nanoparticulados – CdSe e TiO ₂ | 23 |
| 3. Objetivos..... | 31 |
| 3.1 Objetivo Geral..... | 31 |
| 3.2 Objetivos Específicos | 31 |
| 4. Materiais e Métodos Experimentais | 32 |
| 4.1 Substratos..... | 32 |
| 4.2 Soluções e Reagentes..... | 32 |
| 4.3 Deposição das Multicamadas..... | 34 |
| 4.4 Caracterização dos Materiais e dos FFA | 37 |

| | | |
|---------|---|----|
| 4.4.1 | DRX..... | 37 |
| 4.4.2 | UV-Vis | 38 |
| 4.4.3 | RDUV-Vis..... | 38 |
| 4.4.4 | Fluorescência..... | 39 |
| 4.4.5 | MET..... | 39 |
| 4.4.6 | MEV | 40 |
| 4.4.7 | RBS..... | 40 |
| 4.4.8 | Perfilometria | 41 |
| 4.4.9 | Cromatografia..... | 41 |
| 5. | Resultados e Discussão..... | 43 |
| 5.1 | Caracterização dos Materiais e das Soluções Precursoras para a Formação dos FFA | 43 |
| 5.1.1 | DRX..... | 43 |
| 5.1.2 | UV-Vis | 45 |
| 5.1.3 | MET..... | 50 |
| 5.1.4 | Fluorescência..... | 52 |
| 5.1.5 | MEV | 54 |
| 5.2 | Caracterização dos FFA Obtidos Através dos Materiais Precursores Propostos . | 56 |
| 5.2.1 | Efeito da Variação dos Componentes do Sistema Aniônico na Automontagem dos FFA na Produção de H ₂ | 56 |
| 5.2.1.1 | DRX..... | 58 |
| 5.2.1.2 | RDUV-Vis..... | 60 |

| | |
|---|----|
| 5.2.1.3 RBS..... | 62 |
| 5.2.1.4 MEV | 64 |
| 5.2.1.5 Perfilometria | 67 |
| 5.2.1.6 Cromatografia..... | 69 |
| 5.2.2 Efeito do Aumento da Deposição de Camadas nos FFA com a Produção de H ₂ | 71 |
| 5.2.2.1 DRX..... | 71 |
| 5.2.2.2 RDUV-Vis | 72 |
| 5.2.2.3 RBS..... | 73 |
| 5.2.2.4 Cromatografia..... | 75 |
| 5.2.3 Efeito da Presença das Nanopartículas dos Semicondutores Inorgânicos nos FFA..... | 77 |
| 5.2.3.1 DRX..... | 78 |
| 5.2.3.2 RDUV-Vis | 79 |
| 5.2.3.3 Cromatografia..... | 80 |
| 6. Conclusão | 83 |
| 7. Referências Bibliográficas..... | 85 |
| 8. Anexos..... | 90 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Ilustração esquemática da formação de filme fino através da técnica de Langmuir-Blodgett. Adaptado de [14]. | 7 |
| Figura 2 – Diagrama dos principais métodos de obtenção de filmes a partir de precursores sólidos, líquidos e gasosos. Adaptado de [15]. | 8 |
| Figura 3 – Ilustração esquemática do processo de obtenção dos filmes através da técnica <i>dip coating</i> : (1) o substrato é mergulhado perpendicularmente na solução precursora; (2) tempo de permanência do substrato na solução precursora para deposição do filme; (3) retirada do substrato da solução; (4) filme depositado no substrato. No detalhe a emersão do substrato arrastando uma camada do líquido precursor formando um filme úmido. Adaptado de [17]. | 9 |
| Figura 4 – Esquema ilustrativo do processo de formação da primeira bicamada de filmes finos pelo método LbL. As etapas 1 e 3 representam a adsorção do poliânion e polication, respectivamente, e as etapas 2 e 4 são as lavagens em água deionizada em cada uma das etapas anteriores. Adaptado de [19]. | 12 |
| Figura 5 – Representação do equilíbrio dos polieletrólitos PAH e PAA em meio aquoso. Adaptado de [23]. | 15 |
| Figura 6 – Faixas de condutividade elétrica de diversos materiais à temperatura ambiente em comparação com os polímeros condutores. Adaptado de [27, 30]. | 16 |
| Figura 7 – Representação de oxidação da forma poliacetileno e a criação dos estados polaron, bipolaron e sóliton. Adaptado de [26, 33]. | 18 |
| Figura 8 – (a) Conformação das ligações duplas conjugadas e (b) configuração da ligação dupla carbono-carbono. | 19 |
| Figura 9 – Fórmulas estruturais dos meros PEDOT e PSS. | 20 |

| | |
|---|----|
| Figura 10 – Representação esquemática dos processos fotoquímicos: a) fotoeletrolise da água e b) fotocatalise da água. Adaptado de [38]. | 22 |
| Figura 11 – Mecanismo de fotocatalise para geração de hidrogênio via WS. Adaptado de [9]. | 25 |
| Figura 12 – Reação de WS na presença de agente de sacrifício. Adaptado de [9, 52]. | 28 |
| Figura 13 – Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna em semicondutores sob irradiação com energia igual ou maior que o intervalo de E_{bg} e reações relevantes do processo. Adaptado de [55]. | 29 |
| Figura 14 – Diagrama esquemático representando as soluções e os tempos utilizados na técnica LbL para obtenção dos FFA. A figura ao centro exibe a plataforma do equipamento com as soluções utilizadas para a deposição dos filmes. | 35 |
| Figura 15 – Diagrama dos sistemas de soluções precursoras utilizadas para a formação dos FFA. | 37 |
| Figura 16 – Difrátogramas de raios X dos semicondutores CdSe, TiO ₂ P25 e STS-100. | 44 |
| Figura 17 – Espectro de UV-Vis da solução aquosa de PEDOT:PSS. | 46 |
| Figura 18 – Espectro de UV-Visível da solução coloidal de CdSe com o primeiro máximo de absorção. | 46 |
| Figura 19 – Espectros de UV-Vis das soluções coloidais de TiO ₂ STS-100 e TiO ₂ P25. | 47 |
| Figura 20 – Determinação da E_{bg} da solução coloidal de CdSe. | 48 |
| Figura 21 – Determinação da E_{bg} das soluções coloidais de TiO ₂ STS-100 e TiO ₂ P25. | 49 |
| Figura 22 – (a) Micrografia de MET em campo claro das nanopartículas de TiO ₂ e (b) histograma de distribuição das nanopartículas. | 51 |
| Figura 23 – Espectro de fluorescência da solução coloidal de CdSe. | 53 |

| | |
|--|----|
| Figura 24 – Espectro de fluorescência da solução aquosa do polímero PEDOT:PSS. . | 53 |
| Figura 25 – Espectro de fluorescência da solução coloidal de TiO ₂ ; (b) mecanismo de emissão da solução de TiO ₂ - adaptado de [64]. | 54 |
| Figura 26 – Espectro de EDS dos grãos de selênio. | 55 |
| Figura 27 – Imagens de MEV e do MP e espectro de EDS do filme de CdSe revestido com carbono. | 56 |
| Figura 28 – Diagrama representativo dos grupos ionizáveis das soluções precursoras dos FFA. | 58 |
| Figura 29 – Difratoograma de raios X dos FFA: | 59 |
| Figura 30 – Espectros de RDUV-Vis (linha + símbolo) e curva da primeira derivada dos espectros (linha contínua) dos FFA: | 61 |
| Figura 31 – Densidade areal dos filmes FFA: | 63 |
| Figura 32 – Imagem de MEV da superfície dos FFA: | 65 |
| Figura 33 – Imagem de MEV e mapeamento por EDS dos FFA: | 66 |
| Figura 34 – Medidas de espessura média dos filmes: | 68 |
| Figura 35 – Produção de H ₂ dos FFA em solução aquosa de etanol irradiado com luz UV-Vis: | 70 |
| Figura 36 – Difratoograma de raios X dos FFA: | 72 |
| Figura 37 – Curva da primeira derivada dos espectros de RDUV-Vis dos FFA: | 73 |
| Figura 38 – Densidade areal de Ti e Cd presente nos filmes FFA: | 74 |
| Figura 39 – Produção de H ₂ dos FFA em solução aquosa de etanol irradiado com luz UV-Vis: | 75 |
| Figura 40 – Difratoograma de raios X dos FFA: | 78 |
| Figura 41 – Curva da primeira derivada dos espectros de RDUV-Vis dos FFA: | 80 |
| Figura 42 – Produção de H ₂ dos FFA em solução aquosa de etanol irradiado com luz UV-Vis: | 81 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Efeitos predominantes com a redução da escala desde dimensões de metros até Angstroms. | 5 |
| Tabela 2 – Valores típicos para o intervalo de tempo necessário para ocorrerem as diferentes etapas da fotocatalise. | 26 |
| Tabela 3 – Sistemas de soluções precursoras utilizadas para a formação dos FFA. | 36 |
| Tabela 4 – Valores de λ das soluções precursoras e dos FFA. | 62 |

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

α : alfa

Å: angstrom

BC: banda de condução

BV: banda de valência

°C: graus Celsius

Cd: cádmio

CdSe: seleneto de cádmio

CETENE: Centro de Tecnologia Estratégica do Nordeste

cm²: centímetro quadrado

CVD: deposição de vapor químico

DRX: difração de raios X

e⁻: elétron

E⁰: potencial de redução

E_{bg}: energia de bandas proibidas

EDS: espectroscopia de dispersão em energia de Raios X (*Energy Dispersive Spectroscopy*)

eV: elétron volts

FFA: filmes finos automontados

FWHM: largura à meia altura (*full width at half maximum*)

g: grama

h: hora

h⁺: buraco (*hole*)

H₂: gás hidrogênio

H₂O: água

ICSD: *Inorganic Crystal Structure Database*

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry*

ka: constante de ionização de um ácido

kcal: quilocaloria

kV: quilovolt

μΩ: microohm

kWh: quilowatt hora

λ: comprimento de onda

L: litro

LB: Langmuir-Blodgett

LbL: *Layer-by-Layer*

μL: microlitro

μm: micrometro

μmol: micromol

M: concentração em quantidade de matéria (mol L⁻¹)

m²: metro quadrado

MET: microscopia eletrônica de transmissão

MET-AR: microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

MEV: microscopia eletrônica de varredura

min: minuto

mL: mililitro

mm: milímetro

MP: mapeamento químico composicional por meio de pontos

N₂: gás nitrogênio

nm: nanometro

θ : ângulo theta

π : pi

PAA: poli(ácido acrílico)

PAH: hidrocloreto de polialilamina

PEDOT:PSS: poli-(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(ácido estirenosulfônico)

pH: potencial hidrogeniônico

pKa: cologaritmo da constante de acidez

PVD: deposição de vapor físico

RBS: espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*)

RDUV-Vis: refletância difusa na região ultravioleta-visível

σ : sigma

s: segundo

S: siemen

Se: selênio

Si: silício

Ti: titânio

TiO₂: dióxido de titânio

UCS: Universidade de Caxias do Sul

UFPE: Universidade Federal de Pernambuco

UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UV-Vis: ultravioleta-visível

WS: *overall water splitting*

RESUMO

Filmes finos automontados (FFA) por adsorção física, compostos por polímeros orgânicos e nanopartículas de semicondutores inorgânicos são considerados um processo barato e não-poluente de deposição, que permite obter filmes com elevada organização molecular. Neste trabalho, o principal objetivo foi produzir e caracterizar FFA, através da técnica camada por camada (LbL), bem como avaliar o potencial de aplicação destes sistemas para a produção de hidrogênio (H_2) através da quebra da molécula da água por irradiação solar. Foram depositados três conjuntos diferentes de filmes, onde o sistema catiônico e o número de camadas depositadas (40) foram comuns aos três tipos de FFA. O sistema catiônico foi composto pelas soluções aquosa do polycation hidrocloreto de polialilamina (PAH) e coloidal do semicondutor inorgânico seleneto de cádmio (CdSe). Os sistemas aniônicos foram compostos pelas soluções aquosas do poliânions orgânicos poli(ácido acrílico) (PAA) e poli-(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(ácido estirenosulfônico) (PEDOT:PSS) e coloidal do semicondutor fotoativo óxido de titânio (TiO_2 P25 e TiO_2 STS-100). Análises dos FFA realizadas por perfilometria revelaram que as espessuras dos filmes automontados são da ordem nanométrica. Através do espectro de refletância difusa observou-se bandas de absorção na região do ultravioleta próximo à região do visível e, através da cromatografia, foi determinado a taxa média de produção H_2 . O sistema com o maior valor da taxa de produção de H_2 – (PAH + CdSe)/(PEDOT:PSS + TiO_2 STS-100) – foi otimizado em 120 camadas. Na avaliação da contribuição do tipo de nanopartícula do semicondutor para a geração de H_2 , os resultados de cromatografia indicaram que a combinação de (CdSe + TiO_2 STS-100) promove um aumento de 75% desta geração quando comparado ao FFA composto somente pelo semicondutor TiO_2 STS-100.

Palavras-chave: Filmes finos automontados; Produção de hidrogênio; Semicondutores, Separação da água.

ABSTRACT

The self-assembled films (SAF) by physical adsorption, compounds of organic polyelectrolytes and inorganic semiconductor nanoparticles are considered an inexpensive process and non-pollutant deposition that gives films with high molecular organization. The aim of this work was to fabricate and characterize SAF via the layer-by-layer technique (LbL) and evaluate the potential application of these systems to produce hydrogen (H₂) by water splitting technique by solar radiation. In this work were deposited three different sets of films. The cationic system and the number of deposited layers (40) are common to all three types of SAF. The system was composed by the cationic aqueous solution of polycation polyallylamine hydrochloride (PAH), and colloidal inorganic semiconductor cadmium selenide (CdSe). The anionic systems were comprised of aqueous solutions of organic polyanions poly(acrylic acid) (PAA) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT: PSS) and colloidal photoactive semiconductor titanium oxide (TiO₂ P25 and TiO₂ STS-100). Analysis of SAF by profilometry revealed that the thickness of the self-assembled films are of nanometer order; by diffuse reflectance spectrum observed absorption bands in the near ultraviolet region and the visible region and through the chromatography was given the average H₂ production. The system with the highest value of H₂ production rate - (PAH + CdSe) / (PEDOT: PSS + TiO₂ STS-100) - was optimized at 120 layers. In the evaluation of the contribution of the type semiconductor nanoparticle for the generation of H₂ results chromatography indicated that the combination of (CdSe + TiO₂ STS-100) promotes an increase of 75% from this generation as compared to SAF only composed by the semiconductor TiO₂ STS -100.

Keywords: Self-assembled films; Hydrogen production; Semiconductor, Water splitting.

1. INTRODUÇÃO

A procura por novos materiais que possam ser modificados em nível molecular tem sido o objeto de numerosas pesquisas no mundo inteiro. Isso vem acontecendo com o advento da *nanotecnologia* que estuda materiais compreendidos entre 0,1 e 100 nm, o que possibilita modular e entender as propriedades de diversos materiais [1]. Na Ciência dos Materiais, o desenvolvimento de dispositivos que agregam materiais orgânicos e inorgânicos em escala nanométrica tem recebido destaque devido ao seu grande potencial de aplicações, principalmente em sistemas geradores de energia. As energias de fontes renováveis são consideradas uma alternativa de alto potencial para suprir as necessidades globais e tem sido um dos principais desafios da ciência contemporânea no desenvolvimento de tecnologias que explorem opções energéticas sustentáveis. Dentre elas destaca-se a energia solar, recurso este natural e abundante em nosso país.

O Sol anualmente abastece a superfície terrestre em aproximadamente $1,5 \times 10^{18}$ kWh de energia. Trata-se de um valor considerável, correspondendo a 10.000 vezes o consumo mundial de energia neste período [2, 3]. Este fato indica que a partir da exploração da radiação solar existe um grande leque de possibilidades a médio e longo prazo para o aproveitamento dessa abundante forma de energia, que vai desde pequenos sistemas fotovoltaicos autônomos a sistemas de produção de gás hidrogênio (H_2) para utilização em células de combustível para a produção de trabalho sem emissão de gás carbônico (CO_2) [3].

O Brasil, por ser um país localizado na sua maior parte na região inter-tropical, possui grande potencial para o aproveitamento de energia solar durante todo o ano. Apesar das diferentes características climáticas do país, a média anual de irradiação global apresenta boa uniformidade, com médias anuais relativamente altas. Os valores de irradiação global incidente em qualquer região do território brasileiro

(1500 – 2500 kWh m⁻²) são superiores aos da maioria dos países da União Européia, como Alemanha (900 – 1250 kWh m⁻²), França (900 – 1650 kWh m⁻²) e Espanha (1200 – 1850 kWh m⁻²), onde projetos para aproveitamento de recursos solares são amplamente disseminados [3].

Quase todas as formas de vida existentes na Terra se utilizam da energia solar de modo direto ou indireto para suprir suas necessidades primárias e além disso todos os tipos de geração de energia, com exceção da nuclear, dependem diretamente da energia provida do sol. A utilização dessa energia ocorre de três formas distintas: conversão térmica, conversão fotovoltaica e fotocatalise. A conversão térmica e conversão fotovoltaica já são amplamente utilizadas em sistemas de aquecimento de água e placas solares, respectivamente, mas, comparativamente, ainda são recentes os estudos sobre a fotocatalise em sistemas de conversão de energia [2].

Dentro desse contexto, o interesse no estudo referente às técnicas de fabricação de filmes finos voltados à aplicação em dispositivos geradores de energia como os fotovoltaicos, fotossensíveis, fotoluminescentes e sensores, ganha grande importância a partir da crise energética mundial da década de 70 do século passado. Dispositivos formados à base desses filmes representam economia de material, baixo peso e pequenas dimensões [1].

A técnica "camada por camada" ou LbL (do inglês *Layer-by-Layer*), possibilita a montagem em sequência de filmes ultrafinos, gerando multicamadas que podem ser utilizadas para fabricação de dispositivos, como os fotossensíveis. A mesma baseia-se na adsorção eletrostática alternada de camadas catiônicas e aniônicas sobre um substrato via atrações eletrostáticas, tornando-se muito utilizada para a fabricação de filmes nanoestruturados. Tal técnica se sobressai em relação às demais, pois permite organizar moléculas individuais em estruturas alternadas com alto controle de espessura, o que possibilita o planejamento das propriedades finais dos filmes obtidos e tem como

principal vantagem a simplicidade experimental, quando comparada as outras técnicas de deposição de filmes finos [4].

Um dos mais recentes resultados de investigação propõe a utilização de materiais com compostos orgânicos e inorgânicos, em escala nanométrica, para aplicações em sistemas fotocatalíticos na produção de H_2 [5-7]. O processo da fotocatalise da água diferencia-se dos processos tradicionais de eletrólise por não envolver grandes quantidades de energia elétrica e ocorre quando materiais semicondutores absorvem luz em um comprimento de onda que seja correspondente à banda de absorção característica do material. Neste processo, a energia dos fótons incidentes é suficiente para excitar elétrons do material, gerando com isso um potencial elétrico responsável pela catálise. O trabalho pioneiro de Fushisima e Honda com fotoanodos do semicondutor de dióxido de titânio (TiO_2) levou a um rápido desenvolvimento de diversos fotocatalisadores a base de semicondutores para a produção de H_2 a partir da reação de quebra da molécula de água promovida pela radiação eletromagnética – *overall water splitting* (WS) [8, 9].

Neste trabalho foi utilizado o método LbL via úmida para a produção de filmes finos heteromontados – polieletrólitos orgânicos e semicondutores inorgânicos – visando sua aplicação em um dispositivo produtor de combustível H_2 . Os polieletrólitos empregados no trabalho foram os polieletrólitos fracos catiônico hidrocloreto de polialilamina (PAH) e o aniônico poli(ácido acrílico) (PAA) e o polieletrólito aniônico forte o poli-(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(ácido estirenosulfônico) (PEDOT:PSS). Os semicondutores inorgânicos foram o dióxido de titânio (TiO_2) e o seleneto de cádmio (CdSe), por absorverem radiação na região do Ultra-Violeta (UV) e na região do Visível (Vis), respectivamente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanociência e Nanotecnologia

A partir da última década do século XX, a sociedade mundial toma conhecimento de uma nova área de pesquisa – a *nanociência*. Esta ciência ganha relevância a partir de 1959, quando o físico norte-americano Richard Feynman proferiu a palestra na Anual American Physical Society, intitulada “*There’s Plenty of Room at the Bottom*”. Nesta palestra Feynman propunha que a ciência do muito pequeno, a escala nanométrica, deveria ser surpreendente e que, se explorada, poderia oferecer novas possibilidades de dispositivos feitos pela manipulação de átomos. Esse fato possibilitou pesquisas para produção de materiais em escala atômica e molecular, despontando a ciência para outros horizontes - a *nanotecnologia* [10].

O desenvolvimento da *nanociência* está diretamente relacionado com o avanço do conhecimento científico o qual possibilitou o desenvolvimento de técnicas experimentais que permitem observar e manipular a matéria em escala atômica. Os nanomateriais, que sempre existiram na natureza, apresentam propriedades distintas de materiais na escala macroscópica [10]. Fatores que não têm importância, ou que seriam inacreditáveis no mundo macro, apresentam uma grande significância ao nível nanométrico. A Nanotecnologia é revolucionária porque controla tais fenômenos para obter novas propriedades e aplicações que atualmente já fazem parte do nosso cotidiano [1].

A *nanotecnologia* é um ramo emergente da engenharia, que utiliza métodos da *nanociência* para o desenvolvimento de produtos. É classificada como ciência transdisciplinar por envolver conhecimentos de diversas áreas da ciência (humanas e naturais) e o seu domínio encontra-se compreendido entre 0,1 e 100 nm (dimensões atômicas até aproximadamente o comprimento da luz visível) [1].

Nesta escala, os materiais podem apresentar propriedades e comportamentos diferentes daqueles observados na escala macroscópica. Esta variação nas propriedades da matéria se deve ao fato de que, à medida que o tamanho dos corpos diminui, forças como o atrito e a gravidade deixam de ter grande influência sobre os corpos. Ao mesmo tempo, outras forças como a eletrostática e de Van der Waals e fenômenos regidos pela mecânica quântica, ganham importância e passam a ser mais influentes sobre as propriedades dos materiais na nanoescala. A Tabela 1 apresenta os principais efeitos físicos sobre a matéria com a redução da escala [1].

Tabela 1 – Efeitos predominantes com a redução da escala desde dimensões de metros até Angstroms.

| <i>Unidade de Medida</i> | <i>Do Tamanho de</i> | <i>Efeitos Predominantes</i> |
|--|--|--|
| metro (m) | Bicicleta, criança | Gravidade, atrito, combustão |
| milímetro (mm) 10⁻³ m | Grão de açúcar | Gravidade, atrito, combustão, força eletrostática |
| micrometro (µm) 10⁻⁶ m | 1/40 do diâmetro de um fio de cabelo | Força eletrostática, van der Waals, movimento browniano |
| nanometro (nm) 10⁻⁹ m | Comprimento de uma fila de 5 a 10 átomos | Força eletrostática, van der Waals, movimento browniano, mecânica quântica |
| Ângstrom (Å) 10⁻¹⁰ m | 1 átomo | Mecânica quântica |

Adaptado de [1].

A aplicação da *nanotecnologia* permite a obtenção de materiais mais leves e fortes, metais mais dúcteis, revestimentos mais resistentes à corrosão e compósitos mais resistentes à fadiga [1, 11]. A aplicação de nanomateriais nas mais diferentes áreas tem sido vastamente estudada: microcomputação, microbicidas e pesticidas ambientalmente seguros, liberação controlada de fármacos, biomarcadores, entre outras [11, 12].

Desta forma, a síntese de novos materiais e o controle de suas propriedades em nanoescala representa o começo de uma promissora era da tecnologia onde se poderá ter acesso a novos dispositivos baseados em materiais com propriedades ainda não conhecidas. Manter a estabilidade de interfaces e a integração das nanoestruturas destes materiais em escala micrométrica é a chave para o contínuo progresso da nanotecnologia [1].

2.2 Filmes Finos

O crescimento explosivo das tecnologias baseadas na preparação de filmes finos e membranas têm estimulado, consideravelmente, as pesquisas em química, física e biologia. Conseqüentemente, uma terminologia confusa emergiu na literatura científica, o que fez com que, em 1994, a *International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC* publicasse uma série de recomendações relacionadas à preparação e caracterização de filmes finos sólidos, líquidos e membranas [13].

As principais terminologias utilizadas neste trabalho estão descritas a seguir:

- ✓ Filme: é um termo genérico que se refere à matéria condensada restrita a duas dimensões, disposta em camadas inseridas em uma superfície.
- ✓ Substrato: é a superfície que suporta fisicamente um filme. Um bom substrato é aquele que fornece um suporte mecânico sem influenciar nas características do filme depositado.
- ✓ Espessura: os filmes finos podem ser classificados em nanométricos, micrométricos e milimétricos referindo-se às faixas de 0,1–100 nm, 0,1–100 μm e 0,1–100 mm, respectivamente.
- ✓ Camada: região conceitual de espaço restrito em uma única dimensão, dentro ou na superfície da fase condensada do filme.

As tentativas de produção de filmes ultrafinos de moléculas orgânicas foram feitas, primeiramente, na década de 1910 por Langmuir e, mais tarde, por Blodgett, dando o nome à técnica de Langmuir-Blodgett (LB). Nesta técnica, materiais anfífilicos, isto é, que possuem em sua estrutura uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica, como ácidos graxos, são dispersos na superfície da água em uma cuba de modo a formar uma camada monomolecular. Esta pode ser transferida para um substrato por imersão, formando um filme de LB conforme representação da Figura 1 [14].

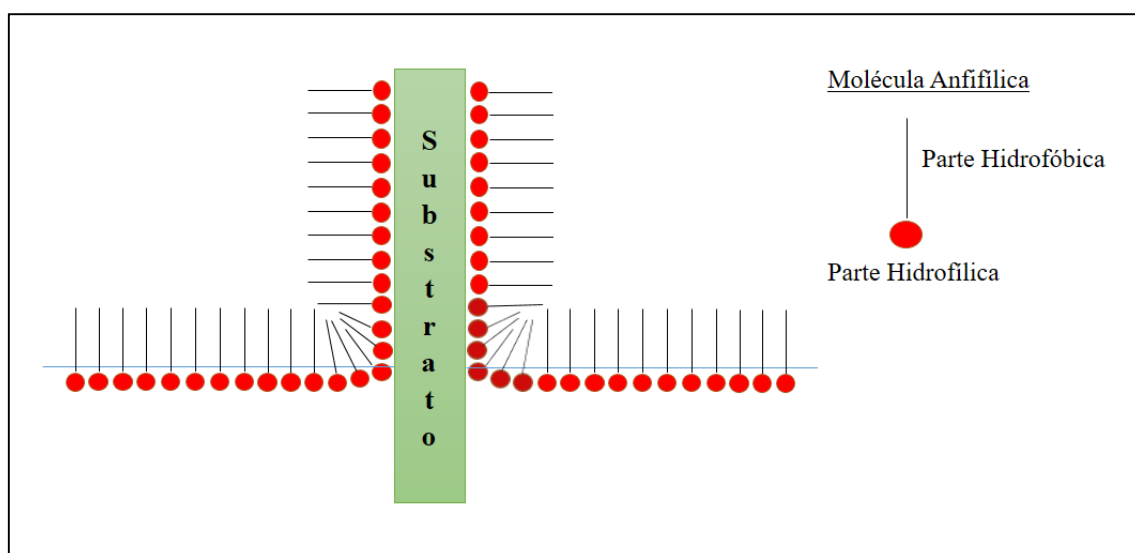


Figura 1 – Ilustração esquemática da formação de filme fino através da técnica de Langmuir-Blodgett. Adaptado de [14].

As técnicas de deposição de filmes finos podem ser divididas em três grupos principais:

- I. *sputtering* e deposição iônica assistida;
- II. deposição de vapor físico (PVD) ou químico (CVD) e
- III. crescimento de filme em fase líquida [13].

Na Figura 2 estão representados os principais métodos de obtenção de filmes a partir de precursores sólidos, líquidos e gasosos.

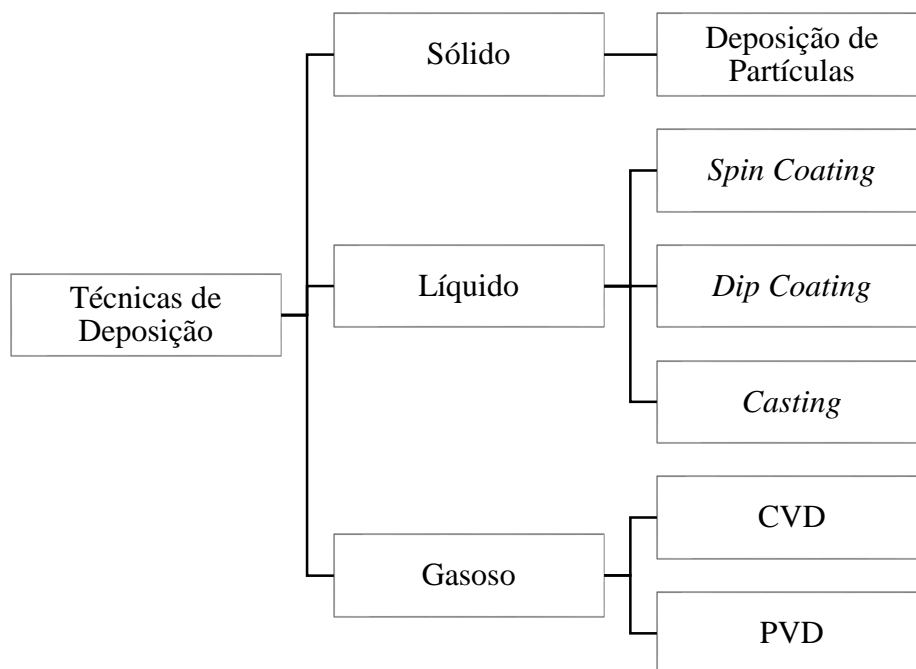


Figura 2 – Diagrama dos principais métodos de obtenção de filmes a partir de precursores sólidos, líquidos e gasosos. Adaptado de [15].

A utilização de precursores em fase líquida apresenta como principais vantagens sobre outras rotas de deposição: i) grande variedade de precursores disponíveis; ii) estruturas complexas (ou partículas) podem ser obtidas em solução e depositadas sobre o substrato e iii) os equipamentos necessários para a deposição são mais simples e baratos que os análogos para a deposição a partir de precursores gasosos (como em um processo de CVD, por exemplo) [16].

Uma das técnicas mais difundidas e utilizadas para o crescimento de filmes finos a partir de precursores em fase líquida é a técnica de *dip coating*, cujo princípio de funcionamento consiste em se mergulhar perpendicularmente o substrato dentro da solução contendo o precursor e depois retirá-lo da mesma – Figura 3. O processo de inserção e retirada do substrato na solução deve ser realizado com velocidade controlada e constante e sem nenhum tipo de vibração ou interferência externa, de modo a garantir a deposição de um filme homogêneo. O tempo de permanência do substrato na solução anteriormente à sua retirada também é um fator de controle importante. Isto significa que

para obter filmes de qualidade, além das características do substrato e da solução precursora (solvente, concentração, viscosidade, tipo de precursor, etc.), é necessária a utilização de um equipamento que promova a inserção e a retirada do substrato com alta estabilidade, com controle fino da velocidade e livre de vibrações [15, 17].

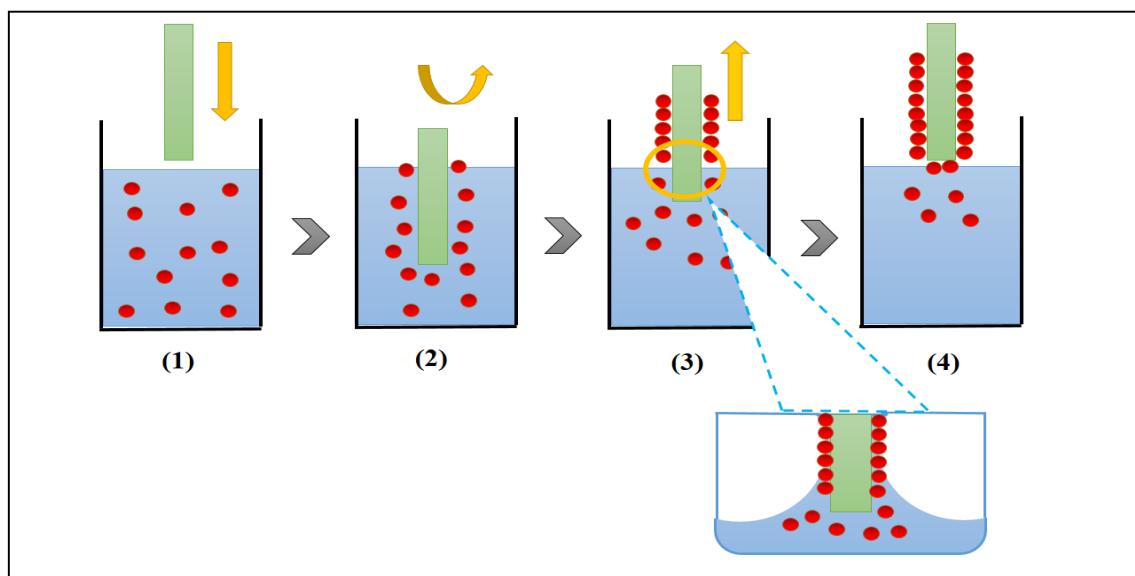


Figura 3 – Ilustração esquemática do processo de obtenção dos filmes através da técnica *dip coating*: (1) o substrato é mergulhado perpendicularmente na solução precursora; (2) tempo de permanência do substrato na solução precursora para deposição do filme; (3) retirada do substrato da solução; (4) filme depositado no substrato. No detalhe a emersão do substrato arrastando uma camada do líquido precursor formando um filme úmido. Adaptado de [17].

A técnica de automontagem camada por camada foi proposta primeiramente no trabalho pioneiro de Savig, baseada em processos de adsorção química; tal técnica requer síntese de moléculas com funções específicas, o que impõe limites ao método. Na década de 1990, Decher apresenta um trabalho propondo uma reformulação à técnica de Savig, baseada agora na interação eletrostática entre camadas contendo grupos de moléculas com cargas opostas (adsorção física). Oposta à técnica de Savig, nenhuma ligação química primária precisa ocorrer entre as bicamadas formadoras do filme [1, 14, 18].

A técnica recebe o nome de automontagem, pois consiste na adsorção espontânea de camadas ultrafinas de materiais sobre substratos sólidos a partir de suas soluções, sem

intervenção externa. O tipo de adsorção (física ou química) depende da afinidade do suporte com os materiais, e dos materiais entre si [1, 14].

Na adsorção química (quimissorção), as camadas são adsorvidas sobre o substrato através do estabelecimento de ligações químicas primárias, formando camadas monomoleculares subsequentes. A espécie depositada deve ter afinidade pelo suporte e apresentar grupos funcionais disponíveis para adsorção da camada subsequente [18-20]. A continuidade da deposição das camadas adsorvidas depende de reações químicas com alto rendimento, que pode ser expressivamente reduzido se os grupos funcionais estiverem protegidos, por exemplo, devido à presença de impurezas. Fatores como a geometria molecular e impedimentos estéricos também ocasionam uma constante diminuição de material adsorvido a cada camada depositada, o que pode acabar por interromper o processo de formação do filme [14].

Na adsorção física, as espécies são adsorvidas por meio de interações químicas secundárias como atração eletrostática, ligações de hidrogênio e interação hidrofóbica [14, 19].

A automontagem por adsorção física apresenta como vantagens o baixo custo e a simplicidade do equipamento experimental, quando comparada com as outras técnicas de obtenção de filmes finos. Permite, também, a obtenção de filmes sobre suportes de qualquer tamanho ou forma e o ajuste de características físicas e químicas determinantes sobre o desempenho dos filmes, como espessura, composição e permeabilidade das espécies envolvidas. Este controle é feito através do ajuste de parâmetros relacionados às soluções precursoras, força iônica, concentração, tempo de imersão do substrato e pH. Pela adsorção física, há uma maior variedade de substâncias que podem ser incorporadas aos filmes com alta estabilidade, devido às forças que mantêm suas camadas unidas. Contudo, quando comparados com filmes depositados por quimissorção, observa-se um

menor grau de organização molecular, sendo esta a principal desvantagem dos filmes obtidos por adsorção física [14, 20].

As energias envolvidas nas interações químicas secundárias são claramente inferiores às energias envolvidas com ligações químicas. Contudo, como estas interações são comuns em sistemas poliméricos, o grande número de ligações estabelecidas entre as cadeias dos polímeros e o substrato faz com que as camadas fiquem fortemente aderidas e estáveis [14].

O processo de obtenção de filmes finos automontados (FFA), utilizando a técnica LbL, consiste basicamente na imersão sequencial de um substrato em solução catiônica e aniônica. Estas imersões são intercaladas por etapas de lavagem e/ou de secagem. Na Figura 4 é possível observar uma representação da formação de uma bicamada de um filme fino por esta técnica. Primeiramente o substrato, cuja superfície está eletricamente carregada, entra em contato com a solução que contém a molécula, de carga oposta, a ser adsorvida. A deposição desta se inicia na superfície, dirigida por forças eletrostáticas atrativas até certo momento em que a carga superficial tenha sido invertida. Esse substrato, com a primeira camada depositada, é então lavado (imerso em água) para a remoção de moléculas depositadas em excesso e/ou ligadas fracamente à superfície. Após isso, outra etapa de deposição é iniciada, levando-se esse substrato ao contato com a solução que contém a outra molécula a ser depositada, de carga oposta à primeira e de carga igual à do substrato, formando-se, assim, duas camadas ou uma bicamada. A repetição desse processo leva à formação de filmes finos até o número de multicamadas desejadas [14].

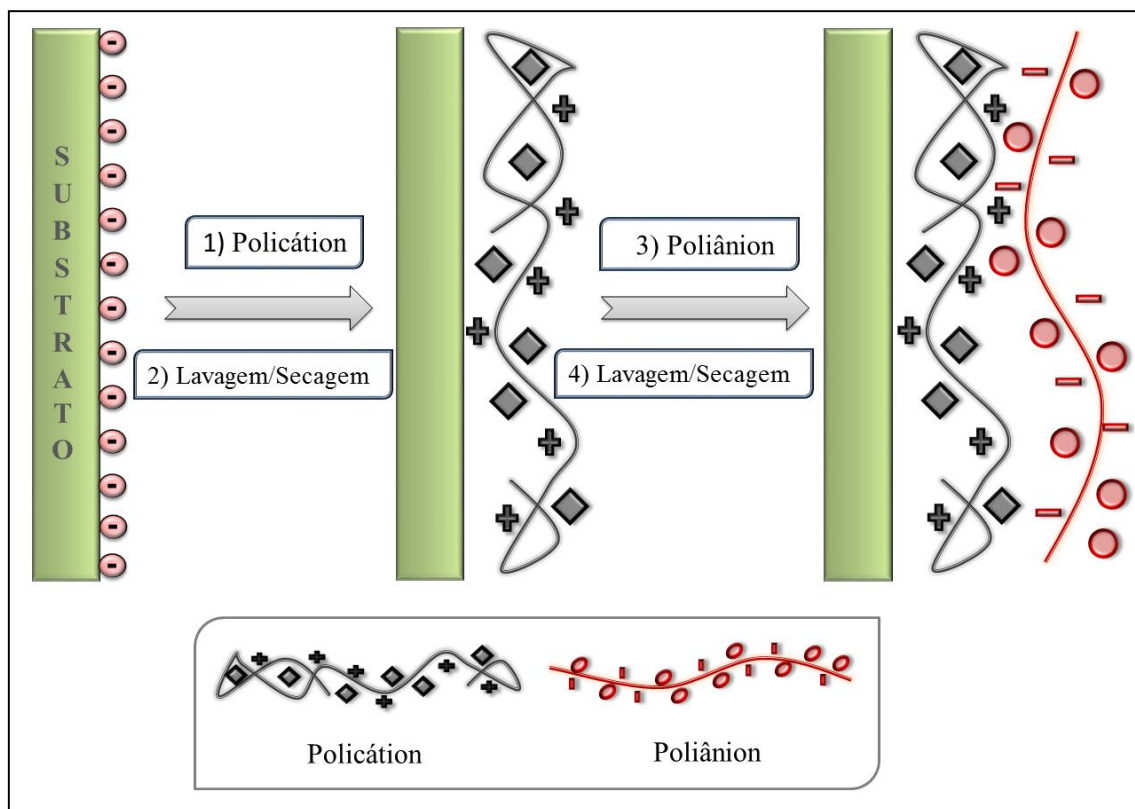


Figura 4 – Esquema ilustrativo do processo de formação da primeira bicamada de filmes finos pelo método LbL. As etapas 1 e 3 representam a adsorção do poliânion e polícatión, respectivamente, e as etapas 2 e 4 são as lavagens em água deionizada em cada uma das etapas anteriores. Adaptado de [19].

O processo de obtenção de FFA a partir de polieletrólitos, isto é, polímeros ionizáveis, como o que está representado na Figura 4, é um exemplo de adsorção física através de atração eletrostática entre os polímeros de cargas opostas. O mecanismo é autolimitado pela adsorção, sendo a camada concluída quando se dá o balanço de forças da atração iônica entre as moléculas e o suporte e a repulsão eletrostática entre as moléculas adsorvidas com àquelas presentes na solução. Por esse motivo, os filmes podem exibir uma espessura bastante pequena, por volta de 10 \AA por camada [1].

Além de filmes a base de polieletrólitos, filmes finos inorgânicos podem ser automontados com o princípio de adsorção física, utilizando-se suspensões coloidais de partículas de cargas superficiais opostas, como demonstrado por Lee *et al* [21].

2.3 Polieletrólitos

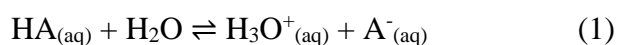
Polieletrólitos formam uma classe de compostos macromoleculares que, quando dissolvidos em um solvente polar, adquirem espontaneamente um número de cargas elementares distribuídas ao longo da cadeia macromolecular [22].

Sendo esta classe de polímeros caracterizada pela presença de carga elétrica, derivada da ionização de determinados grupos nas unidades monoméricas, a classificação dos polieletrólitos dá-se com base nesta característica.

Primeiramente, tem-se uma classificação quanto à natureza eletroquímica dos grupos ionizáveis. Os poliácidos, como os que contêm grupos carboxila ($-\text{COOH}$) ou grupo sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$), têm a característica de se dissociar em poliânions e prótons. As polibases, como as que apresentam grupos amina ($-\text{NH}_2$), podem se ligar a um próton gerando policátions. Polieletrólitos que possuem tanto grupos ácidos e básicos ($-\text{COOH}$ e $-\text{NH}_2$) são denominados polianfóteros, apresentando caráter predominantemente catiônico ($-\text{NH}_3^+$) ou aniônico ($-\text{COO}^-$) se o pH da solução for ácido ou básico, respectivamente [22, 23].

Os polieletrólitos podem também ser classificados como fortes ou fracos. O polieletrólito será considerado forte quando seu grau de ionização não depender do pH da solução, ou seja, sua densidade de carga será sempre alta. Por outro lado, nos polieletrólitos fracos, a densidade de carga depende do pH da solução e de outras condições do meio, como força iônica e temperatura [22, 23].

Outra classificação dos polieletrólitos é dada em função do pKa (cologaritmo da constante de acidez, ou seja, $\text{pKa} = -\log \text{Ka}$) do grupo ácido. Dado um ácido fraco HA, sua dissolução em água fica sujeito a um equilíbrio (Equação 1).



A constante de acidez, ou constante de dissociação ácida (Ka) é definida como (Equação 2):

$$K_a = \frac{[H_3O^+].[A^-]}{[HA]} \quad (2)$$

K_a = constante de ionização de um ácido,

$[X]$ = concentração em quantidade de matéria das espécies (mol L^{-1}).

A constante de acidez K_a é proporcional à concentração dos íons formados. Quanto maior o valor de K_a , mais ionizado é o ácido; conseqüentemente, maior é a sua força. Como o pK_a é o cologaritmo da constante de acidez, um baixo valor de pK_a indica um aumento da acidez; maior tendência à ionização.

Para soluções aquosas formadas por ácidos fracos o valor do pH corresponde ao valor do pK_a desta solução, isto é, $[HA] = [A^-]$. Deste modo a fração das espécies não ionizadas (protonada) é igual à fração das espécies ionizadas (desprotonadas) [24, 25].

A utilização de polieletrólitos fracos na técnica LbL pode produzir sistemas com propriedades interessantes, pois sofrem mudanças no seu grau de ionização quando o pH da solução é alterado. O aumento da força iônica da solução causa um aumento na repulsão entre as cargas eletrostáticas da molécula do polieletrólito, resultando em alterações na espessura e rugosidade do filme automontado [11].

A Figura 5 apresenta o equilíbrio químico que se estabelece quando os polieletrólitos utilizados neste trabalho, ácido poliacrílico (PAA) e hidrocloreto de polialilamina (PAH), são colocados em meio aquoso.

O PAH é uma polibase fraca e possui um valor de pK_a entre 8,0 - 9,0. Quando o $pH < 8,0$, o PAH encontra-se parcialmente protonado, isto é, carregado na forma $-NH_3^+$, assim sua cadeia aproxima-se da conformação linear, devido à repulsão das cargas da cadeia. Com o pH do meio acima do valor de pK_a , o PAH encontra-se com parte dos seus grupos amino (NH_2) desprotonados e a cadeia apresenta-se mais enovelada.

O PAA é um poliacido fraco e possui um valor de pK_a entre 5,5 - 6,5. Sendo assim, em $pH < 5,5$, o PAA está mais protonado, ou seja, a maioria dos seus grupos

-COOH estão na forma não ionizada. Como não há repulsões eletrostáticas entre os grupos ionizáveis, a cadeia do polímero apresenta uma conformação enovelada. Por outro lado, em $\text{pH} > 6,5$, o PAA está mais desprotonado, com a maioria dos seus grupos -COOH na forma de carboxilato (-COO⁻), e sua cadeia apresenta conformação mais linear, devido à repulsão entre os grupos carregados [23].

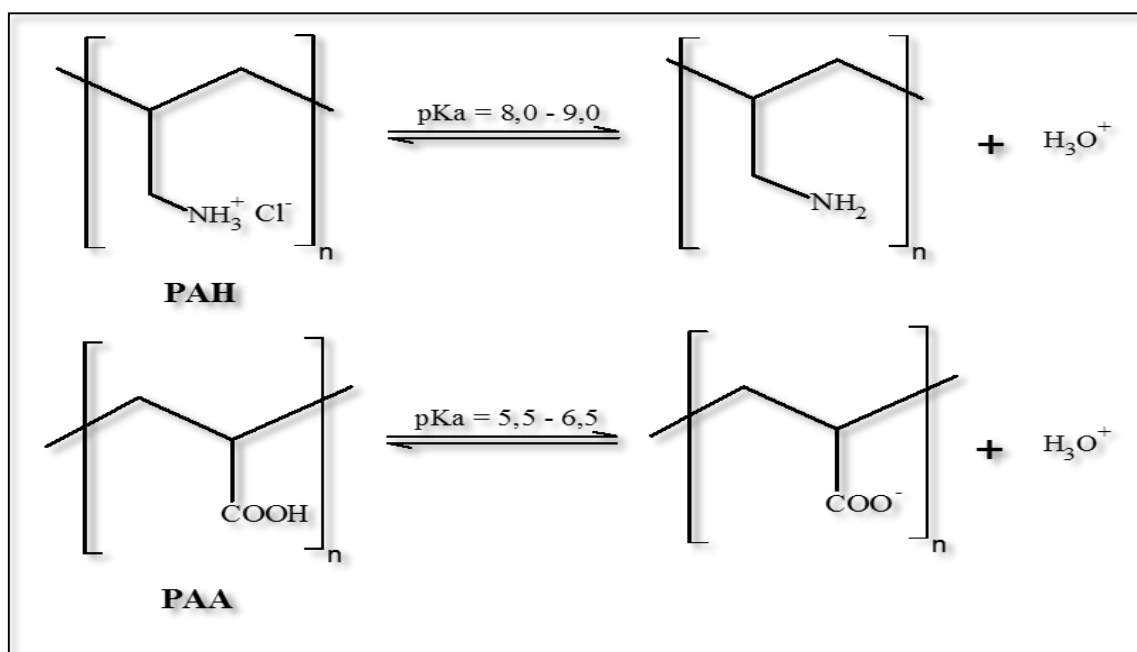


Figura 5 – Representação do equilíbrio dos polieletrólitos PAH e PAA em meio aquoso. Adaptado de [23].

Uma nova classe de materiais que está sendo pesquisada são os polímeros condutores, também chamados de “metais sintéticos”, por possuírem propriedades magnéticas, elétricas e ópticas de metais e semicondutores ou então por “polímeros conjugados” por apresentarem ligações duplas de carbono ($\text{C} = \text{C}$) conjugadas ao longo da cadeia do polímero, permitindo a passagem da corrente elétrica [26-29].

Os polímeros condutores têm uma ampla faixa para o valor de condutividade, podendo variar desde os materiais isolantes até os metais. Essa capacidade de variação na condutividade permite aplicar os polímeros conjugados para as mais diversas finalidades no que diz respeito à construção de dispositivos orgânicos [29, 30]. A Figura 6 apresenta

os valores de condutividade para uma grande variedade de materiais de Engenharia em comparação com alguns polímeros condutores.

Podem ocorrer dois tipos de condutividade elétrica em polímeros condutores: a condutividade iônica e a eletrônica. A condutividade iônica é resultante do processo de entrada e saída de íons na matriz polimérica e a movimentação destes íons no polímero em si. A condutividade no interior de um polímero depende da condutividade intermolecular, intramolecular e interdomínios.

Já a condutividade eletrônica pode ocorrer em polímeros que na cadeia polimérica possuem sequências de ligações duplas conjugadas, que passam de condutor para isolante através de um processo de “dopagem” e “desdopagem” também chamado de óxido-redução. Este conjunto de reações redox é responsável pela condutividade elétrica e pelas propriedades eletroquímicas, electrocrômicas e fotoeletroquímicas dos polímeros condutores [26, 29, 31, 32].

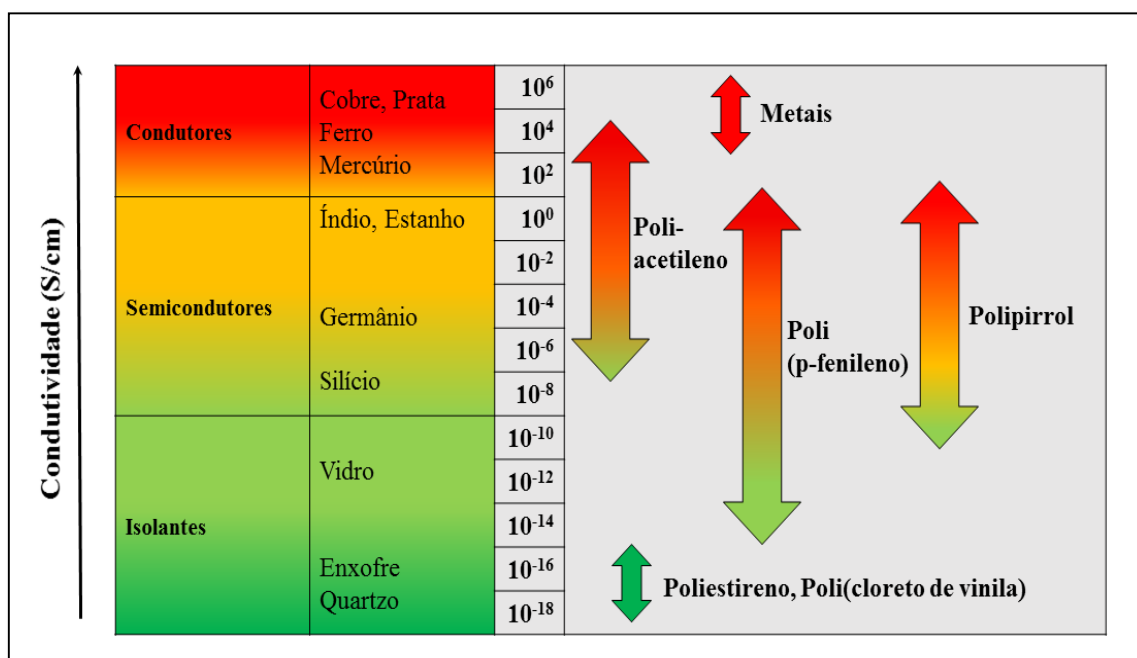


Figura 6 – Faixas de condutividade elétrica de diversos materiais à temperatura ambiente em comparação com os polímeros condutores. Adaptado de [27, 30].

O processo de dopagem consiste na adição de pequenas quantidades de substâncias químicas, denominadas oxidantes, redutoras ou protonantes, que desempenham o papel de remover ou inserir um elétron na banda “pi” (π) da cadeia polimérica, proporcionando uma alteração na estrutura da mesma. Estes elétrons são armazenados em estados novos chamados sólitons, polarons e bipolarons, dependendo da natureza do estado fundamental do sistema. Para estados fundamentais degenerados (mudança no sentido de alternância das ligações), a carga injetada dentro do polímero via dopagem, excitação térmica ou fotoexcitação é armazenada em sólitons ou polarons. Para estados fundamentais não degenerados, os estados preferidos são bipolarons ou polarons [26, 31, 32].

No caso do oxidante que promove a oxidação, isto é, a remoção de um elétron da cadeia, ocorrerá a formação de um cátion radical ou polaron. A oxidação pode ser explicada como a redistribuição de elétrons π , que polariza localmente a cadeia polimérica, produzindo uma modificação de curto alcance na distribuição espacial dos átomos [26, 31, 32].

A Figura 7 ilustra a formação de um polaron quando o polímero se encontra parcialmente dopado e a conseqüente formação de um bipolaron quando o polímero atinge um estado altamente dopado.

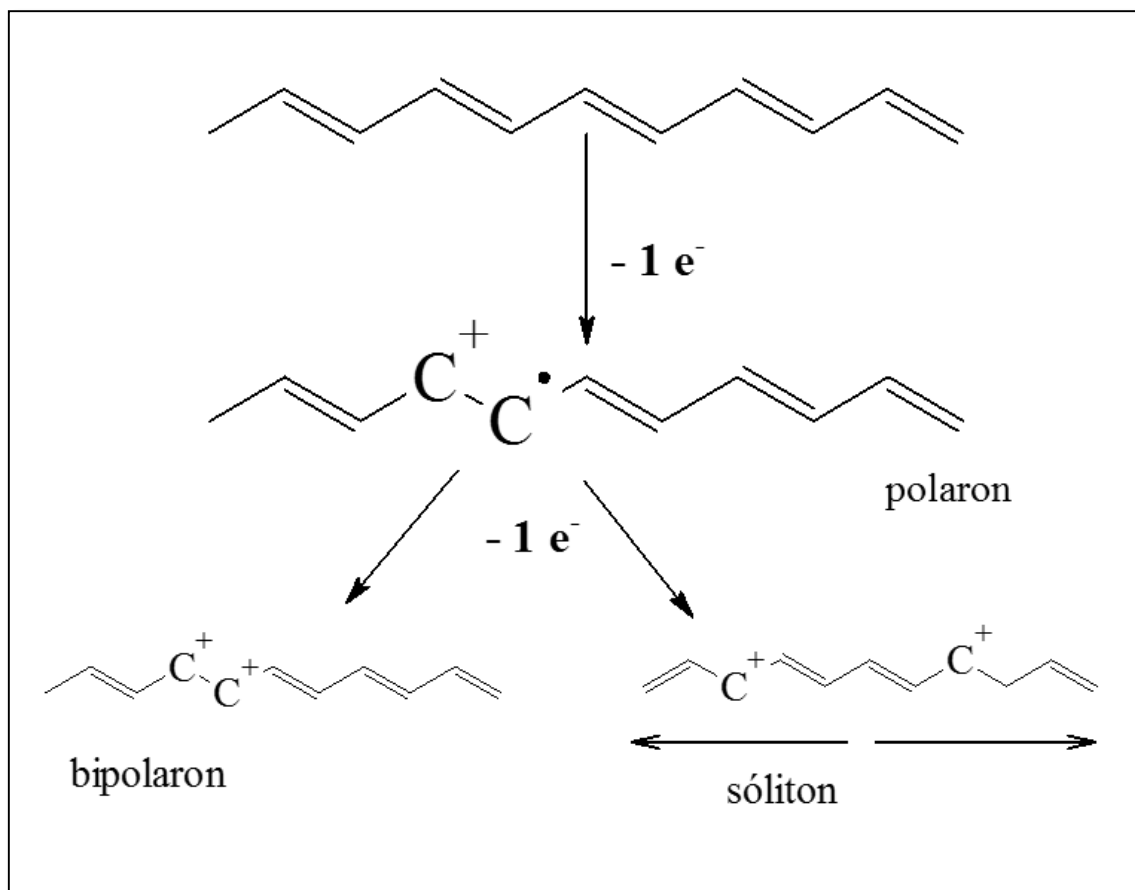


Figura 7 – Representação de oxidação da forma poliacetileno e a criação dos estados polaron, bipolaron e sóliton. Adaptado de [26, 33].

Na formação do polaron, a banda de valência (BV) permanece cheia e a banda de condução (BC) vazia, e não há o aparecimento do caráter metálico, uma vez que o nível parcialmente ocupado está localizado na banda proibida de energia ou *bandgap* (*E_{bg}*). Quando um segundo elétron é retirado da cadeia, poderão ocorrer duas situações: ou o elétron é removido da cadeia polimérica ocasionando a criação de mais um estado polaron, ou é removido do estado polaron já existente, ocorrendo a formação de um bipolaron, que é definido como um par de cargas iguais. Um bipolaron é favorecido em relação à formação de dois polarons, uma vez que o ganho de energia decorrente da interação entre duas cargas com o retículo é maior do que a repulsão entre as cargas de mesmo sinal [31, 32].

O que faz um polímero condutor ser diferente dos polímeros em geral, como já mencionado, relaciona-se ao fato desses materiais serem formados por cadeias contendo ligações duplas conjugadas. Na conjugação, as ligações entre os átomos de carbono são alternadamente simples e duplas (Figura 8a).

Cada ligação dupla contém uma ligação do tipo sigma (σ) e uma ligação do tipo pi (π) (Figura 8b). A ligação σ ocorre através da sobreposição de orbitais sp^2 de dois átomos de carbono, são ligações nas quais estes orbitais apontam diretamente um para o outro; incide no mesmo plano. As ligações π são formadas por entrosamento paralelo (ou lateral) de orbitais p -puro o que acarreta propriedades de simetria diferente de ligação σ . A ligação dupla carbono-carbono é composta de uma ligação forte σ (aproximadamente 100 kcal/mol de energia de ligação) e uma ligação mais fraca π (aproximadamente 45 kcal mol⁻¹) [24, 25].

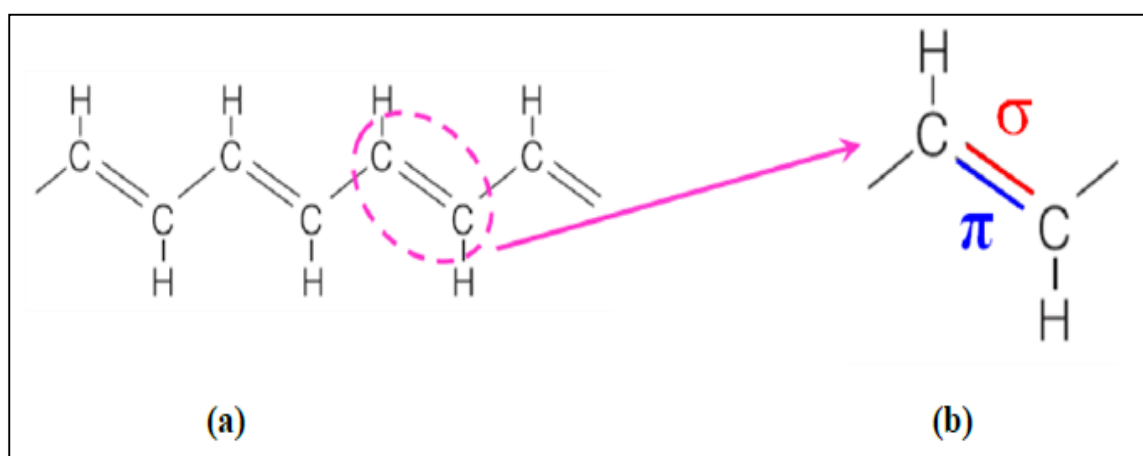


Figura 8 – (a) Conformação das ligações duplas conjugadas e (b) configuração da ligação dupla carbono-carbono.

As ligações duplas implicam que cada átomo de carbono tenha um orbital p para formar a ligação π , que pode ser feita com um ou outro vizinho. O elétron deste orbital pode então deslocar-se ao longo da molécula, ou seja, ao longo da sequência de átomos de carbono, contribuindo para a condução de corrente elétrica.

Porém, não basta que o polímero tenha ligações duplas conjugadas. Para que ele se torne condutor elétrico, tem que estar perturbado, tanto por meio da remoção dos seus elétrons (oxidação), como por meio da adição de elétrons (redução) [26, 29, 31, 32].

Para o desenvolvimento deste trabalho foi escolhido como poliânion (cargas negativas) o polímero condutor PEDOT:PSS (1:6 – massa molar). A Figura 9 apresenta a fórmula estrutural dos meros desse polímero.

O polímero conjugado PEDOT:PSS está entre os polímeros comerciais de maior sucesso desde que foi sintetizado pela Bayer® no final dos anos de 1980. Esta popularidade se deve às características de: alta condutividade (na faixa de 0,05 a 10 S cm^{-1}), condições favoráveis para deposição de filmes finos e transparência para o filme em estado oxidado [34, 35].

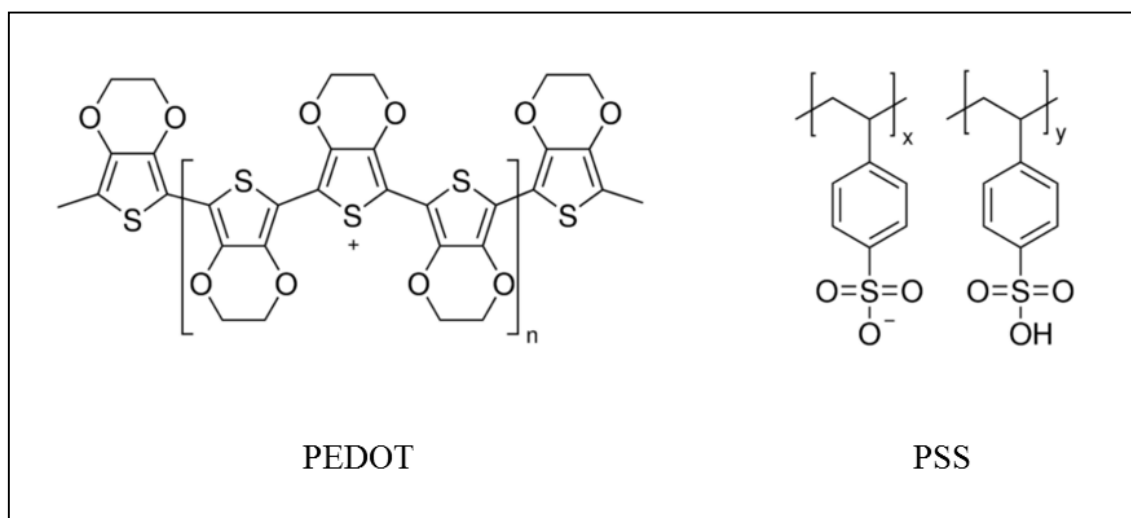


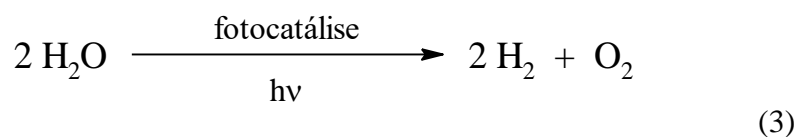
Figura 9 – Fórmulas estruturais dos meros PEDOT e PSS.

É difícil produzir filmes utilizando a forma primitiva do PEDOT, isto é, em seu estado neutro ou não dopado. Este polímero é insolúvel em todos os solventes comuns e oxida-se rapidamente em contato com o ar, o que acarreta a diminuição de valores de condutividade [34-36]. O problema da solubilidade foi resolvido combinando-o com um polieletrólito solúvel em água, o PSS. O PSS neste complexo apresenta duas funções. A

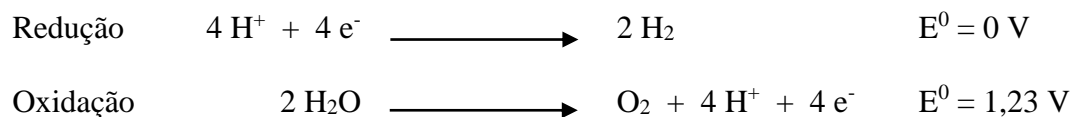
primeira é a de servir como o contra íon de equilíbrio de carga para o cátion PEDOT; a segunda é a de dispersar os segmentos de PEDOT em água. Embora o polímero conjugado resultante não seja verdadeiramente solúvel em água, a reação forma uma fase estável, de fácil processo e que apresenta um gel de polímero com microdisperso de partículas de tonalidade azul escuro [34-37].

2.4 Fotólise Total da Água

A produção de hidrogênio a partir da quebra completa da molécula da água através de processos fotocatalíticos (conhecida por *overall water splitting* – WS) pode ser considerada como um processo semelhante à fotossíntese [9, 38]. A energia provinda da radiação promove a reação de formação de H₂ e O₂, Equação 3.



Do ponto de vista termodinâmico, a quebra da molécula de água seria possível com luz contendo comprimentos de onda (λ) menores que 1000 nm e se quatro fótons fossem utilizados para produzir uma molécula de O₂, Esquema 1. Como a água é transparente à radiação desse infravermelho distante até a região do UV próximo, é necessário que se utilizem aditivos que absorvam esta radiação e ao mesmo tempo promovam as reações de oxidação e redução da água.



Esquema 1 – Semi-reações de redução e oxidação da molécula da água

O método tradicional de obtenção de H₂ através da quebra da molécula de H₂O por meio da eletrólise, necessita a aplicação de um potencial elétrico externo, levando a gastos energéticos. Estudos recentes apresentam a fotocatalise como outra possibilidade para

produção de H_2 . Esse método, diferente da fotoeletrólise, utiliza um material semicondutor e a radiação solar ($h\nu$) como fonte de energia, sem a necessidade da aplicação do potencial externo [39].

A Figura 10 representa as principais diferenças entre as reações da fotoeletrólise e da fotocatalise da água para a produção de H_2 utilizando material semicondutor. Embora as reações redox sejam promovidas pela radiação luminosa, na fotoeletrólise ocorre somente a oxidação da água à O_2 , enquanto que, na fotocatalise ambas as reações de redução e oxidação ocorrem na superfície do semicondutor. Apesar da necessidade da aplicação de um potencial externo, a fotoeletrólise utiliza a energia radiante para diminuir o potencial externo de 1,23 V necessário para que a reação de eletrólise ocorra.

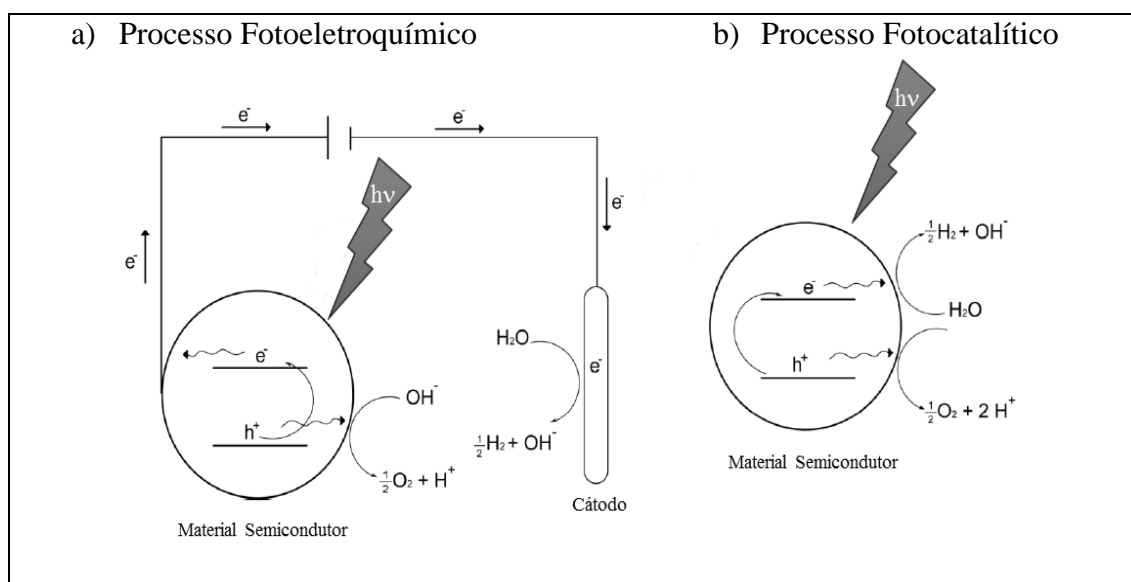


Figura 10 – Representação esquemática dos processos fotoquímicos: a) fotoeletrólise da água e b) fotocatalise da água. Adaptado de [38].

A viabilidade de produção de H_2 por processos fotocatalíticos foi publicada por Fujishima e Honda na década de 70, quando produziram H_2 e O_2 por meio do processo de fotoeletrólise da água. Utilizando um eletrodo de TiO_2 , Fujishima e Honda relataram a redução do potencial externo necessário para a eletrólise [8]. A partir desse trabalho pioneiro, novos estudos foram desenvolvidos na investigação da separação da água por

energia solar para a obtenção do hidrogênio, considerado como o combustível ideal para o futuro por apresentar processo de obtenção não-poluente e renovável [5, 6, 40-45].

2.5 Semicondutores Nanoparticulados – CdSe e TiO₂

Os semicondutores pertencem a uma das classes de materiais de grande importância tecnológica e sua estrutura eletrônica desempenha um papel fundamental no processo fotocatalítico.

O que define se um material é condutor, isolante ou semicondutor, é a facilidade com que esse material permite o movimento ordenado de cargas elétricas [46].

Para um material conduzir eletricidade é necessário que os elétrons de valência, sob ação de um potencial elétrico aplicado, passem da banda de valência, ou BV, para uma banda de condução, ou BC – processo análogo ao que já foi descrito anteriormente na dopagem de polímeros – e a diferença de energia entre estas bandas é conhecido como E_{bg} .

Em um material condutor quase não existem níveis ou E_{bg} entre a condução e a valência, logo a corrente flui facilmente sob a ação do campo elétrico – E_{bg} nulos ou muito próximos de zero. Um material isolante apresenta uma banda proibida de grande extensão entre a valência e a condução, o valor energético de E_{bg} é alto, acima de 4 eV; e dificilmente ocorre condução da corrente. Os semicondutores, por outro lado, possuem banda proibida com largura intermediária, apresentando alguma condução. Nestes materiais, os valores de E_{bg} variam entre 0 e 4 eV aproximadamente e, sob certas condições, como, por exemplo, temperaturas elevadas ou interação com radiação externa, a promoção para a banda de condução torna-se facilitada [47, 48].

Quando um fóton incide sobre a superfície de um semicondutor com energia $h\nu$ igual ou maior a sua E_{bg} , um elétron (e^-) é promovido da BV para BC, gerando um buraco

(h^+) na banda de valência. Este par elétron/buraco pode recombinar-se, liberando a energia absorvida da radiação em forma de calor e/ou fótons, ou, então, reagir com aceptores (redução) e doadores (oxidação) de elétrons, respectivamente, que estejam adsorvidos na superfície do semicondutor. Essas reações de oxidação e de redução são o mecanismo básico da produção fotocatalítica de hidrogênio [9].

Para a produção de H_2 , os menores níveis de energia da BC devem possuir potenciais eletroquímicos mais negativos do que o potencial de redução do H^+/H_2 ($E^0 = 0$ V), enquanto a BV deve ter os níveis energéticos da borda superior com potenciais mais positivos em relação ao potencial de oxidação da água H_2O/O_2 ($E^0 = 1,23$ V) para produção de oxigênio. Analisando este panorama, pode-se pensar que qualquer semicondutor que absorva radiação com $\lambda < 1000$ nm seja um fotocatalisador efetivo para a quebra da molécula de água. Entretanto, as reações de transferência de carga envolvidas no processo possuem energias de ativação que exigem que a E_{bg} seja superior ao limite mínimo de 1,23 eV. Dentre os materiais que apresentam atividade fotocatalítica destacam-se os óxidos ZnO, CuO e Ga_2O_3 os sulfetos e os selenetos (ZnS, CdS e CdSe) [42].

Todavia, entre os materiais semicondutores, o TiO_2 é o fotocatalisador mais promissor por ter alta atividade catalítica e longa meia-vida do par elétron-buraco, além de ser estável, quimicamente inerte, ambientalmente seguro e por se tratar de um composto abundante e de baixo custo [9].

Na natureza, o TiO_2 encontra-se em três fases cristalográficas: na forma anatase, rutilo e brookita. As fases rutilo e brookita possuem menor fotoatividade em relação à fase anatase. Algumas razões que contribuem para o melhor desempenho da forma anatase são a área superficial elevada, uma alta densidade de sítios ativos de adsorção, além de uma recombinação mais lenta e maior mobilidade de elétrons [49]. Devido a

essas propriedades, o TiO_2 pode ser utilizado como o semicondutor em células fotovoltaicas híbridas, bem como fotocatalisador para a produção de H_2 [43-45].

Devido a esses fatores, a otimização das propriedades fotocatalíticas do TiO_2 tem recebido grande atenção científica nas últimas décadas. Em relação à estrutura de bandas eletrônicas, o TiO_2 se enquadra nas características necessárias para a fotocatalise da quebra da molécula de água; a sua E_{bg} é maior que 1,23 eV, enquanto a BC e a BV apresentam potenciais mais negativos e mais positivos, respectivamente, comparados aos potenciais necessários para redução e oxidação da H_2O [9]. A Figura 11 esquematiza o fotólise da água tendo o TiO_2 como catalisador.

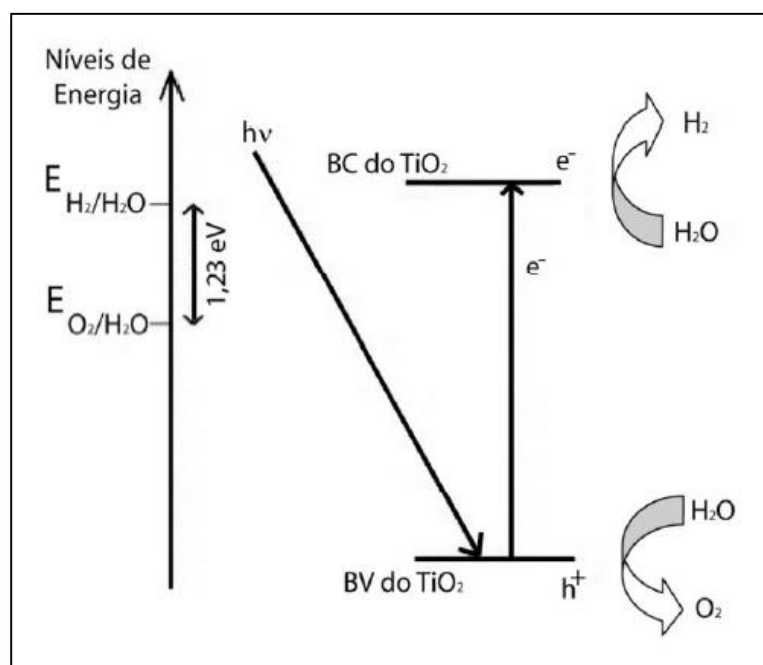


Figura 11 – Mecanismo de fotocatalise para geração de hidrogênio via WS. Adaptado de [9].

Apesar destas características favoráveis, a eficiência de conversão de energia solar ainda é baixa. Os principais fatores que limitam a utilização do TiO_2 como fotocatalisador são [9]:

- i. Recombinação dos pares elétron/buraco foto gerados: elétrons na banda de valência podem se recombinar com buracos da camada de valência, gerando energia improdutivo, na forma de luz ou calor;
- ii. Rápida reação inversa: decomposição da água em hidrogênio e oxigênio é um processo que aumenta a energia do sistema. Desta forma, a reação inversa, combinação de hidrogênio e oxigênio para gerar água acontece facilmente.

A baixa eficiência do processo de produção de H₂ por meio da fotocatalise utilizando semicondutores surge da diferença na velocidade das diversas etapas envolvidas no processo. Essas diferenças de velocidades entre os estágios acabam favorecendo a recombinação do par elétron-buraco. A Tabela 2 mostra os tempos típicos das diferentes etapas da fotocatalise [50].

Tabela 2 – Valores típicos para o intervalo de tempo necessário para ocorrerem as diferentes etapas da fotocatalise.

| Etapa | Ordem de grandeza de tempo em que ocorre (s) |
|---|---|
| Absorção da radiação eletromagnética e formação do par elétron/buraco | 10 ⁻¹⁵ |
| Migração do par elétron/buraco para a superfície | 10 ⁻¹² |
| Reação de redução da H ₂ O | 10 ⁻⁶ |

Adaptado de [50]

- iii. Incapacidade de utilizar a luz visível: para a conversão de energia solar é necessário que o valor da sua E_{bg} esteja em torno de 2,8 a 3,2 eV [10-11], portanto, somente a luz ultravioleta (UV) pode ser aproveitada na conversão de energia solar para fontes de energia renováveis. Uma vez que a luz UV é responsável por apenas cerca de 4% da radiação solar que atinge a superfície da Terra, a incapacidade do TiO₂ utilizar a luz visível, restringe a eficiência no uso em células fotovoltaicas e na geração de hidrogênio a partir da energia solar [9, 40].

Outro modo de aumentar a eficiência do WS é a utilização do TiO_2 na forma de nanopartículas (NP). Geralmente a absorção de fótons na fotocatalise é interpretada como uma propriedade do material massivo (*bulk*), entretanto a contribuição da absorção das camadas superficiais pode se tornar importante em NP. A medida que o tamanho das partículas de semicondutores diminui, a quantidade de átomos superficiais torna-se cada vez mais considerável e como consequência a atividade fotocatalítica aumenta, devido à maior área superficial disponível para reação [9].

Esforços contínuos têm sido feitos para melhorar as características citadas e a sensibilidade do TiO_2 à luz visível: adição de doadores de elétrons (agentes de sacrifício), adição de metais nobres, sensibilização na região da luz visível com pigmentos ou materiais semicondutores têm sido investigadas e se mostraram úteis no aumento da produção de H_2 [5-7, 40, 42, 51].

Alcoóis, como etanol, metanol e glicerol, entre outros compostos orgânicos, misturados no meio aquoso reacional, servem como agente de sacrifício durante a fotólise. Quando uma reação fotocatalítica é realizada em uma solução aquosa contendo um agente de redução, ou seja, doador de elétrons para a BV, como por exemplo o etanol, os buracos fotogerados oxidam irreversivelmente o agente redutor ao invés da água, facilitando assim a redução da água pelos elétrons na BC. Os componentes orgânicos capturam os buracos fotogerados diminuindo as recombinações dos pares elétron/buraco e aumentando o número de elétrons disponíveis na superfície, levando a maiores taxas de redução da água na superfície do semicondutor. Neste processo, a presença do agente de sacrifício inibe a formação de oxigênio na BV do semicondutor.

O princípio básico da reação fotocatalítica utilizando agentes de sacrifício está representado esquematicamente na Figura 12.

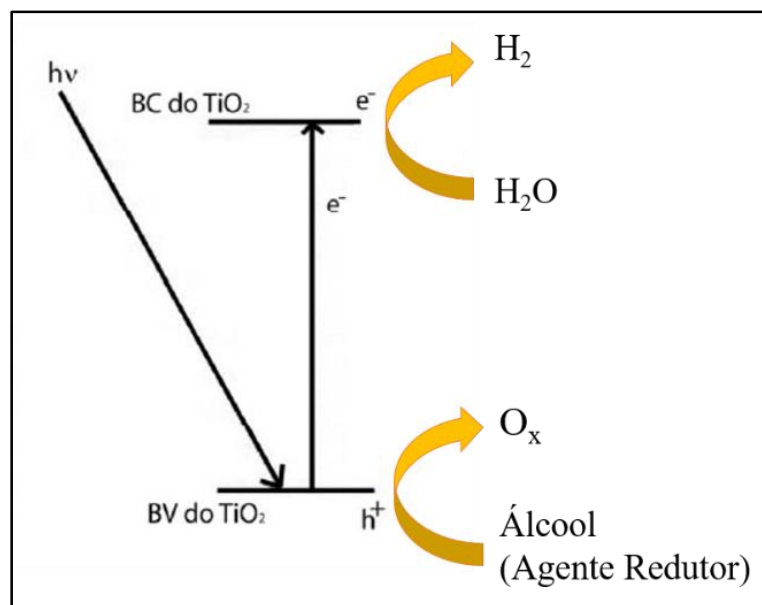


Figura 12 – Reação de WS na presença de agente de sacrifício. Adaptado de [9, 52].

Para aumentar a faixa de absorção de luz na região do visível, semicondutores com menor energia da bandagap (E_{bg}) tem sido utilizados em dispositivos de conversão combinados com o TiO₂. Na literatura, os compostos binários pertencentes a família dos calcogenetos, como as solução coloidais de nanopartículas semicondutoras de seleneto de enxofre e de cádmio (CdS e CdSe) são apresentados com melhor desempenho em propriedades fotocatalíticas, aplicações como trocadores de íons em sensores, em dispositivos luminescentes e em células solares em relação a outros materiais [9, 23, 40]. O CdSe ($E_{bg} = 1,7$ eV) [53, 54] destaca-se por permitir um maior controle do seu tamanho e da sua forma durante sua síntese, apresentando uma janela espectral de cores de emissão ainda mais larga, variando do azul ao infravermelho próximo, o que o torna um dos semicondutores mais interessantes para a absorção de energia solar [53].

A representação esquemática das reações de redução e oxidação na produção de H₂ via WS utilizando os semicondutores TiO₂ e CdSe está representada na Figura 13.

A natureza do transporte de elétrons em filmes de óxidos nanoparticulados ainda não é totalmente compreendida. Estudos teóricos indicam que o transporte de elétrons

ocorre por um processo de difusão limitado pelo fato de que os elétrons gerados interagem repetidamente enquanto fazem um caminho randômico pelo filme. Se o filme com o semicondutor apresentar uma estrutura mais organizada, estima-se que a eficiência do transporte eletrônico, através desta rede, seja aumentada em várias ordens de grandeza em relação à obtida por uma rede policristalina não orientada [9].

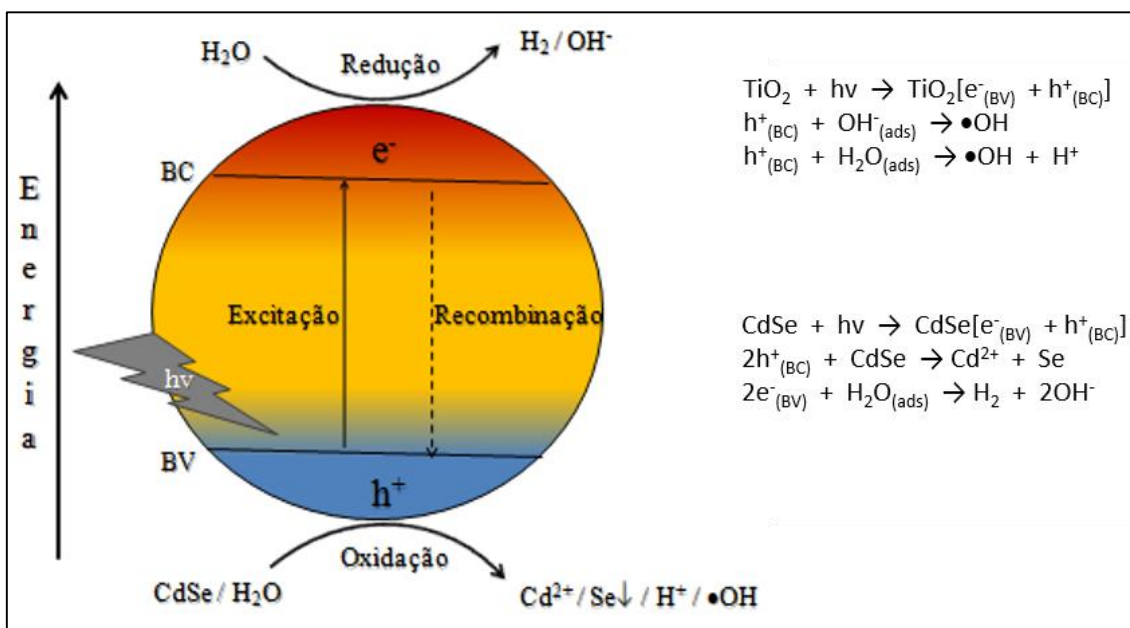


Figura 13 – Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna em semicondutores sob irradiação com energia igual ou maior que o intervalo de E_{bg} e reações relevantes do processo. Adaptado de [55].

A produção de hidrogênio usando a técnica de separação da água foi relatado por Chi e colaboradores em 2010, onde a arquitetura do filme era composta por dois semicondutores [40]. Nesse trabalho, filmes automontados de TiO_2 sensibilizados com o CdS/CdSe foram obtidos utilizando a técnica de *spin coating* e tratados termicamente. Os autores observaram que a taxa de produção de hidrogênio diminuiu com o tempo de irradiação, devido à foto-corrosão dos eletrodos, o que é habitualmente observado em sistemas de CdS/CdSe . Além disso, o tratamento térmico melhorou a cristalinidade dos nanocristalitos depositados nos mesoporos do TiO_2 , aumentando o desempenho dos

filmes em termos de produção de H₂. Entretanto, este tratamento térmico, mostrou pouco efeito na inibição da foto-corrosão.

No trabalho publicado por Faria e colaboradores [5] foi observado que FFA compostos de polieletrólitos e os semicondutores TiO₂/CdSe através da técnica *dip coating*, apresentaram atividade fotocatalítica resultando na obtenção de H₂ com inibição da foto-oxidação do semicondutor CdSe. Isto foi possível pela utilização de um polieletrólito forte – o poli(dialil dimetilamônio) (PDDA) – que se apresenta totalmente ionizado em qualquer intervalo de pH, fator decisivo para a inibição da foto-oxidação do semicondutor CdSe.

Recentemente Srinivasan e colaboradores [7] apresentaram estudos sobre a inibição da fotodegradação de semicondutores híbridos compostos de TiO₂/CdS/CdSe quando revestidos pelo polímero PEDOT através da técnica SILAR (do inglês *successive ionic layer adsorption and reaction*). Os resultados obtidos confirmam que o eletrodo quando revestido com PEDOT apresenta maior produção de H₂ via WS em comparação aos eletrodos não revestidos, obtendo uma taxa de produção de H₂ de 1,1 μmol/cm² em um período de 6 horas.

A solução destes desafios foi identificada como sendo vital para os avanços na obtenção de sistemas com baixo custo, melhor desempenho e maior confiabilidade na produção de H₂, viabilizando o uso deste combustível de forma competitiva.

3 OBJETIVOS

3.1 *Objetivo Geral*

O objetivo desta tese é preparar e caracterizar um sistema fotossensível formado por FFA através da técnica LbL, constituídos por uma heteroestrutura orgânica-inorgânica de polieletrólitos e nanopartículas visando à geração de H₂.

3.2 *Objetivos Específicos*

- Obter FFA através da técnica LbL com as soluções aquosas de polieletrólitos catiônico PAH e aniônicos PAA e PEDOT:PSS e com as soluções coloidais dos semicondutores de CdSe e TiO₂; depositando para todos os filmes o mesmo número de camadas (40 camadas);
- Caracterizar as propriedades ópticas dos materiais e soluções precursoras utilizadas para a obtenção dos FFA por UV-Vis e Fluorescência e a estrutura física dos materiais inorgânicos por DRX e MET;
- Comparar as propriedades ópticas e morfológicas dos FFA com a dos materiais precursores por DRX e RDUV-Vis; as propriedades físicas (espessura, rugosidade e distribuição dos materiais) por Perfilometria, MET e MEV e quantificar a produção de gás H₂ produzido por CG;
- Avaliar o melhor desempenho das produções de H₂ dos FFA e otimizar o número de camadas depositadas;
- Avaliar a influência dos materiais semicondutores inorgânicos nos FFA na produção de H₂.

4 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1 Substratos

Para o desenvolvimento deste trabalho dois tipos de substratos foram utilizados para a deposição dos filmes, de acordo com a caracterização a ser realizada no filme:

- (i) lâminas de vidro (VWR International) e
- (ii) pastilhas de silício (Si).

Os substratos de vidro foram individualmente lavados com detergente neutro, seguido de banhos em ultrassom, com Extran 10% (v/v) por 30 min a 60°C, posteriormente em solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1,0 mol L⁻¹ por 5 min e enxague final em solução de acetona:etanol (1:1), por 10 min. Nas pastilhas de Si, a limpeza foi realizada com solução de ácido clorídrico (HCl) 10% (v/v) durante 5 min, posteriormente em acetona PA. Entre cada etapa de lavagem, os substratos foram enxaguados abundantemente em água deionizada. Os substratos são considerados limpos a partir do momento em que não se observar visualmente a aderência de gotículas de água em sua superfície. A etapa de secagem destes ocorreu em estufa com temperatura de 30 °C por 12 horas.

4.2 Soluções e Reagentes

As soluções utilizadas para a formação dos filmes finos foram as soluções aquosas dos polieletrólitos PAH (Mw = ~70.000 g mol⁻¹, Sigma-Aldrich), PAA (Mw = ~90.000 g mol⁻¹ 25% em H₂O, Polysciences) e PEDOT:PSS (Mw = 324 g mol⁻¹ 1,3% em H₂O, Sigma-Aldrich) ambas na concentração de 0,02 mol L⁻¹, baseada na massa molar do mero.

Para este trabalho, antes das deposições dos FFA, a solução de PEDOT:PSS foi ultrasonificada em um ultrassom modelo Ultra Cleaner 1400A – Unique, por 5 min e

filtrada através de um filtro de membrana de 0,20 μm (Millipore, PVDF). Esse procedimento foi realizado para perturbar as grandes agregações coloidais da solução de PEDOT:PSS em pequenos fragmentos, resultando em multicamadas com uma superfície menos rugosa, como descrito na literatura [36, 56].

Para preparar a solução coloidal do semicondutor TiO_2 STS-100 ($M_w = 80 \text{ g mol}^{-1}$ 15,4% em H_2O , Ishihara Sangyo Kaisha Ltda) foi preparada uma solução de concentração 0,6% (m/v). O sol-gel de TiO_2 foi seco em temperatura conforme ambiente até evaporação total do gel emulsificante (análise visual). Em seguida os grãos resultantes de TiO_2 foram macerados manualmente em um graal até obtenção de um pó para a obtenção da solução coloidal.

A solução coloidal de TiO_2 P25 ($M_w = 80 \text{ g mol}^{-1}$, Degussa) foi preparada na mesma concentração da solução de TiO_2 STS-100 (0,6%, m/v). Esta forma de nanopartículas contém 75% de cristais anatase e 25% de cristais do tipo rutilo conforme dados do fornecedor [43-45]. A concentração das soluções finais de TiO_2 (P25 e STS-100) foi de 0,3% visto que a solução inicial foi diluída com adição do respectivo polieletrólito na proporção (1:1).

Para a síntese química aquosa da solução coloidal de CdSe foram utilizados os materiais: nitrato de cádmio tetra hidratado PA ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$) ($M_w = 308,48 \text{ g mol}^{-1}$, Vetec), selênio em pó PA (Se) ($M_w = 78,96 \text{ g mol}^{-1}$, Vetec), Cisteína L (+) HCl Anidra (LCS) ($M_w = 157,62 \text{ g mol}^{-1}$, Vetec) e borohidreto de sódio (NaBH_4) ($M_w = 37,83 \text{ g mol}^{-1}$, Merck).

O processo de preparação da solução coloidal exige três etapas distintas; as primeiras duas etapas desta preparação são realizadas em ultrassom. A primeira etapa consiste na desaglomeração de $2 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de pó de Se com 4 mL de água deionizada no

ultrassom por 30 min. Na segunda etapa, 4×10^{-4} mol de NaBH_4 é adicionada à solução da primeira etapa (Se e água); o processo final desta etapa ocorre com a mudança da coloração da solução transparente para violeta, indicando a formação da solução de seleneto de sódio (Na_2Se). Na terceira etapa, de $1,6 \times 10^{-3}$ mol de LCS foi adicionada à 40 mL de uma solução de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, de concentração $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, sob agitação constante (agitador magnético) até homogeneização completa, obtendo a solução Cd/LCS. O pH desta solução foi ajustado para 12,0 com a utilização de uma solução aquosa de NaOH. Por fim, a solução obtida na segunda etapa (Na_2Se) foi adicionada rapidamente à solução Cd/LCS (terceira etapa). Uma solução límpida e amarela indica a obtenção da solução de CdSe.

As soluções dos polieletrólitos, dos semicondutores e a água dos enxágues tiveram ajuste no valor do pH com soluções aquosas de HCl e de NaOH nas concentrações de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ conforme as condições propostas para as formações dos FFA. As soluções aquosas, enxágues e lavagens dos substratos foram realizadas utilizando-se água desionizada ($\sim 2 \mu\Omega$, Milli-Q).

4.3 Deposição das Multicamadas

Os filmes finos automontados foram preparados no equipamento NanoStracto Sequence VI – Nanostrata, dispositivo automatizado e controlado por software utilizado para a preparação das multicamadas por *dip-coating*.

Neste equipamento, os substratos foram imersos em uma solução aquosa catiônica por 15 min, sendo retirados da solução e secos em condições ambientes por 1 min, enxaguados em água desionizada por 30 s e secos novamente por 30 s. O objetivo da etapa de enxague foi eliminar o excesso de material não adsorvido sobre o substrato.

Após esse processo, os substratos foram imersos em uma solução aquosa aniônica por 15 min, sendo retirados da solução e enxaguados em água deionizada em intervalos de 1 min, 30 e 30 s, consecutivamente.

A Figura 14 mostra as etapas do processo de deposição dos FFA, apresentando as soluções utilizadas e o tempo de deposição descritos anteriormente.

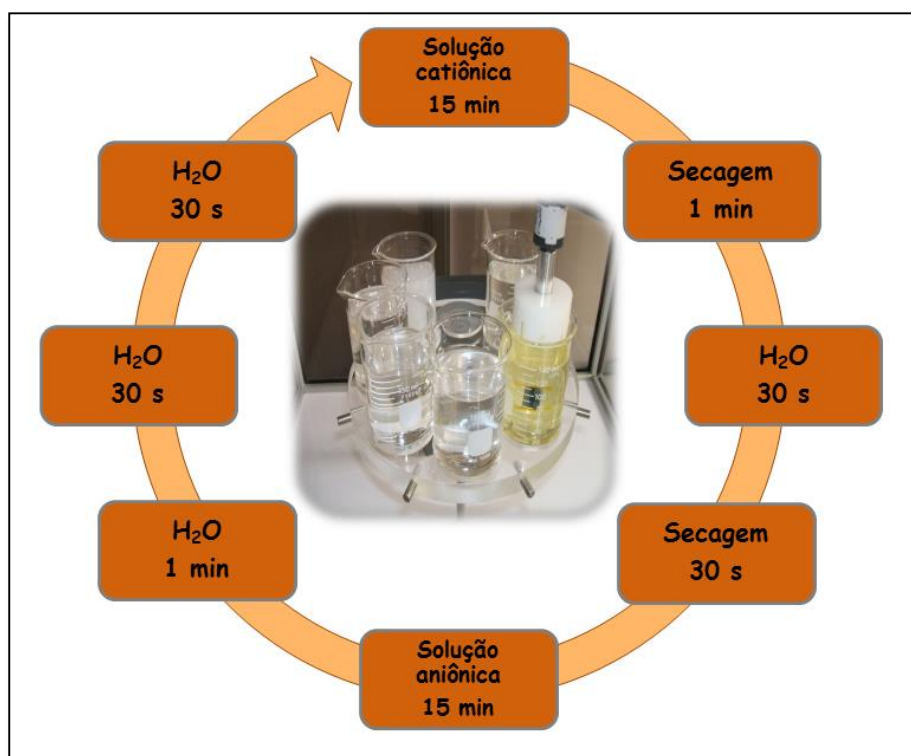


Figura 14 – Diagrama esquemático representando as soluções e os tempos utilizados na técnica LbL para obtenção dos FFA. A figura ao centro exibe a plataforma do equipamento com as soluções utilizadas para a deposição dos filmes.

As multicamadas foram obtidas através da atração eletrostática da solução aquosa catiônica e aniônica para as combinações das soluções, conforme matriz descrita na Tabela 3.

Tabela 3 – Sistemas de soluções precursoras utilizadas para a formação dos FFA.

| Filmes | Soluções catiônicas e aniônicas |
|--------|--|
| | $\{[\text{Polication}_z + \text{CdSe}_z] + [\text{Poliânion}_z + (\text{TiO}_2)_z]\}_i$ |
| (a) | $\{[\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}] + [\text{PAA}_{6,0} + \text{TiO}_2\text{P25}_{6,0}]\}_{40}$ |
| (b) | $\{[\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}] + [\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{P25}_{10,0}]\}_{40}$ |
| (c) | $\{[\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}] + [\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0}]\}_{40}$ |
| (d) | $\{[\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}] + [\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0}]\}_{80}$ |
| (e) | $\{[\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}] + [\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0}]\}_{120}$ |
| (f) | $\{[\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}] + [\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0}]\}_{160}$ |
| (g) | $\{[\text{PAH}_{12,0}] + [\text{PEDOT:PSS}_{10,0}]\}_{120}$ |
| (h) | $\{[\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}] + [\text{PEDOT:PSS}_{10,0}]\}_{120}$ |
| (i) | $\{[\text{PAH}_{12,0}] + [\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0}]\}_{120}$ |

z = valor do pH das soluções;
 i = número de multicamadas.

O diagrama dos sistemas de soluções precursoras para a formação dos FFA está apresentado no diagrama da Figura 15. Inicialmente foram depositados três tipos de filmes (a), (b) e (c), onde foi variado a composição do sistema aniônico no que se refere às soluções precursoras dos polieletrólitos e dos semicondutores. Foi mantido constante a composição do sistema catiônico e o número de camadas depositadas (40 camadas).

Dos filmes (a), (b) e (c), o filme que apresentou melhor produção de H_2 foi o filme (c). A partir deste resultado, este filme foi escolhido para otimização do número de camadas depositadas. A segunda etapa do trabalho foi depositar variações do número de camadas (80, 120 e 160), mantendo constantes as demais propriedades dos filmes.

Dos filmes (c), (d), (e) e (f), o filme que apresentou melhor produção de H_2 foi o filme (e). Por meio deste resultado foram realizadas deposições de FFA mantendo-se o

número de camadas (120), avaliando o efeito da presença dos semicondutores inorgânicos nos filmes.

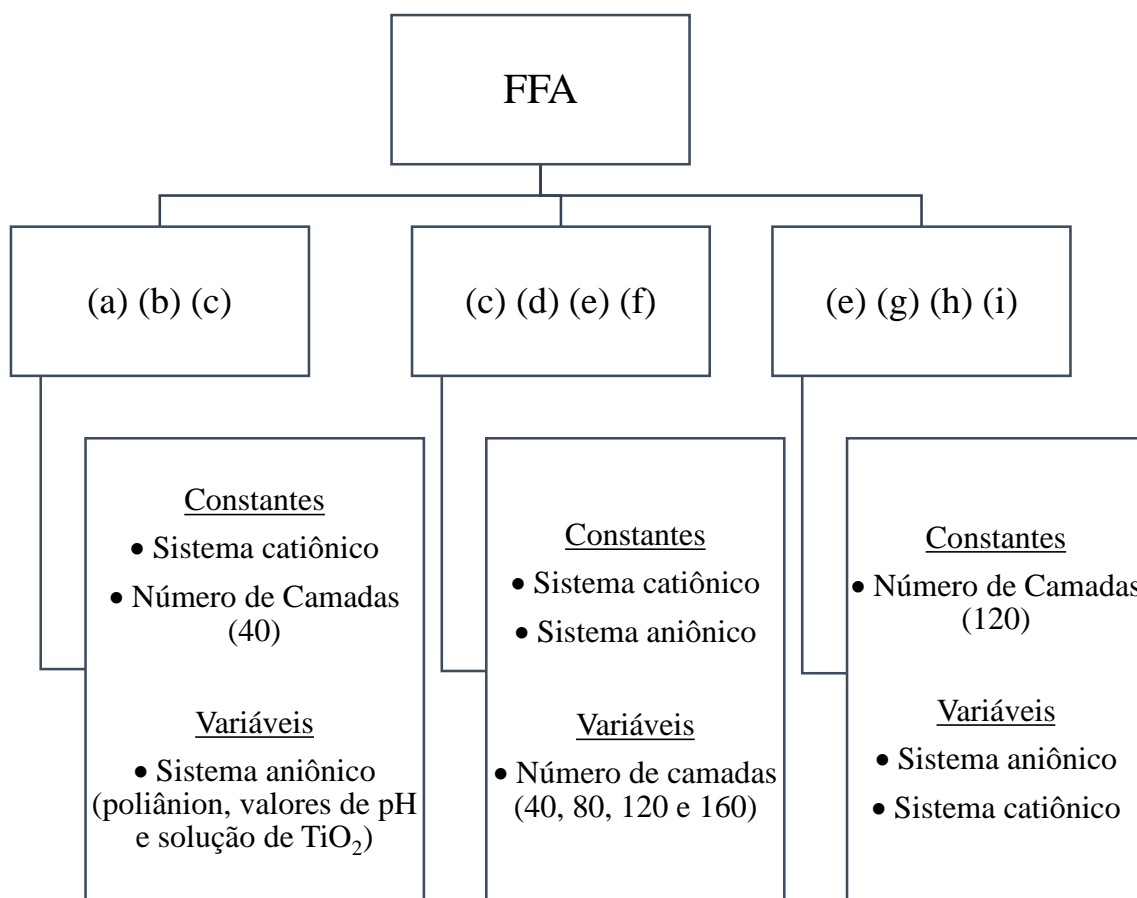


Figura 15 – Diagrama dos sistemas de soluções precursoras utilizadas para a formação dos FFA.

4.4 Caracterização dos Materiais e dos FFA

4.4.1 DRX

A técnica de DRX foi utilizada neste trabalho com a finalidade de determinar as fases cristalinas dos semicondutores TiO₂ e CdSe, o tamanho destes cristalitos e analisar a estrutura cristalina dos FFA. Para a análise desta técnica os filmes foram depositados em substrato de silício; o pó de TiO₂ passou por processo de secagem (24 horas em estufa

a 60 °C) e o precipitado da solução de CdSe foi evaporado em temperatura ambiente até a observação de um filme sobre um substrato de Si.

Os difratogramas foram obtidos no Laboratório Central de Microscopia Prof. Israel Baumvol (LCMic) da UCS, usando um difratômetro de raios X modelo SHIMADZU XRD-6000, com radiação de Cu-K α ($\alpha= 1,54056 \text{ \AA}$), em uma faixa de varredura de $15^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$, com passo angular de $0,05^\circ/\text{s}$ a cada 10 s para o TiO₂, 1 s para o CdSe e 5 s para os FFA.

4.4.2 UV-Vis

As propriedades ópticas de absorção de radiação eletromagnética para a solução aquosa do polieletrólito PEDOT:PSS e das soluções coloidais inorgânicas foram avaliadas pelos espectros de absorção. As soluções foram analisadas em uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm em temperatura ambiente. O branco utilizado para obtenção da linha de base foi a água deionizada.

Os espectros de absorção foram obtidos através do espectrofotômetro modelo EVOLUTION 60 da Thermo Scientific na faixa de 200 a 600 nm, do Laboratório de Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul (LCMAT/UCS). Por meio desta técnica é possível avaliar a E_{bg} das soluções coloidais e destes materiais incorporados ao FFA.

4.4.3 RDUV-Vis

A análise de RDUV-Vis foi realizada com o objetivo de determinar a E_{bg} dos filmes. Os espectros foram determinados considerando apenas a radiação difusa refletida, a partir da superfície frontal da amostra. Para esta técnica, os filmes foram depositados em laminas de vidro.

O equipamento utilizado para essa obtenção dos espectros de refletância dos filmes foi o espectrofotômetro da Agilent, modelo CARY 5000 utilizando uma esfera integradora na faixa de 200 a 800 nm no comprimento de onda da luz, do Laboratório do Grupo de Laser & Óptica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.4.4 Fluorescência

A caracterização espectroscópica de fluorescência foi realizada nas soluções coloidais dos semicondutores e na solução aquosa do polímero condutor PEDOT:PSS com intuito de identificar a região da banda de fluorescência. Os espectros de emissão foram registrados em um espectrofluorímetro Perkin Elmer LS45 do Laboratório de Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul (LCMAT/UCS), equipado com uma lâmpada de xenônio, à temperatura de 22°C. As análises foram realizadas em uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico, utilizando-se uma velocidade de varredura de 500 nm min⁻¹, fenda de 10 nm e em intervalo de comprimento de onda de 200 a 900 nm.

4.4.5 MET

A caracterização das nanopartículas (diâmetro médio e formato) dos semicondutores de TiO₂ – STS-100 e P25 – foram analisados pela técnica de MET.

Para preparação das amostras, as soluções coloidais de TiO₂ foram previamente diluídas em água deionizada (1 gota da solução coloidal em 20 mL desse solvente). Em seguida, uma gota dessa nova solução foi depositada sobre um *grid* de cobre com filme de Formvar (300 mesh) e deixada secar em temperatura ambiente por 48 h. As imagens de MET das amostras foram obtidas no Instituto Nacional de Tecnologia (INT) com sede

no Centro de Tecnologia Estratégica do Nordeste (CETENE) no microscópio FEI, modelo Morgagni 268D operado com tensão de aceleração de 80 kV.

4.4.6 MEV

A morfologia e o mapeamento químico dos filmes nanoestruturados depositados em substrato de silício foram investigados por MEV. Para a obtenção das imagens, as amostras foram recobertas com filme condutor de ouro ou carbono. Os ensaios de MEV foram realizados com tensão de aceleração de aproximadamente 20 kV nos equipamentos de marca Shimadzu SSX-550 Superscan e o de marca Tescan, modelo Mira 3, ambos no Laboratório Central de Microscopia Prof. Israel Baumvol (LCMic) da UCS. Para o mapeamento qualitativo composicional dos elementos químicos das amostras foi utilizado a espectroscopia de dispersão em energia (EDS), acoplado ao equipamento, que utiliza o sinal de raios X característicos do método, emitidos durante a caracterização, para efetuar o mapeamento.

4.4.7 RBS

Essa técnica foi utilizada para estimar a concentração (em átomos/cm²) e a distribuição das nanopartículas nos filmes depositados em Si.

As medidas foram realizadas em um acelerador de íons tipo Tandem de 3,0 MeV, utilizando um feixe de íons monoenergético de He⁺ de 2,0 MeV e um ângulo de detecção de retroespalhamento de 165°, no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS.

4.4.8 Perfilometria

Para a determinação da espessura dos filmes utilizou-se a técnica de perfilometria de contato que consiste em determinar o perfil de uma superfície fixa mediante o deslizamento de uma ponta de diamante sobre o substrato. O filme foi depositado em substrato Si, parcialmente coberto por fita kapton, para que fosse possível a formação de degrau após sua retirada; este degrau determina a espessura do FFA. As medidas foram realizadas no perfilômetro Ambios Technology, modelo XP2, do Grupo de Laser & Óptica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.4.9 Cromatografia

A produção fotocatalítica de H_2 foi realizada em um reator fotoquímico de quartzo preenchido com uma solução de H_2O /etanol na razão 4:1 (v/v). Os substratos de vidro com os FFA depositados foram fixados no interior do reator, garantindo imersão completa na solução.

Antes de iniciar a irradiação, o reator foi purgado com gás nitrogênio (N_2) por 10 min e em seguida desaerado em uma linha de vácuo por 20 min e, por fim, preenchido com N_2 .

A irradiação foi efetuada à temperatura ambiente e a solução foi mantida sob agitação constante durante todo o processo. Como fonte de energia UV-Vis foi usada uma lâmpada de xenônio (Xe) de 300 W da marca Cermax.

Para acompanhar o avanço da evolução da produção de H_2 foram coletadas alíquotas gasosas de 100 μ L após 4 horas de iniciada a irradiação e em intervalos de 1 hora até completar 7 horas de irradiação. A coleta das amostras foi feita por meio de uma seringa Hamilton com válvula, modelo Sample Lock Syringe 1710SL, através de um septo conectado na tampa do reator. As medidas das amostras foram realizadas em duplicata.

A quantificação de H₂ produzida foi determinada em um cromatógrafo gasoso DANI, modelo Master CG Fast Gas Chromatograph, dotado de coluna Carboxen TM 1006 PLOT, detector de condutividade térmica (TCD) e nitrogênio como gás de arraste. As medidas foram realizadas no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LATAM) da UCS.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão deste trabalho serão apresentados em duas partes distintas:

- Caracterização dos materiais e das soluções precursoras para a formação dos FFA.
- Caracterização dos FFA obtidos através dos materiais precursores propostos.

5.1 Caracterização dos Materiais e das Soluções Precursoras para a Formação dos FFA

5.1.1 DRX

A técnica de DRX foi utilizada para identificar as difrações de Bragg características para o CdSe e TiO₂, como apresentada na Figura 16. Os picos obtidos para os semicondutores foram comparados aos dados de padrões das fichas cristalográficas do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

A forma anatase (2θ : 25,3°; 37,8° e 48,0°) é predominante no TiO₂ P25 (ficha 78-2486 PDF, Anexo I) e corresponde aos planos (101), (004) e (200), respectivamente. Observa-se ainda o pico de difração da fase rutilo em $2\theta = 27,4^\circ$ que corresponde ao plano (110) (ficha 87-0920 PDF, Anexo II). Para o TiO₂ STS-100 observa-se somente os picos correspondentes a fase anatase.

Fica evidenciado no difratograma do TiO₂ STS-100 que os picos apresentam uma largura a meia altura maior que os observados nos picos de TiO₂ P25, o que indica uma diferença de diâmetro médio dos cristalitos [57].

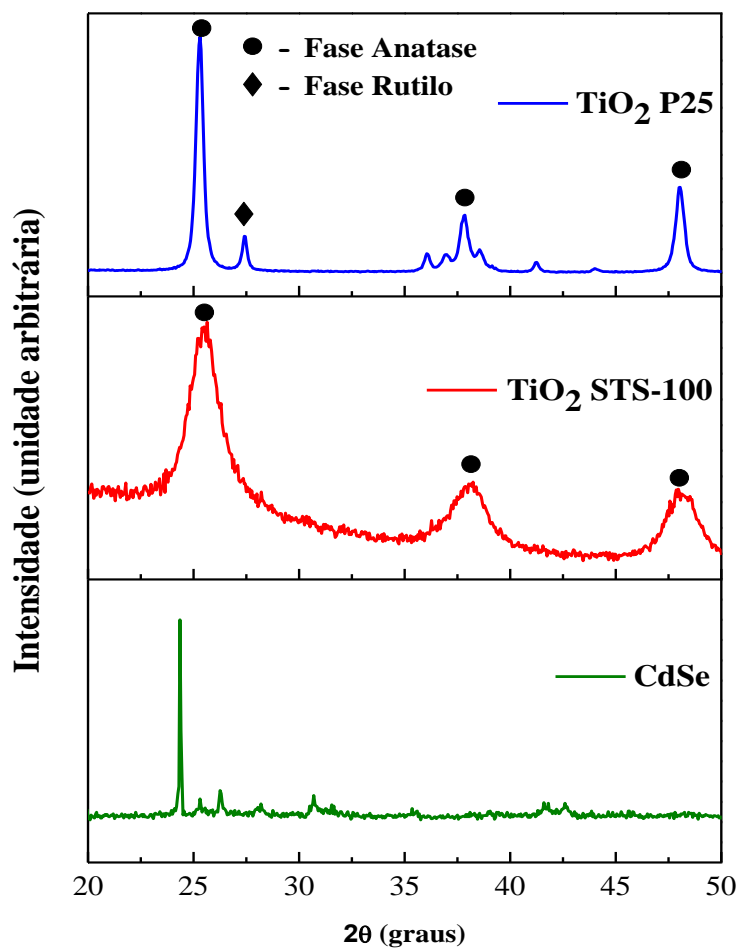


Figura 16 – Difratoogramas de raios X dos semicondutores CdSe, TiO₂ P25 e STS-100.

Pode-se estimar o diâmetro médio das partículas através da equação de Scherrer – Equação 3 [58]:

$$\varepsilon = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

onde ε é o diâmetro médio do cristalito, K é uma constante que depende do formato do cristalito (esfera = 0,94), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, θ é o ângulo de difração e β é a largura integral das linhas de difração.

Com os dados dos difratogramas e utilizando a Equação 3 foi estimado o diâmetro médio para os cristais do TiO₂ STS-100 em $\sim 6,5$ nm. Por outro lado, os cristais de TiO₂

P25 revelaram o mesmo diâmetro médio de $\sim 21,2$ nm para ambas as fases anatase e rutilo.

Os padrões de DRX indicam que os cristais de CdSe apresentam estrutura cúbica (ficha 88-2346 PDF, Anexo III) com o plano (111) em $2\theta = 25,3^\circ$ [59]. O valor médio do diâmetro da nanopartícula também foi determinado utilizando-se a equação de Scherrer e avaliado em $\sim 87,5$ nm.

5.1.2 UV-Vis

Os espectros de absorção molecular na região do UV-Visível foram realizados para a solução aquosa do polieletrólito PEDOT:PSS e para as soluções coloidais de CdSe e TiO₂. Os mesmos foram obtidos ao longo do comprimento de onda de 200 a 600 nm à temperatura ambiente.

Para os espectros em que o máximo de absorção não ficou evidenciado, por apresentarem bandas consideravelmente alargadas, são apresentados às segundas derivadas representativas. Este alargamento deve-se principalmente à distribuição de tamanho das nanopartículas obtidas no processo de síntese, cujo resultado são partículas com diferentes diâmetros e conseqüentemente, diferenças de alguns décimos nos valores energéticos da E_{bg} entre si.

No espectro da solução aquosa de PEDOT:PSS – Figura 17 – observa-se as bandas absorção em $\lambda_{m\acute{a}x}$ em 225 nm (mais intensa) e um ombro 260 nm referentes às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ da ligação C = C presente no EDOT (3,4-etilenodioxítiofeno, monômero formador do oligômero PEDOT) [35].

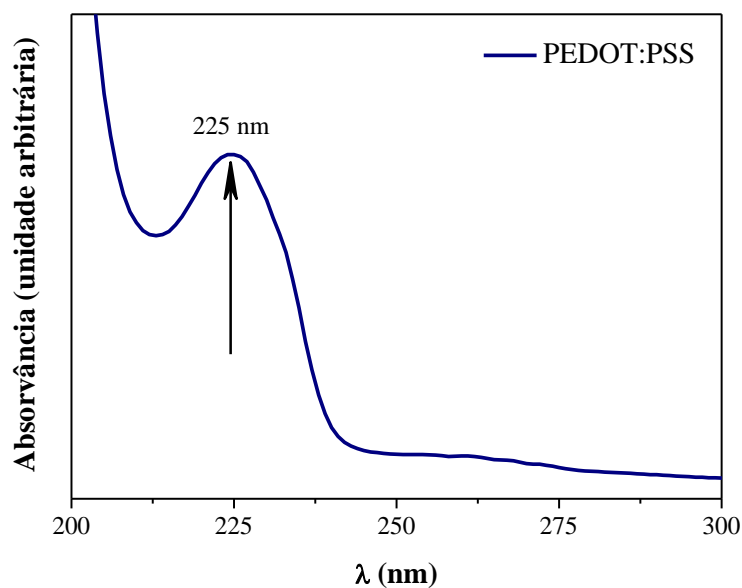


Figura 17 – Espectro de UV-Vis da solução aquosa de PEDOT:PSS.

A Figura 18 apresenta o espectro da solução de CdSe onde observa-se absorção na faixa de 400 a 490 nm, com ponto de inflexão máximo em 468 nm. Esta região corresponde a radiação absorvida na cor azul (cor visível – amarelo).

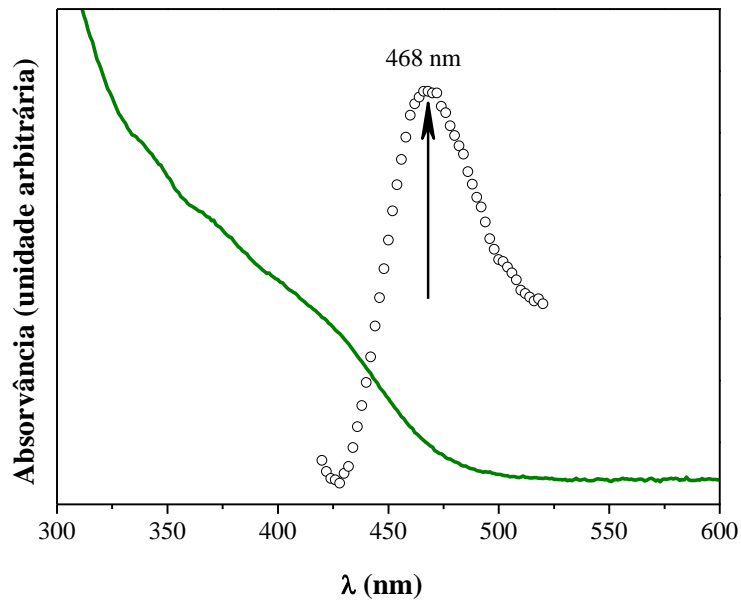


Figura 18 – Espectro de UV-Visível da solução coloidal de CdSe com o primeiro máximo de absorção.

Os espectros das soluções de TiO_2 – Figura 19 – apresentam o pico de absorção na região inferior ao comprimento de onda de 350 nm, característico do titânio que absorve radiação no UV (comprimentos de onda entre 200 e 400 nm) [9, 40].

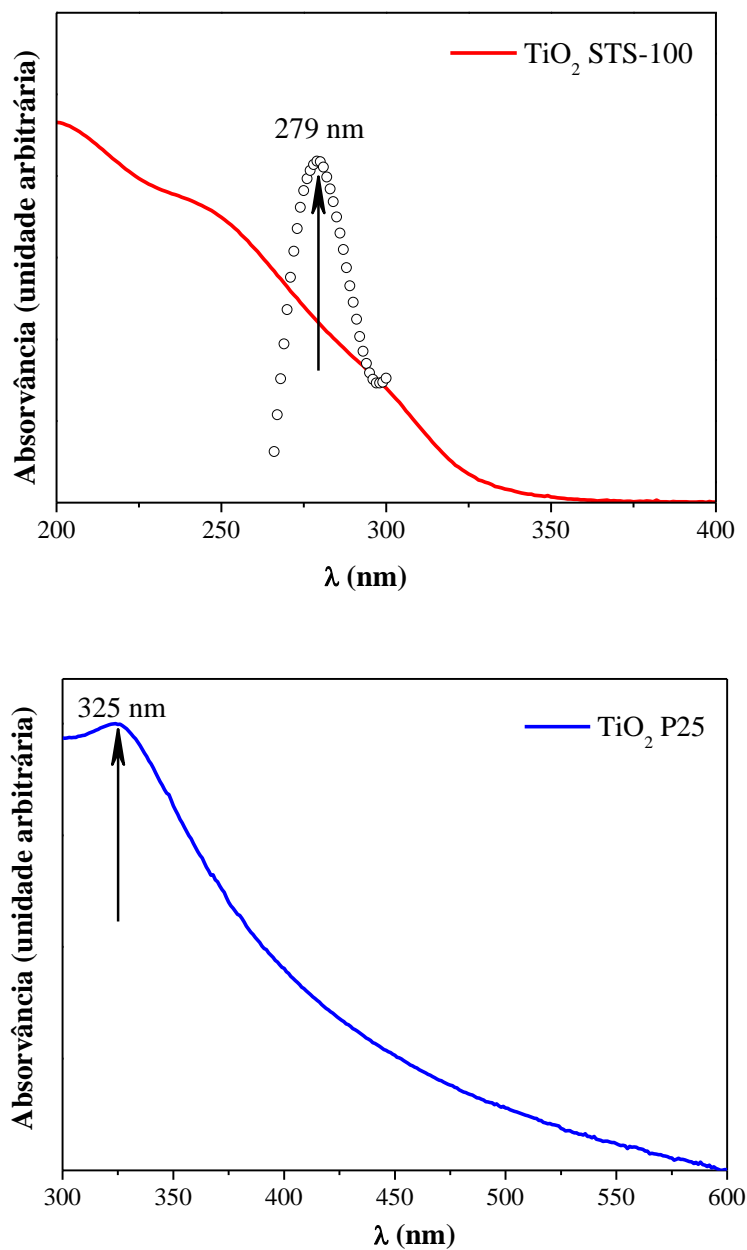


Figura 19 – Espectros de UV-Vis das soluções coloidais de TiO_2 STS-100 e TiO_2 P25.

Os espectros de absorção de UV-Vis permitem que os valores de E_{bg} de materiais semicondutores possam ser determinados uma vez que a excitação óptica dos elétrons da BV para a BC fica evidenciado por um aumento na absorvância a um dado comprimento

de onda (energia da banda). O estudo da E_{bg} pode ser realizado através do modelo proposto por Tauc [59], a partir da extrapolação do gráfico que relaciona o quadrado do coeficiente de absorção (α^2) e a energia do fóton incidente [59].

A E_{bg} determinada para a solução coloidal de CdSe foi de 2,5 eV (Figura 20). Para a solução de TiO₂ P25, a E_{bg} determinada foi de 3,1 eV e para a solução de TiO₂ STS-100 foi de 3,8 eV (Figura 21). Esses valores são compatíveis aos apresentados na literatura [53, 54].

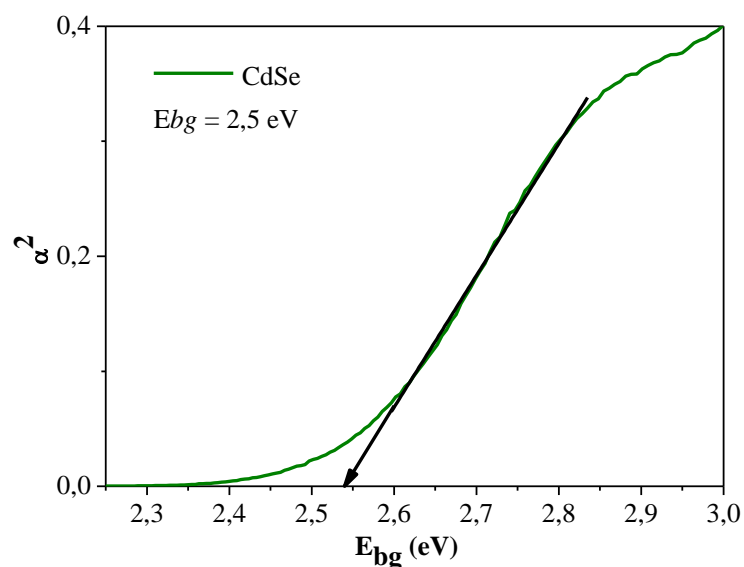


Figura 20 – Determinação da E_{bg} da solução coloidal de CdSe.

A literatura informa que o valor de E_{bg} é de 1,6 eV para a solução aquosa de PEDOT:PSS. Não foi possível utilizar o método de Tauc para estimar a E_{bg} desta solução por este polímero ser dopado, apresentando assim características de semicondutor extrínseco (*gap* indireto), onde as bandas parcialmente cheias (BC) estão principalmente localizadas no polímero PSS enquanto que as bandas desocupadas (BV) estão localizadas principalmente no PEDOT [60].

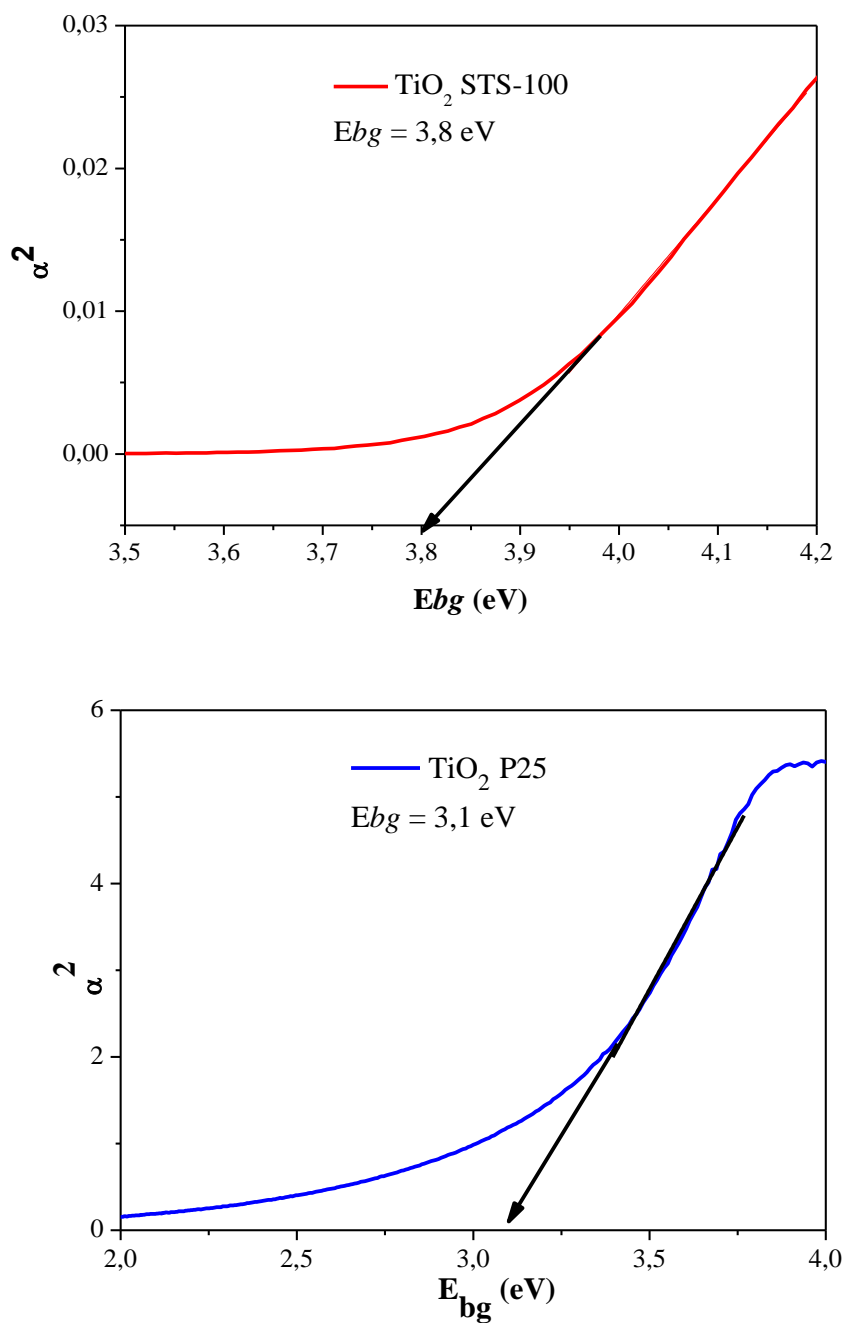


Figura 21 – Determinação da E_{bg} das soluções coloidais de TiO₂ STS-100 e TiO₂ P25.

Comparando-se o potencial de redução da água, $E^0 = -1,23$ V com a E_{bg} dos componentes fotossensíveis, 2,5 eV para o CdSe e 1,6 eV para o PEDOT:PSS, 3,8 eV e 3,1 eV para o TiO₂ STS-100 e TiO₂ P25, pode-se concluir que os materiais são adequados para a produção de hidrogênio, isto é, os potenciais elétricos associados aos pares elétron-buraco produzidos por irradiação nos fotossensibilizadores são maiores que o potencial

de redução da água, tornando a reação viável [38]. O valor crescente de E_{bg} favorece a produção de H_2 . Neste caso, o material semiconductor TiO_2 STS-100 apresenta melhor característica para este objetivo e por consequência o semiconductor CdSe valor menos favorável.

5.1.3 MET

O diâmetro e detalhes cristalográficos das nanopartículas dos semicondutores TiO_2 P25 e TiO_2 STS-100 foram observados e mensurados através da MET de alta resolução (MET-AR).

A Figura 22 mostra as micrografias de MET das nanopartículas das soluções coloidais de TiO_2 , exibindo também o histograma que representa a distribuição das nanopartículas em relação aos seus diâmetros (em nm).

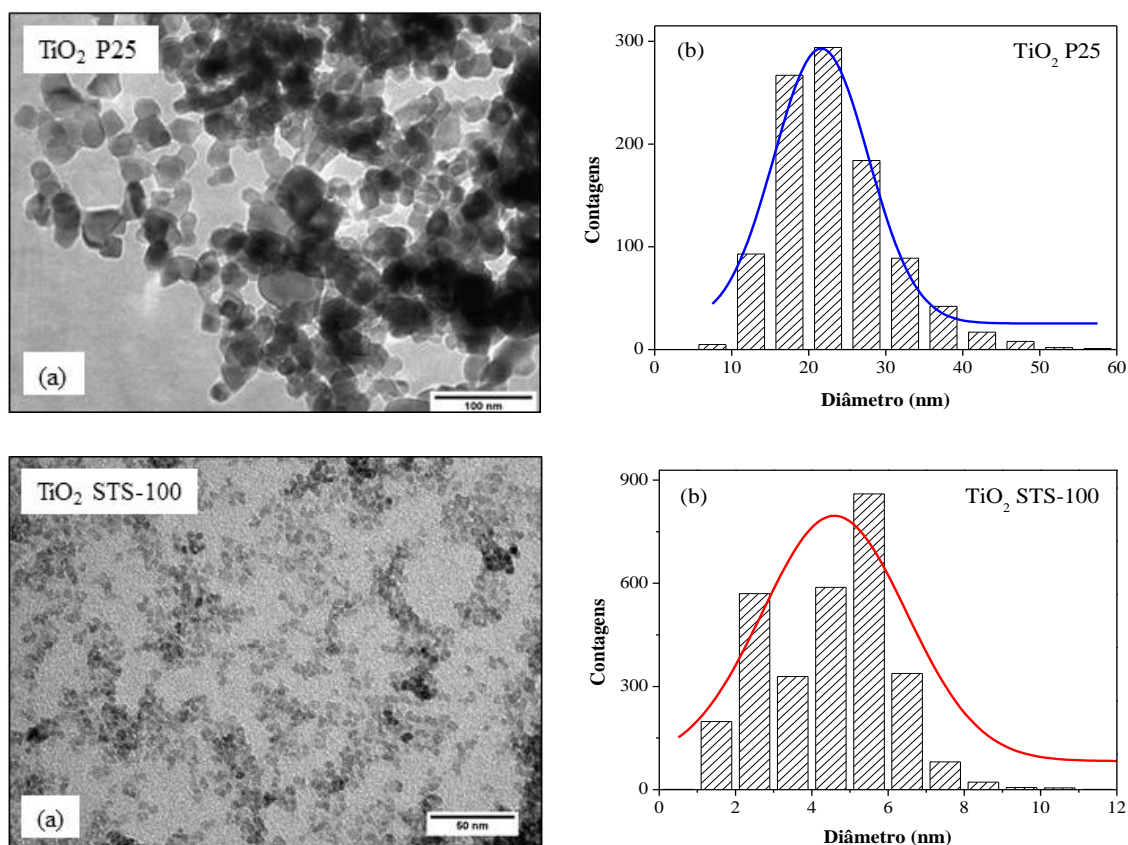


Figura 22 – (a) Micrografia de MET em campo claro das nanopartículas de TiO₂ e (b) histograma de distribuição das nanopartículas.

As micrografias de MET das nanopartículas de TiO₂ STS-100 e TiO₂ P25 revelam o formato esférico destas. Os diâmetros médios foram determinados através da contagem das nanopartículas com auxílio do editor de imagens *ImageJ*; os valores obtidos foram de $21,6 \pm 0,4$ nm para as nanopartículas do TiO₂ P25 e $4,59 \pm 0,3$ nm do TiO₂ STS-100, conforme histograma apresentado na Figura 22. Os resultados de MET estão em concordância com os valores encontrados anteriormente pela técnica de difração de raios X (secção 5.1.1).

O tamanho médio de nanopartículas é frequentemente estimado a partir dos padrões de difração de raios X utilizando-se a equação de Scherrer – secção 5.1.1. Entretanto a precisão deste método é limitada em parte pela utilização da constante de forma (K) que supõe a partícula de formato esférico, devido a imprecisões nas medidas da largura integral das linhas de difração (β) e a possibilidade de ocorrer aglomeração de

partículas na preparação da amostra para a caracterização [61, 62]. Portanto, a utilização de técnicas complementares para a confirmação destas medidas se torna necessário e a MET ratifica as informações sobre o tamanho e o formato das nanopartículas.

Observa-se que os histogramas das nanopartículas do TiO₂ não apresentam comportamentos similares: o histograma do TiO₂ P25 apresenta um formato simétrico, onde o pico de maior frequência encontra-se na média ($21,6 \pm 0,4$ nm) no ponto central do intervalo. O histograma do TiO₂ STS-100, apresenta um formato assimétrico; outros dois picos que apresentam frequências relevantes também podem ser analisados (aproximadamente em 2,5 nm e 5,5 nm). Isto evidencia uma população de partículas com variados diâmetros, o que corrobora os resultados obtidos pela análise espectroscópica de UV-Vis, onde foi observado bandas alargadas que configuram este comportamento (secção 5.1.2).

5.1.4 Fluorescência

A Figura 23 exhibe o espectro de emissão de fluorescência para a solução coloidal de CdSe obtido com excitação em 468 nm. O espectro obtido apresenta apenas uma banda simétrica de fluorescência, com o máximo de fluorescência localizado em $\lambda_{\text{máx}} = 520$ nm, uma largura à meia altura (FWHM – do inglês *full width at half maximum*) de 117 nm. A FWHM está relacionada com a distribuição de tamanhos das nanopartículas; quanto maior for a FWHM maior será a polidispersão. O resultado de 117 nm indica uma larga distribuição de tamanhos das nanopartículas em solução, o que determina uma fluorescência não localizada na região visível do espectro eletromagnético [53, 54, 63].

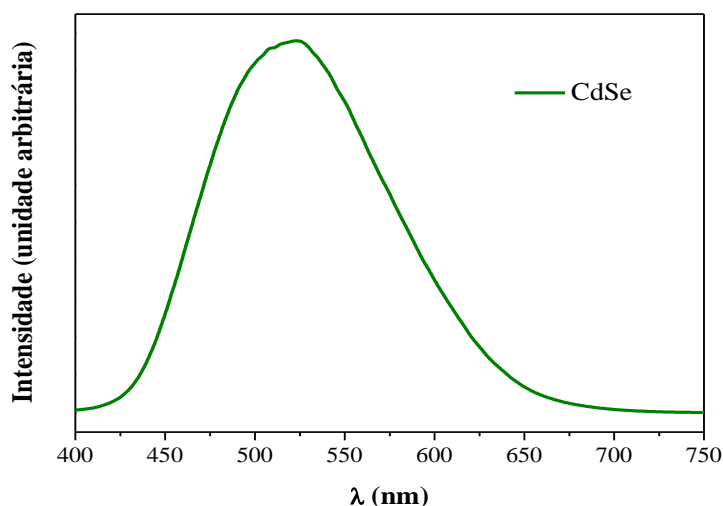


Figura 23 – Espectro de fluorescência da solução coloidal de CdSe.

O espectro de emissão para a solução aquosa do PEDOT:PSS (Figura 24) apresenta as principais bandas de emissão em 317 nm e 605 nm. O espectro foi obtido através do comprimento de excitação em 225 nm. Os picos de maiores intensidades correspondem as emissões das estruturas heterocíclicas condensadas do PEDOT (317 nm) e das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis do benzeno no sistema PSS (605 nm) [35].

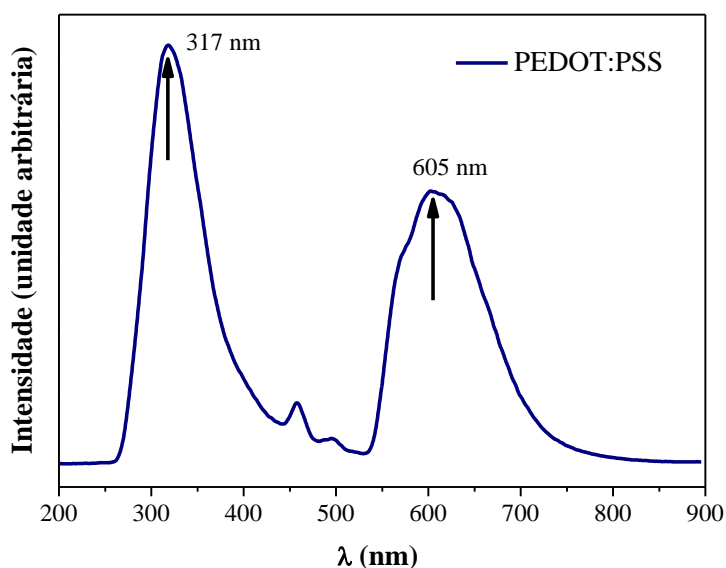


Figura 24 – Espectro de fluorescência da solução aquosa do polímero PEDOT:PSS.

O espectro de emissão de fluorescência da solução de TiO_2 está representado na Figura 25. São observadas as bandas de emissão de 390 nm, 418 nm, 451 nm, 483 nm e 530 nm. Essas bandas são resultantes do comprimento de onda de excitação de 279 nm e estão localizadas dentro da *E_{bg}* do TiO_2 [64].

Conforme descrito na literatura, as vacâncias de oxigênio e a superfície dos grupos OH^- da solução de TiO_2 aprisionam os elétrons/lacuna da *E_{bg}* e esses elétrons/lacuna aprisionados contribuem para a fluorescência das nanopartículas [64].

O comprimento de onda de 390 nm corresponde à emissão máxima. As bandas de 418 nm, 451 nm e 483 nm são atribuídas pela emissão de baixos níveis vibracionais de estados de maior energia para estados de menor energia criados pelos grupos OH^- . A banda em 530 nm apresenta a emissão do nível de energia das vacâncias de oxigênio para o nível no estado fundamental [64]. O mecanismo de emissão das nanopartículas de TiO_2 pode ser observado na Figura 25 (b).

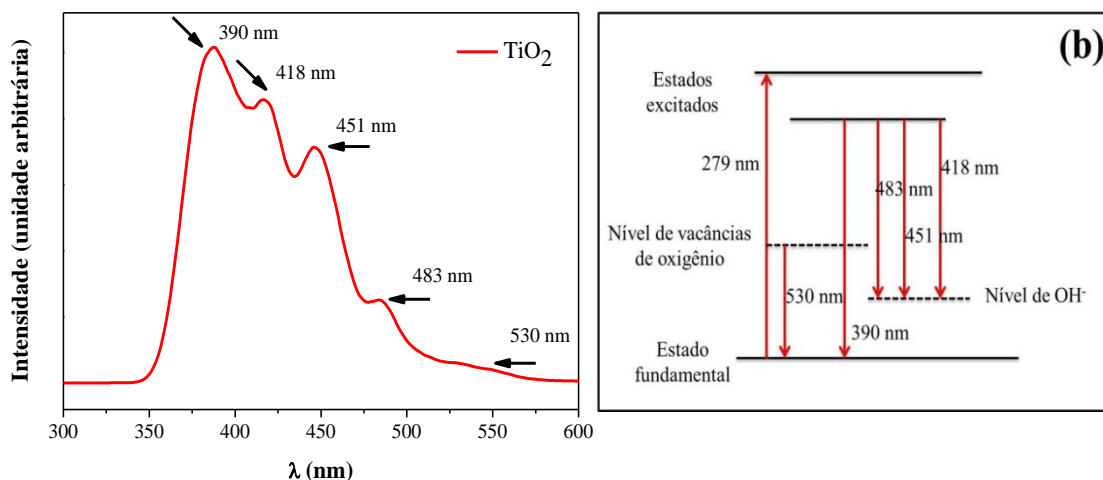


Figura 25 – Espectro de fluorescência da solução coloidal de TiO_2 ; (b) mecanismo de emissão da solução de TiO_2 - adaptado de [64].

5.1.5 MEV

A Figura 26 apresenta espectro de EDS do pó de selênio precursor da solução coloidal de CdSe . No espectro de EDS observa-se a presença da raia K de alta energia

(> 11 keV) formada pelos picos $K\alpha$ e $K\beta$ e a presença da raia L de baixa energia (< 2 keV) formada pelo pico $L\alpha$.

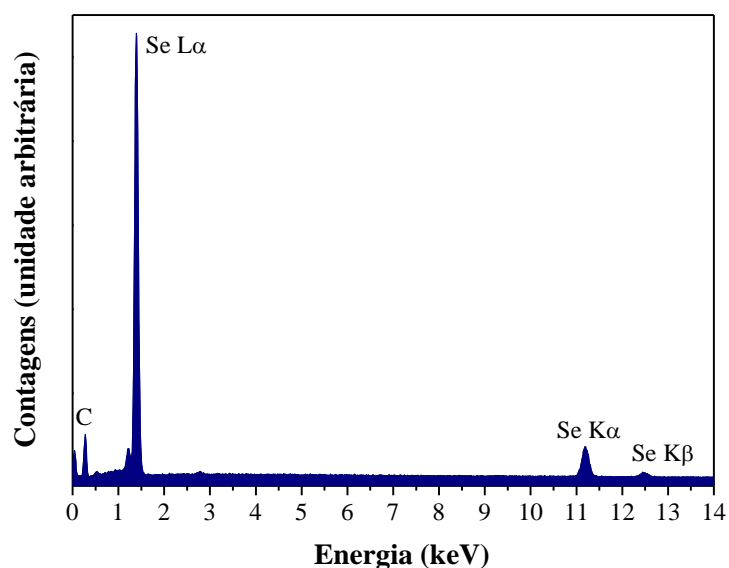


Figura 26 – Espectro de EDS dos grãos de selênio.

Após a síntese da solução coloidal de CdSe foi realizada a deposição de um filme desta solução em substrato de Si. Para a análise de MEV e EDS este filme foi revestido com filme condutor de carbono.

A Figura 27 apresenta as micrografias do filme e o espectro de EDS. Através do mapeamento químico composicional por meio de pontos (MP) comprova-se a presença dos elementos químicos Cd e Se distribuídos por toda a superfície do filme. O espectro de EDS confirma a presença destes elementos químicos entretanto os picos referentes ao elemento químico Se apresentam baixa intensidade, mas estão localizados nas raias de energia correspondentes ao Se puro (Figura 26). No gráfico *inset* está apresentado uma ampliação da região de alta energia para visualização dos picos de Se $K\alpha$ e $K\beta$.

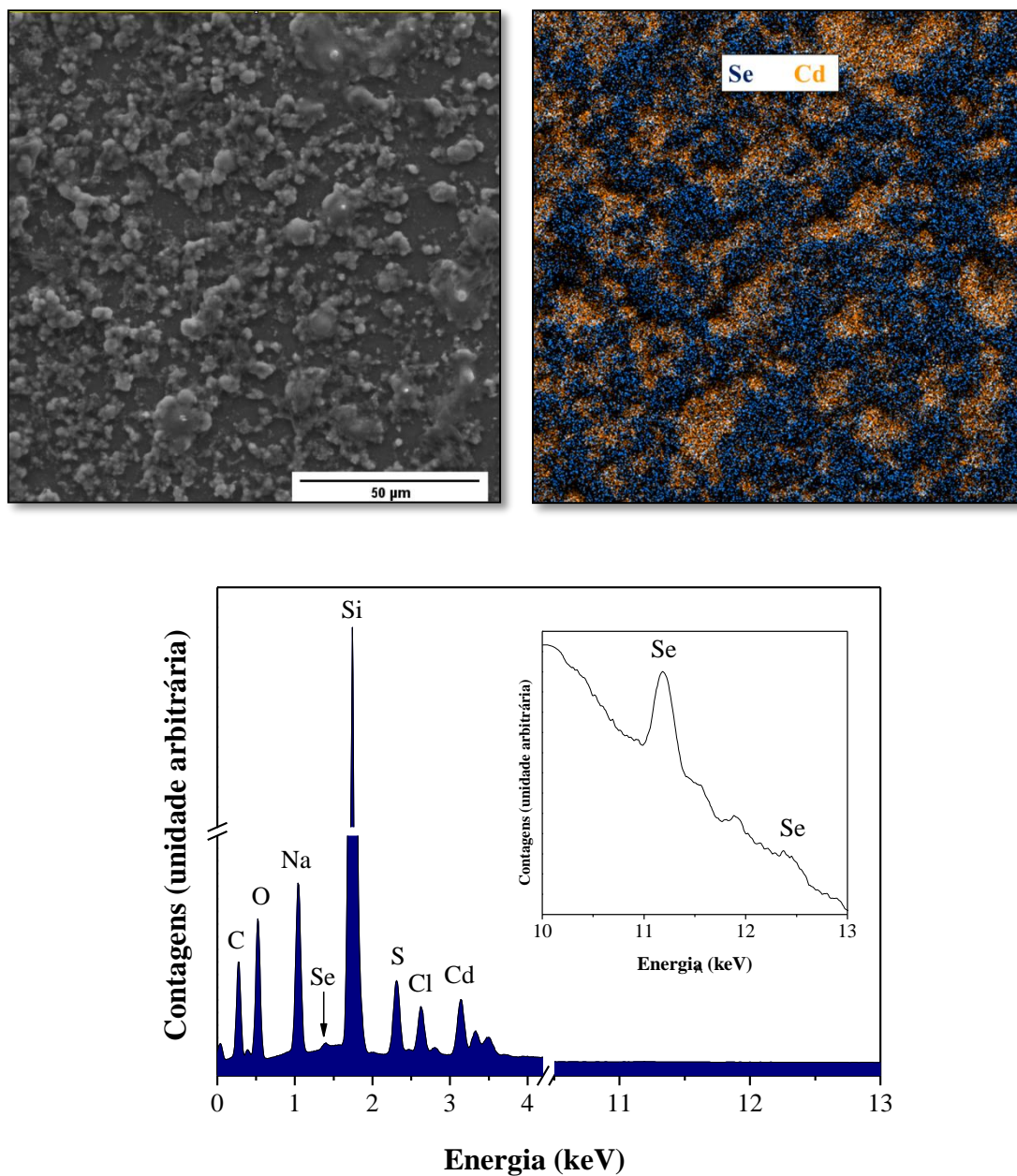


Figura 27 – Imagens de MEV e do MP e espectro de EDS do filme de CdSe revestido com carbono.

5.2 Caracterização dos FFA Obtidos Através dos Materiais Precursores Propostos

5.2.1 Efeito da Variação dos Componentes do Sistema Aniônico na Automontagem dos

FFA na Produção de H_2

Nesta etapa serão caracterizados e avaliados os filmes (a), (b) e (c), no qual foi mantido constante o número de camadas depositadas (40) e as soluções formadoras do

sistema catiônico. As variáveis da automontagem dos FFA se referem aos tipos de soluções formadoras do sistema aniônico.

O sistema catiônico foi formado pela solução aquosa do polieletrólito fraco PAH e solução coloidal de CdSe (PAH + CdSe) e o valor de pH ~ 12,0. Com o ajuste do valor do pH o polycation apresenta baixo grau de ionização, o que diminui a repulsão entre as nanopartículas do material semiconductor que se encontram funcionalizadas pela cisteína.

Foram avaliados três tipos de composição do sistema aniônico para a automontagem dos FFA conforme as descrições:

- (a) sistema aniônico formado pela solução aquosa do polieletrólito fraco PAA e solução coloidal de TiO₂ P25 (PAA + TiO₂ P25) e o valor de pH ~ 6,0. Nesta faixa de pH, o poliânion apresenta alto grau de ionização e o TiO₂ P25 possui carga superficial positiva.
- (b) sistema aniônico formado pela solução aquosa do polieletrólito condutor PEDOT:PSS e solução coloidal de TiO₂ P25 (PEDOT:PSS + TiO₂ P25) com valor de pH ~ 10,0. Nesta faixa de pH, o TiO₂ P25 possui carga superficial negativa da mesma forma que o PEDOT:PSS (polieletrólito forte).
- (c) sistema aniônico formado pela solução aquosa do polieletrólito condutor PEDOT:PSS e solução coloidal de TiO₂ STS-100 (PEDOT:PSS + TiO₂ STS-100) com valor de pH ~ 10,0.

Para melhor organização e entendimento dos sistemas aniônicos e catiônicos propostos para a automontagem dos FFA, a Figura 28 apresenta um diagrama com o formato dos grupos ionizáveis presentes nas soluções dos polieletrólitos e dos semicondutores referente ao pH da automontagem das multicamadas.

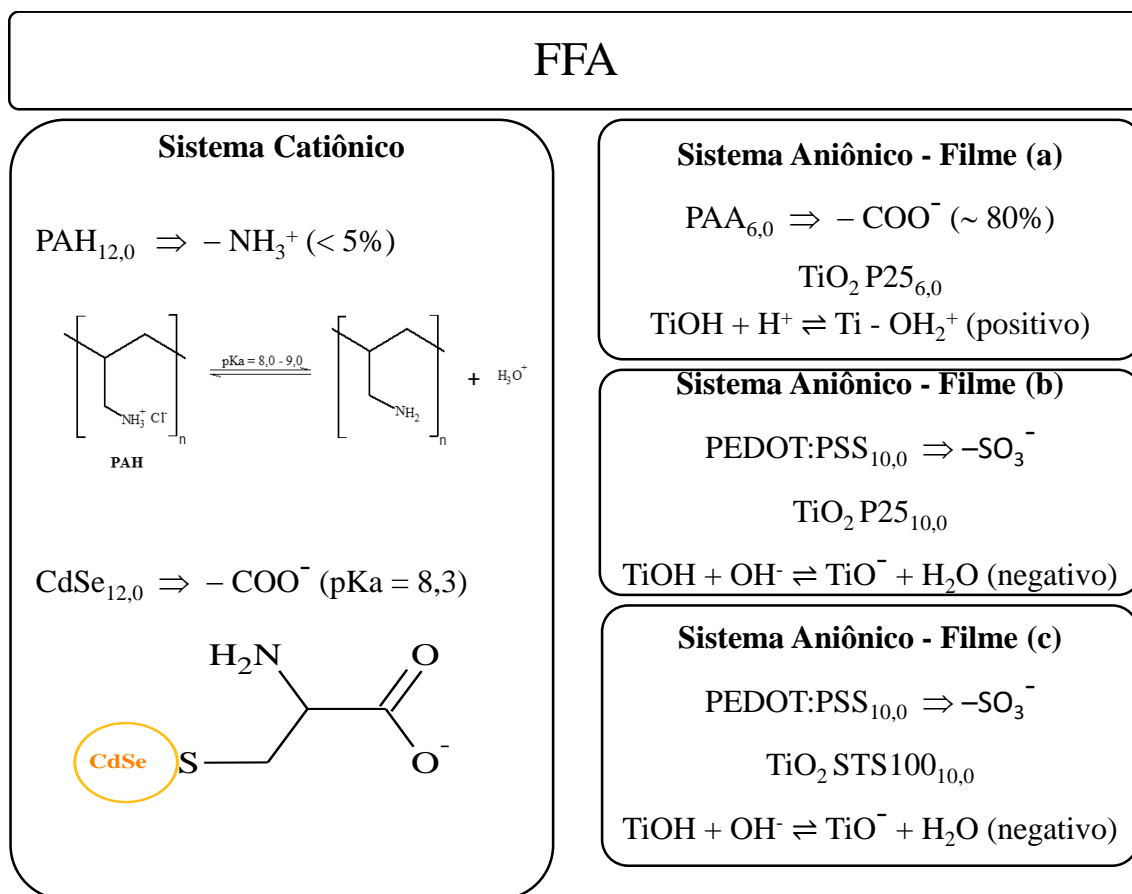


Figura 28 – Diagrama representativo dos grupos ionizáveis das soluções precursoras dos FFA.

5.2.1.1 DRX

No difratograma de raios X dos FFA na Figura 29, a existência de picos definidos, confirma a presença de compostos cristalinos nos filmes automontados. Entretanto, a sobreposição dos picos principais de CdSe e de TiO_2 em $2\theta = 25,3^\circ$, torna necessário a utilização de técnicas adicionais (RBS e RDUV-Vis) para assegurar que ocorreu a incorporação desses materiais nos filmes formados, como realizado.

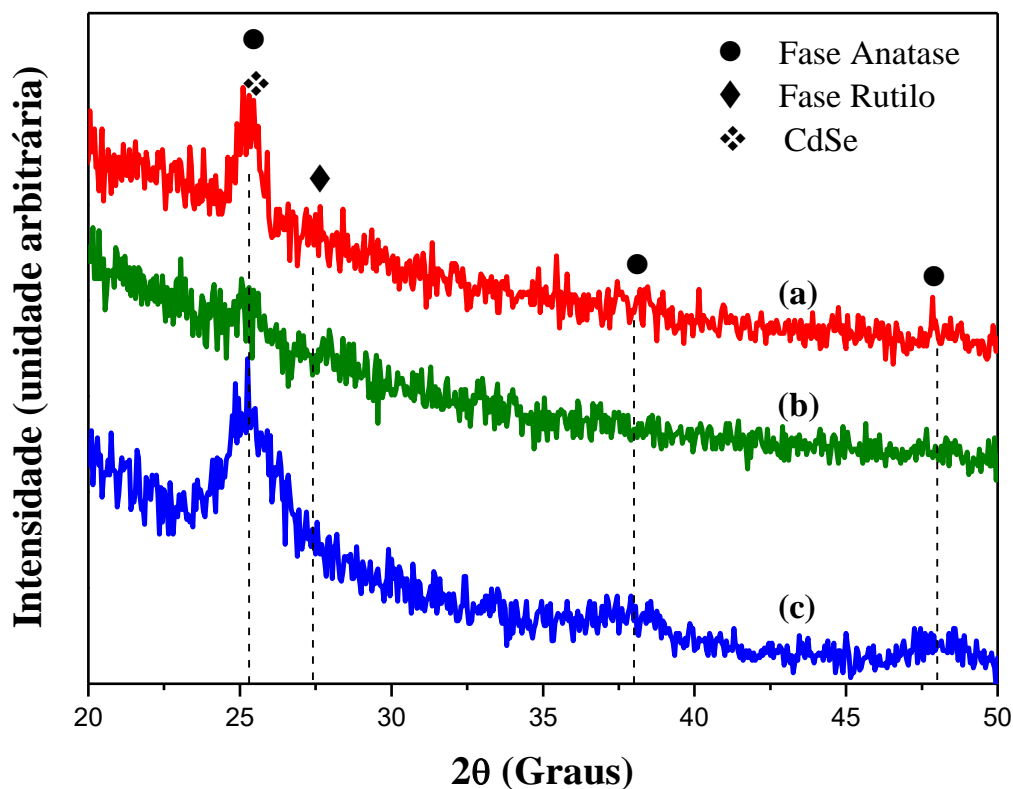


Figura 29 – Difratoograma de raios X dos FFA:

(a) $\{(PAH_{12,0} + CdSe_{12,0}) + (PAA_{6,0} + TiO_2P25_{6,0})\}_{40}$

(b) $\{(PAH_{12,0} + CdSe_{12,0}) + (PEDOT:PSS_{10,0} + TiO_2P25_{10,0})\}_{40}$

(c) $\{(PAH_{12,0} + CdSe_{12,0}) + (PEDOT:PSS_{10,0} + TiO_2STS-100_{10,0})\}_{40}$

Fica evidenciado o aumento da largura do pico do filme (a), em comparação com os filmes (b) e (c), em função do tamanho das partículas da solução de TiO_2 STS-100 serem menores em relação às partículas de TiO_2 P25 (secção 5.1.3). Observa-se também que o pico do filme (b) apresenta menor intensidade em comparação com os filmes (a) e (c), o que demonstra menor proporção na deposição de TiO_2 na montagem desse filme.

Pode-se observar ainda, que nos filmes não ocorreu distorções nos parâmetros de rede, não sofrendo interferência significativa, pois os picos de maior evidência correspondem às difrações de Bragg características do TiO_2 (Figura 15 na secção 5.1.1).

5.2.1.2 RDUV-Vis

Os FFA foram caracterizados através da técnica de RDUV-Vis, pois medidas de absorvância via lei de Beer-Lambert, usadas nas caracterizações das soluções dos materiais semicondutores (secção 5.1.2), não são indicadas para amostras na forma de filmes finos. As medidas usam dados de transmitância de luz, cujos valores são afetados pelo substrato, por efeitos interferométricos das frentes de onda dentro do filme e por espalhamento de luz em imperfeições no filme [59]. Nesta análise foi utilizada, acoplada no espectrofotômetro; uma esfera integradora; a qual é utilizada para medir refletância difusa e total de amostras sólidas, mas somente a luz difusa refletida na superfície dos filmes foi analisada.

Para auxiliar a localização do ponto de inflexão da curva de refletância, foi realizada a primeira derivada do espectro [5, 65]. O ponto máximo na curva da primeira derivada proporciona uma estimativa da região de máxima absorção dos filmes – Figura 30 – o que permite associar esses valores com os obtidos nos espectros de UV-Vis das soluções precursoras dos FFA (secção 5.1.2).

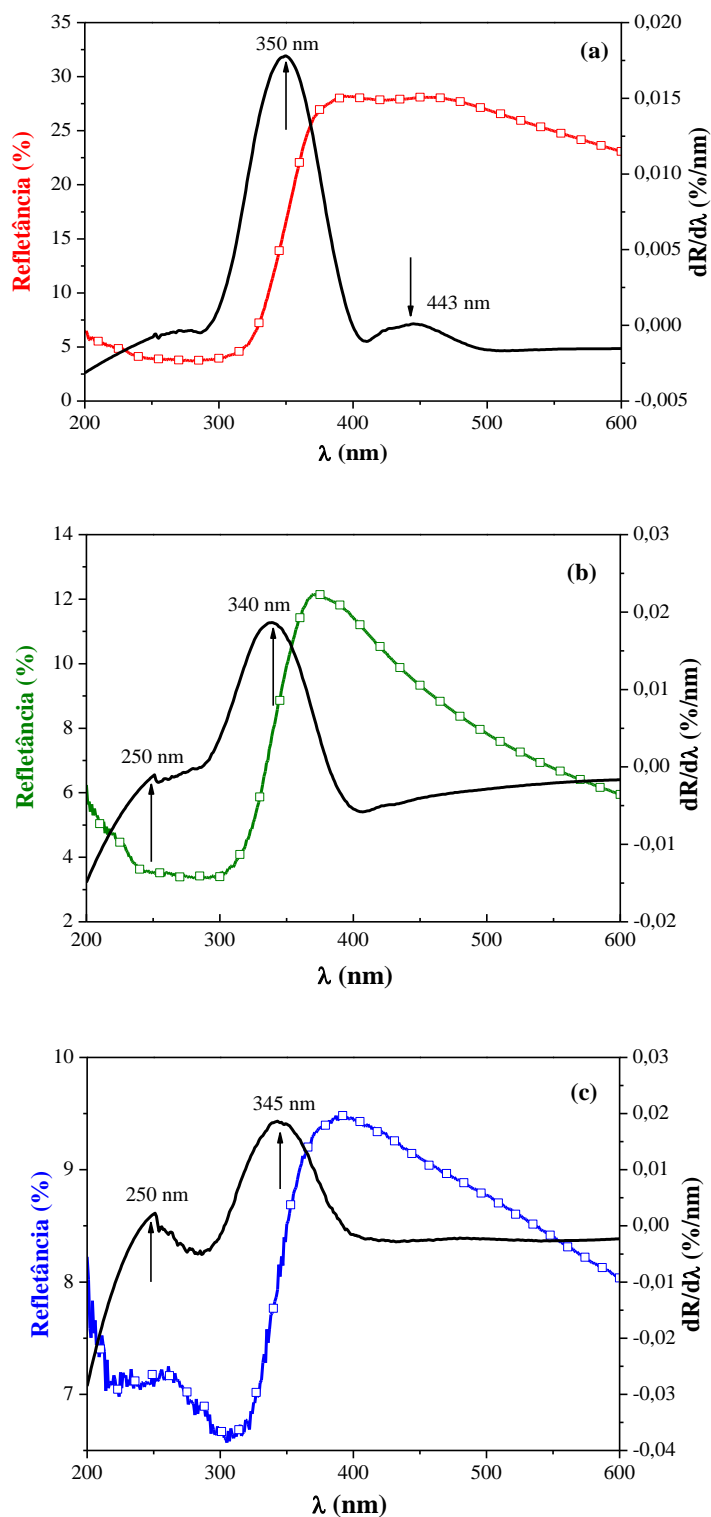


Figura 30 – Espectros de RDUV-Vis (linha + símbolo) e curva da primeira derivada dos espectros (linha contínua) dos FFA:

- (a) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PAA}_{6,0} + \text{TiO}_2\text{P25}_{6,0})\}_{40}$
- (b) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{P25}_{10,0})\}_{40}$
- (c) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{40}$

A Tabela 4 apresenta os valores obtidos dos λ nas caracterizações de UV-Vis (soluções) e RDUV-Vis (FFA) para melhor compreensão dos resultados obtidos através das duas técnicas.

Tabela 4 – Valores de λ das soluções precursoras e dos FFA.

| Materiais Semicondutores | UV-Vis | RDUV-Vis |
|-----------------------------|----------------|-----------|
| | λ (nm) | |
| TiO ₂ P25 | 325 | 340 – 350 |
| TiO ₂ STS-100 | 279 | 345 |
| CdSe | 468 | 443 |
| PEDOT:PSS | 225 | 250 |

Os espectros dos três filmes apresentam um pico na região entre 340 e 350 nm, que corresponde à banda de absorção do TiO₂. Deslocamentos batocrômicos, ou seja, deslocamentos para comprimentos de onda maiores, podem ser observados em todos os espectros de RDUV-Vis para o TiO₂; devido provavelmente à aglomeração das nanopartículas [66]. Este deslocamento é mais evidenciado para o filme (c) composto por nanopartículas de TiO₂ STS-100.

Os filmes (b) e (c) também apresentam picos de absorção na região de 250 nm que corresponde a região de absorção do PEDOT:PSS.

Somente o filme (a) apresenta a banda de absorção do CdSe (443 nm) com maior intensidade, evidenciando uma boa incorporação deste material no FFA.

5.2.1.3 RBS

Com base nos espectros de RBS, determinou-se a concentração dos átomos de Cd, Se e Ti por cm² incorporados aos FFA. Estes valores estão apresentados na Figura 31.

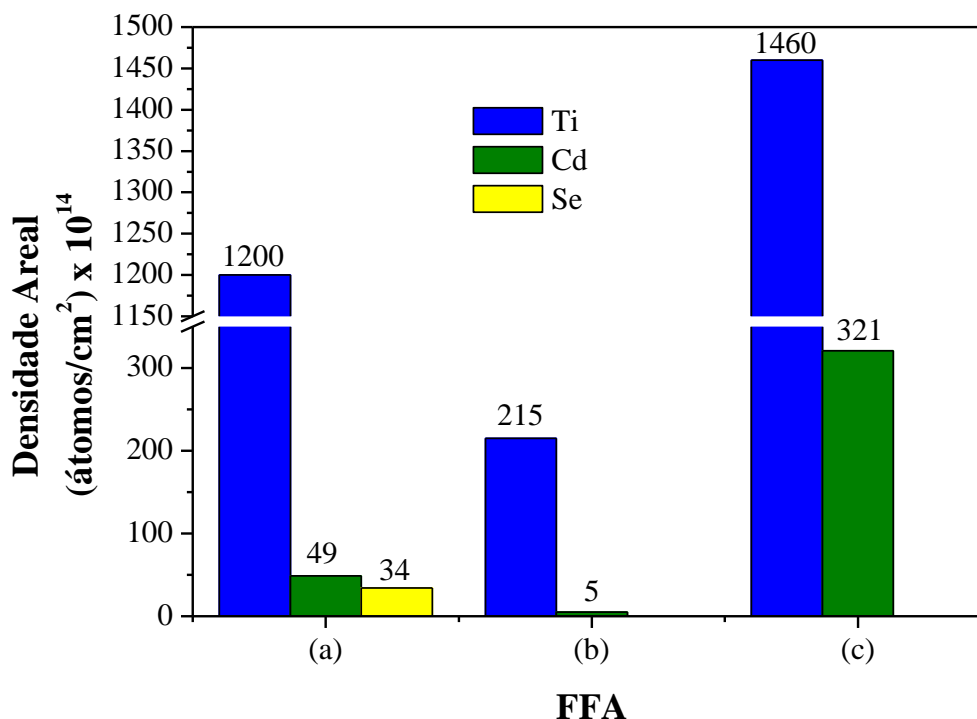


Figura 31 – Densidade areal dos filmes FFA:

(a) $\{(PAH_{12,0} + CdSe_{12,0}) + (PAA_{6,0} + TiO_2P25_{6,0})\}_{40}$

(b) $\{(PAH_{12,0} + CdSe_{12,0}) + (PEDOT:PSS_{10,0} + TiO_2P25_{10,0})\}_{40}$

(c) $\{(PAH_{12,0} + CdSe_{12,0}) + (PEDOT:PSS_{10,0} + TiO_2STS-100_{10,0})\}_{40}$

Os valores da densidade areal das espécies químicas revelam que ocorreu incorporação das nanopartículas de TiO_2 nos filmes (a), (b) e (c), entretanto somente no filme (a) pode-se garantir a incorporação das nanopartículas do semicondutor CdSe corroborando as análises de RDUV-Vis (secção 5.2.1.2). Os sistemas aniônicos propostos para a formação dos filmes (b) e (c) não incorporaram as nanopartículas de CdSe.

Através da análise dos dados obtidos pode-se estimar a proporção final, em átomos, dos componentes Cd:Se na solução coloidal em 1:0,7 – quando em condições favoráveis (tipo dos sistemas catiônicos e aniônicos, valores de pH e número de multicamadas depositadas).

5.2.1.4 MEV

Uma visão geral da morfologia da superfície dos FFA pode ser observada nas imagens de MEV – Figura 32.

A partir das imagens foi possível observar características como a presença de aglomerados de grãos, compostos por TiO_2 , formando ilhas de tamanhos diversos distribuídos em toda a superfície dos filmes o que determina a rugosidade destes.

A imagem da superfície dos filmes observada por MEV apresenta as características distintas dos três filmes: o filme (b) exhibe aglomerados de diversos tamanhos (na Figura 32(b), três destes aglomerados estão destacados por círculos pontilhados) enquanto os aglomerados do filme (a) estão distribuídos de forma homogênea na superfície do filme; no filme (c) é possível observar a presença de pequenos grãos esféricos (na Figura 32(c), três destes grãos estão indicados por setas).

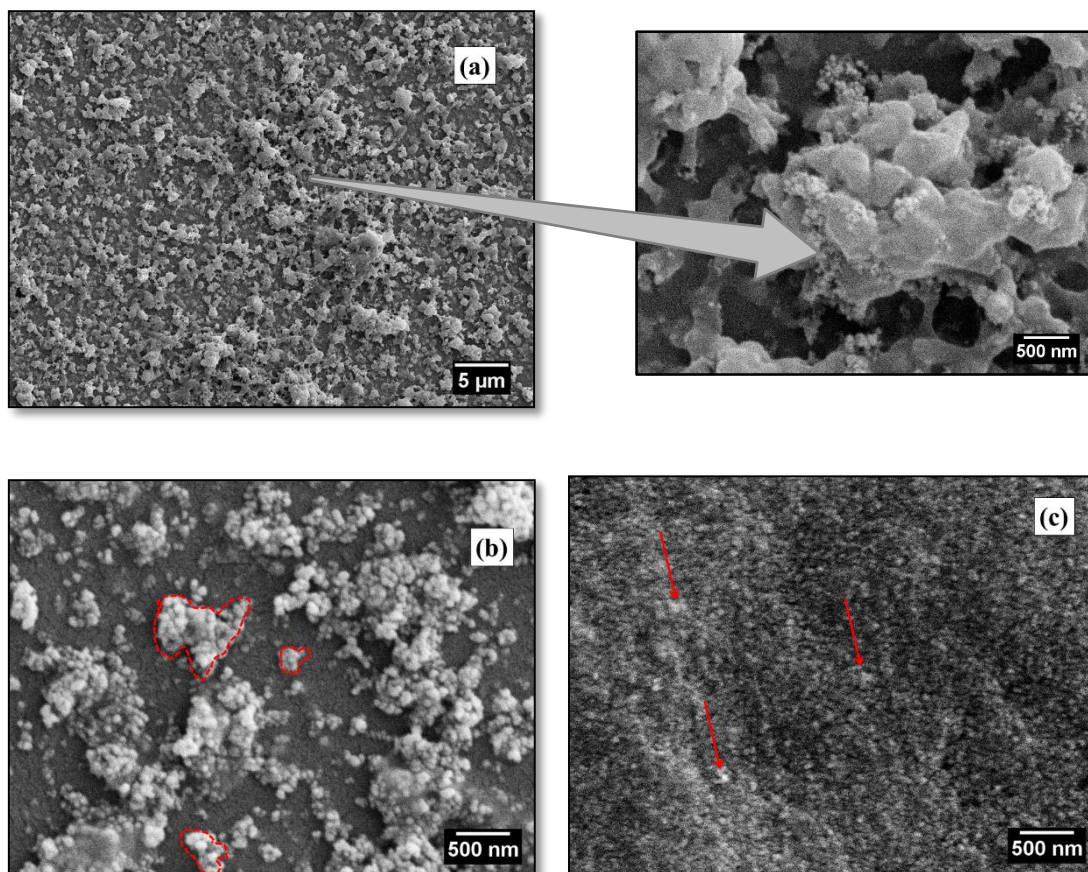


Figura 32 – Imagem de MEV da superfície dos FFA:

(a) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PAA}_{6,0} + \text{TiO}_2\text{P25}_{6,0})\}_{40}$

(b) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{P25}_{10,0})\}_{40}$

(c) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{40}$

A análise composicional dos FFA foi investigada por EDS e o MP para os elementos silício (Si), representado na cor rosa, e titânio (Ti), representado na cor azul, está apresentado na Figura 33.

É possível observar pelas imagens do mapeamento, que o filme (c) apresenta a maior deposição de material, pois a baixa concentração de Si indica que o substrato está satisfatoriamente coberto. Os filmes (a) e (b) revelam concentração do Si maior, em relação ao filme (c), o que representa um substrato com pouca deposição de material. No filme (b) ocorreu a menor deposição de material e formação dos maiores aglomerados de Ti. As observações da técnica estão em concordância com os resultados obtidos por perfilometria e que serão discutidos a seguir (secção 5.2.1.5).

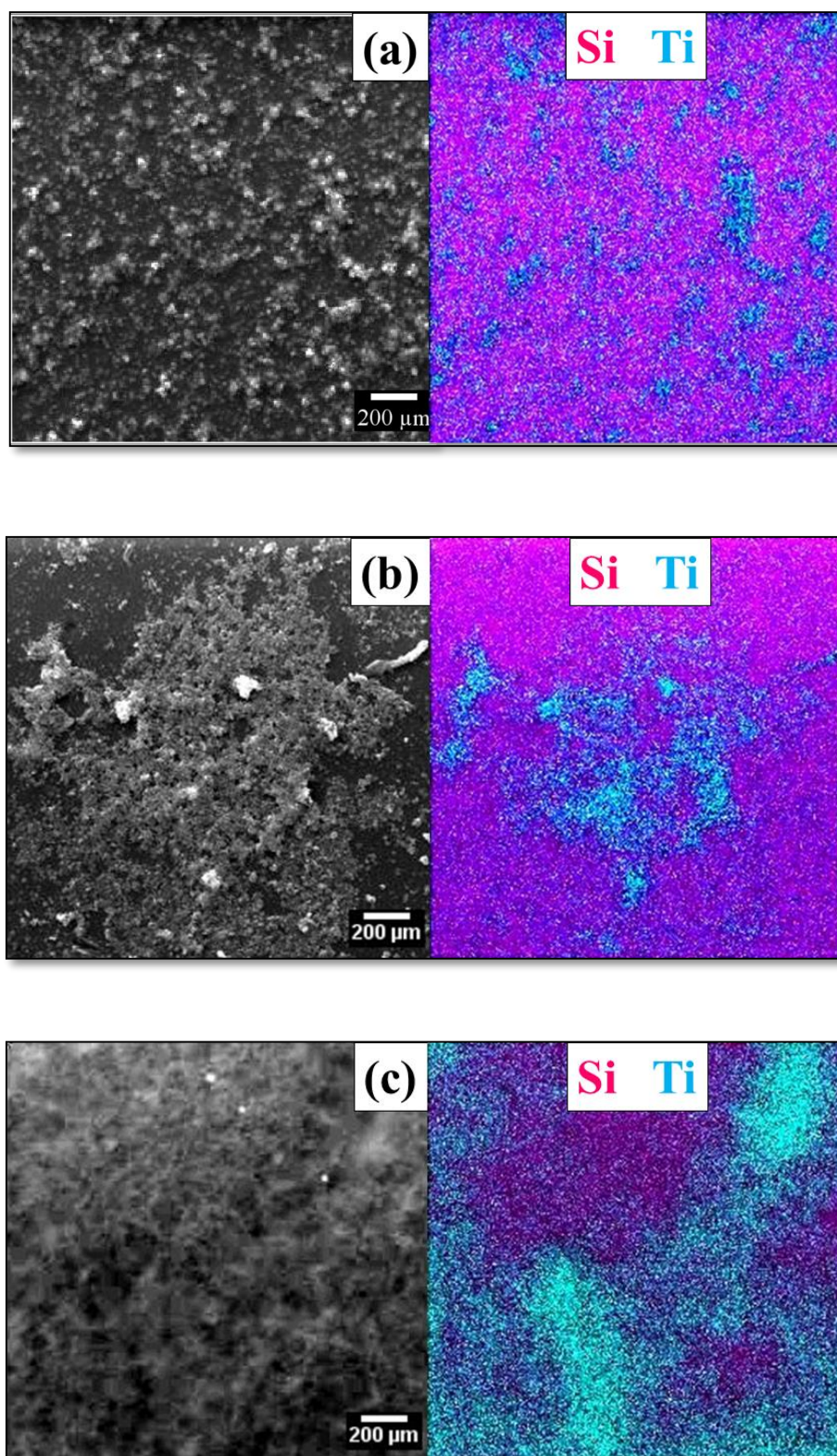


Figura 33 – Imagem de MEV e mapeamento por EDS dos FFA:

(a) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PAA}_{6,0} + \text{TiO}_2\text{P25}_{6,0})\}_{40}$

(b) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{P25}_{10,0})\}_{40}$

(c) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{40}$

5.2.1.5 Perfilometria

A Figura 34 apresenta os resultados das medidas de varredura do perfilômetro na região da amostra em que um degrau foi criado intencionalmente (substrato parcialmente coberto com filme). São apresentadas duas curvas: a curva original obtida das leituras de cada ponto de varredura em cor cinza, para melhor entendimento da rugosidade, e a curva suavizada (*smoothing*) apresentada para melhor visualização da espessura do filme.

O valor médio das espessuras obtido por perfilometria para os FFA (a) e (c) foram ~ 250 e 830 nm, respectivamente. O aparelho utilizado nesta técnica não apresentou leitura favorável na avaliação da espessura e rugosidade do filme (b); dados técnicos do aparelho indicam resolução a partir de 100 nm.

A espessura dos FFA está diretamente relacionada com a faixa de pH utilizada na solução de PAH e PAA – polieletrólitos fracos. O pH controla a densidade de carga linear dos polímeros adsorvente e adsorvido [67].

No caso do PAH, em que o pH do meio ($\text{pH} = 12$) é superior ao valor de pK_a ($8,0 - 9,0$), este polycation encontra-se com parte dos seus grupos amino desprotonados na forma $-\text{NH}_2$, apresentando baixo grau de ionização. Dessa forma, suas cadeias estão mais enoveladas devido à diminuição da repulsão entre as cargas eletrostáticas, o que acarreta camadas nos filmes mais espessas [23, 67]. Por outro lado, a pequena fração do grupo $-\text{NH}_3^+$ ($< 5\%$) diminui a repulsão entre as nanopartículas de CdSe que se encontram funcionalizadas pela cisteína, que nestas condições se apresenta ionizada pelo grupo carboxilato $-\text{COO}^-$ ($\text{pK}_a = 8,3$).

Através dos perfis das curvas da Figura 33 é possível observar a diferença na deposição dos FFA. O filme (c) composto pelo sistema aniônico (PEDOT:PSS + TiO_2 STS-100) apresenta maior espessura e maior rugosidade quando comparado ao filme (a) composto pelo sistema (PAA + TiO_2 P25).

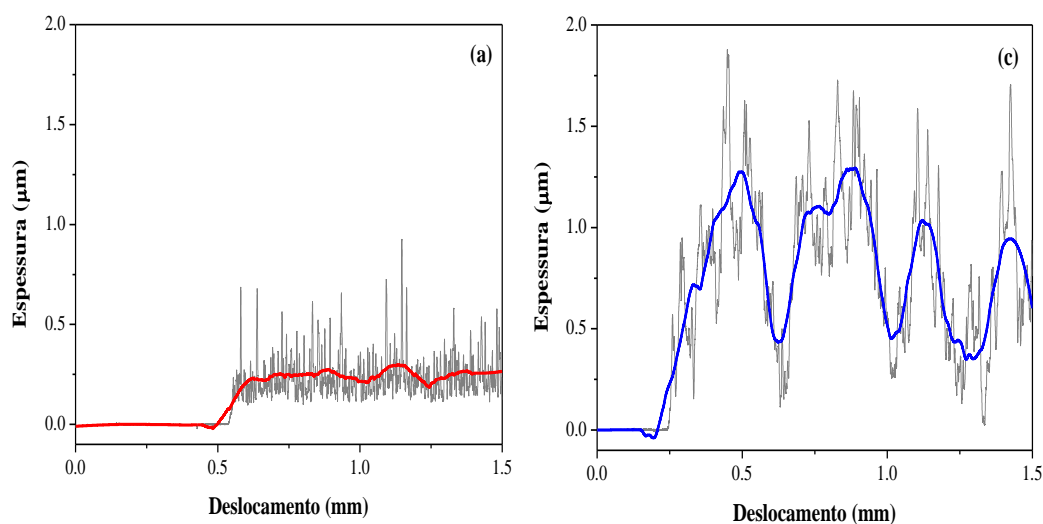


Figura 34 – Medidas de espessura média dos filmes:

(a) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PAA}_{6,0} + \text{TiO}_2\text{P25}_{6,0})\}_{40}$

(c) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{40}$

Nas soluções em que os polieletrólitos fracos PAH e PAA apresentam pHs iguais a 12,0 e 6,0, respectivamente, as cadeias do PAA possuem maior grau de ionização (~30%) em relação às cadeias de PAH (~5%). Nesses valores de pH, durante a formação do filme, o grau de ionização do PAA é aumentado de ~30% para ~80% [23]. Dessa forma, quando um polieletrólito fraco de baixa densidade de carga (no caso o PAH) é adsorvido em filmes automontados com um polímero com densidade de carga maior, o grau de ionização do polímero adsorvente também aumenta em resposta ao ambiente fornecido pelo polímero de carga oposta – sistema ácido-base [23, 67].

Com o aumento da densidade de carga, os polímeros assumem a forma linear, o que reflete na menor espessura do filme (a) em comparação ao filme (c).

A solução coloidal de TiO_2 STS-100 contém nanopartículas três vezes menor em tamanho quando comparada as nanopartículas da solução de TiO_2 P25. Entretanto, a alta rugosidade determinada no filme (c) – Figura 33 – se deve a aglomeração das partículas

de TiO_2 em pH alcalino que mudam sua carga superficial de positiva para negativa devido a adsorção de íons OH^- [68].

O filme (b) formado pelo sistema aniônico (PEDOT:PSS + TiO_2 P25) apresentou espessura abaixo do limite de detecção da técnica (< 100 nm), exceto nas áreas onde os aglomerados de cristais de TiO_2 P25 se localizam. Provavelmente, estes aglomerados de TiO_2 devem exceder a capacidade do PAH em recobri-los e, assim, o PAH não consegue anular o efeito repulsivo dos aglomerados de TiO_2 (carregados negativamente) que competem com o PEDOT:PSS, com grupamentos $-\text{SO}_3^-$.

5.2.1.6 Cromatografia

A produção de hidrogênio dos FFA foi quantificada por cromatografia gasosa. Uma lâmpada de Xe foi utilizada como fonte de energia para a simulação da produção de H_2 nos FFA. Contudo, o espectro de luz que esta lâmpada abrange (370 – 770 nm) – Anexo IV – não compreende amplamente o espectro UV – região de absorção do TiO_2 STS-100 e P25 (Figura 19, secção 5.1.2).

A Figura 35 apresenta os resultados da produção de H_2 , em μmol de H_2 produzido por cm^2 em função do tempo de irradiação, para os FFA (a), (b) e (c). Considerando o tempo total de irradiação de 7 horas, o filme (c) apresentou o melhor potencial fotocatalítico de $0,100 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ de H_2 , o que representa uma razão quatro vezes superior quando comparado aos filmes (a) e (b).

Na literatura há o consenso que os cristais de TiO_2 na fase anatase promovem uma fotocatalise mais efetiva em relação a fase rutilo, devido ao seu menor E_{bg} [9, 43-45, 69], salientando que as nanopartículas de TiO_2 STS-100 – filme (c) – além de apresentar 100% de cristais na fase anatase em sua composição, têm ainda uma área superficial maior que a do P25 (75% de anatase e 25% rutilo) – filmes (a) e (b) [43-45]. Comprovado nas

análises de DRX e MET (secções 5.1.1 e 5.1.3), o diâmetro médio do STS-100 é aproximadamente 3 vezes menor em relação aos cristais de P25. Tal característica justifica o fato do filme (c) apresentar uma taxa de produção superior aos demais filmes deste trabalho.

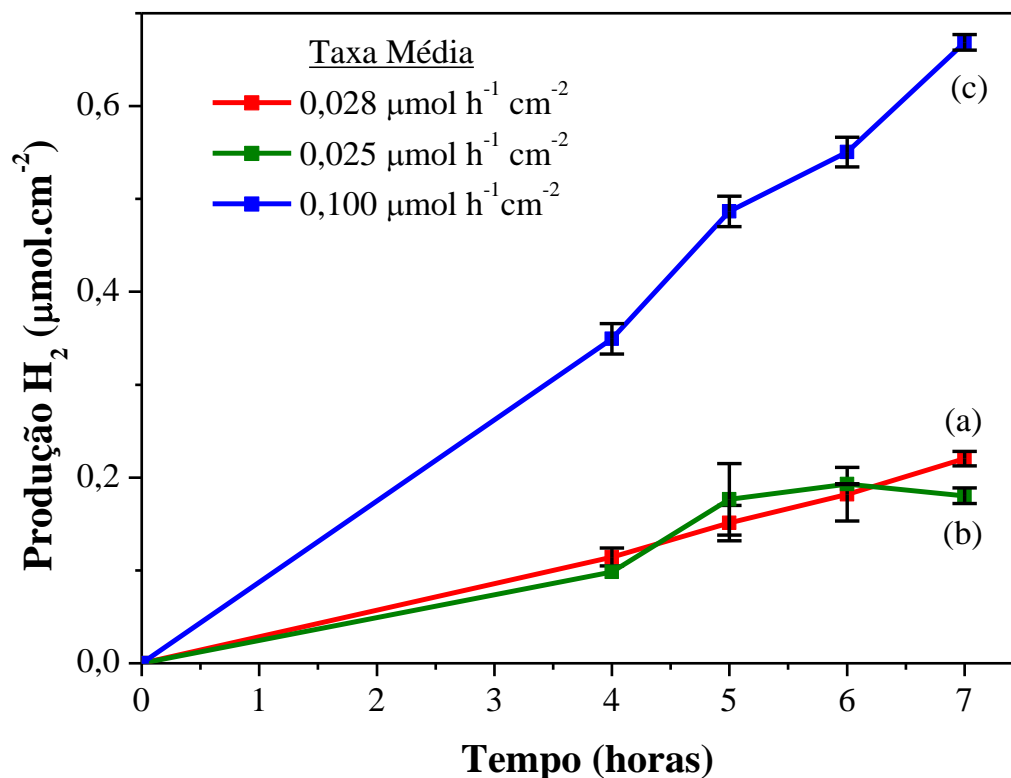


Figura 35 – Produção de H_2 dos FFA em solução aquosa de etanol irradiado com luz UV-Vis:

(a) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PAA}_{6,0} + \text{TiO}_2\text{P25}_{6,0})\}_{40}$

(b) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{P25}_{10,0})\}_{40}$

(c) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{40}$

A partir dos resultados obtidos nesta secção 5.2.1, observou-se que o filme (a) foi o filme que melhor incorporou as nanopartículas semicondutoras de CdSe, o que foi comprovado através das caracterizações de RDUV-Vis (secção 5.2.1.2) e RBS (secção 5.2.1.3). Entretanto, o filme (c), por ter apresentado maior incorporação das nanopartículas de TiO_2 STS-100 (1460 átomos de Ti/cm^2) e o maior valor de produção

de H₂, foi filme selecionado para otimização do número de camadas depositadas a fim de averiguar a relação da produção de H₂ com o aumento do número de multicamadas.

5.2.2 Efeito do Aumento da Deposição de Camadas nos FFA com a Produção de H₂

Dando sequência ao trabalho, foram depositados os filmes (d), (e) e (f) com 80, 120 e 160 camadas respectivamente, mantendo constantes os sistemas catiônicos (PAH + CdSe) e aniônicos (PEDOT:PSS + TiO₂ STS-100) do filme (c).

5.2.2.1 DRX

O difratograma dos filmes investigados nesta secção está apresentado na Figura 36. Observa-se a presença dos picos característicos da fase anatase (2θ : 25,3°; 37,8° e 48,0°) para o TiO₂ STS-100, apresentados na secção 5.1.1.

Pode-se observar através de análise do difratograma que o pico principal ($2\theta = 25,3^\circ$) do filme (e) apresenta maior intensidade quando comparado ao pico principal dos demais filmes; isto revela que uma maior quantidade de TiO₂ foi incorporada/depositada no filme.

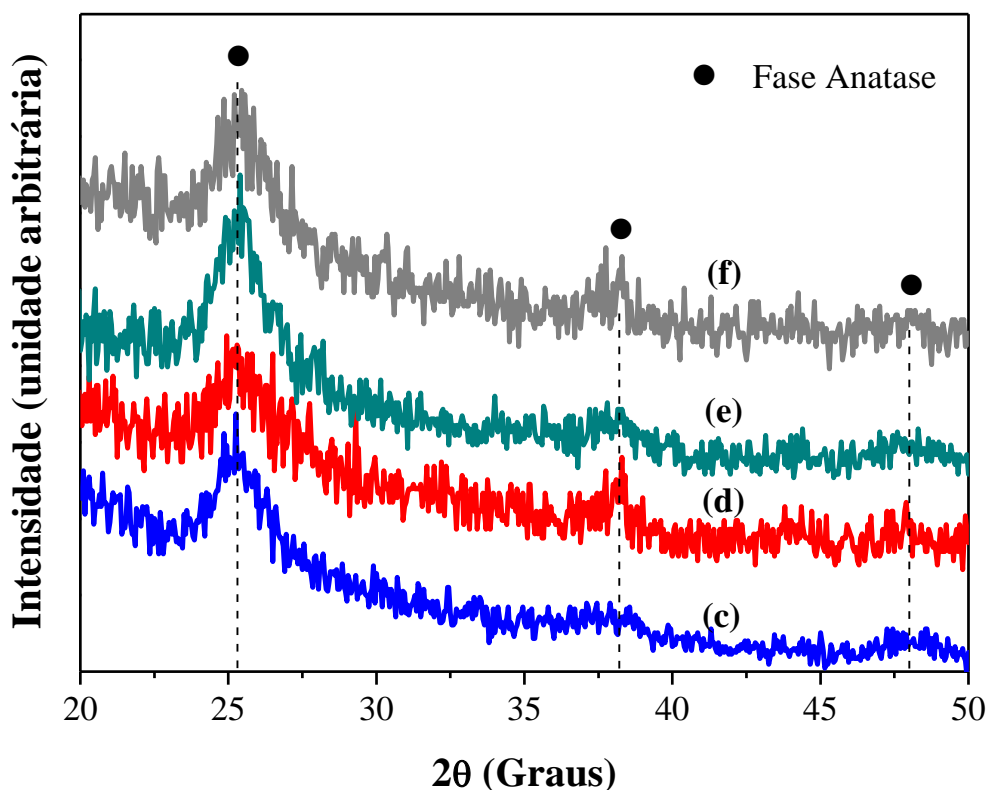


Figura 36 – Difratoograma de raios X dos FFA:

- (c) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{40}$
 (d) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{80}$
 (e) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{120}$
 (f) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{160}$

5.2.2.2 RDUV-Vis

Na Figura 37 estão plotados os valores da primeira derivada dos espectros de RDUV-Vis dos filmes (c), (d), (e) e (f) para melhor visualização dos valores máximos de absorção. As curvas das derivadas apresentam, para os quatro filmes, dois picos de inflexão. O primeiro pico de inflexão no $\lambda = 250$ nm corresponde a banda de absorção do PEDOT:PSS e o segundo pico de inflexão na região entre 343 – 352 nm corresponde a absorção do TiO_2 STS-100 (secções 5.1.2 e 5.2.1.2).

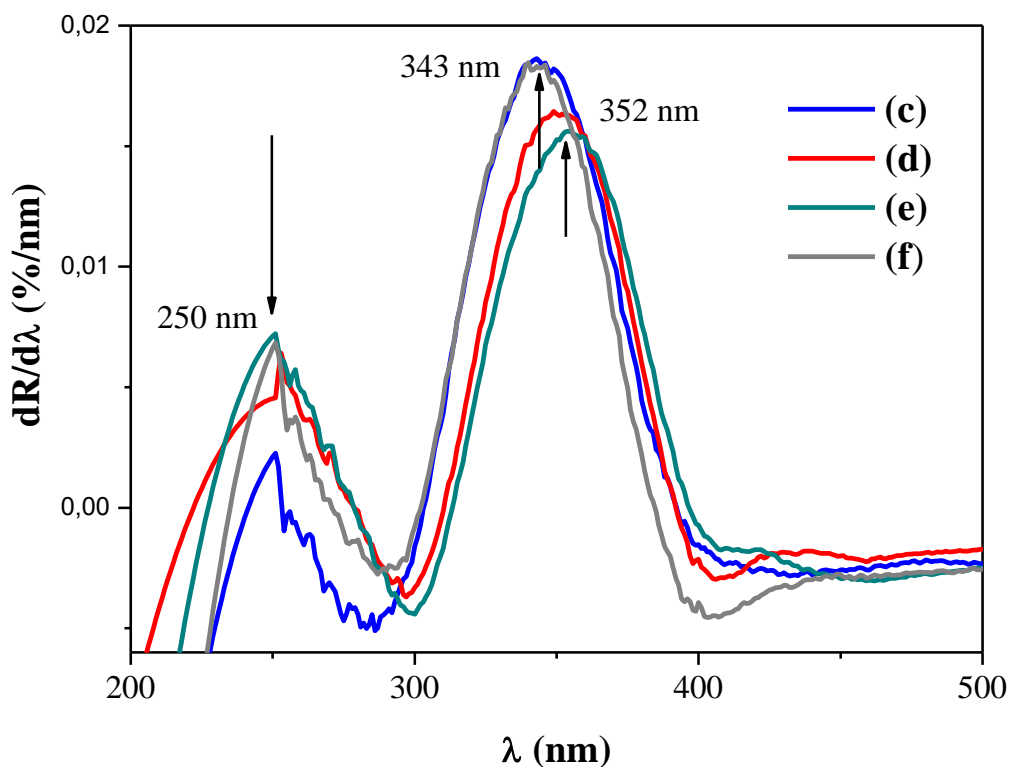


Figura 37 – Curva da primeira derivada dos espectros de RDUV-Vis dos FFA:

- (c) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{40}$
 (d) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{80}$
 (e) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{120}$
 (f) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{160}$

Com o crescente aumento de deposição das multicamadas, pode-se observar nos espectros a formação de um ombro em $\lambda < 450$ nm o que pode estar relacionado com a deposição de nanopartículas de CdSe, apresentando máximos de absorção em menores comprimentos de onda – deslocamento hipsocrômico [66].

5.2.2.3 RBS

A Figura 38 apresenta a concentração de átomos de Ti e de Cd por cm^2 nos FFA. Observa-se que a incorporação das nanopartículas de Ti ocorreu de forma acumulativa até a deposição de 120 camadas – filme (e), sendo que quanto maior o número de camadas, maior foi a incorporação de Ti. Entretanto a concentração de Cd não apresenta

grandes variações de concentração, independentemente do número de camadas depositadas.

No filme (f) – 160 camadas – a concentração de Ti ficou semelhante à concentração obtida no filme (d) – 80 camadas. Tal resultado evidencia que o processo de adsorção que compreende várias interações – polímero, substrato, solvente e nanopartículas – concentrações, valores de pH e tempo de imersão, não está mais sendo eficiente pois não ocorreu aumento de concentração de Ti [17, 20, 67]. O real entendimento do processo de adsorção envolve uma grande variedade de condições experimentais, mas considerando que a obtenção de FFA baseia-se na interação eletrostática entre grupos iônicos levando a formação de seus pares, a diminuição de material depositado no filme (f) pode ser atribuído a supercompensação das cargas, caracterizada pela inversão da carga líquida inicial do polieletrólito [14, 20, 21].

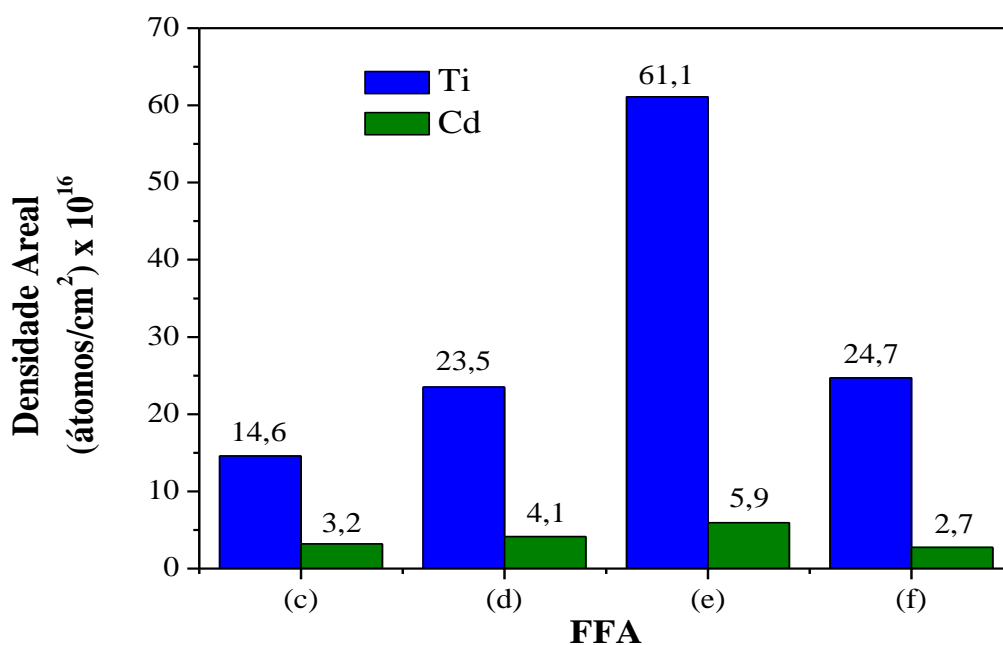


Figura 38 – Densidade areal de Ti e Cd presente nos filmes FFA:

- (c) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_0$
 (d) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{80}$
 (e) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{120}$
 (f) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{160}$

5.2.2.4 Cromatografia

A produção de H_2 para os FFA está representada na Figura 39, onde foram mantidas as mesmas condições de irradiação descritas na secção 5.2.1.6.

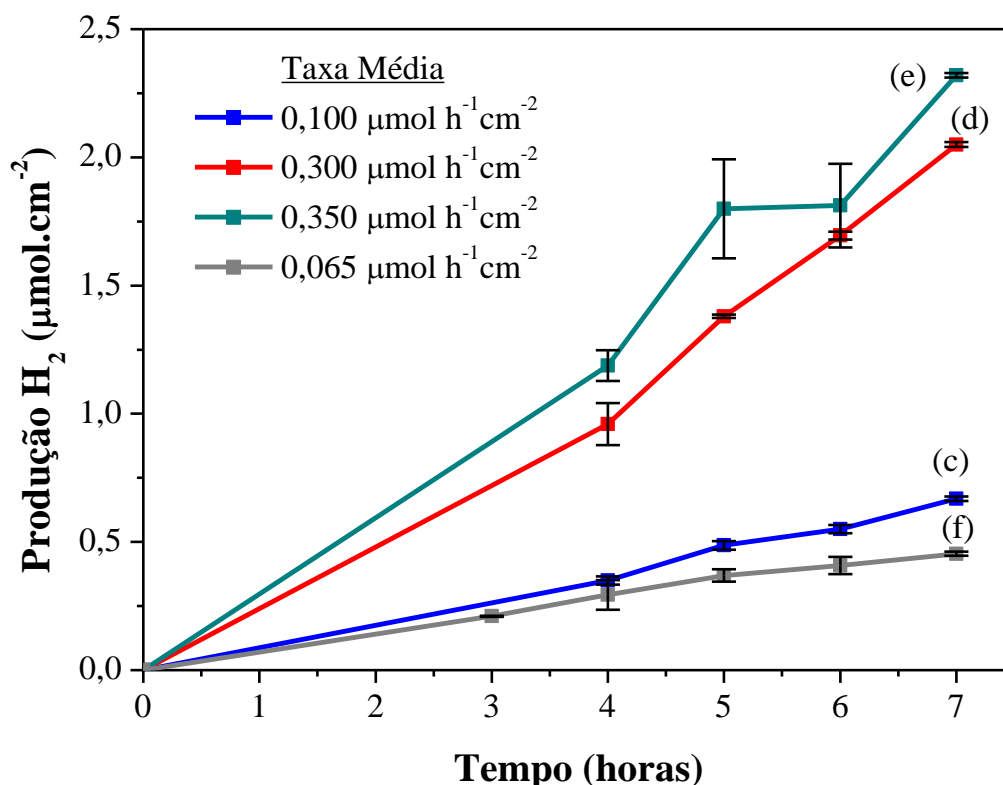


Figura 39 – Produção de H_2 dos FFA em solução aquosa de etanol irradiado com luz UV-Vis:

(c) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{40}$

(d) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{80}$

(e) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{120}$

(f) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{160}$

Os resultados de cromatografia mostraram que o melhor número de deposição das multicamadas para os FFA foi a de 120 camadas. Esse resultado deve ser atribuído a maior concentração de nanopartículas de TiO_2 STS-100 já observado anteriormente nas técnicas de DRX e RBS (secção 5.2.2.1 e 5.2.2.3).

A razão da taxa de produção de H_2 para os filmes (c):(d):(e):(f) foi determinada em (1):(3):(3,5):(0,65), respectivamente; o máximo obtido de produção de H_2 do filme

(e) – corresponde a um valor superior ao triplo da produção de filme (c) que possuía o menor número de camadas.

Em contrapartida, confirmando as observações de RBS (secção 5.2.2.3) o filme com o maior número de deposições propostas – 160 camadas – apresentou produção de H₂ inferior ao filme de 40 camadas, revelando que o processo de adsorção se encontra saturado.

Para a avaliação da produção de H₂ dos FFA cada filme foi irradiado por um período de 7 horas o que corresponde a um consumo de energia de cerca de 2,1 kWh (levando-se em conta somente a potência da lâmpada de Xe utilizado como simulador solar). Sabendo que a irradiação anual solar no território brasileiro possui um valor médio aproximado de 2000 kWh m⁻², considerando um valor médio de insolação diária de 6 horas [3] e utilizando o valor máximo de H₂ gerado nos FFA propostos por este trabalho (filme (e) – 0,350 μmol h⁻¹ cm⁻²) pode-se estimar uma produção de H₂ de aproximadamente 6,2 mol ano⁻¹ cm⁻².

Srinivasan e colaboradores [7] obtiveram taxas de produção de H₂ superiores (370 μmol h⁻¹ cm⁻²) às apresentadas neste trabalho utilizando para tal, eletrodos de TiO₂/CdS/CdSe revestidos com PEDOT. Apesar da similaridade dos materiais utilizados, a técnica de construção e a irradiação dos filmes são diferentes das apresentadas nesta tese, o que inviabiliza comparações de valores de geração de H₂. A estrutura do eletrodo proposta e avaliada por Srinivasan é formada por deposições de materiais semicondutores em *bulk* (filme compacto e sólido) e no processo de irradiação os eletrodos encontram-se mergulhados em solução aquosa onde os agentes de sacrifício são o sulfeto e o sulfito de sódio.

Os filmes deste trabalho foram obtidos através da mesma técnica utilizada por Faria e colaboradores [5] em que as nanopartículas dos materiais inorgânicos,

incorporadas aos filmes, encontravam-se em suspensão em solução aquosa. Esta incorporação ocorreu camada por camada através de sucessivas atrações eletrostáticas proporcionadas pelas soluções, também aquosas, dos polieletrólitos.

A produção de H₂ dos FFA avaliados neste trabalho ainda é baixa. No trabalho de Faria foi obtido, como o melhor resultado, uma taxa de produção de 0,55 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ de H₂ [5]. O aumento da produção de H₂ apresentada pode estar associado a diversos fatores tais como: espessura e transparência do filme, densidade de carga favorável a incorporação da nanopartícula sensível à luz visível (CdSe), razão CdSe/TiO₂ e distribuição das nanopartículas nestes filmes do trabalho acima citado.

5.2.3 Efeito da Presença das Nanopartículas dos Semicondutores Inorgânicos nos FFA

O FFA que proporcionou a melhor produção de H₂ foi o filme composto por 120 camadas – filme (e). Nesta etapa do trabalho serão avaliados FFA com 120 camadas contendo somente uma, ou nenhuma, das soluções coloidais de semicondutores. Através desta análise pretende-se avaliar a real contribuição de cada tipo de nanopartícula para a produção de H₂.

O filme (g) foi automontado somente com as soluções poliméricas (o polycation PAH e o poliânion PEDOT:PSS). O filme (h) foi automontado com as soluções poliméricas e somente com a presença da solução coloidal de CdSe (compondo o sistema catiônico). O filme (i) foi automontado com as soluções poliméricas e somente com a presença da solução coloidal de TiO₂ STS-100 (compondo o sistema aniônico).

5.2.3.1 DRX

Na Figura 40 estão apresentados os difratogramas dos FFA. Os difratogramas referentes aos filmes (e) e (i) apresentam os picos característicos da fase anatase (2θ : $25,3^\circ$; $37,8^\circ$ e $48,0^\circ$) para o TiO_2 STS-100; porém para o filme (e) a intensidade do pico principal ($2\theta = 25,3^\circ$) é mais evidenciada.

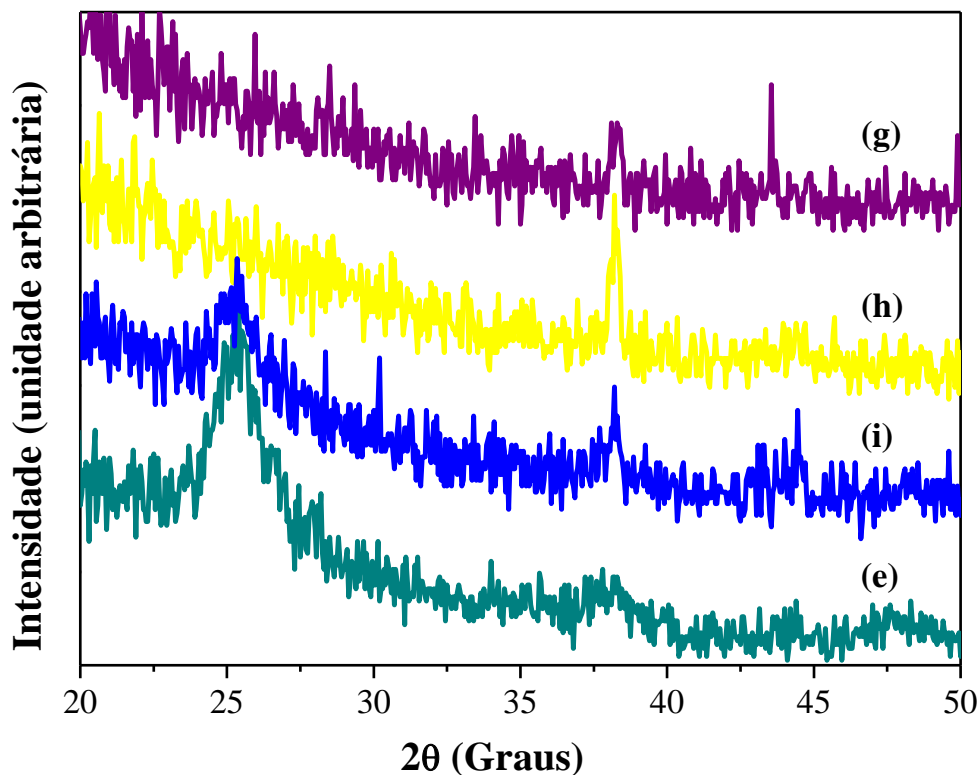


Figura 40 – Difratograma de raios X dos FFA:

(e) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{120}$

(g) $\{(\text{PAH}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0})\}_{120}$

(h) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0})\}_{120}$

(i) $\{(\text{PAH}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{120}$

Não há presença do pico característico do CdSe em $2\theta = 25,3^\circ$ (secção 5.1.1), comprovando que não houve a incorporação destas nanopartículas no sistema proposto para a automontagem dos FFA devido ao aumento de densidade de cargas negativas do sistema aniônico ($\text{PEDOT:PSS} + \text{TiO}_2 \text{ STS-100}$) que acarreta a repulsão das partículas

de CdSe funcionalizadas pela cisteína, também carregada negativamente (conforme discutido na secção 5.2.1.5).

5.2.3.2 RDUV-Vis

Os espectros da primeira derivada de RDUV-Vis (Figura 41) dos filmes (g) – formado somente pelas soluções poliméricas – e do filme (h) – formado pelas soluções poliméricas e a solução coloidal de CdSe – são semelhantes; mesmo comportamento é observado nos difratogramas de DRX correspondentes a estes filmes (secção 5.2.3.1). Este resultado aponta novamente que as cargas presentes nos sistemas catiônicos e aniônicos não são favoráveis a incorporação das nanopartículas de CdSe.

Também se observa similaridade entre os espectros dos filmes (e) – formado pelos sistemas catiônicos e aniônicos propostos para este trabalho – e (i) – formado pelas soluções poliméricas e a solução coloidal de TiO₂ STS-100. A banda correspondente a absorção do TiO₂ do filme (e) apresenta deslocamento batocrômico o que evidencia aglomeração das nanopartículas – conforme discutido na secção 5.2.1.2.

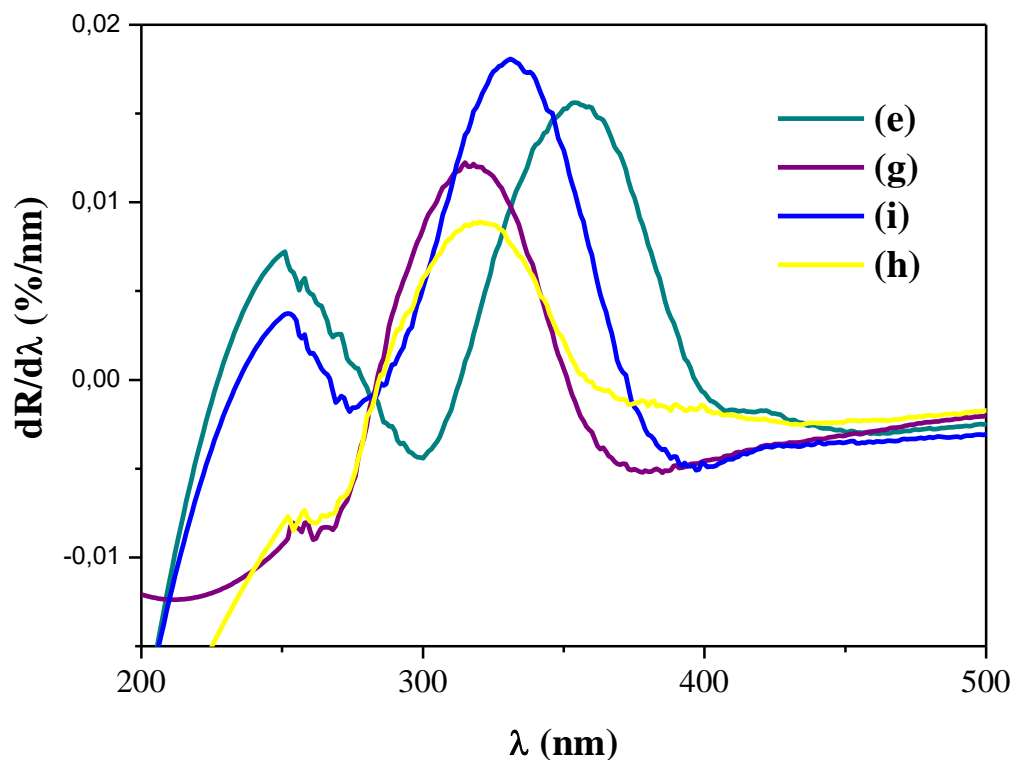


Figura 41 – Curva da primeira derivada dos espectros de RDUV-Vis dos FFA:

(e) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{120}$

(g) $\{(\text{PAH}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0})\}_{120}$

(h) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0})\}_{120}$

(i) $\{(\text{PAH}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{120}$

5.2.3.3 Cromatografia

Observando a Figura 42 é possível avaliar o efeito da presença ou da ausência das nanopartículas dos materiais semicondutores na produção de H_2 .

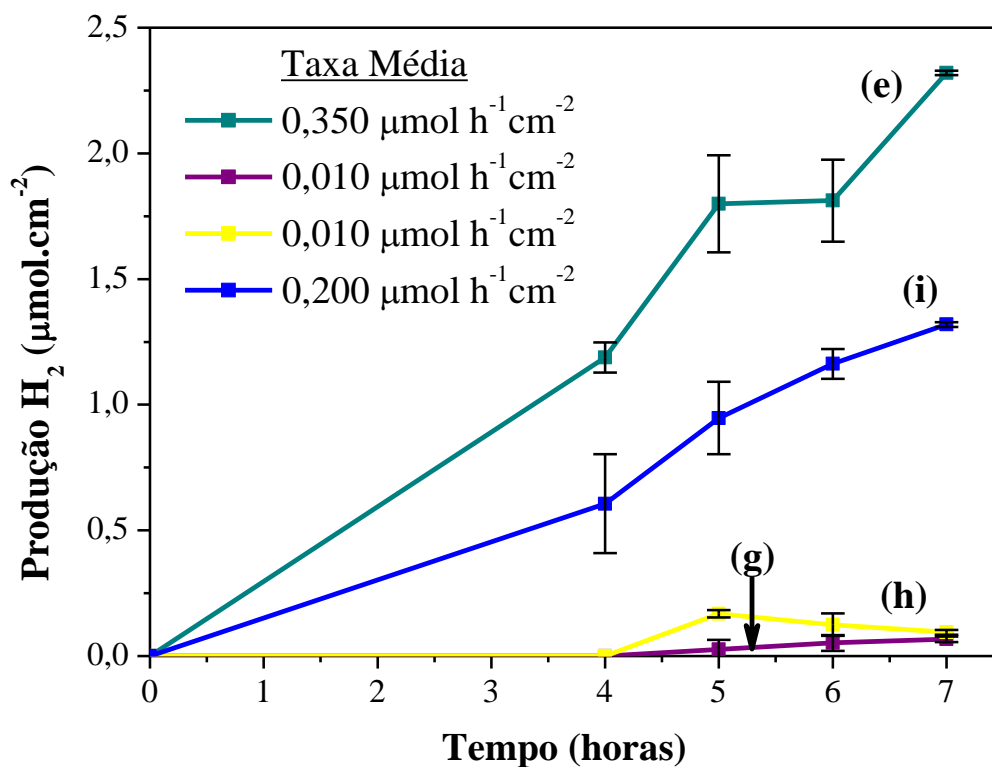


Figura 42 – Produção de H_2 dos FFA em solução aquosa de etanol irradiado com luz UV-Vis:

(e) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{120}$

(g) $\{(\text{PAH}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0})\}_{120}$

(h) $\{(\text{PAH}_{12,0} + \text{CdSe}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0})\}_{120}$

(i) $\{(\text{PAH}_{12,0}) + (\text{PEDOT:PSS}_{10,0} + \text{TiO}_2\text{STS-100}_{10,0})\}_{120}$

Considerando o tempo total de irradiação de 7 horas, a taxa de produção de H_2 alcançada pelos filmes (g) e (h) foi igual ($0,010 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$) e é muito inferior quando comparada aos filmes (e) e (i). Todavia o desempenho destes filmes – (g) e (h) – apresentou comportamento diferente: enquanto o filme composto somente pelas soluções poliméricas – filme (g) – apresentou uma pequena produção de H_2 linear, o filme com a presença de CdSe – filme (h) – obteve uma elevação até o período de 5 horas de irradiação e após ocorreu um declínio na produção de H_2 .

O FFA (e) composto pelas duas nanopartículas de semicondutores (CdSe + TiO_2 STS-100) obteve uma taxa de H_2 75% superior em comparação ao filme (i) automontado somente com o TiO_2 .

As análises discutidas neste trabalho revelaram que a densidade de cargas dos sistemas catiônico e aniônico não são propícias para a incorporação das nanopartículas de CdSe e que o sistema escolhido para o estudo de produção de H₂ com a variação do número de multicamadas apresentou incorporação predominante das nanopartículas de TiO₂.

No entanto, os resultados das taxas obtidos pela cromatografia do filme automontado somente com as nanopartículas de TiO₂ foram inferiores às taxas obtidas pelo filme (e) (CdSe + TiO₂ STS-100). Isso indica que mesmo não ocorrendo incorporação satisfatória e mensurável, a carga negativa das nanopartículas de CdSe diminuem as recombinações dos pares elétron/buraco o que acarreta o aumento do número de elétrons disponíveis, ocasionando a maiores taxas de redução da água na superfície do semicondutor [9, 52]. Faria e colaboradores [5] evidenciaram o mesmo comportamento no aumento da produção de H₂, quando da combinação de ambos semicondutores.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram produzidos, e posteriormente caracterizados, FFA através da técnica de adsorção física de sistemas catiônicos e aniônicos compostos por soluções aquosas de polímeros e por soluções coloidais de semicondutores inorgânicos visando a produção de H₂ através da fotocatalise da água.

Inicialmente foram propostos a montagem de três tipos de filmes; foi variado a composição do sistema aniônico no que se refere às soluções precursoras dos polieletrólitos (PAA e PEDOT:PSS) e dos semicondutores (TiO₂ P25 e TiO₂ STS-100); a composição do sistema catiônico (PAH e CdSe) e o número de camadas depositadas (40 camadas) foi igual para todos os filmes.

Cada tipo de FFA apresentou características distintas em relação à densidade de cargas envolvidas em sua automontagem. O filme automontado utilizando o sistema aniônico (PAA + TiO₂ P25) ofereceu condição favorável à incorporação das nanopartículas semicondutores de CdSe, enquanto que a condição proposta utilizando o sistema (PEDOT:PSS + TiO₂ P25) ocasionou aglomeração de cristais de TiO₂ P25, não ocorrendo deposição satisfatória do filme no substrato.

O filme formado através do sistema aniônico (PEDOT:PSS + TiO₂ STS-100) também apresentou aglomeração das nanopartículas de TiO₂ STS-100 em função do pH alcalino que beneficia esta condição, porém o tamanho reduzido das nanopartículas não comprometeu a deposição do filme no substrato. As nanopartículas de CdSe, funcionalizadas pela cisteína não foram adsorvidas no filme devido à repulsão eletrostática ocasionada pela concentração de cargas negativas. Entretanto, esta condição de automontagem apresentou o maior valor de produção de H₂ e foi escolhido para a otimização do número de camada depositadas.

Na sequência do trabalho, foram depositados FFA com 80, 120 e 160 camadas, do filme composto sistema catiônico (PAH + CdSe) e pelo sistema aniônico (PEDOT:PSS + TiO₂ STS-100). A maior quantidade depositada de TiO₂ STS-100 foi obtida no filme de 120 camadas. A deposição de Cd foi constante para todos os filmes e não foi observada, através das caracterizações propostas, a incorporação de Se. A cromatografia revelou ser o filme com maior concentração de Ti – 120 camadas – o filme com a maior taxa de produção de H₂.

Em contrapartida, o filme com o maior número de camadas depositadas neste trabalho – 160 camadas – apresentou uma deposição de Ti inferior ao filme de 120 camadas e um valor de produção de H₂ inferior ao filme de 40 camadas, evidenciando que o processo de adsorção se encontra saturado.

A etapa final do trabalho foi avaliar a real contribuição de cada tipo de nanopartícula semicondutora na produção de H₂. O filme automontado sem a presença dos semicondutores inorgânicos e o filme automontado somente pelo semicondutor CdSe obtiveram a mesma taxa de produção de H₂ de (0,010 μmol h⁻¹ cm⁻²). O filme automontado somente com o semicondutor TiO₂ STS-100 obteve uma taxa de 0,200 μmol h⁻¹ cm⁻² e o filme automontado com os dois semicondutores (CdSe + TiO₂ STS-100) obteve a taxa de 0,350 μmol h⁻¹ cm⁻². Os resultados de cromatografia indicam que a combinação dos semicondutores inorgânicos (CdSe + TiO₂ STS-100) aumenta a produção de H₂ em 75% comparado com o filme automontado somente com TiO₂ STS-100.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Durán, N.; Matosso, L. H. C. e Morais, P. C.; *Nanotecnologia: Introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação*, Artliber, São Paulo, 2006.
2. Lewis, N. S. e Nocera, D. G.; *Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization*, Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 103, n. 43, p. 15729-15735, 2006.
3. Pereira, E. B.; Martins, F. R.; Abreu, S. L. e Rütther, R.; *Atlas Brasileiro de Energia Solar*, São José dos Campos, 2006.
4. Rieth, M.; *Nano-Engineering Science and Technology - An Introduction to the World of Nano-Desing*, World Scientific, Singapura, 2003.
5. Faria, A. C. R.; Menezes, F. D.; Milani, R.; Pereira, M. B.; Gonçalves, R. V.; Horowitz, F.; Giovanela, M.; Machado, G. e Crespo, J. S.; *Preparation, characterization and application of polyelectrolytes/TiO₂/CdSe self-assembled films*, Thin Solid Films, v. 551, n. 0, p. 79-85, 2014.
6. Dal'Acqua, N.; Scheffer, F. R.; Boniatti, R.; da Silva, B. V. M.; de Melo, J. V.; Crespo, J. d. S.; Giovanela, M.; Pereira, M. B.; Weibel, D. E. e Machado, G.; *Photocatalytic Nanostructured Self-Assembled Poly(Allylamine Hydrochloride)/Poly(Acrylic Acid) Polyelectrolyte Films Containing Titanium Dioxide-Gold Nanoparticles for Hydrogen Generation*, The Journal of Physical Chemistry C, v. 117, n. 44, p. 23235-23243, 2013.
7. Srinivasan, N.; Shiga, Y.; Atarashi, D.; Sakai, E. e Miyauchi, M.; *A PEDOT-coated quantum dot as efficient visible light harvester for photocatalytic hydrogen production*, Applied Catalysis B: Environmental, v. 179, n. p. 113-121, 2015.
8. Fujishima, A. e Honda, K.; *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*, Nature, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.
9. Ni, M.; Leung, M. K. H.; Leung, D. Y. C. e Sumathy, K.; *A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using for hydrogen production*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 11, n. 3, p. 401-425, 2007.
10. Silva, E. Z.; *Nanociência: a próxima grande idéia?*, Revista USP, v. 76, p. 78-87, 2007-2008.
11. Hussein, A. K.; *Applications of nanotechnology in renewable energies—A comprehensive overview and understanding*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 42, n. p. 460-476, 2015.
12. Dasgupta, N.; Ranjan, S.; Mundekkad, D.; Ramalingam, C.; Shanker, R. e Kumar, A.; *Nanotechnology in agro-food: From field to plate*, Food Research International, v. 69, n. p. 381-400, 2015.
13. Minassian-Saraga, L. T.; Adler, M.; Barraud, A.; Churaev, N. V.; Eaton, D. F.; Kuhn, H.; Ralston, J.; Silberberg, A.; Vincent, B.; Zemel, J. N.; Misono, M. e Platikanov, D.; *Thin Films Including Layers: Terminology in Relation to Their Preparation and Characterization*, Pure and Applied Chemistry, v. 66, n. 8, p. 1667-1738, 1994.

14. Paterno, L. G.; Mattoso, L. H. C. e Oliveira, O. N. d.; *Filmes Poliméricos Ultrafinos Produzidos Pela Técnica de Automontagem: Preparação Propriedades e Aplicações*, Química Nova, v. 24, n. 2, p. 228-235, 2001.
15. Oliveira, A. R. M. e Zarbin, A. J. G.; *Um Procedimento Simples e Barato Para a Construção de Um Equipamento "Dip-Coating" Para Deposição de Filmes em Laboratório*, Química Nova, v. 28, n. 1, p. 141-144, 2005.
16. Brinker, C. J.; Frye, G. C.; Hurd, A. J. e Ashley, C. S.; *Fundamentals of sol-gel dip coating*, Thin Solid Films, v. 201, n. 1, p. 97-108, 1991.
17. Nassar, E. J.; Ciuffi, K. J.; Gonçalves, R. R.; Messaddeq, Y. e Ribeiro, S. J. L.; *Filmes de titânio-silício preparados por "spin" e "dip-coating"*, Química Nova, v. 26, n. p. 674-677, 2003.
18. Decher, G. e Hong, J. D.; *Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process: II. Consecutive Adsorption of Anionic and Cationic Bipolar Amphiphiles and Polyelectrolytes on Charged Surfaces*, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, v. 95, n. 11, p. 1430-1434, 1991.
19. Decher, G.; *Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites*, Science, v. 277, n. 5330, p. 1232-1237, 1997.
20. Raposo, M. e Oliveira Jr, O. N.; *Adsorption mechanisms in layer-by-layer films*, Brazilian Journal of Physics, v. 28, n. p. 00-00, 1998.
21. Lee, D.; Omolade, D.; Cohen, R. E. e Rubner, M. F.; *pH-Dependent Structure and Properties of TiO₂/SiO₂ Nanoparticle Multilayer Thin Films*, Chemistry of Materials, v. 19, n. 6, p. 1427-1433, 2007.
22. Hess, M.; Jones, R. G.; Kahovec, J.; Kitayama, T.; Kratochvíl, P.; Kubisa, P.; Mormann, W.; Stepto, R. F. T.; Tabak, D.; Vohlídal, J. e Wilks, E. S.; *Terminology Of Polymers Containing Ionizable Or Ionic Groups And Of Polymers Containing Ions*, Pure and Applied Chemistry, v. 78, n. 11, p. 2067-2074, 2006.
23. Choi, J. e Rubner, M. F.; *Influence of the Degree of Ionization on Weak Polyelectrolyte Multilayer Assembly*, Macromolecules, v. 38, n. 1, p. 116-124, 2005.
24. Allinger, N. L.; *Química Organica*, Guanabara Dois, 1978.
25. Atkins, P.; Jones, L. e De Alencastro, R. B.; *Princípios de Química : Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*, Bookman Companhia Ed.
26. Pron, A. e Rannou, P.; *Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors*, Progress in Polymer Science, v. 27, n. 1, p. 135-190, 2002.
27. Maia, D. J.; De Paoli, M. A.; Alves, O. L.; Zarbin, A. J. G. e Neves, S. d.; *Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras*, Química Nova, v. 23, n. p. 204-215, 2000.
28. Kumar, D. e Sharma, R. C.; *Advances in conductive polymers*, European Polymer Journal, v. 34, n. 8, p. 1053-1060, 1998.
29. Paoli, M. A. D. e Menescal, R. K.; *Polímeros Orgânicos Condutores de Eletricidade*, Química Nova, v. 9, n. 2, p. 133-140, 1986.

30. Saini, P. e Arora, M.; *Microwave Absorption and EMI Shielding Behavior of Nanocomposites Based on Intrinsically Conducting Polymers, Graphene and Carbon Nanotubes*, 2012.
31. Bredas, J. L. e Street, G. B.; *Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers*, Accounts of Chemical Research, v. 18, n. 10, p. 309-315, 1985.
32. Heeger, A. J.; *Charge Storage in Conducting Polymers: Solitons, Polarons, and Bipolarons*, Polym J, v. 17, n. 1, p. 201-208, 1985.
33. Abdelhamid, M. E.; O'Mullane, A. P. e Snook, G. A.; *Storing energy in plastics: a review on conducting polymers & their role in electrochemical energy storage*, RSC Advances, v. 5, n. 15, p. 11611-11626, 2015.
34. Jönsson, S. K. M.; Birgersson, J.; Crispin, X.; Greczynski, G.; Osikowicz, W.; Denier van der Gon, A. W.; Salaneck, W. R. e Fahlman, M.; *The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid (PEDOT-PSS) films*, Synthetic Metals, v. 139, n. 1, p. 1-10, 2003.
35. Elschner, A.; *PEDOT : principles and applications of an intrinsically conductive polymer*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2011.
36. Yang, Y.; Jiang, Y.; Xu, J. e Yu, J.; *Conducting PEDOT-PSS composite films assembled by LB technique*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 302, n. 1-3, p. 157-161, 2007.
37. Perepichka, I. F. e Perepichka, D. F.; *Handbook of Thiophene-based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics*, John Wiley & Sons Ltd, Sussex, 2009.
38. Currao, A.; *Photoelectrochemical Water Splitting*, CHIMIA International Journal for Chemistry, v. 61, n. 12, p. 815-819, 2007.
39. Zhou, H.; Qu, Y.; Zeid, T. e Duan, X.; *Towards highly efficient photocatalysts using semiconductor nanoarchitectures*, Energy & Environmental Science, v. 5, n. 5, p. 6732-6743, 2012.
40. Ching-Fa, C.; Shih-Yi, L. e Yuh-Lang, L.; *The heat annealing effect on the performance of CdS/CdSe-sensitized TiO₂ photoelectrodes in photochemical hydrogen generation*, Nanotechnology, v. 21, n. 2, p. 25202-25208, 2010.
41. Liu, Z.; Zhang, X.; Nishimoto, S.; Jin, M.; Tryk, D. A.; Murakami, T. e Fujishima, A.; *Anatase TiO₂ Nanoparticles on Rutile TiO₂ Nanorods: A Heterogeneous Nanostructure via Layer-by-Layer Assembly*, Langmuir, v. 23, n. 22, p. 10916-10919, 2007.
42. Mourão, H. A. J. L.; Mendonça, V. R. d.; Malagutti, A. R. e Ribeiro, C.; *Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica*, Química Nova, v. 32, n. p. 2181-2190, 2009.
43. Silva, S. S.; Magalhães, F. e Sansiviero, M. T. C.; *Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂: testes fotocatalíticos*, Química Nova, v. 33, n. p. 85-89, 2010.
44. Henderson, M. A.; *A surface science perspective on photocatalysis*, Surface Science Reports, v. 66, n. 6-7, p. 185-297, 2011.

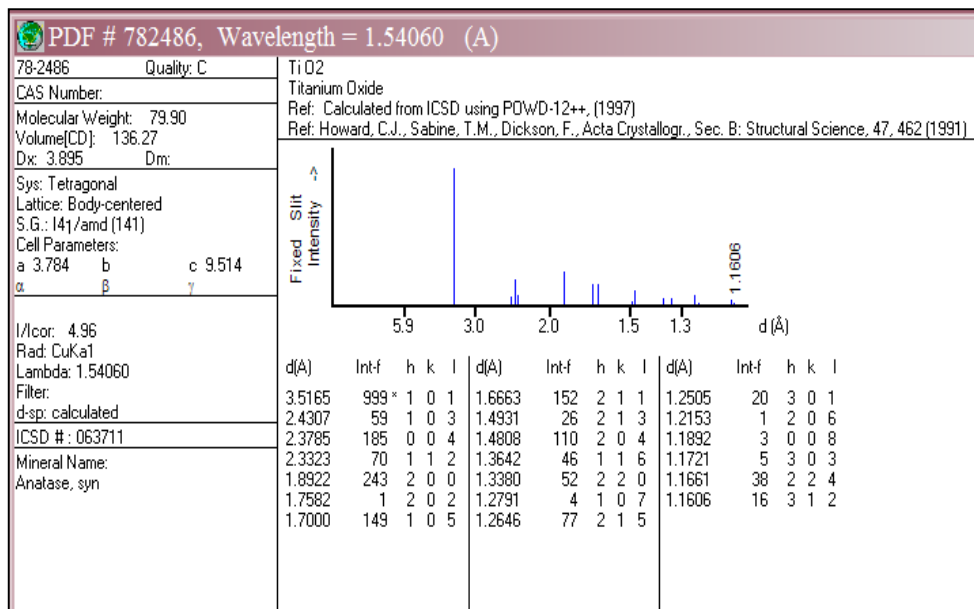
45. Wei, X.; Zhu, G.; Fang, J. e Chen, J.; *Synthesis, Characterization, and Photocatalysis of Well-Dispersible Phase-Pure Anatase TiO₂ Nanoparticles*, International Journal of Photoenergy, v. 2013, n. p. 6, 2013.
46. Santos, E. B.; *Sinergismo De Propriedades Em Semicondutores Com Estrutura Hierárquica*, LQES - Laboratório de Química do Estado Sólido, p. 1-18, 2008.
47. Romano, R.; *Estrutura E Modelos De Ligação Química Para Semicondutores III-V E II-VI*, LQES - Laboratório de Química do Estado Sólido, p. 1-32, 2003.
48. Kildal, H.; *Band structure of CdGe*, Physical Review B, v. 10, n. 12, p. 5082-5087, 1974.
49. Feltrin, J.; Sartor, M. N.; De Noni Jr., A.; Bernardin, A. M.; Hotza, D. e Labrincha, J. A.; *Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos: Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade*, Cerâmica, v. 59, n. p. 620-632, 2013.
50. Springer; Grimes, C. A.; Varghese, O. K. e Ranjan, S.; *Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*, Springer US, 2011.
51. Kongkanand, A.; Tvrdy, K.; Takechi, K.; Kuno, M. e Kamat, P. V.; *Quantum Dot Solar Cells. Tuning Photoresponse through Size and Shape Control of CdSe–TiO₂ Architecture*, Journal of the American Chemical Society, v. 130, n. 12, p. 4007-4015, 2008.
52. Maeda, K.; *Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, v. 12, n. 4, p. 237-268, 2011.
53. Tomczak, N.; Jańczewski, D.; Han, M. e Vancso, G. J.; *Designer polymer–quantum dot architectures*, Progress in Polymer Science, v. 34, n. 5, p. 393-430, 2009.
54. Trindade, T.; O'Brien, P. e Pickett, N. L.; *Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives*, Chemistry of Materials, v. 13, n. 11, p. 3843-3858, 2001.
55. Alivisatos, A. P.; *Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals*, The Journal of Physical Chemistry, v. 100, n. 31, p. 13226-13239, 1996.
56. Wakizaka, D.; Fushimi, T.; Ohkita, H. e Ito, S.; *Hole transport in conducting ultrathin films of PEDOT/PSS prepared by layer-by-layer deposition technique*, Polymer, v. 45, n. 25, p. 8561-8565, 2004.
57. Ahn, J. H.; Mane, R. S.; Todkar, V. V. e Han, S. H.; *Invasion of CdSe Nanoparticles for Photosensitization of Porous TiO₂*, International Journal Electrochemical Science, v. 2, n. 7, p. 517 - 522, 2007.
58. Cullity, B. D.; *Elements of X-Ray Diffraction*, 1978.
59. Patidar, D.; Rathore, K. S.; Saxena, N. S.; Sharma, K. e Sharma, T. P.; *Energy Band Gap and Conductivity Measurement of CdSe Thin Films*, Chalcogenide Letters, v. 5, n. 2, p. 21 - 25, 2008.

60. Lenz, A.; Kariis, H.; Pohl, A.; Persson, P. e Ojamäe, L.; *The electronic structure and reflectivity of PEDOT:PSS from density functional theory*, Chemical Physics, v. 384, n. 1–3, p. 44-51, 2011.
61. Hall, B. D.; Zanchet, D. e Ugarte, D.; *Estimating nanoparticle size from diffraction measurements*, Journal of Applied Crystallography, v. 33, n. 6, p. 1335-1341, 2000.
62. Holzwarth, U. e Gibson, N.; *The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'*, Nat Nano, v. 6, n. 9, p. 534-534, 2011.
63. Menezes, F. D.; Galembeck, A. e Alves Junior, S.; *New methodology for obtaining CdTe quantum dots by using ultrasound*, Ultrasonics Sonochemistry, v. 18, n. 5, p. 1008-1011, 2011.
64. Mathew, S.; kumar Prasad, A.; Benoy, T.; Rakesh, P. P.; Hari, M.; Libish, T. M.; Radhakrishnan, P.; Nampoori, V. P. N. e Vallabhan, C. P. G.; *UV-Visible Photoluminescence of TiO₂ Nanoparticles Prepared by Hydrothermal Method*, Journal of Fluorescence, v. 22, n. 6, p. 1563-1569, 2012.
65. Deaton, B. C. e Balsam, W. L.; *Visible spectroscopy; a rapid method for determining hematite and goethite concentration in geological materials*, Journal of Sedimentary Research, v. 61, n. 4, p. 628-632, 1991.
66. Viol, L. C. d. S.; Silva, F. O.; Ferreira, D. L.; Alves, J. L. A. e Schiavon, M. A.; *Precipitação seletiva de tamanhos em nanopartículas semicondutoras coloidais de CdTe e CdSe: um estudo por espectroscopia UV-VIS*, Química Nova, v. 34, n. p. 595-600, 2011.
67. Shiratori, S. S. e Rubner, M. F.; *pH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes*, Macromolecules, v. 33, n. 11, p. 4213-4219, 2000.
68. Preocanin, T. e Kallay, N.; *Point of Zero Charge and Surface Charge Density of TiO₂ in Aqueous Electrolyte Solution as Obtained by Potentiometric Mass Titration*, Croatica Chemica Acta, v. 79, n. 1, p. 95-106, 2006.
69. Kuchibhatla, S. V. N. T.; Karakoti, A. S.; Bera, D. e Seal, S.; *One dimensional nanostructured materials*, Progress in Materials Science, v. 52, n. 5, p. 699-913, 2007.

8. ANEXOS

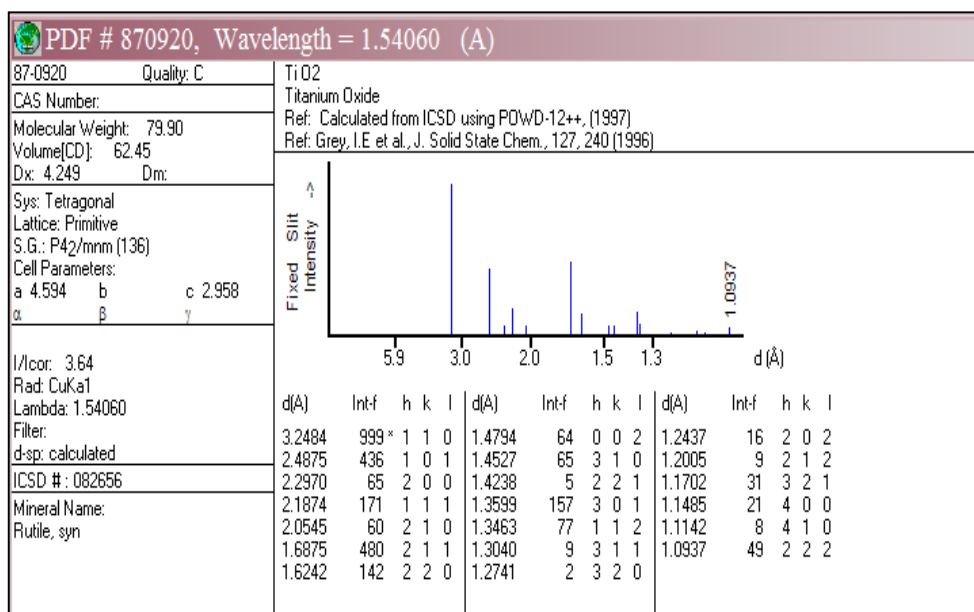
Anexo I

Ficha cristalográfica do ICSD – 78-2486



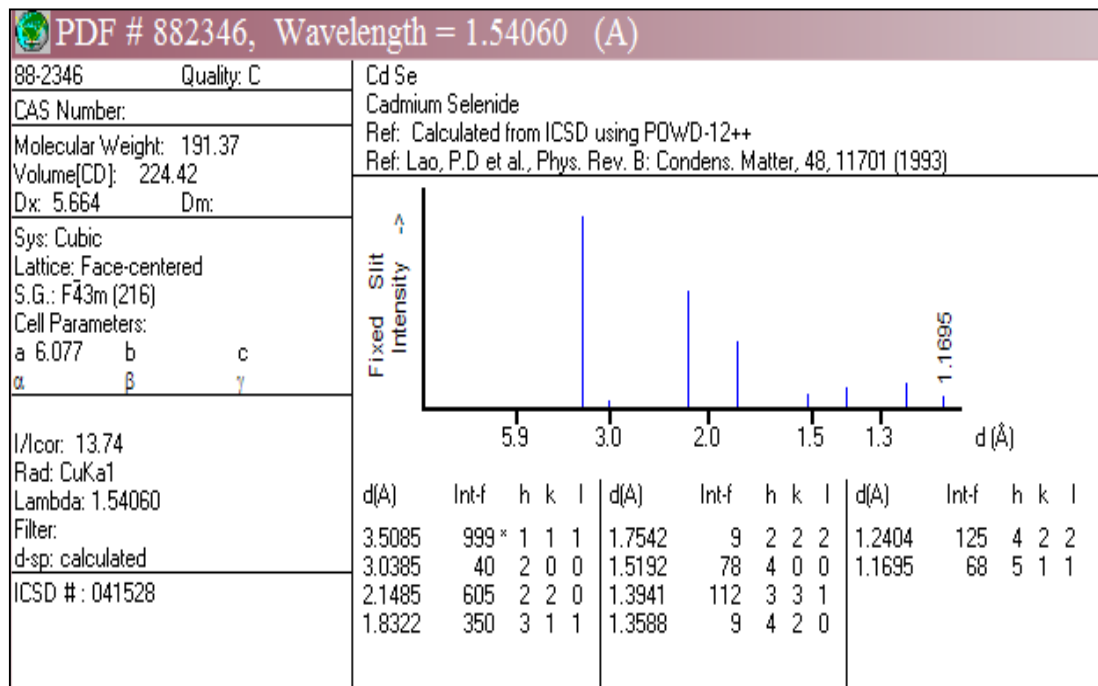
Anexo II

Ficha cristalográfica do ICSD – 87-0920



Anexo III

Ficha cristalográfica do ICSD – 88-2346



Anexo IV

Espectro de Absorção da Lâmpada de Xe – 300 W / Cermax

