

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA
DOS MATERIAIS

PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE
FILMES FINOS POLIMÉRICOS NANOESTRUTURADOS
SUPORTADOS EM SUBSTRATO FLEXÍVEL

NICOLLE DAL' ACQUA

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo

CAXIAS DO SUL, 2017.

NICOLLE DAL' ACQUA

**PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO A PARTIR
DE FILMES FINOS POLIMÉRICOS NANOESTRUTURADOS
SUPPORTADOS EM SUBSTRATO FLEXÍVEL**

“Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à 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, 2017

D136p Dal' Acqua, Nicolle

Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de filmes finos poliméricos nanoestruturados suportados em substrato flexível / Nicolle Dal' Acqua. – 2017.

102 f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2017.

Orientação: Janaina da Silva Crespo.

1. Fotocatálise. 2. Produção de hidrogênio. 3. Filmes finos nanoestruturados. 4. Celulose bacteriana. 5. Nanopartículas de ouro. I. Crespo, Janaina da Silva, orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UCS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO A PARTIR
DE FILMES FINOS POLIMÉRICOS NANOESTRUTURADOS
SUPPORTADOS EM SUBSTRATO FLEXÍVEL**

NICOLLE DAL' ACQUA

Tese de Doutorado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 17 Março de 2017.

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo (Orientadora)
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof^a. Dr^a. Janete Eunice Zorzi
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Juliano Rodrigues Gimenez
Universidade de Caxias do Sul

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

TRABALHOS APRESENTADOS

Congresso: 13th International Conference on Environmental Science and Technology (CEST), 2013, Atenas.

Título: Incorporation of Gold Nanoparticles in Multilayers of Weak Polyelectrolytes for Hydrogen Production.

Autores: Nicolle Dal'Acqua, Marcelo Giovanela, Giovanna Machado, Janaina S. Crespo.

Congresso: 12^o Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPOL), 2013, Florianópolis.

Título: Incorporação de Nanopartículas de Ouro em Filmes de Polieletrólitos para a Produção de H₂.

Autores: Nicolle Dal'Acqua, Hernane S. Barud, Giovanna Machado, Marcelo Giovanela, Janaina S. Crespo.

Congresso: 12^o Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPOL), 2013, Florianópolis.

Título: Preparação e Caracterização de Filmes Finos de Polieletrólitos Condutores para Sistemas Fotovoltáicos.

Autores: Rosiana Boniatti, Nicolle Dal'Acqua, Marcelo Giovanela, Giovanna Machado, Janaina S. Crespo.

Congresso: 4^o Congresso Internacional de Tecnologia para o Meio Ambiente, 2014, Bento Gonçalves.

Título: Incorporação de Nanopartículas de Ouro e Dióxido de Titânio em Filmes Finos de Polieletrólitos para a Produção de Hidrogênio.

Autores: Nicolle Dal'Acqua, Marcelo Giovanela, Giovanna Machado, Janaina S. Crespo.

Congresso: 14^o Simpósio Latino Americano de Polímeros (SLAP), 2014, Porto de Galinhas.

Título: Incorporação de Nanopartículas de Ouro em Filmes Finos de Polieletrólitos e TiO₂ para a Produção de H₂.

Autores: Nicolle Dal'Acqua, Giovanna Machado, Marcelo Giovanela, Janaina S. Crespo.

Congresso: 14th International Materials Research Congress (IMRC), 2015, Cancun.

Título: Assembly and Characterization of Nanostructured Photosensitizers for Photocatalytic Hydrogen Production

Autores: Mário César Vebber, Ana Claudia Rangel Faria, Nicolle Dal'Acqua, Geolar Fetter, Marcelo Giovanela, Janaina S. Crespo.

ARTIGOS PUBLICADOS

Título: Síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas de prata como agentes antimicrobianos.

Autores: Fabiana Sedina Antunes, Nicolle Dal'Acqua, Marcelo Giovanela, Carlos Pérez Bergmann.

Periódico: Estudos Tecnológicos, v. 9, p. 20 - 26, 2013.

Título: Photocatalytic activity for hydrogen evolution of layer-by-layer self-assembly PAH/PAA films with Au-TiO₂ nanoparticles

Autores: Nicolle Dal' Acqua, Francine Ramos Scheffer, Rosiana Boniatti, Barbara Virgínia Mendonça da Silva, Janaina Viana de Melo, Janaina da Silva Crespo, Marcelo Giovanela, Marcelo Barbalho Pereira, Daniel Eduardo Weibel, Giovanna Machado.

Periódico: Journal of Physical Chemistry C, v. 117, p. 23235–23243, 2013.

Título: Characterization and Application of Nanostructured Films Containing Au and TiO₂ Nanoparticles Supported in Bacterial Cellulose.

Autores: Nicolle Dal' Acqua, Alessandra Batista de Mattos, Israel Krindges, Marcelo Barbalho Pereira, Hernane da Silva Barud, Sidney José Lima Ribeiro, Gian Carlos Silva Duarte, Claudio Radtke, Luciano Costa Almeida, Marcelo Giovanela, Janaina da Silva Crespo, Giovanna Machado.

Periódico: Journal of Physical Chemistry C, v. 119, p. 340–349, 2015.

Título: Hydrogen production by photocatalytic water splitting using poly(allylamine hydrochloride)/poly(acrylic acid)/TiO₂/copper chlorophyllin self-assembled thin films.

Autores: Mário César Vebber, Ana Claudia Rangel Faria, Nicolle Dal'Acqua, Lademir Luiz Beal, Geolar Fetter, Giovanna Machado, Marcelo Giovanela, Janaina S. Crespo.

Periódico: International Journal of Hydrogen Energy, v.41, p.17995–18004 , 2016.

ARTIGO EM PREPARAÇÃO

Título: Photocatalytic hydrogen production of flexible nanostructured polymeric thin films

Autores: Nicolle Dal'Acqua, Ana Claudia Rangel Faria, Mário César Vebber, Marcelo Barbalho Pereira, Hernane da Silva Barud, Marcelo Giovanela, Giovanna Machado, Janaina S. Crespo.

Periódico: International Journal of Hydrogen Energy.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, pela oportunidade de realização deste trabalho.

À minha orientadora Profa. Dr^a. Janaina da Silva Crespo pelos seus ensinamentos, amizade, dedicação e oportunidade oferecida, por tudo que representa para mim.

À Profa. Dr^a. Giovanna Machado pelo grande apoio, dedicação e confiança em mim depositada para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcelo Giovanela pela ajuda e contribuições frente à realização deste trabalho.

Aos amigos Ana Claudia Rangel Faria e Mário César Vebber, por estarem sempre dispostos a me ajudar.

Aos meus pais, pelo carinho e por sempre acreditarem em mim. E ao Jones Grillo pelo companheirismo, compreensão, apoio e incentivo que permitiram minha dedicação a este trabalho.

Aos professores e colegas do Doutorado.

À FAPERGS pelo apoio financeiro.

Aos professores da comissão examinadora.

Enfim, a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

“A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1 <i>Objetivo geral</i>	20
2.2 <i>Objetivos específicos</i>	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 <i>Hidrogênio</i>	21
3.2 <i>Processos de obtenção de hidrogênio</i>	21
3.2.1 <i>Processos térmicos</i>	22
3.2.2 <i>Processos eletrolíticos</i>	22
3.2.3 <i>Bioprocessos</i>	23
3.2.4 <i>Processos fotolíticos</i>	23
3.3 <i>Fotocatálise</i>	23
3.4 <i>Semicondutores</i>	24
3.4.1 <i>TiO₂</i>	26
3.5 <i>Agentes de Sacrifício</i>	29
3.6 <i>Nanopartículas metálicas</i>	31
3.6.1 <i>Nanopartículas de Ouro (NPs Au)</i>	34
3.6.2 <i>Síntese de NPs Au</i>	35
3.7 <i>Filmes finos nanoestruturados</i>	36
3.8 <i>Polieletrólitos</i>	37
3.9 <i>Substratos flexíveis</i>	38
3.9.1 <i>Celulose bacteriana (CB)</i>	39
4. MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 <i>Substrato</i>	43
4.2 <i>Preparação das soluções</i>	43
4.2.1 <i>Polieletrólitos</i>	44
4.2.2 <i>Semicondutor</i>	44
4.2.3 <i>Sal de ouro</i>	44
4.3 <i>Deposição de multicamadas dos filmes</i>	44
4.4 <i>Incorporação das NPs Au nos filmes</i>	46
4.5 <i>Caracterização dos materiais inorgânicos, soluções, CB e filmes</i>	49
4.5.1 <i>Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do UV-Visível (UV-Vis)</i> 49	

4.5.2	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	50
4.5.3	<i>Fluorescência molecular</i>	51
4.5.4	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	51
4.5.5	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	52
4.5.6	<i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	52
4.5.7	<i>Área superficial e distribuição de tamanho de poros</i>	52
4.5.8	<i>Potencial Zeta (PZ)</i>	53
4.5.9	<i>Cromatografia Gasosa (CG)</i>	53
4.5.10	<i>Perfilometria</i>	54
4.5.11	<i>Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente (GD-OES)</i>	54
4.5.12	<i>Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES)</i>	54
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1	<i>Caracterização do substrato – CB</i>	55
5.1.1	<i>UV-Vis</i>	55
5.1.2	<i>FTIR</i>	55
5.1.3	<i>DRX</i>	56
5.1.4	<i>MEV</i>	57
5.1.5	<i>Área específica superficial e distribuição de tamanho de poros</i>	58
5.2	<i>Caracterização das soluções inorgânicas e poliméricas para a formação dos filmes finos</i>	59
5.2.1	<i>UV-Vis das soluções de TiO₂ e de H₂AuCl₄</i>	59
5.2.2	<i>Fluorescência molecular da solução de TiO₂</i>	61
5.2.3	<i>DRX da solução de TiO₂</i>	61
5.2.4	<i>MET da solução de TiO₂</i>	62
5.2.5	<i>MEV do pó de TiO₂</i>	63
5.2.6	<i>Área específica superficial e distribuição de tamanho de poros do pó de TiO₂</i>	63
5.2.7	<i>Potencial Zeta (PZ)</i>	64
5.3	<i>Caracterização dos filmes finos nanoestruturados obtidos</i>	66
5.3.1	<i>Caracterização dos Filmes sem NPs Au</i>	66
5.3.1.1	<i>Cromatografia Gasosa (CG)</i>	66
5.3.2	<i>Incorporação das NPs Au no filme (c) em várias concentrações e tempos de exposição na luz UV</i>	68

5.3.2.1 CG.....	68
5.3.3 <i>Efeito da concentração da solução de sal de ouro e do tempo de exposição na luz UV</i>	70
5.3.3.1 UV-Vis	70
5.3.3.2 DRX.....	71
5.3.3.3 MEV	72
5.3.3.4 MET.....	75
5.3.3.5 Área específica superficial e distribuição de tamanho de poros dos filmes	78
5.3.3.6 Cálculo das estruturas das NPs Au nos filmes segundo os números mágicos.....	79
5.3.3.7 Perfilometria	80
5.3.3.8 GD-OES	81
5.3.3.9 ICP-OES	82
5.3.4 <i>Estudo da variação de parâmetros e condições na automontagem do filme (c1-24)</i>	83
6. CONCLUSÃO.....	878
7. REFERÊNCIAS	890
8. ANEXOS	101
<i>I- Ficha cristalográfica do ICSD – 78-2486 (TiO₂ 100% anatase)</i>	<i>101</i>
<i>II- Ficha cristalográfica do JCPDS – 4-0784 (Ouro)</i>	<i>101</i>
<i>III- Espectro de Absorção da Lâmpada de Xe – 300 W / Cermax</i>	<i>101</i>
<i>IV- Espectro Solar – 45% Visível, 5% UV e 50% Infravermelho</i>	<i>1012</i>

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Histórico do número de publicações sobre fotocatalise.....	18
Figura 2 – Diagrama representativo das bandas de energia para material isolante, semicondutor e condutor	25
Figura 3 – Ebg e potenciais das bandas eletrônicas de diversos semicondutores com o potencial de oxidação e redução da água.....	25
Figura 4 – Estruturas das fases cristalinas do TiO ₂	26
Figura 5 – Esquema representativo do processo de separação de cargas elétron/buraco do semicondutor TiO ₂ sob irradiação	27
Figura 6 – Reação fotocatalítica na presença de agente de sacrifício.	30
Figura 7 – Esquema ilustrativo de um possível caminho da oxidação do etanol na superfície de um fotocatalisador.....	31
Figura 8 – Cálice de Licurgo: (a) por luz refletida; (b) por luz transmitida.....	32
Figura 9 – Estrutura de um cubo-octaedro mostrando o número mágico v1(13) o qual corresponde a 1 átomo interno e 12 externos, sendo 13 átomos totais.....	33
Figura 10 – Esquema do processo de redução de um íon de metal na presença de um polímero.....	36
Figura 11 – Sistema de fabricação de uma bicamada de um filme automontado por LbL: (1) Um substrato sólido, por exemplo, de carga negativa é inicialmente imerso em uma solução de polieletrólito catiônico. Na etapa seguinte (a), o excesso de moléculas pode ser retirado pela imersão do substrato na solução de lavagem (2). O substrato, contendo a camada catiônica, é posteriormente (b) imerso na solução de polieletrólito aniônico (3). O excesso de moléculas pode ser removido (c) na solução de lavagem (4) [93].	37
Figura 12 – Representação do equilíbrio dos polieletrólitos fracos PAH e PAA em meio aquoso.....	38
Figura 13 – Estrutura química da celulose.	39
Figura 14 – a) Micrografia eletrônica de transmissão de bactérias <i>Gluconacetobacter xylinus</i> excretando fibrilas de celulose; b) Micrografia eletrônica de varredura da celulose com bactérias <i>Gluconacetobacter xylinus</i>	40
Figura 15 – Equipamento para preparação das multicamadas dos filmes.....	45
Figura 16 – Diagrama esquemático representando as soluções e os tempos utilizados para obtenção dos filmes finos nanoestruturados.	46

Figura 17 – Espectro de UV-Vis da CB.	55
Figura 18 – Espectro de FTIR da CB.	56
Figura 19 – Difratoograma da CB.	57
Figura 20 – MEV da superfície da celulose bacteriana.	57
Figura 21 – Isoterma de adsorção/dessorção no N ₂ a 77K da amostra CB.	58
Figura 22 – Espectros de UV-Vis das soluções de (a) TiO ₂ e de (b) H ₂ AuCl ₄	59
Figura 23 – Determinação da E _{bg} da solução coloidal de TiO ₂	60
Figura 24 – (a) Fluorescência da solução de TiO ₂ ; (b) mecanismo de emissão da solução de TiO ₂	61
Figura 25 – Difratoograma de raios X do semicondutor TiO ₂	62
Figura 26 – (a) Imagem de MET da solução de TiO ₂ e (b) seu respectivo histograma.	62
Figura 27 – (a) Imagem de MEV do pó de TiO ₂ e (b) região mapeada de (a).	63
Figura 28 – Isotermas de adsorção/dessorção no N ₂ a 77K da amostra do pó de TiO ₂	63
Figura 29 – Esquema das interações eletrostáticas na formação dos filmes finos.	65
Figura 30 – Produção de H ₂ para: (a) CB; (b) (PAH _{4,0} /PAA _{4,0}) ₂₁ e (c) [(PAH+TiO ₂) _{4,0} /PAA _{4,0}] ₂₁	67
Figura 31 – Produção de H ₂ para os filmes com diferentes concentrações da solução de H ₂ AuCl ₄ – (a) 1,25 mmol L ⁻¹ ; (b) 2,5 mmol L ⁻¹ e (c) 5 mmol L ⁻¹	69
Figura 32 – Espectros dos filmes: c1-24; c1-24i; c2-6; c2-6i; c3-24 e c3-24i.	70
Figura 33 – Difratoogramas dos filmes c1-24, c2-6 e c3-24 – (a) antes da irradiação e c1-24i, c2-6i e c3-24i – (b) depois da irradiação.	71
Figura 34 – MEV do filme (c) [(PAH+TiO ₂) _{4,0} /PAA _{4,0}] ₂₁ com diferentes concentrações do sal de ouro – (a) 1,25 mmol L ⁻¹ ; (b) 2,5 mmol L ⁻¹ e (c) 5 mmol L ⁻¹	72
Figura 35 – MEV dos filmes: (a) c1-24 e (b) c1-24i recobertos com ouro; (a1) c1-24 e (b1) c1-24i recobertos com carbono e (a2) e (b2) presença de Au e Ti nas regiões mapeadas dos filmes (a1) e (b1)	74
Figura 36 – MEV dos filmes: (a) c2-6 e (b) c2-6i recobertos com ouro; (a1) c2-6 e (b1) c2-6i recobertos com carbono e (a2) e (b2) presença de Au e Ti nas regiões mapeadas dos filmes (a1) e (b1)	74
Figura 37 – MEV dos filmes: (a) c3-24 e (b) c3-24i recobertos com ouro; (a1) c3-24 e (b1) c3-24i recobertos com carbono e (a2) e (b2) presença de Au e Ti nas regiões mapeadas dos filmes (a1) e (b1)	75
Figura 38 – Imagem de MET dos filmes (a) c1-24; (b) c1-24i; (a1) e (b1) histogramas de (a) e (b), respectivamente.	76

Figura 39 – Imagem de MET dos filmes (a) c2-6; (b) c2-6i; (a1) e (b1) histogramas de (a) e (b), respectivamente.	76
Figura 40 – Imagem de MET dos filmes (a) c3-24; (b) c3-24i; (a1) e (b1) histogramas de (a) e (b), respectivamente.....	77
Figura 41 – Curvas de GD-OES dos filmes: c1-24; c1-24i; c2-6; c2-6i; c3-24 e c3-24i.	82
Figura 42 – Produção de H ₂ para os filmes: (c1-24); (c1-24a) 1ª reutilização; (c1-24b) 2ª reutilização; (c1-24c) Filme sem a etapa da luz UV; (c1-24d) Filme no vidro; (c1-24e) filme sanduíche; (c1-24f) filme 43 camadas e 8 horas de fotocatalise; (c1-24g) Filme sem polímeros e (c1-24h) filme c/ lavagem depois da luz UV.	84
Figura 43 – Espectros de UV-Vis das soluções de água/etanol irradiadas dos filmes: c1-24; c1-24a; c1-24b e c1-24c.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens nos processos de obtenção do hidrogênio.....	22
Tabela 2 – Valores característicos para o intervalo de tempo necessário para ocorrerem as diferentes etapas da fotocatalise	28
Tabela 3 – Diferentes aplicações de celulose bacteriana.....	42
Tabela 4 – CB e filmes preparados no equipamento NanoStracto Sequence.....	45
Tabela 5 – Codificação dos Filmes - [(PAH+TiO ₂) _{4,0} /PAA _{4,0}] ₂₁ (c) - com diferentes concentrações de HAuCl ₄ e tempo de exposição na luz UV para formação de NPs Au.47	
Tabela 6 – Variação de parâmetros do filme (c1-24).	48
Tabela 7 – Valores de PZ das soluções dos polieletrólitos e do TiO ₂	65
Tabela 8 – Valores de cristalinidade da CB nos filmes antes e depois da irradiação....	72
Tabela 9 – Área superficial, volume total e diâmetro de poros dos filmes analisados..	78
Tabela 10 – Número total de átomos (Gn), números de átomos na superfície (Sn), percentagem de Sn e tamanho das NPs Au dos filmes (c1-24), (c1-24i), (c2-6), (c2-6i), (c3-24) e (c3-24i).....	80
Tabela 11 – Valores de espessura e rugosidade da CB e dos filmes.	80
Tabela 12 – Concentração de Ti e Au nos filmes.....	83

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- ATR: refletância total atenuada (*Attenuated Total Reflection*)
- BET: *Brunauer-Emmet-Teller*
- BJH: *Barret, Joyner and Halenda*
- CB: celulose bacteriana
- CETENE: Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
- CG: cromatografia gasosa
- DRX: difração de raios X
- Ebg*: energia de bandas proibidas (*Energy Band Gap*)
- EDS: espectroscopia de dispersão de energia (*Energy Dispersive Spectroscopy*)
- FTIR: espectroscopia de infravermelho
- GD-OES: Espectroscopia de Emissão Óptica de Descarga Luminescente
- G. xylinus*: *Gluconacetobacter xylinus*
- ICP-OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma
- ICSD: *Inorganic Crystal Structure Database*
- INT: Instituto Nacional de Tecnologia
- IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)
- JCPDS: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
- LACASUME: Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala
- LATAM: Laboratório de Tecnologias Ambientais
- LbL: *Layer-by-Layer*
- LCMIC: Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol
- LPOL: Laboratório de Polímeros
- LPQM: Laboratório de Pesquisa Química dos Materiais
- MEV: microscopia eletrônica de varredura
- MET: microscopia eletrônica de transmissão
- NPs Au: nanopartículas de ouro
- OLED: diodo emissor de luz orgânico (*organic light-emitting diode*)
- TCD: detector de condutividade térmica (*Thermal Conductivity Detector*)
- UCS: Universidade de Caxias do Sul
- UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- UNESP: Universidade Estadual Paulista

RESUMO

O uso de energias renováveis como a energia solar para a produção de gás hidrogênio (H_2), por meio do processo fotocatalítico da quebra da molécula de água, é uma alternativa promissora às fontes de energias convencionais. Neste contexto, a produção de filmes finos nanoestruturados de diferentes materiais é uma aplicação que pode aliar a fotocatalise e a nanotecnologia. Assim, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de diferentes concentrações de ácido tetracloroaurico ($HAuCl_4$) para incorporação de nanopartículas de ouro (NPs Au) na produção de H_2 , a partir de filmes finos suportados em celulose bacteriana (CB), produzidos através da técnica camada por camada utilizando os polieletrólitos fracos, hidrocloreto de polialilamina (PAH) e poli(ácido acrílico) (PAA), combinados com dióxido de titânio (TiO_2). Por meio das técnicas de espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho foi possível verificar a absorção da CB na região do UV, os picos em $14,6^\circ$, $16,6^\circ$ e $22,6^\circ$, a superfície constituída de fibras e as bandas características da CB, respectivamente. A área superficial específica de $1,57 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ foi encontrada para a CB. A absorção na região do UV das soluções de $HAuCl_4$ e TiO_2 foram determinadas por UV-Vis. Através da técnica de DRX, calculou-se o tamanho médio do cristalito do TiO_2 que foi de $\sim 5 \text{ nm}$ corroborando com a microscopia eletrônica de transmissão (MET). O TiO_2 também foi caracterizado por fluorescência molecular, MEV e área superficial específica. O potencial zeta foi utilizado para analisar as soluções poliméricas (PAH e PAA) e a solução de TiO_2 . Os filmes de diferentes concentrações de $HAuCl_4$ ($1,25 \text{ mmol L}^{-1}$, $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e 5 mmol L^{-1}) e com diferentes tempos de luz UV (6h, 12h, 24h, 24h, 48h e 96h) foram analisados por cromatografia gasosa (CG). Destes filmes, os que mais produziram H_2 em cada concentração de $HAuCl_4$ (c1-24 / concentração de $1,25 \text{ mmol L}^{-1}$ e 24h de luz UV), (c2-6 / concentração de $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e 6h de luz UV) e (c3-24 / concentração de 5 mmol L^{-1} e 24h de luz UV), foram caracterizados antes e depois da fotocatalise. Através do UV-Vis, foi possível observar a presença de NPs Au e TiO_2 nos filmes. Por DRX, notou-se os picos da CB, do TiO_2 ($25,3^\circ$) e do Au ($38,18^\circ$ e $44,5^\circ$) nos filmes. No MEV foi possível observar que o filme (c1-24) possuía grãos de Au dispersos na matriz e a presença de Ti em toda a superfície sem aglomerações, revelando-se como um filme homogêneo comparado aos filmes (c2-6) e (c3-24). Pela técnica de MET, analisou-se a morfologia, tamanho e distribuição das NPs Au nos filmes revelando valores em escala nanométrica. O filme (c1-24) apresentou menores tamanhos de NPs Au (9 nm). Área superficial específica, perfilometria, Espectroscopia de Emissão Óptica de Descarga Luminescente e Espectrometria de emissão óptica com plasma também foram analisados para avaliar o efeito das concentrações e tamanhos de NPs Au nos filmes. O filme com menor concentração de $HAuCl_4$ (c1-24), o qual tinha NPs Au menores que em maior contato com a superfície do TiO_2 produziu mais H_2 , foi analisado por CG para aperfeiçoar o melhor desempenho na produção de H_2 variando alguns parâmetros como reutilização do filme (c1-24a) e (c1-24b), alteração de substrato (c1-24d), aumento de camadas (c1-24f) e filme sem polímeros (c1-24g). Analisando todas as variações dos parâmetros foi concluído que o filme (c1-24) produziu $29,12 \mu\text{mol h}^{-1}\text{cm}^2$ de H_2 apresentando uma melhor atividade fotocatalítica.

Palavras-chave: fotocatalise, produção de hidrogênio, celulose bacteriana, filmes finos nanoestruturados, nanopartículas de ouro.

ABSTRACT

The use of renewable energy such as solar energy to produce hydrogen gas (H_2), through the photocatalytic process of breaking the water molecule, is a promising alternative to conventional energy sources. In this context, the production of nanostructured thin films of different materials is an application that can combine photocatalysis and nanotechnology. Thus, the main objective of this work was to evaluate the effect of different concentrations of tetrachloroauric acid ($HAuCl_4$) for the incorporation of gold nanoparticles (Au NPs) in H_2 production from thin films supported on bacterial cellulose (BC), produced through the technique layer by layer using the weak polyelectrolytes, polyallylamine hydrochloride (PAH) and polyacrylic acid (PAA) combined with titanium dioxide (TiO_2). Through the techniques of molecular absorption spectroscopy in the ultraviolet and visible (UV-Vis), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and infrared spectroscopy (FTIR), it was possible to verify the absorption of BC in the UV region, the peaks at 14.6° , 16.6° and 22.6° , the fiber surface and the characteristic bands of BC, respectively. The specific surface area of $1.57\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ was found for CB. Absorption in the UV region of the $HAuCl_4$ and TiO_2 solutions were determined by UV-Vis. By means of the XRD technique, the average crystallite size of the TiO_2 was calculated which was $\sim 5\text{ nm}$ corroborating with transmission electron microscopy (TEM). TiO_2 was also characterized by molecular fluorescence, SEM and specific surface area. The zeta potential was used to analyze the polymer solutions (PAH and PAA) and the TiO_2 solution. The films with different concentrations of $HAuCl_4$ (1.25 mmol L^{-1} , 2.5 mmol L^{-1} and 5 mmol L^{-1}) and with different UV light times (6h, 12h, 24h, 48h and 96h) were analyzed by gas chromatography (GC). Of these films, the ones that most produced H_2 at each concentration of $HAuCl_4$ (c1-24 / concentration of 1.25 mmol L^{-1} and 24h of UV light), (c2-6 / concentration of 2.5 mmol L^{-1} and 6h of UV light) and (c3-24 / concentration of 5 mmol L^{-1} and 24h of UV light) were characterized before and after photocatalysis. Through the UV-Vis, it was possible to observe the presence of Au and TiO_2 NPs in the films. By XRD, the peaks were noted of CB, TiO_2 (25.3°) and Au (38.18° and 44.5°) in the films. In the SEM it was observed that the film (c1-24) had Au grains dispersed in the matrix and the presence of Ti on the whole surface without agglomerations, revealing as a homogeneous film compared to the films (c2-6) and (c3-24). Using the MET technique, the morphology, size and distribution of Au NPs were analyzed in the films revealing values in manometric scale. The film (c1-24) presented smaller sizes of Au NPs (9 nm). Specific surface area, perfolometry, Glow-discharge optical emission spectroscopy (GD-OES) and inductively coupled plasma (ICP-OES) were also analyzed to evaluate the effect of concentrations and sizes of Au NPs in the films. The film with lower concentration of $HAuCl_4$ (c1-24), which had Au NPs less than in greater contact with the surface of TiO_2 produced more H_2 , was analyzed by CG to improve the best performance in H_2 production varying some parameters as reuse of the film (c1-24a) and (c1-24b), substrate change (c1-24d), increase of layers (c1-24f) and film without polymers (c1-24g). Analyzing all the variations of the parameters it was concluded that the film (c1-24) produced $29.12\text{ }\mu\text{mol h}^{-1}\text{ cm}^2$ of H_2 presenting a better photocatalytic activity.

Key-words: photocatalysis, hydrogen production, bacterial cellulose, thin films self-assembled, gold nanoparticles.

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com a preservação do meio ambiente e a escassez de combustíveis fósseis intensificam a busca por fontes de energias renováveis [1,2]. Dentre as fontes alternativas de energia, o gás hidrogênio (H_2) vem recebendo uma atenção especial por ser um combustível limpo. Ele é o elemento mais abundante do universo, podendo ser utilizado para geração de eletricidade em células combustíveis. Entretanto, 95% do H_2 são ainda obtidos a partir de combustíveis fósseis por processos que levam ao aumento de gases de efeito estufa, principalmente o dióxido de carbono. Assim sendo, avanços tecnológicos na produção desse combustível de forma eficiente, econômica e ambientalmente correta, estão em desenvolvimento no mundo [3,4].

Dentre os processos para a produção de H_2 , a fotocatalise é uma tecnologia que está sendo estudada, como mostra a Figura 1, onde é visto o número de publicações sobre essa tecnologia em 1980 até 2017. Apesar da intensificação de estudos nos últimos anos nesta área ainda existem questões que precisam ser aprofundadas e esclarecidas.

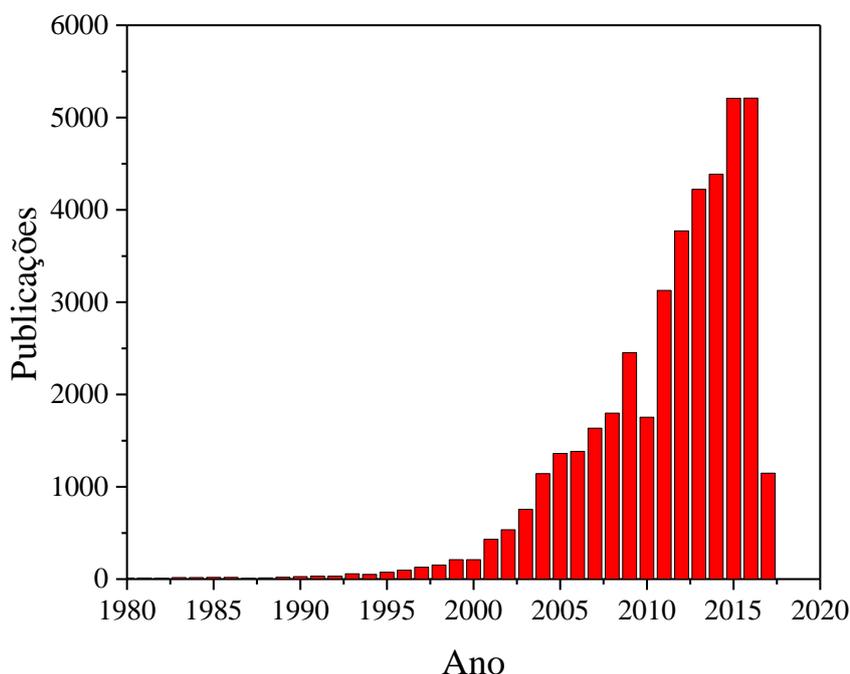


Figura 1 – Histórico do número de publicações sobre fotocatalise [5].

A fotocatalise é um processo que envolve reações de óxido-redução para a separação da água em H_2 e gás oxigênio (O_2) sob radiação, utilizando um semicondutor [6,7].

O semicondutor dióxido de titânio (TiO_2) tem sido utilizado em estudos por apresentar fotoestabilidade e possibilidade de ativação por luz solar. Esse semicondutor apresenta melhor desempenho quando excitado na região do ultravioleta (UV), que corresponde a apenas 4-5% da energia solar que atinge a superfície da Terra. Pesquisas estão sendo feitas para melhorar o aproveitamento da radiação solar [8,9], estendendo a região UV do TiO_2 para o visível por meio de sensibilizadores de luz visível, como por exemplo, nanopartículas de ouro (NPs Au), as quais melhoram a atividade fotocatalítica na produção de H_2 [10-12].

Chatterjee [13], em 2010, analisou o emprego de corantes, como rodamina e eritroxina, com TiO_2 para a degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos. Em 2013, Dal' Acqua et al. [14] conseguiram produzir H_2 por fotocatalise de filmes nanoestruturados com polímeros/ TiO_2 /NPs Au em substrato de vidro, silício e poliestireno. Em outro estudo de Dal' Acqua et al. [15] foi produzido H_2 de filmes nanoestruturados em substratos flexíveis de celulose bacteriana (CB). Além dessas pesquisas, Faria et al. [16] estudaram a produção fotocatalítica de H_2 por filmes finos compostos de polímeros, TiO_2 e seleneto de cádmio (CdSe) e Vebber et. al. [17] produziram H_2 de filmes finos de polímeros, TiO_2 e clorofilina.

A produção de filmes finos nanoestruturados com diferentes materiais [14-17] é uma aplicação que pode aliar a fotocatalise e a nanotecnologia. Esses filmes podem ser obtidos pela técnica *Layer-by-Layer* (LbL), através da adsorção sequencial de polieletrólitos, baseada na interação eletrostática de cargas opostas [18].

Os filmes finos têm despertado maior interesse científico quando depositados em substratos flexíveis, porque podem ser facilmente moldados. Um exemplo de substrato flexível é a CB. Ela é um polímero que possui alta cristalinidade, elasticidade, durabilidade, elevada capacidade de absorção e retenção de água [19-21].

Neste trabalho, foram escolhidos para a formação dos filmes finos nanoestruturados preparados pelo método LbL em substrato de CB, dois polieletrólitos fracos [22-25]: o polieletrólito catiônico hidrocloreto de polialilamina (PAH) e o polieletrólito aniônico poli(ácido acrílico) (PAA), o TiO_2 como semicondutor e NPs Au como cocatalisadoras.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito de diferentes concentrações de ácido tetracloroaurico (HAuCl_4) para incorporação de NPs Au na produção de H_2 , a partir de filmes finos suportados em CB, produzidos através da técnica LbL utilizando os polieletrólitos fracos, PAH e PAA, combinados com TiO_2 .

2.2 Objetivos específicos

- a) Preparar filmes finos nanoestruturados com as soluções de polieletrólitos fracos e solução aquosa de TiO_2 ;
- b) incorporar diferentes concentrações de sal de ouro e reduzir para NPs Au nos filmes finos nanoestruturados;
- c) caracterizar a CB e materiais inorgânicos através de análises químicas e morfológicas, área específica superficial e distribuição de tamanho de poros;
- d) avaliar a estabilidade das soluções de polieletrólitos (PAH e PAA) e do TiO_2 ;
- e) avaliar a produção de H_2 dos filmes de diferentes concentrações de sal de ouro por fotocatalise;
- f) caracterizar os filmes finos nanoestruturados que mais produziram H_2 em cada concentração de sal de ouro através de análises químicas e morfológicas, área específica superficial e distribuição de tamanho de poros antes e depois da fotocatalise, para avaliar o efeito da concentração/tamanho das NPs Au na produção de H_2 ;
- g) avaliar a produção de H_2 com variações de parâmetros do filme fino nanoestruturado que teve maior atividade fotocatalítica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento químico mais simples, mais leve e possui maior abundância na crosta terrestre. O gás hidrogênio (H₂), que será chamado neste trabalho como somente “hidrogênio”, é encontrado em quantidades inexpressivas na natureza por ser quimicamente ativo e ter a tendência de se combinar com outros elementos químicos. Portanto, para a utilização do hidrogênio como combustível é necessário extraí-lo de uma fonte de origem que o contenha, como por exemplo, petróleo, água e gás natural [26].

A partir de diversos recursos, incluindo combustíveis fósseis, biomassa, nuclear e outras tecnologias de energias renováveis como eólica, hidrelétrica e solar, o hidrogênio pode ser obtido. Esta flexibilidade para sua obtenção permite que cada país escolha a sua melhor maneira de produzir o hidrogênio, segundo a disponibilidade de seus recursos locais [1,27].

3.2 Processos de obtenção de hidrogênio

Dentre os processos de obtenção de H₂ em escala comercial e economicamente viável, encontram-se fontes de materiais fósseis: reforma do vapor de petróleo e gás natural e a gaseificação do carvão que juntas correspondem a 95% da produção total de hidrogênio, além da eletrólise da água [6]. Atualmente há uma grande preocupação com relação à poluição atmosférica causada pela utilização desses combustíveis fósseis. É indispensável, portanto, o desenvolvimento de novas tecnologias, baseadas em fontes energéticas alternativas, com o objetivo de reduzir a emissão de poluentes. São exemplos dessas tecnologias a reforma catalítica e gaseificação de biomassa (resíduos sólidos, etanol, entre outros), [28] processos biológicos [29] e fotocatalíticos [7].

Os processos de produção de hidrogênio podem ser classificados como: térmico, eletrolítico, bioprocessos e fotolítico [30,31]. Algumas vantagens e desvantagens desses processos são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens nos processos de obtenção do hidrogênio.
Adaptado de [31].

Processo	Vantagens	Desvantagens
Térmico	Eficiente; custo relativamente baixo; permite reaproveitamento energético	Uso de fontes combustíveis; recursos limitados; temperatura e pressão elevada
Eletrolítico	Elevado potencial para sinergismo com energias renováveis; pode alcançar emissão zero de poluentes	Baixa eficiência; custo elevado
Bioprocesso	Baixo custo; requer pouca energia	Baixo rendimento; tempo de biorreação longa
Fotolítico	pode alcançar emissão zero de poluentes; permite o uso de radiação solar como fonte energética	Aplicação ainda inviável em escala industrial

3.2.1 Processos térmicos

Nos processos térmicos está incluída a reforma do vapor de petróleo e gás natural, a gaseificação do carvão e da biomassa [32-34]. Nestes tipos de processos basicamente são usadas pressões e temperaturas elevadas no meio reacional contendo a matéria-prima escolhida, que pode ser a água, hidrocarboneto, catalisador, etc.

A reforma a vapor de materiais fósseis é o processo mais empregado atualmente na produção de hidrogênio, entretanto produz gases de efeito estufa que geralmente são liberados na atmosfera [30,35].

A gaseificação do carvão apresenta um rendimento de 50-75% para a produção de hidrogênio, além de 5% da energia do processo ser convertida em eletricidade. Porém, é desejável produzir hidrogênio por uma fonte renovável de energia (biomassa), pela questão de sustentabilidade. Além do mais, esta fonte apresenta eficiência similar à do carvão e com a vantagem de ser um processo ambientalmente correto [28].

3.2.2 Processos eletrolíticos

Os processos eletrolíticos utilizam uma célula eletroquímica para quebrar a molécula de água em oxigênio e hidrogênio a partir do uso de eletricidade. Se a fonte de

eletricidade for renovável, tal como energia solar ou eólica, o processo se torna mais sustentável e pode resultar em emissão zero de gases de efeito estufa [30,35].

3.2.3 Bioprocessos

A produção de H₂ através de fermentação via microorganismos (algas e bactérias) durante suas atividades metabólicas é tecnicamente mais simples e não precisa de luz para ocorrer. O processo fermentativo, por já possuir uma tecnologia consolidada e com custo dentro das expectativas de mercado, torna esse processo atrativo para a produção de hidrogênio [36].

3.2.4 Processos fotolíticos

Nessa modalidade de produção de H₂, é utilizada a energia luminosa para quebrar a molécula de água em seus constituintes, o oxigênio (O₂) e o hidrogênio. Os processos podem ser fotobiológicos, fotoeletroquímicos e fotocatalíticos [37].

No processo fotobiológico, combinando os processos fotolítico e biológico, microorganismos como as cianobactérias e algas consomem água e outros nutrientes para a obtenção de hidrogênio como bioproduto dos seus processos metabólicos. Uma desvantagem desse processo é a lentidão com que ocorrem os processos envolvendo a cisão da molécula de água [38]. No entanto, estudos estão sendo feitos para modificar geneticamente espécies capazes de criar condições que consigam melhorar a taxa de produção de hidrogênio, uma vez que o impacto ambiental é pequeno [39,40].

O processo fotoeletroquímico (combinação dos processos fotolítico e eletroquímico) é outra forma de obter hidrogênio com baixo impacto ambiental. Nesse processo, um semicondutor é irradiado desencadeando a oxidação da água (ânodo) e a redução de íons H⁺(cátodo) para produzir O₂ e H₂ sob aplicação de um potencial elétrico, levando a gastos energéticos [41,42].

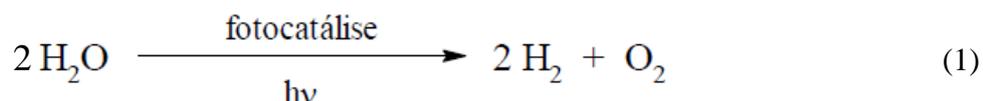
A fotocatalise (fotoquímica + catálise), um processo fotocatalítico, utiliza um material semicondutor e a radiação solar como fonte de energia para a formação de H₂, sem a necessidade da aplicação do potencial externo [43]. Esse processo, foco do trabalho, será detalhado a seguir na seção 3.3.

3.3 Fotocatálise

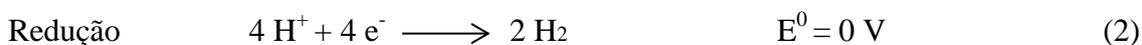
A viabilidade de produção de H₂ por processos fotocatalíticos foi investigada em 1972 por Fujishima e Honda [44], quando produziram H₂ e O₂ por meio do processo de

fotoeletrólise da água, utilizando eletrodos semicondutores de dióxido de titânio (TiO₂) sem aplicação de voltagem externa. Desde então, os materiais semicondutores tem sido usados com o propósito de conversão da energia luminosa em energia química ou elétrica, surgindo assim a fotocatalise, processo catalítico em que o catalisador é um semiconductor ativado por radiação [43].

Na fotocatalise, a energia provinda da radiação promove a reação de formação de H₂ e O₂ [6], conforme a Equação 1.



Do ponto de vista termodinâmico, a quebra da molécula de água seria possível com luz contendo comprimentos de onda (λ) < 1000 nm e se quatro fótons fossem utilizados para produzir uma molécula de O₂. Como a água é transparente à radiação desde o infravermelho distante até a região do UV próximo, é necessário que se utilizem materiais que absorvam esta radiação e ao mesmo tempo promovam as reações de redução (Equação 2) e oxidação (Equação 3) da água [6].



3.4 Semicondutores

A energia necessária para que um elétron passe da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) é denominada de banda de energia proibida (do inglês *bandgap* – *Ebg*). Esta diferença de energia entre as duas bandas é um fator determinante para que um material possua propriedade elétrica com característica de isolante, semiconductor ou condutor [45].

A Figura 2 representa o modelo de bandas de energia para um material isolante, semiconductor e condutor. Nos materiais isolantes, a lacuna entre a BV e BC é grande (acima de 4 eV), e isso significa que um elétron no nível de valência precisa de muita energia para ser liberado para a BC. Em semicondutores, como o TiO₂, a *Ebg* é pequena (menor que 4 eV), facilitando a liberação do elétron para a BC. Já em um material condutor, as duas bandas se sobrepõem, não necessitando de energia para alcançar a BC

[45]. Para um material conduzir eletricidade é necessário que os elétrons de valência, sob ação de um campo elétrico aplicado, passem da BV para BC.

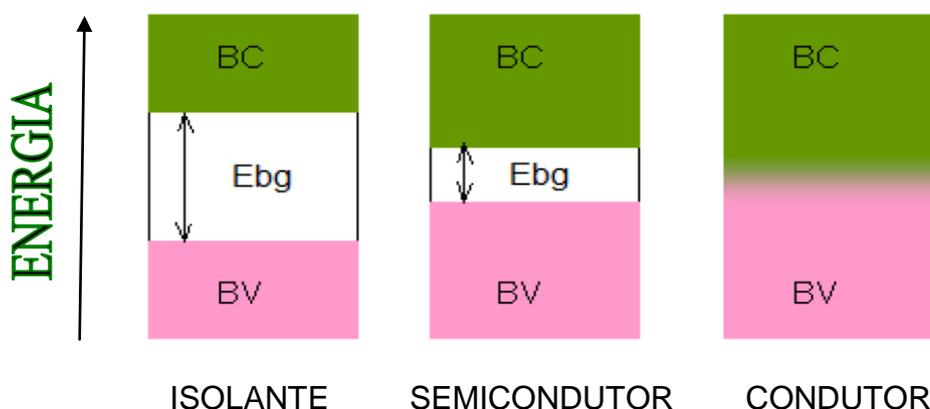


Figura 2 – Diagrama representativo das bandas de energia para material isolante, semicondutor e condutor. Adaptado de [45].

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 ($E^0=0V$), 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 ($E^0=1,23V$). Analisando estas condições, 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 [46]. A Figura 3 mostra alguns semicondutores e seus níveis de energia em comparação às reações de redução e oxidação da água (Equações 2 e 3). Apresentando uma estabilidade química, facilidade de obtenção e manipulação, o TiO_2 é um exemplo de semicondutor estudado na comunidade científica para este fim.

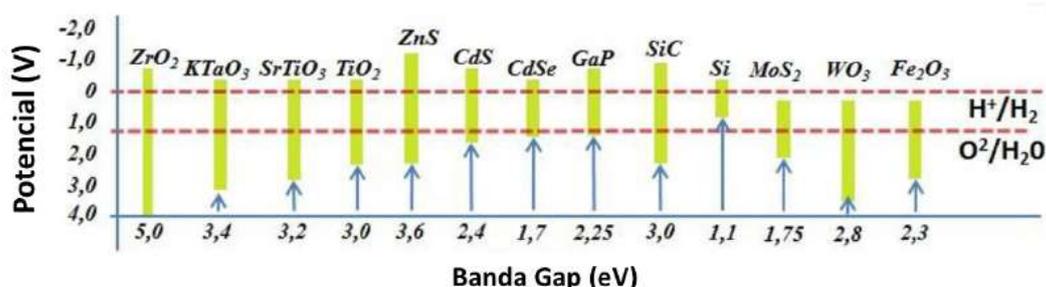


Figura 3 – E_{bg} e potenciais das bandas eletrônicas de diversos semicondutores com o potencial de oxidação e redução da água. Adaptado de [47].

3.4.1 TiO_2

Na fotocatalise geralmente é utilizado o TiO_2 como semicondutor, por possuir baixa toxicidade e baixo custo, além de ser estável e ambientalmente seguro [10,48].

Esse óxido é encontrado na natureza em três fases cristalinas: anatásio, rutilo e brokita. As duas primeiras apresentam estruturas cristalinas tetragonais enquanto a brokita apresenta estrutura ortorrômbica. As propriedades físicas e químicas são diferentes para cada uma das fases, isto se deve às diferenças nas células unitárias, ou seja, no grau de empacotamento em cada caso [49]. A Figura 4 apresenta os três polimorfos do TiO_2 e suas estruturas cristalinas.

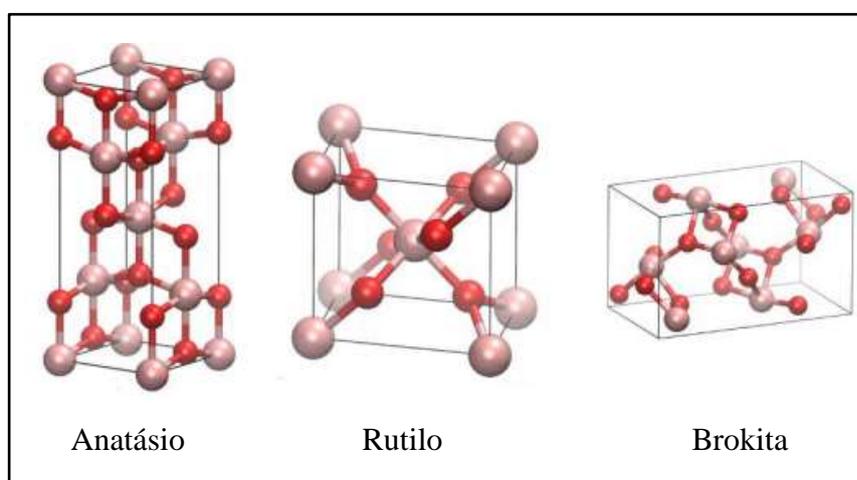


Figura 4 – Estruturas das fases cristalinas do TiO_2 [50].

A brokita, devido à dificuldade de sua obtenção na forma pura, é pouco estudada. A fase anatásio e a rutilo são as mais pesquisadas do TiO_2 , sobretudo por conta de suas propriedades fotocatalíticas, sendo que a fase anatásio é considerada a fase com melhor comportamento como fotocatalisador [49].

Algumas razões que contribuem para o melhor desempenho da anatásio são a área superficial elevada, uma alta densidade de sítios ativos de adsorção, além de uma recombinação mais lenta e maior mobilidade dos elétrons [51].

Devido a esses fatores, a otimização das propriedades fotocatalíticas do TiO_2 tem recebido grande atenção científica nas últimas décadas. Quando um fóton incide sobre a superfície do TiO_2 com energia ($h\nu$) igual ou maior a sua energia de E_{bg} , um elétron (e^-) é promovido da BV para BC, gerando um buraco (h^+) na BV. 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 semiconductor [10, 48,52]. O esquema da Figura 5 mostra o princípio de funcionamento do semiconductor TiO_2 e as reações de oxidação e redução baseando-se na geração do par elétron/buraco, através da absorção de energia.

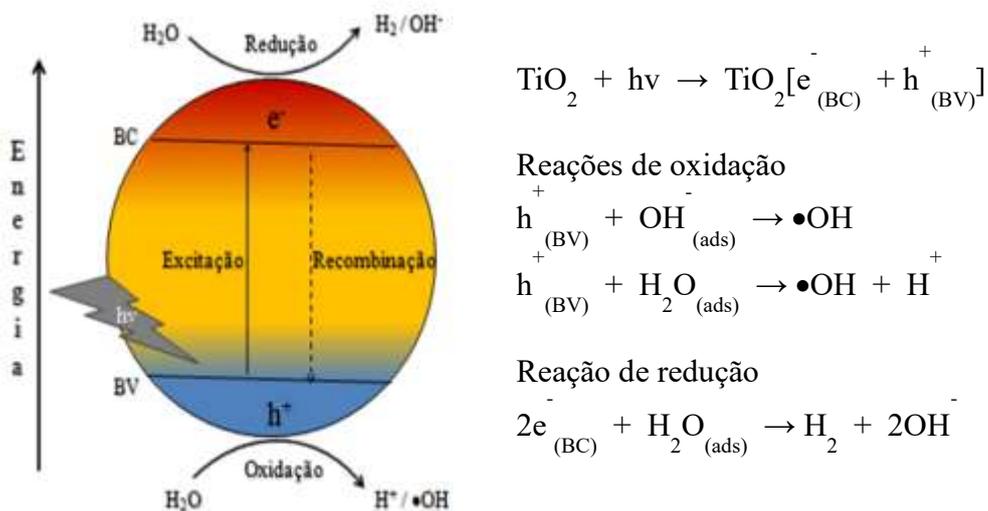


Figura 5 – Esquema representativo do processo de separação de cargas elétron/buraco do semiconductor TiO_2 sob irradiação, adaptado de [52].

Quando o processo de separação de cargas for eficiente, as lacunas podem reagir com os grupos hidroxila (OH^-) e/ou com a H_2O , adsorvidos na superfície do óxido, gerando cátions H^+ e radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Por outro lado, elétrons promovem a redução da água em H_2 e OH^- [52].

Atualmente, a eficiência de conversão de energia solar a H_2 pela decomposição da molécula de água com TiO_2 ainda é baixa. À medida que o TiO_2 é fotoexcitado, o par elétron/buraco é formado e inicialmente separado, devido à influência de mudanças no campo elétrico causadas pela incorporação de elétrons excitados na BC e à formação de buracos na BV [53].

A radiação contínua resulta no deslocamento das bandas, ocasionado pela passagem dos elétrons livres para o material massivo (*bulk*) do semiconductor, enquanto os buracos acumulam-se na superfície, este processo é conhecido como “achatamento de bandas” e provoca a diminuição do campo elétrico que mantém separadas as cargas fotogeradas [53]. Dessa forma pode ocorrer a recombinação dos pares elétron/buraco, ou seja, elétrons na BC podem se recombinar com os buracos da camada de valência, comprometendo a atividade fotocatalítica do semiconductor, gerando energia improdutiva, na forma de luz ou calor e diminuindo o processo de produção de H_2 , uma vez que os elétrons utilizados na redução do próton a H_2 não estarão disponíveis.

Outro fator que limita a utilização do TiO₂ como fotocatalisador é a rápida reação inversa de recombinação do hidrogênio com o oxigênio formando água novamente [6].

A baixa eficiência do processo de produção de H₂ por meio da fotocatalise utilizando semicondutores emerge da diferença na velocidade das diversas etapas envolvidas no processo. Essas diferenças de velocidade entre os estágios acabam favorecendo a recombinação do par elétron-buraco. A Tabela 2 mostra os tempos característicos das diferentes etapas da fotocatalise [54].

Tabela 2 – Valores característicos para o intervalo de tempo necessário para ocorrerem as diferentes etapas da fotocatalise [Adaptado de 54].

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

Outra dificuldade apresentada pelo TiO₂, é sua incapacidade de absorver luz visível para a conversão de energia solar, por ter o valor do seu *E_{bg}* em torno de 2,8 a 3,2 eV [1,10] e portanto, somente a luz ultravioleta (UV) pode ser utilizada para a produção de H₂. Como a luz UV é apenas cerca de 4-5% da radiação solar que atinge a superfície da Terra (espectro solar – Anexo IV), enquanto que a luz visível contribui em torno de 45%, a incapacidade de utilizar a luz visível restringe a eficiência no uso de TiO₂ em células fotovoltaicas e na geração de hidrogênio a partir da energia solar [6,55].

Mais um inconveniente na fotocatalise é o oxigênio que é formado na reação de oxidação da água (Equação 3), o qual pode comprometer a eficiência do processo de produção de H₂ por meio de reações paralelas como as vistas nas Equações 4 a 7 [56].





Desse modo, visando prevenir as ocorrências citadas e a baixa sensibilidade do TiO_2 à luz visível: a adição de doadores de elétrons (agentes de sacrifício) que podem ser oxidados e a adição de metais nobres (cocatalisador) para aprisionar os elétrons na BC, retardando a recombinação dos portadores de carga, têm sido estudadas e se mostraram úteis no aumento da produção de H_2 [12, 14-16, 46, 55-57]. Sendo assim, a combinação entre agente de sacrifício e cocatalisador é fundamental para o bom desempenho do processo de produção de H_2 .

Outro modo para aumentar a eficiência na produção de H_2 é a utilização do TiO_2 na forma de nanopartículas (NP). Geralmente a absorção de fótons na fotocatalise é interpretada como uma propriedade do *bulk*, entretanto a contribuição da absorção das camadas superficiais pode se tornar importante em NP. À 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 com tamanhos decrescentes de partículas, devido à maior área superficial disponível para reação [6].

3.5 Agentes de Sacrifício

Conforme explicado anteriormente, após a promoção de elétrons para a BC com formação de buracos na BV, diferentes dinâmicas impostas pelo processo de geração e migração desses portadores de carga na superfície do fotocatalisador podem resultar na recombinação prematura dessas espécies, resultando na baixa produção de H_2 . O emprego de agentes de sacrifício tem por finalidade aumentar a eficiência fotocatalítica [7,56].

Os agentes de sacrifícios podem ser aldeídos, lactose, ácidos orgânicos e álcoois [6,8]. Pela facilidade de degradação na presença de água, os álcoois se mostram propícios para a geração de H_2 . Os álcoois reduzem os buracos aprisionados na escala de nanosegundos (ns) [58], cerca de 1000 vezes mais rápido que a água [59]. O rápido preenchimento dos buracos fotogerados, com os elétrons doados do agente de sacrifício, diminui consideravelmente a velocidade de recombinação do par elétron/buraco e aumenta o número de elétrons disponíveis na superfície do fotocatalisador, favorecendo as reações de redução da água e produzindo H_2 [7,60]. O princípio básico da reação

fotocatalítica utilizando agentes de sacrifício está representado esquematicamente na Figura 6.

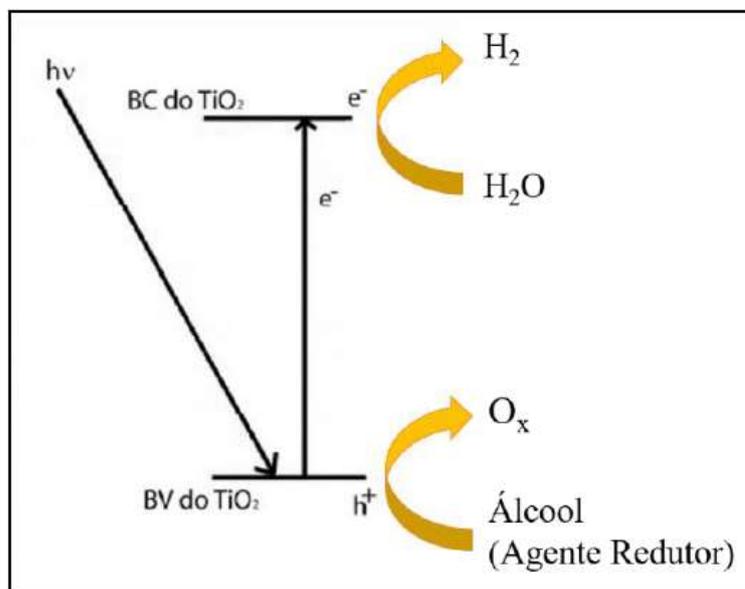


Figura 6 – Reação fotocatalítica na presença de agente de sacrifício. Adaptado de [6,41].

Dentre eles, o etanol se torna atrativo, pois possui baixo custo de produção, é fácil e seguro para se transportar, manusear e estocar, não é tóxico e pode ser produzido em grandes quantidades a partir de fontes renováveis [7].

Muitos trabalhos têm proposto diferentes caminhos para a fotooxidação do etanol com diferentes produtos na fase líquida e gasosa [61-64]. Os intermediários mais comuns na fotooxidação do etanol são: etanal, ácidos carboxílicos/carboxilatos (etanóico e metanóico), mistura de isômeros de butano-2,3-diol, 1,1-dietoxietano e (E)-2-butenal. A formação de cada um destes produtos depende da concentração de O_2 no meio, a presença ou não de água e da temperatura de reação. A oxidação total do etanol leva a formação de CO_2 , H_2O e H_2 .

Lu e colaboradores [65] propuseram que é possível controlar a cinética de oxidação do etanol por fotocatalise utilizando o TiO_2 como fotocatalisador. Foi mostrado que a superfície do fotocatalisador pode acelerar a difusão, adsorção e dessorção de radicais intermediários (α -hidroxietil) para a reação de acoplamento de etanol. Os autores sugerem que a oxidação do etanol em um sistema fotocatalítico procede via uma reação em cadeia. Um possível caminho é que as moléculas de etanol adsorvidos na superfície do TiO_2 são primeiramente oxidadas em radicais α -hidroxietil

sobre a superfície do catalisador. Esses radicais são subsequentemente oxidados em etanal, ácido etanóico e CO_2 pelos buracos da BV, como ilustrado na Figura 7.

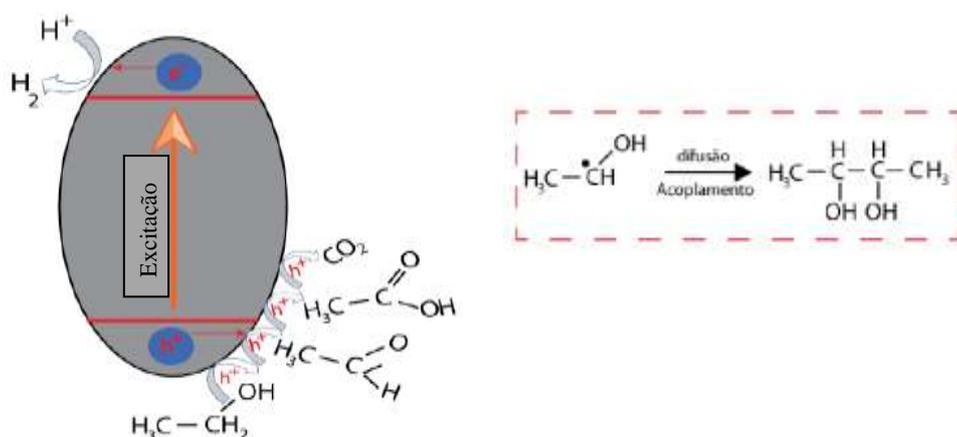


Figura 7 – Esquema ilustrativo de um possível caminho da oxidação do etanol na superfície de um fotocatalisador. Adaptado de [65].

Na fotocatalise, o semicondutor TiO_2 puro misturado com água e etanol pode, em princípio, produzir H_2 , pois a energia dos elétrons fotogerados pela fase anatásio é suficiente para reduzir o hidrogênio da água. No entanto, a força motriz da reação é pequena e o TiO_2 é considerado praticamente inativo para a liberação de hidrogênio. Além do mais, esse semicondutor absorve energia somente em comprimentos de onda na faixa do UV. Por conseguinte, torna-se mais eficiente quando é incorporado em filmes finos poliméricos contendo nanopartículas metálicas, como nanopartículas de ouro (NPs Au), por exemplo. Essas NPs Au, adicionadas na superfície do TiO_2 funcionam como “armadilhas” para os fotoelétrons. Migrando para as NPs Au, os fotoelétrons ficam “aprisionados”, diminuindo o efeito de recombinação do par elétron/buraco e aumentando o processo fotocatalítico [60].

3.6 Nanopartículas metálicas

Nanopartículas metálicas em soluções coloidais são conhecidas e utilizadas desde o tempo da Alquimia. Por exemplo, no cálice de Licurgo (Figura 8), peça do século IV a. C., feita de vidro, estão incorporadas nanopartículas de prata e de ouro. Isto é possível de ser constatado, pois quando a luz é refletida sobre o cálice, visualiza-se a figura mitológica de Licurgo em verde (Figura 8a) e, quando a luz é transmitida, a coloração da figura muda para vermelho (Figura 8b) [66].

O fenômeno da mudança de cores está relacionado ao tamanho das nanopartículas, isto é, NPs Au com diâmetro acima de 20 nm deslocam a banda de absorção para comprimentos de onda maiores que 530 nm. Partículas menores, por outro lado, geram um efeito contrário, ou seja, deslocam a absorção para comprimentos de onda menores [66].

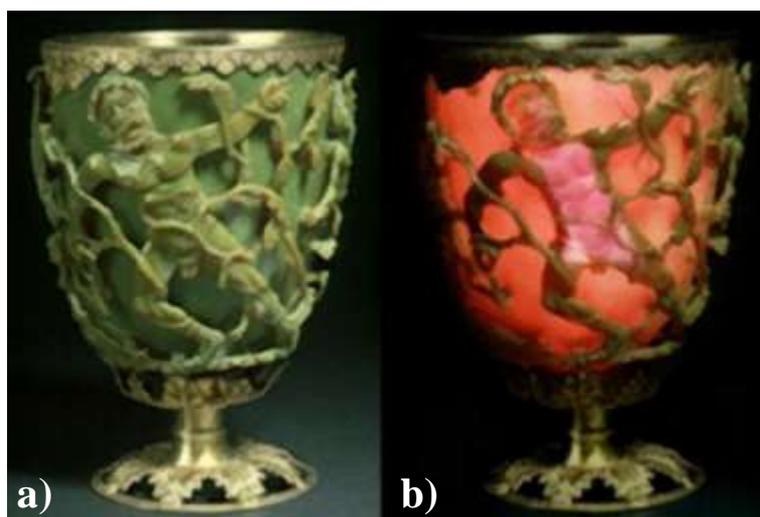


Figura 8 – Cálice de Licurgo: (a) por luz refletida; (b) por luz transmitida [66].

Partindo desse contexto, vários grupos de pesquisa têm demonstrado grande interesse em entender o comportamento das estruturas de nanopartículas metálicas, principalmente de Au, Ag e Pt, a fim de sintetizá-las, caracterizá-las e modificá-las, buscando novas aplicações.

A determinação dos sítios ativos em nanopartículas metálicas é complexa. Apenas uma pequena porção de átomos metálicos é ativo, principalmente aqueles presentes na superfície da nanopartícula e para esses materiais não existe um método para determinar o número de sítios ativos. Mesmo assim, cálculos podem ser realizados com o objetivo de estimar a quantidade de átomos superficiais presentes nas nanopartículas metálicas [67].

Os átomos em nanopartículas estão usualmente agrupados em formas poligonais ou polidrais de alta simetria, além de uma alta eficiência de empacotamento, e estes agrupamentos atômicos seguem números característicos. Por exemplo, três, quatro, seis e oito átomos são geralmente “empacotados” em arranjos triangulares, tetraédricos, octaédricos e cúbicos, respectivamente. Esses arranjos geram números característicos, os quais são chamados de números mágicos [67].

Esses números são sequências numéricas na formação de “clusters” relacionados aos processos de nucleação e o crescimento das nanopartículas, os quais são governados através da frequente competição entre fatores de empacotamento e energias de ligação. A nucleação é um processo no qual um agregado de átomos é formado e este é o primeiro passo para a formação de uma estrutura definida. O crescimento dos núcleos resulta na formação de partículas cristalinas, as quais se ordenam seguindo os seus parâmetros de rede cristalina [67].

Os processos de nucleação e crescimento devem ser cinética e termicamente controlados, e desta forma, sensíveis às condições reacionais, os efeitos da força de ligação (os quais são parâmetros eletrônicos) e os parâmetros de empacotamento (os quais são efeitos estéricos), implicarão em diferentes sequências mágicas resultantes de sucessivos empacotamentos com distintos “recheios” eletrônicos e cascas atômicas, respectivamente [67].

Sendo assim, o crescimento de uma nanopartícula considerando uma estrutura cúbica de face centrada (cfc), como as NPs Au, gera uma nanopartícula com a estrutura mostrada na Figura 9.

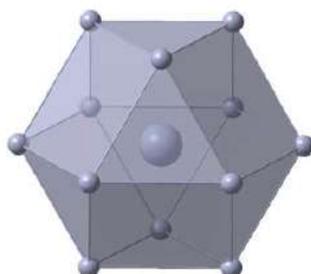


Figura 9 – Estrutura de um cubo-octaedro mostrando o número mágico $v_1(13)$ o qual corresponde a 1 átomo interno e 12 externos, sendo 13 átomos totais. Adaptado de [67].

Quando a primeira estrutura é formada ocorre o crescimento da nanopartícula, isto é, através do contato com outros átomos, o cristal vai se arranjando conforme seus parâmetros de rede até formar uma nova camada de átomos e este novo cristal formado torna-se mais estável termodinamicamente. Quando este novo cristal entra em contato com outros átomos, forma novamente estruturas instáveis, que tendem a auto organizarem-se para formar a nanopartícula com uma menor energia e, conseqüentemente, uma maior estabilidade [67].

Para o crescimento de nanopartículas de metais de transição, pode ser utilizada uma progressão matemática mostrada nas Equações 8 e 9 para calcular o número de

átomos totais (G_n), o número de átomos da superfície (S_n) de uma nanopartícula e (n) o número de camadas atômicas [67].

$$G_n = \frac{10}{3} n^3 + 5n^2 + \frac{11}{3} n + 1, \quad n \geq 0 \quad (8)$$

$$S_n = 10 n^2 + 2, \quad n \geq 1 \quad (9)$$

3.6.1 Nanopartículas de Ouro (NPs Au)

O estudo científico do ouro coloidal começou em 1857 com os trabalhos de Michael Faraday [68], o primeiro a reconhecer a variação de cor com a diminuição do tamanho das partículas de ouro. Quarenta anos depois, Richard Adolf Zsigmondy [69] preparou o primeiro ouro coloidal em solução diluída e, Sevdberg [70] inventou a ultracentrifugação para síntese de ouro coloidal. Nessa mesma época, Mie [71] também se interessou em entender a síntese e as propriedades do ouro em solução [72].

O ouro é um metal relativamente inerte do ponto de vista químico e exibe ampla gama de aplicações. Além disso, possui uma excelente atividade catalítica quando é utilizado em métodos que possibilitam a obtenção de nanopartículas [72].

O processo e a manipulação dessas nanopartículas podem ocorrer pela incorporação em matrizes poliméricas como, por exemplo, filmes finos poliméricos. O sistema *Layer-by-Layer* (LbL) em filmes finos é um método de síntese que consolida rotas para produzir nanopartículas com tamanhos específicos por meio de sistemas coloidais [73,74].

Há estudos com NPs Au em LbL relatados na literatura. O trabalho desenvolvido por Rubner et al. (2008) [75], demonstra um controle sistemático sobre o tamanho e distribuição espacial de NPs Au em LbL a partir de polieletrólitos fracos, montados em condições de pH específicos.

No ano de 2009, Tabrizi et al. [76] investigaram a síntese de NPs Au por meio da reação de redução entre ácido tetracloroáurico e citrato trissódico. A dependência da distribuição de tamanho das nanopartículas foi testada alterando-se as concentrações iniciais de sal de ouro, de citrato trissódico e a velocidade de mistura. Em 2010, Kim e Yang [77] estudaram a síntese de NPs Au. Essas nanopartículas foram reduzidas por boroidreto de sódio (NaBH_4) e produzidas por LbL.

Em 2011, Machado et al. [24] descreveram um método no qual o grau de incorporação de NPs Au estabilizadas com citrato de sódio no sistema LbL tinha uma

forte dependência do valor de pH da solução de ouro coloidal. O estudo realizado por Popiolski et al. em 2012 [25], avaliou o processo de incorporação e distribuição de NPs Au estabilizadas com poli(vinilpirrolidona) (PVP) por LbL e o efeito do tratamento com ácido clorídrico (HCl) nos filmes, antes e depois da incorporação dessas NPs Au. Foi verificado que o ácido danificava as multicamadas dos filmes finos, reduzindo a incorporação das NPs Au nos mesmos.

Em 2015, Dal' Acqua et al. [15] estudaram dois métodos diferentes de redução de NPs Au em filmes finos de polímeros/TiO₂. No primeiro, as NPs Au foram reduzidas por citrato de sódio e no segundo, as NPs Au foram reduzidas pela radiação ultravioleta através da solução precursora de ácido tetracloroáurico (HAuCl₄). Foi concluído que o segundo método foi mais eficaz devido à melhor interação eletrostática do HAuCl₄ nas multicamadas e conseqüentemente uma maior incorporação de NPs Au nos filmes finos.

3.6.2 Síntese de NPs Au

As NPs Au podem ser sintetizadas por diversos processos, sendo o método de redução com citrato, descrito pela primeira vez em 1951, por Turkevich [78], o mais utilizado. O método consiste basicamente em adicionar citrato de sódio em excesso sobre uma solução aquosa de HAuCl₄ mantida em aquecimento. O aquecimento é mantido até a mudança de coloração da solução para a cor púrpura, obtendo assim NPs Au. O citrato em excesso serve para, além da redução do precursor de ouro, estabilizar as nanopartículas em solução coloidal.

Outros materiais podem também garantir a estabilidade coloidal, como a adição de surfactantes, ligantes e polieletrólitos [79,80]. Em particular, a síntese das nanopartículas na presença de polímeros é de grande interesse, devido ao polímero funcionar como um agente estabilizante, prevenindo a aglomeração das nanopartículas e, ainda, como atuante no processo de nucleação, aumentando a taxa de formação das nanopartículas [81,82].

Embora a redução química de íons metálicos seja o método mais difundido para a síntese de nanopartículas metálicas, muitos dos agentes redutores são tóxicos, de custo alto, além de seus resíduos poderem ser incorporados à nanoestrutura, dificultando a caracterização e limitando suas aplicações [83].

O uso da luz como agente redutor é uma das alternativas estudadas atualmente, uma vez que não produz resíduos tóxicos e permite modular com melhor eficiência às características das nanopartículas (tamanho, formato, superfície) [84,85]. Assim, a

redução fotoquímica pode ser uma técnica eficaz na preparação de nanopartículas por ter um custo relativamente menor que dos outros métodos de síntese de nanopartículas [86,87].

Embora a luz seja capaz de conduzir a formação das nanopartículas, o processo pode ser muito lento [88]. Nesse caso, é comum o uso de um agente de sacrifício, ou seja, uma espécie doadora de elétrons mais susceptível à oxidação. Para agentes de sacrifício, são usados cetonas, alcoóis e aminas. Polímeros contendo esses grupos funcionais também podem ser utilizados [85]. Tais polímeros ainda podem ser aplicados como estabilizadores, enquanto formam uma cobertura na superfície das nanopartículas que evita assim sua aglomeração [89]. A Figura 10 apresenta o processo de redução de um íon de metal com polímero (agente estabilizador) sob luz produzindo nanopartícula metálica.

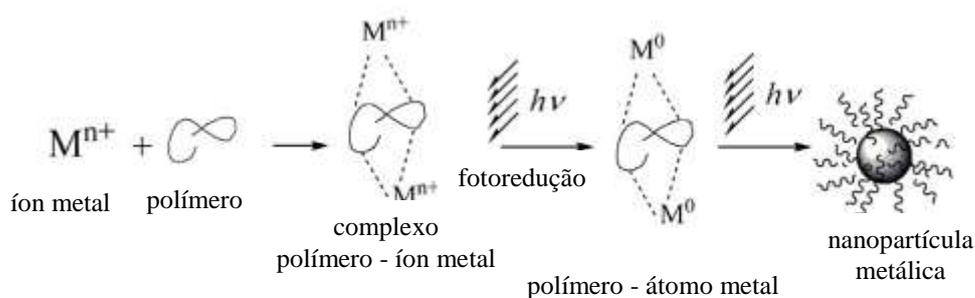


Figura 10 – Esquema do processo de redução de um íon de metal na presença de um polímero. Adaptado de [90].

3.7 Filmes finos nanoestruturados

Dentre as técnicas para a deposição de filmes finos nanoestruturados, a técnica LbL tem se mostrado extremamente promissora, capaz de produzir filmes ultrafinos em nível nanométrico de diferentes tipos de materiais de interesse [74].

A LbL foi proposta pela primeira vez no início da década de 80, no trabalho pioneiro de Sagiv (1980) [91], baseada em adsorção química. No entanto, essa proposta exigia a síntese de moléculas com funções específicas, limitando o método. Na década de 90, essa técnica foi reformulada por Decher e colaboradores [18], baseando-se na interação eletrostática entre camadas contendo grupos com cargas opostas.

Os filmes obtidos por essa técnica podem ser formados pelos métodos: *casting*, *spin coating* ou *dip coating*. O método *dip coating*, utilizado nesse trabalho, consiste em mergulhar perpendicularmente um substrato dentro de uma solução contendo a substância de interesse e, depois, retirá-lo da mesma [92,93].

Alguns parâmetros são decisivos para a espessura das camadas do filme, tais como a velocidade de imersão/emersão do substrato, o ângulo de inclinação do substrato com relação à superfície do líquido, a concentração e a viscosidade da solução [94]. A Figura 11 ilustra de forma esquemática a fabricação de um filme nanoestruturado por LbL utilizando a técnica de *dip coating*.

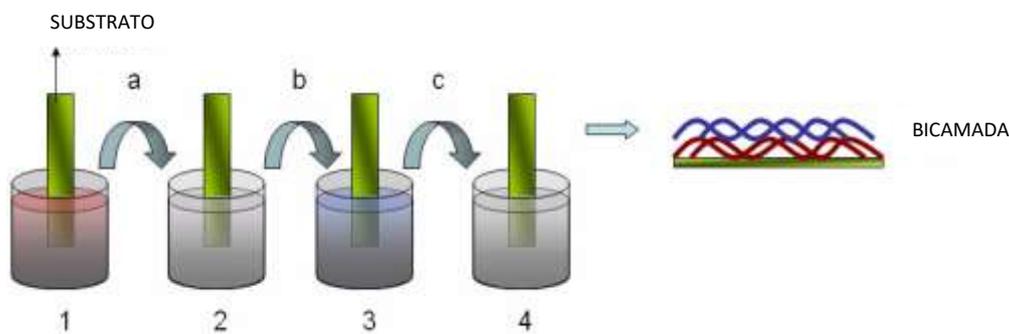


Figura 11 – Sistema de fabricação de uma bicamada de um filme automontado por LbL: (1) Um substrato sólido, por exemplo, de carga negativa é inicialmente imerso em uma solução de polieletrólito catiônico. Na etapa seguinte (a), o excesso de moléculas pode ser retirado pela imersão do substrato na solução de lavagem (2). O substrato, contendo a camada catiônica, é posteriormente (b) imerso na solução de polieletrólito aniônico (3). O excesso de moléculas pode ser removido (c) na solução de lavagem (4) Adaptado de [93].

3.8 Polieletrólitos

Os filmes finos nanoestruturados podem ser formados por multicamadas de polieletrólitos. Os polieletrólitos, também chamados de eletrólitos poliméricos, são polímeros que apresentam alguns monômeros como sais de grupos iônicos. Esses grupos, em solução, são ionizados gerando cargas sobre a superfície do polímero conforme a percentagem de monômeros ionizados numa cadeia polimérica inteira de polieletrólito [94].

Esses polímeros podem 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 das condições do meio (pH da solução, força iônica, temperatura). O hidrócloro de polialilamina (PAH) e o poli(ácido acrílico) (PAA) são exemplos de polieletrólitos fracos [95].

A utilização de polieletrólitos fracos na técnica LbL pode produzir sistemas com propriedades muito interessantes, pois os mesmos sofrem mudanças quando o pH da solução é alterado, como mencionado anteriormente [96]. A Figura 12 apresenta o

Os vidros com espessura fina e folhas de metal são substratos que possuem características de materiais flexíveis, porém os vidros finos são quebradiços e as folhas metálicas são caras, limitando a aplicação como substratos maleáveis [99,100].

A possibilidade de se utilizar polímeros, como é o caso da CB, em substratos flexíveis e transparentes, com boa qualidade óptica, resistentes quimicamente a ácidos e bases, e que apresente excelentes propriedades térmicas, fez com que esses materiais fossem estudados para o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos e fotocatalíticos [101].

3.9.1 Celulose bacteriana (CB)

A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n é o polímero mais abundante no mundo, com uma produção anual estimada em 10^{14} toneladas [102]. Industrialmente, ela é usada na produção de papel e de fibras têxteis como o algodão e na indústria madeireira [102]. Este polímero é um polissacarídeo, quimicamente composto por unidades de D-glicose unidas por ligações glicosídicas β -(1 \rightarrow 4), sendo que cada unidade de D-glicose contém três hidroxilas livres ligadas aos carbonos 2, 3 e 6, como apresentado na Figura 13 [103].

Devido à disponibilidade desses grupos hidroxila, as macromoléculas da celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intramoleculares (entre grupos hidroxila da mesma cadeia) e intermoleculares (entre grupos hidroxilas de cadeias adjacentes), que são responsáveis pela insolubilidade da celulose em água [103].

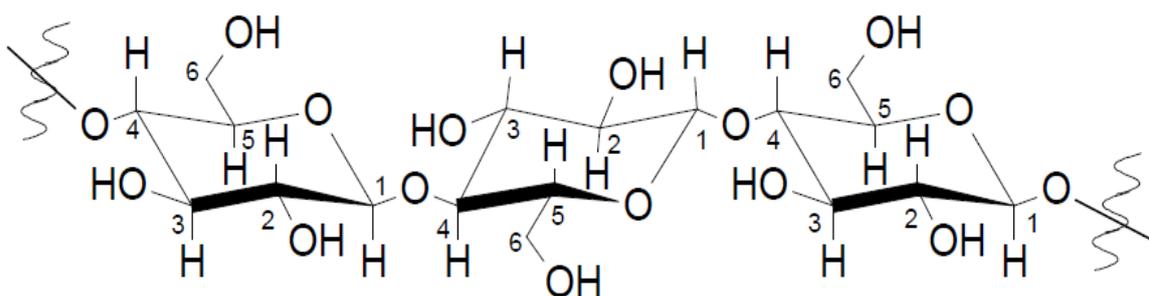


Figura 13 – Estrutura química da celulose. Adaptado de [103].

A celulose pode ser encontrada em diferentes formas de vida: em plantas verdes, fungos, protozoários e procariontes. Este polímero pode ser dividido em dois grupos: celulose vegetal (tipo I) e celulose pura (tipo II), sendo que neste último grupo encontra-se a CB [19].

A CB pode ser obtida através de rotas de biossíntese por meio de vários gêneros de bactérias, como a *Gluconacetobacter xylinus* (*G. xylinus*). Essa bactéria tem merecido destaque nos últimos anos, pois é uma das espécies conhecida capaz de produzir celulose em quantidades comerciais [104].

Em 1886, A. J. Brown cultivou e identificou a bactéria *G. xylinus*, usada antigamente na fabricação de vinagre na Europa. *G. xylinus* é uma bactéria Gram-negativa aeróbia que excreta fibrilas de celulose como parte de sua atividade metabólica normal. Essa bactéria pertence à família *Acetobacteriaceae*, sendo encontrada em vegetais e frutas em processo de decomposição [19].

A síntese da celulose por *G. xylinus* é um processo complexo que envolve três passos principais. O primeiro, refere-se à polimerização dos resíduos de glicose em cadeias β -(1 \rightarrow 4)glucanas. O segundo, corresponde à secreção extracelular das cadeias lineares (Figura 14a), e o terceiro passo corresponde à organização e cristalização das cadeias de glucanas, por meio de ligações de hidrogênio e forças de van der Waals.

O resultado desse processo é a formação de uma estrutura tridimensional resistente denominada microfibrila que forma as fitas que se entrelaçam, formando as fibras, onde estão distribuídas as células de *G. xylinus* (Figura 14b).

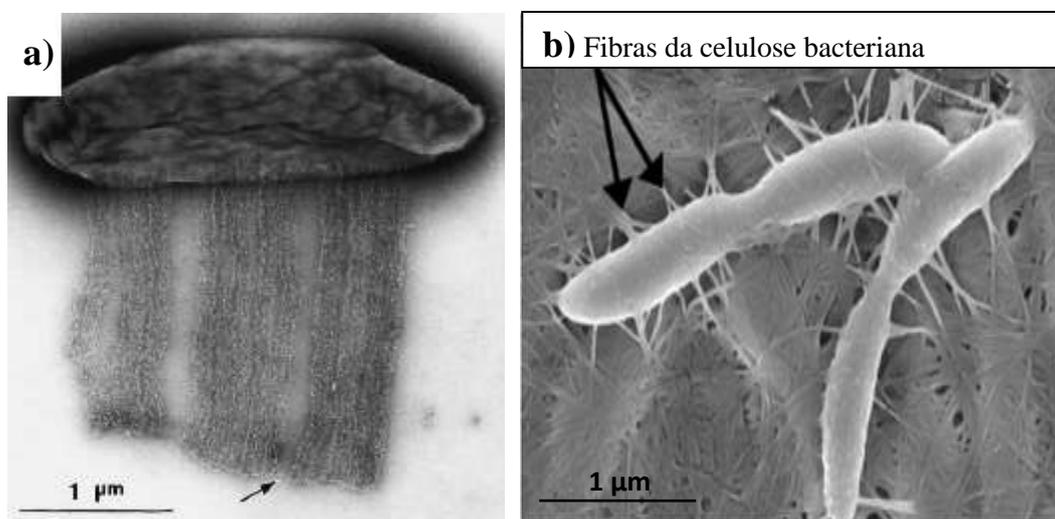


Figura 14 – a) Micrografia eletrônica de transmissão de bactérias *Gluconacetobacter xylinus* excretando fibrilas de celulose; b) Micrografia eletrônica de varredura da celulose com bactérias *Gluconacetobacter xylinus*. Adaptado de [105, 106].

Embora possua a mesma estrutura química da celulose vegetal, mas com fibras em dimensões nanométricas, a CB é sintetizada sem a presença de lignina, hemicelulose e pectina, apresentando assim maior pureza, alta cristalinidade (de 70 a 80%), teor de água superior a 90% e alta resistência mecânica. Além disso, a CB é um polímero biodegradável, biocompatível, não tóxico e não alérgico [20].

Graças às propriedades químicas e estruturais, como as fortes interações entre os grupos hidroxila que proporcionam uma estrutura rígida, estável e de grande resistência à tração, a CB pode ser considerada como uma matriz hidrofílica ideal para a incorporação de metais [20]. Dentre os metais, a Ag tem sido o foco de inúmeras pesquisas devido às suas propriedades bactericidas para prevenir infecções e tratar queimaduras [107,108].

Por apresentar esse conjunto de características, a CB tem despertado interesse nas mais diversas áreas como na Medicina (substituto temporário da pele), na indústria de alimentos (sobremesa dietética - “nata-de-coco”), na indústria de opto-eletrônica (substrato para papel eletrônico), entre outras. A Tabela 3 mostra algumas dessas aplicações [19].

Tabela 3 – Diferentes aplicações de celulose bacteriana. Adaptado de [19].

ÁREA	APLICAÇÃO
Cosméticos	Estabilizador de emulsões como cremes tônicos, condicionadores, polidores de unhas.
Indústria Têxtil	Roupas para esportes, tendas e equipamentos de camping.
Mineração e Refinaria	Esponjas para coleta de vazamento de óleo, materiais para absorção de toxinas.
Tratamento de Lixo	Reciclagem de minerais e óleos.
Purificação de Esgotos	Purificação de esgotos urbanos, ultrafiltração de água.
Comunicações	Diafragmas para microfones e fones estéreos.
Indústria de Alimentos	Celulose comestível – “nata-de-coco”.
Indústria de Papel	Substituição artificial de madeira, papéis especiais.
Medicina	Pele artificial para queimaduras e úlceras, componentes de implantes dentários.
Laboratórios	Imobilização de proteínas de células, técnicas cromatográficas, meio para cultura de tecidos.
Eletrônica	Materiais opto-eletrônicos (telas de cristal, suporte para OLED).
Energia	Células combustíveis.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Substrato

O substrato utilizado como suporte para a formação dos filmes automontados foi a celulose bacteriana produzida a partir da biossíntese da bactéria *G. xylinus*, concedida pelo Prof. Hernane S. Barud da Universidade Estadual Paulista (UNESP). A celulose foi lavada com água deionizada para remover a solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1% (m/v) onde a mesma encontrava-se imersa. A lavagem foi realizada até que o pH final da água de lavagem da membrana ficasse na faixa de 4,0 – 5,0 ficando próximo do pH das soluções catiônica e aniônica para a formação dos filmes.

O cultivo da bactéria *G. xylinus* foi realizado em bandejas de 30x50cm com tempo de cultivo de 96 horas a 28°C. O meio de cultura apresenta a seguinte composição básica: glicose 2% (m/v), peptona 0,5% (m/v), extrato de levedura 0,5% (m/v), fosfato dissódico anidro 0,27% (m/v) e ácido cítrico monohidratado 0,115% (m/v). Após, obteve-se mantas de CB hidratadas com espessura média de 4 mm. Essas mantas foram submetidas a um tratamento com solução de NaOH 1% (m/v) a temperatura de 70°C para remoção das bactérias [21]. Em todas as caracterizações foram utilizadas amostras retiradas da mesma manta de CB.

Para a preparação dos filmes finos, a CB úmida (tamanho 5,5x2,5 cm) foi fixada em lâmina de vidro da marca VWR International (tamanho 7,5x2,5x0,1cm). As lâminas foram inicialmente limpas com uma solução de Extran neutro 5% (v/v), sendo posteriormente imersas em água deionizada, onde permaneceram sob sonificação durante 30 min. O mesmo procedimento foi realizado com acetona P.A., e mais uma vez com água deionizada por 5 min. Por último, as lâminas foram secas em estufa por 5h a 50°C. Para caracterizações que necessitavam de CB seca, a mesma foi colocada em estufa por 4h a 50°C.

4.2 Preparação das soluções

Todas as soluções estoque foram preparadas com água deionizada ultrapura Milli-Q (resistividade de 18,2 MΩ.cm), obtida com um equipamento Millipore Direct-Q 3 UV System.

4.2.1 Polieletrólitos

Foram utilizadas as soluções aquosas dos polieletrólitos PAH de massa molar $M_w = 70.000 \text{ g mol}^{-1}$ (Sigma-Aldrich) e PAA de massa molar $M_w = 90.000 \text{ g mol}^{-1}$, 25% (m/v) (Polysciences), ambas na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, baseada na massa molar do mero.

4.2.2 Semicondutor

Para o semicondutor TiO_2 (STS-100 da Ishihara Sangyo Kaisha Ltda, 15,4% (m/v) solução aquosa, $MM = 80 \text{ g mol}^{-1}$) foi usada uma solução de concentração $0,0375 \text{ mol L}^{-1}$. O sol-gel de TiO_2 foi seco em temperatura ambiente até a evaporação total do gel emulsificante (análise visual), em seguida foi macerado manualmente em um almofariz e o pó foi usado para obter a solução coloidal. Esse semicondutor foi utilizado na forma nanoparticulada e estava 100% na forma anatásio.

4.2.3 Sal de ouro

Foram usadas nesse trabalho soluções de sal de ouro - ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) com grau de pureza de 99,999% da Merck nas concentrações de $1,25 \text{ mmol L}^{-1}$, $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e 5 mmol L^{-1} . Os pHs originais das soluções de HAuCl_4 eram 2,93 para concentração de $1,25 \text{ mmol L}^{-1}$, 2,69 para concentração de $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e 2,43 para concentração de 5 mmol L^{-1} . Todas as soluções foram ajustadas para o pH = 2,30 com a utilização de uma solução de ácido clorídrico (HCl) na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A quantidade de HCl adicionada para o ajuste do pH foi de 15 mL L^{-1} de ácido para a solução de concentração de $1,25 \text{ mmol L}^{-1}$, 10 mL L^{-1} para a de concentração de $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $2,5 \text{ mL L}^{-1}$ para a de concentração de 5 mmol L^{-1} .

4.3 Deposição de multicamadas dos filmes

Foi utilizada no trabalho a CB pura como branco. As multicamadas foram obtidas para as combinações $(\text{PAH}_{4,0}/\text{PAA}_{4,0})_{21}$ e $[(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{4,0}/\text{PAA}_{4,0}]_{21}$, onde o pH das soluções de PAH, PAA e $(\text{PAH}+\text{TiO}_2)$ é 4,0. As proporções volumétricas das soluções de PAH e TiO_2 são de (1:1) e o número de camadas depositadas é 21. A Tabela 4 apresenta a CB e os filmes (b) e (c) preparados no equipamento NanoStracto Sequence (Figura 15).

Tabela 4 – CB e filmes preparados no equipamento NanoStracto Sequence.

Codificação	Amostra e filmes
(a)	CB
(b)	$(\text{PAH}_{4,0}/\text{PAA}_{4,0})_{21}$
(c)	$[(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{4,0}/\text{PAA}_{4,0}]_{21}$

Neste equipamento, os substratos foram imersos em soluções aquosas de (PAH) – filme (b) ou (PAH + TiO₂) – filme (c) por 15 min, sendo em seguida retirados e enxaguados em água deionizada durante 2, 2 e 1 min, consecutivamente. Após esse procedimento, os substratos foram imersos em uma solução aquosa de PAA por 15 min, sendo enxaguados novamente em água deionizada durante 2, 2 e 1 min, consecutivamente. A Figura 16 esquematiza o processo de obtenção dos filmes nanoestruturados.



Figura 15 – Equipamento para preparação das multicamadas dos filmes.

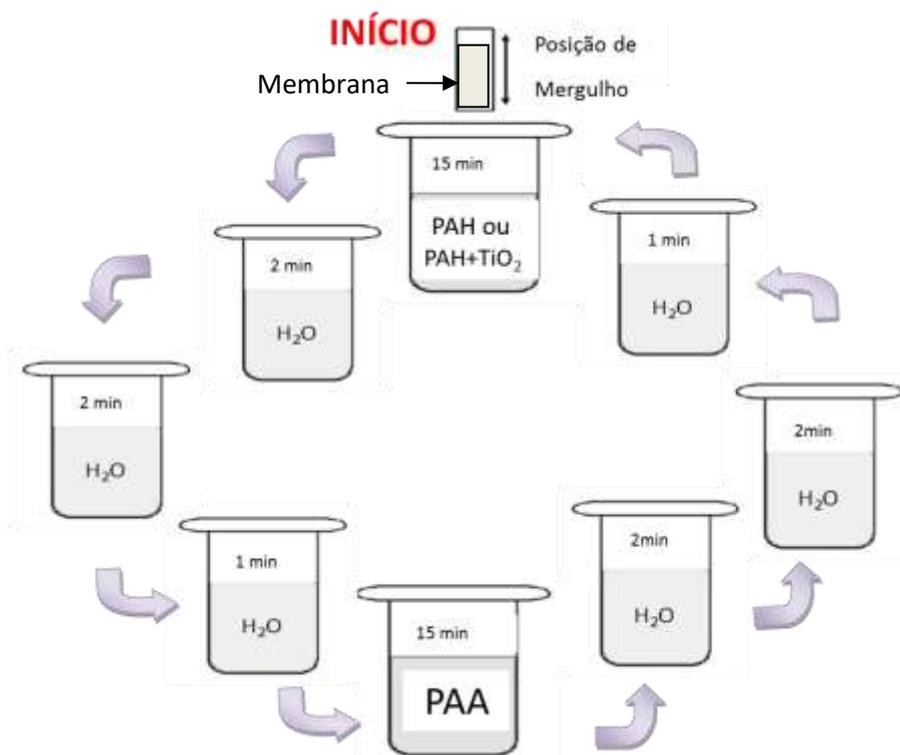


Figura 16 – Diagrama esquemático representando as soluções e os tempos utilizados para obtenção dos filmes finos nanoestruturados.

4.4 Incorporação das NPs Au nos filmes

Após a formação das multicamadas, o filme (c) foi imerso por 1 h nas soluções de H_{AuCl}₄ [75] de pH = 2,3 nas concentrações de 1,25 mmol L⁻¹, 2,5 mmol L⁻¹ e 5 mmol L⁻¹, sendo em seguida enxaguado em água deionizada durante 1 min. Depois da incorporação do sal de ouro, o filme foi exposto sob radiação ultravioleta (UV) durante 6 h, 12 h, 24 h, 48 h e 96 h, em comprimento de onda de 365 nm, para que ocorresse a redução do íon Au³⁺ formando as NPs Au.

A Tabela 5 apresenta a codificação dos filmes com as diferentes concentrações das soluções do sal de ouro. Por exemplo: (c1-6) representa que o filme (c) foi imerso na solução de ouro na concentração de 1,25mmol L⁻¹ e após foi exposto na luz UV por 6h.

Tabela 5 – Codificação dos filmes - [(PAH+TiO₂)_{4,0}/PAA_{4,0}]₂₁ (c) - com diferentes concentrações de HAuCl₄ e tempo de exposição na luz UV para formação de NPs Au.

Codificação	Concentração de HAuCl₄ (mmol L⁻¹)	Tempo exposto na luz UV (h)
(c1-6)	1,25	6
(c2-6)	2,5	6
(c3-6)	5	6
(c1-12)	1,25	12
(c2-12)	2,5	12
(c3-12)	5	12
(c1-24)	1,25	24
(c2-24)	2,5	24
(c3-24)	5	24
(c1-48)	1,25	48
(c2-48)	2,5	48
(c3-48)	5	48
(c1-96)	1,25	96
(c2-96)	2,5	96
(c3-96)	5	96

Os filmes (c1-24), (c2-6) e (c3-24) foram os que apresentaram a maior produção de H₂ em cada concentração de ouro, portanto esses filmes foram escolhidos para serem analisados antes e depois da irradiação (i) no simulador solar. Após a exposição ao simulador solar os filmes foram codificados como (c1-24i), (c2-6i) e (c3-24i), respectivamente.

Dos filmes apresentados na Tabela 5, o que apresentou melhor produção de H₂ foi o filme (c1-24). A partir deste resultado, este filme foi escolhido para aperfeiçoar o melhor desempenho na produção de H₂ variando alguns parâmetros como:

- 1) reuso: o filme (c1-24) foi reutilizado 2 vezes. A primeira reutilização foi codificada como (c1-24a) e a segunda como (c1-24b);
- 2) radiação na luz UV: foi preparado um filme [(PAH+TiO₂)_{4,0}/PAA_{4,0}]₂₁. Após o filme foi imerso na solução de sal de ouro na concentração de 1,25 mmol L⁻¹ e não foi realizada a etapa de radiação na luz UV por 24h. O filme foi codificado como (c1-24c);
- 3) substrato : o filme (c1-24) foi preparado em um substrato de vidro ao invés da CB

codificado como (c1-24d);

4) efeito da atividade fotocatalítica no filme: para verificar se a fotocatalise acontece na superfície e/ou no interior do filme. Para esse estudo foi preparado um filme (c1-24) e após a etapa da radiação na luz UV foram realizadas mais 21 camadas somente de polímeros (PAH e PAA). Este filme foi nomeado de sanduiche e codificado como (c1-24e);

5) alteração no número de camadas: foi preparado um filme (c1-24) com o dobro+1 camada, ou seja, 43 camadas [(PAH+TiO₂)_{4,0}/PAA_{4,0}]₄₃ sendo a última camada positiva (PAH+TiO₂), após o filme foi imerso na solução de sal de ouro na concentração de 1,25 mmol L⁻¹ e irradiado pela luz UV. O mesmo filme foi irradiado por 8 h para acompanhar a fotocatalise. Este filme foi codificado como (c1-24f);

6) efeito dos polímeros no filme: para avaliar a finalidade dos polímeros no filme foi preparado um filme sem polímeros, onde foram depositadas 11 camadas somente de TiO₂ (número de camadas depositadas pela solução catiônica no filme com 21 camadas) e após o filme foi imerso na solução de sal de ouro na concentração de 1,25 mmol L⁻¹ e irradiado pela luz UV. A codificação deste filme é (c1-24g);

7) efeito de uma lavagem com H₂O depois da etapa da luz UV: em um filme (c1-24) foi realizada uma lavagem com água deionizada por 1 min, após 24h de radiação na luz UV. O filme foi codificado como (c1-24h).

A Tabela 6 apresenta as codificações dos filmes relacionados com a variação dos parâmetros utilizados para o filme (c1-24).

Tabela 6 – Variação de parâmetros do filme (c1-24).

Codificação dos filmes	Variação de Parâmetros
(c1-24a)	1ª Reutilização do filme (c1-24)
(c1-24b)	2ª Reutilização do filme (c1-24)
(c1-24c)	Sem radiação na luz UV
(c1-24d)	Substrato vidro
(c1-24e)	efeito da atividade fotocatalítica no filme
(c1-24f)	alteração no número de camadas
(c1-24g)	efeito dos polímeros no filme
(c1-24h)	efeito de uma lavagem com H ₂ O depois da etapa da luz UV

4.5 Caracterização dos materiais inorgânicos, soluções, CB e filmes.

4.5.1 Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do UV-Visível (UV-Vis)

Os espectros de absorvância das soluções de TiO₂, e de H₂AuCl₄ foram obtidos em um espectrofotômetro modelo Evolution 60 da Thermo Scientific na faixa de 200 a 400 nm, no Laboratório de Ciência dos Materiais (LCMAT) na Universidade de Caxias do Sul (UCS). 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. Por meio desta técnica foi possível avaliar a *E_{bg}* da solução coloidal de TiO₂ através do modelo proposto por Tauc [109], que relaciona o coeficiente de absorvância (α) com a energia do fóton incidente.

O coeficiente de absorção α é obtido pela Lei de Beer-Lambert (Equação 10):

$$A = \alpha b c \quad (10)$$

sendo:

A = absorvância, b = caminho óptico do feixe (cm) e c = concentração da dispersão de nanopartículas (mg/mL).

Sabendo que (Equação 11):

$$E_f = \frac{1236}{\lambda} \quad (11)$$

sendo:

E_f = energia do fóton incidente (eV) e λ = comprimento de onda (nm).

A *E_{bg}* é determinada pela extrapolação da curva linear da relação E_f versus α^2 .

Os espectros de absorvância da CB e dos filmes foram calculados a partir das medições de transmitância (%T) e reflectância total (%R), que foram realizadas utilizando um espectrofotômetro CARY 5000 (Agilent Technologies) num intervalo de comprimento de onda de 200-800 nm. Para garantir um sinal mais estável, as medições foram feitas usando uma configuração de feixe duplo. Para as medições de reflectância total, foi utilizado um acessório de esfera integrada com o espectrofotômetro. Estas medições foram realizadas para os filmes com NPs Au e TiO₂ (S) e para os filmes

branco sem NPs Au e TiO₂ (P). Em seguida, a percentagem de luz absorvida por estes filmes foi calculada utilizando a expressão:

$$\%Abs = 100\% - \%T - \%R \quad (12)$$

Finalmente, a absorvância correspondente apenas às NPs Au e de TiO₂ foi calculada como:

$$Abs = \log \left(\frac{100}{100 - (\%Abs_s - \%Abs_p)} \right) \quad (13)$$

4.5.2 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X do TiO₂, da CB e dos filmes foram obtidos do Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC) na UCS, usando um difratômetro de raios X modelo Shimadzu XRD – 6000, com radiação de Cu – K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), em uma faixa de varredura de $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ para o TiO₂, de $5^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ para a CB e de $10^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ para os filmes, com passo angular de 0,05°/s a cada 2 s.

O tamanho do cristalito de TiO₂ foi estimado por meio da equação de Scherrer (Equação 14) [110].

$$\varepsilon = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (14)$$

sendo:

ε = tamanho médio do cristalito (nm), K = fator forma (constante para esfera – 0,94), λ = comprimento de onda (nm), β = largura a meia altura dos picos (radianos) e θ = ângulo de difração.

Os dados de raios X foram ainda empregados para estimar a cristalinidade da CB e dos filmes de acordo com os métodos de Segal *et. al.* (Equação 15) [111] e de Buschle-Diller e Zeronian (Equação 16) [112].

$$\text{CrI} = ([I_{(200)} - I_{(\text{am})}] / [I_{(200)}]) \times 100 \quad (15)$$

sendo:

CrI = índice de cristalinidade, $I_{(200)}$ = intensidade máxima do pico (200) ($2\theta \approx 22,6^\circ$) e $I_{(\text{am})}$ = intensidade do mínimo entre os picos (110) e (200) ($2\theta \approx 18^\circ$).

$$I_c = [1 - I_1 / I_2] \times 100 \quad (16)$$

sendo:

I_c = índice de cristalinidade, I_1 = intensidade do mínimo entre os picos (110) e (200) ($2\theta \approx 18^\circ$) e I_2 = intensidade máxima do pico (200) ($2\theta \approx 22,6^\circ$).

4.5.3 Fluorescência molecular

A análise de fluorescência molecular do TiO_2 foi realizada em um espectrômetro modelo LS 45 B da PerkinElmer do LCMAT da UCS, equipado com uma lâmpada de xenônio, à temperatura de 22°C , na faixa de 300 a 600 nm com um comprimento de onda de excitação de 279 nm. 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} e fenda de 10 nm. O branco analítico (água deionizada) foi preparado e nele foi feita a primeira leitura. Em seguida foi realizada a leitura da solução de TiO_2 .

4.5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Essa técnica foi utilizada neste trabalho para verificar a morfologia dos filmes nanoestruturados, bem como para a determinação do tamanho médio das NPs de TiO_2 e de Au.

Para preparação da solução coloidal de TiO_2 , a mesma foi previamente diluída 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.

Os filmes finos foram cortados em pedaços pequenos (0,5 cm x 0,2 cm) e estes foram embutidos em uma resina epóxi, que foi curada a 60°C por 48 horas. As amostras foram trimadas com uma faca de vidro e, em seguida, secções transversais ultra-finas foram obtidas usando uma navalha de diamante Diatome com 45° à temperatura ambiente. As secções ultra-finas de cerca de 80 nm de espessura foram coletadas e

imediatamente depositadas sobre grades de cobre 200 mesh e acondicionados em um dessecador.

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.

O *software* OriginPro 2015 foi utilizado para obter os histogramas de distribuição de tamanhos das NPs TiO₂ e das NPs Au, que por sua vez foram calculados no *software* Image J, baseados na contagem de 3000 NPs de TiO₂ e 100 NPs Au por filme estudado.

4.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV dos filmes, com concentrações diferentes de ouro, foram obtidas no LCMIC na UCS, no microscópio de marca Shimadzu SSX-550 Superscan, com tensão de aceleração de 5 kV. Essas amostras foram recobertas com ouro. Também foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEVEC) do LCMIC, Mira3 da Tescan para as imagens da CB, do pó de TiO₂ e dos filmes que mais produziram H₂ antes e depois da irradiação no simulador solar. Para tanto foi realizado o mapeamento composicional das amostras utilizando-se a espectroscopia por dispersão de energia (EDS). As amostras de CB e TiO₂ foram recobertas com carbono e as amostras dos filmes foram divididas em duas partes, sendo uma parte recoberta com ouro e outra recoberta com carbono.

4.5.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de FTIR da CB seca foi obtido em um espectrômetro Nicolet IS10 Thermo Scientific com faixa de leitura entre 400 a 4000 cm⁻¹, utilizando o acessório de refletância total atenuada (ATR) com cristal de diamante. Esta análise foi realizada no Laboratório de Polímeros (LPOL) na UCS.

4.5.7 Área superficial e distribuição de tamanho de poros

Experimentos de adsorção e dessorção de gás nitrogênio foram realizados para obter informações sobre a área superficial específica, distribuição do tamanho de poros e o volume dos poros do pó de TiO₂, da CB e dos filmes. 200 mg de cada amostra foram colocados por 48 horas em estufa a 40°C e depois foram degaseificados na estação de

tratamento Flow Prep 060 da Micromeritics, com o objetivo de remover toda e qualquer matéria volátil presente na amostra, sendo que os parâmetros utilizados para esta operação foram: 423,15 K por 24 horas para o TiO₂ [10] e 313,15 K por 48 horas para a CB e os filmes. No procedimento seguinte de análise foram executados à 77 K utilizando um analisador de área superficial Gemini VII 2390t da Micromeritics. Os dados foram obtidos usando pressões de vapor relativas (P/P_0) de 0,05 a 0,99. A área superficial específica foi determinada utilizando a equação de *Brunauer-Emmet-Teller* (BET), considerando que a área média ocupada por uma molécula de N₂ para formar uma monocamada completa (*cross-sectional* área) seja igual a 0,163 nm². A distribuição do tamanho dos poros foi calculada utilizando o *software* Gemini VII Version 3.03 de acordo com o método de *Barret, Joyner and Halenda* (BJH) e da teoria da densidade funcional (DFT). Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Pesquisa Química dos Materiais (LPQM) na UCS.

4.5.8 Potencial Zeta (PZ)

O potencial zeta foi medido pela técnica de microeletroforese e teve como objetivo avaliar a estabilidade e definir o tipo de cargas das soluções de polieletrólitos e do TiO₂. Os parâmetros utilizados para as medidas foram: 2 *lasers* de diodo de estado sólido; comprimento de onda de 780 nm; potência de saída óptica máxima de 5 mW; potência nominal de saída 3 mW e faixa de mobilidade eletroférica: -10 à +10 micro s⁻¹ por volt cm⁻¹ +/- 0,3. As medições do PZ foram realizadas usando um Zetatrak desenvolvido pela Microtrac no CETENE.

4.5.9 Cromatografia Gasosa (CG)

A produção fotocatalítica de H₂ da CB e dos filmes foi realizada em um reator fotoquímico de quartzo. Os filmes com uma área de 6,25 cm² foram fixados no interior do reator de quartzo e submersos em uma solução de água/etanol na razão de 4:1 (v/v). Antes de iniciar a irradiação, o reator foi purgado com gás nitrogênio por 10 min e em seguida desaerado em uma linha de vácuo por 20 min. As medidas foram efetuadas à temperatura ambiente e a solução foi mantida sob agitação constante. Como fonte de energia UV-Vis foi usada uma lâmpada de xenônio (Xe) de 300 W (Cermex) – Anexo III. Para acompanhar o avanço da evolução da produção de H₂, foram coletadas alíquotas gasosas de 100 µL em intervalos de 30 min, durante 3,5 h. A coleta gasosa das amostras foi feita por meio de uma seringa Hamilton com válvula, modelo Sample Lock

Syringe 81056, série 1710SL, através de um septo conectado na tampa do reator. A quantificação de H₂ produzido foi determinada em um cromatógrafo gasoso Dani, modelo Master GC – Fast Gas Chromatograph, dotado de coluna Carboxen TM 1006 Plot com detector de condutividade térmica (TCD) tendo o gás nitrogênio como gás de arraste. As medidas foram realizadas no Laboratório de Tecnologias Ambientais (LATAM) na UCS.

4.5.10 Perfilometria

Para a determinação da espessura da CB e 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. A CB e os filmes foram fixados em vidro, para que fosse possível a formação de degrau entre o filme e o vidro. As medidas foram realizadas no perfilômetro da Taylor Robson, modelo Form Talysurf Intra do Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala (Lacasune) na UCS.

4.5.11 Espectroscopia de Emissão Óptica por Descarga Luminescente (GD-OES)

A análise de GD-OES foi utilizada para verificar a presença de Au e Ti nos filmes. As medidas foram realizadas em um equipamento Horiba GD Profiler 2 do Lacasune na UCS. Anteriormente à análise das amostras, o equipamento foi calibrado com alumínio. A cada nova medida foi efetuada a limpeza do anodo do equipamento. O tempo de ensaio para cada amostra foi de 60 s.

4.5.12 Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES)

A quantificação dos elementos Ti e Au nos filmes, foi efetuada por meio da técnica de ICP-OES, utilizando os métodos EPA método 200.7/2001 – revisão 5.0 para Ti e o SM 3112B para Au pelo laboratório Greenlab de Porto Alegre. O limite de detecção do método para o Ti é de 0,001 mg L⁻¹ e para o Au é de 0,05 mg L⁻¹. Para que as medidas fossem realizadas, amostras com 2 cm² de cada filme foram digeridas em 50 mL de ácido nítrico (HNO₃) na concentração de 65% (v/v) por 72 h.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões deste trabalho serão apresentados em três partes distintas:

- Caracterização do substrato (celulose bacteriana – CB);
- Caracterização das soluções inorgânicas (TiO_2 e HAuCl_4) e poliméricas (PAH e PAA) para a formação dos filmes;
- Caracterização dos filmes finos obtidos através dos materiais precursores propostos.

5.1 Caracterização do substrato – CB

5.1.1 UV-Vis

Pode ser observado pelo espectro de UV-Vis na Figura 17 que a CB tem capacidade de absorver na região da radiação UV (200-400 nm) referindo-se às transições das ligações C-O-C e C-O presentes na CB. Já na região do visível (400-700 nm) permite a passagem da luz sendo, portanto, transparente [103, 113].

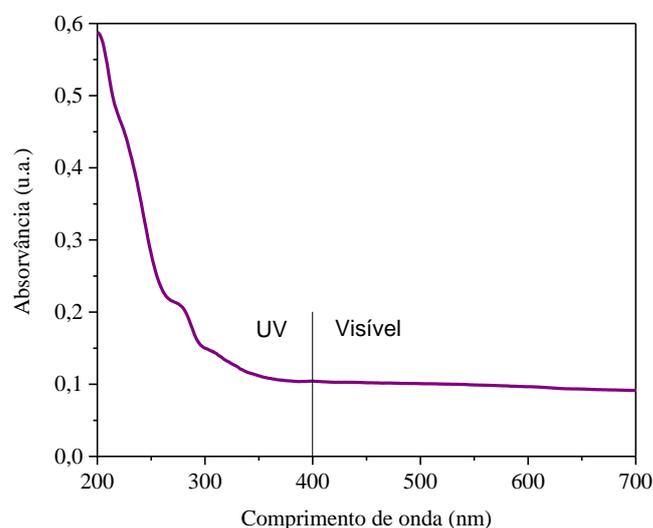


Figura 17 – Espectro de UV-Vis da CB.

5.1.2 FTIR

O espectro de FTIR da CB é mostrado na Figura 18. De maneira geral, o espectro apresenta várias bandas, entre as quais podem ser citadas: deformação axial –OH (3342 cm^{-1}), deformação axial – CH_2 (2894 cm^{-1}), deformação angular –HOH

(1640 cm^{-1}), deformação angular $-\text{CH}_2$ (1426 cm^{-1}), deformação angular $-\text{OH}$ (1336 cm^{-1}), deformação $-\text{COH}$ no plano (1315 cm^{-1}), deformação axial dos grupos $-\text{COC}$ (1160 cm^{-1}) e deformação axial $-\text{CO}$ (1100-1025 cm^{-1}), que correspondem às bandas características da celulose [114].

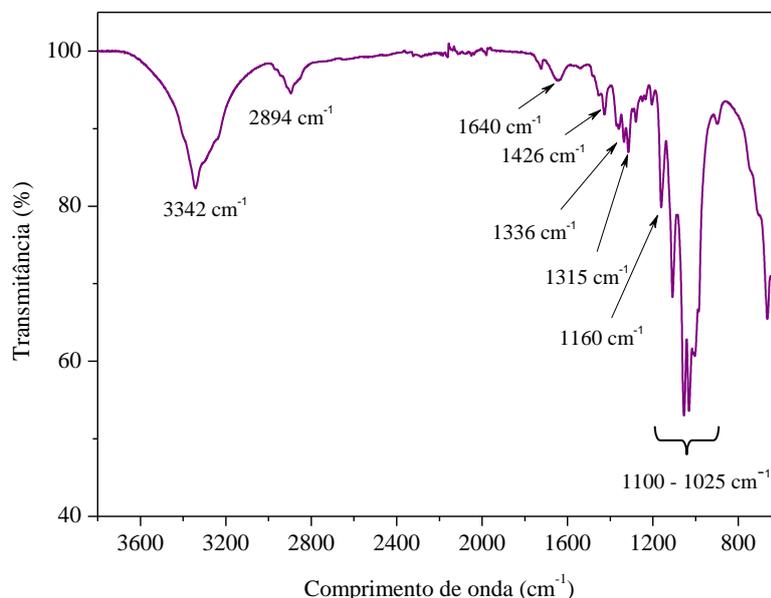


Figura 18 – Espectro de FTIR da CB.

5.1.3 DRX

A técnica de DRX foi utilizada para identificar os picos característicos da CB. Através do difratograma da Figura 19, observam-se picos da CB em 2θ : 14,6°, 16,6° e 22,6°. Cada pico apresenta uma contribuição das difrações correspondentes às fases $I\alpha$ (estrutura triclinica) e $I\beta$ (estrutura monoclinica), devido às sobreposições das reflexões dos planos $100_{I\alpha}$, $110_{I\beta}$ e $010_{I\alpha}$ em 14,6° e 16,6° e dos planos $200_{I\beta}$ e $110_{I\alpha}$ em 22,6°. A porcentagem das fases $I\alpha$ e $I\beta$ da CB descrita na literatura fica na faixa de 64% – 70% para $I\alpha$ [115-117].

A equação do método de SEGAL *et. al.* [111] (Equação 15) foi utilizada para calcular a cristalinidade da CB que foi estimada em 82,2%. Essa cristalinidade está associada às ligações intramoleculares da CB que formam uma estrutura organizada.

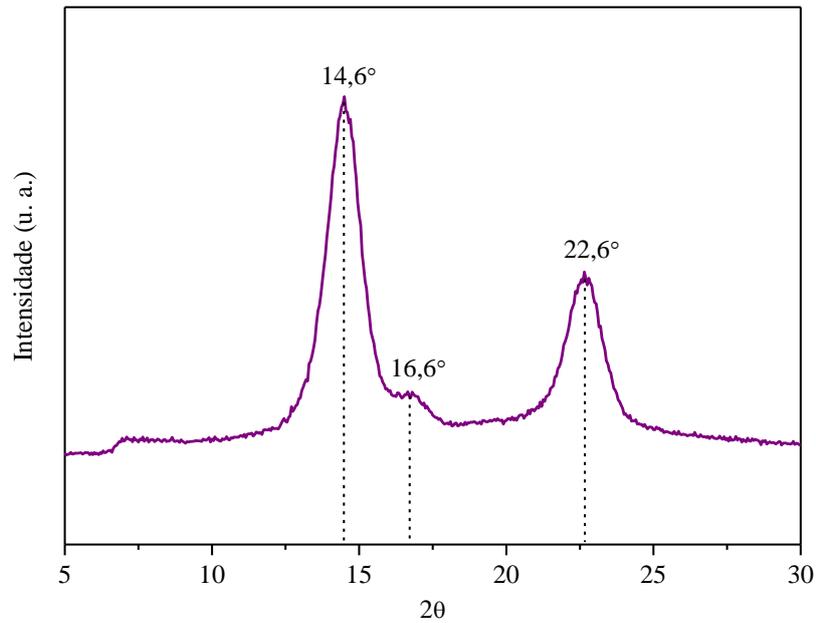


Figura 19 – Difratograma da CB.

5.1.4 MEV

A imagem de MEV da superfície da CB seca (Figura 20) exibe os emaranhados de cadeias de celulose que constituem uma estrutura reticulada formada pelas fibras.

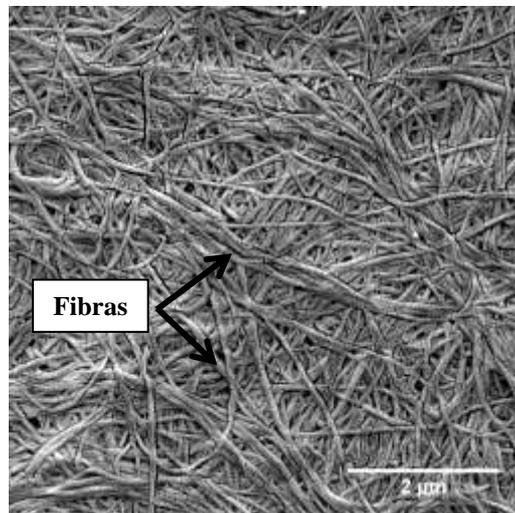


Figura 20 – MEV da superfície da celulose bacteriana.

A CB possui ligações de hidrogênio intramoleculares (responsável pela rigidez da cadeia) e intermoleculares que são responsáveis pela formação de fibras de celulose. Observa-se na Figura 20 a presença dessas fibras entrelaçadas e colapsadas características da CB seca.

5.1.5 Área específica superficial e distribuição de tamanho de poros

As isotermas de adsorção e dessorção do gás N₂ a 77K para a amostra de CB estão apresentadas na Figura 21 onde P/P₀ representa a pressão relativa de vapor e V o volume de N₂ adsorvido/dessorvido.

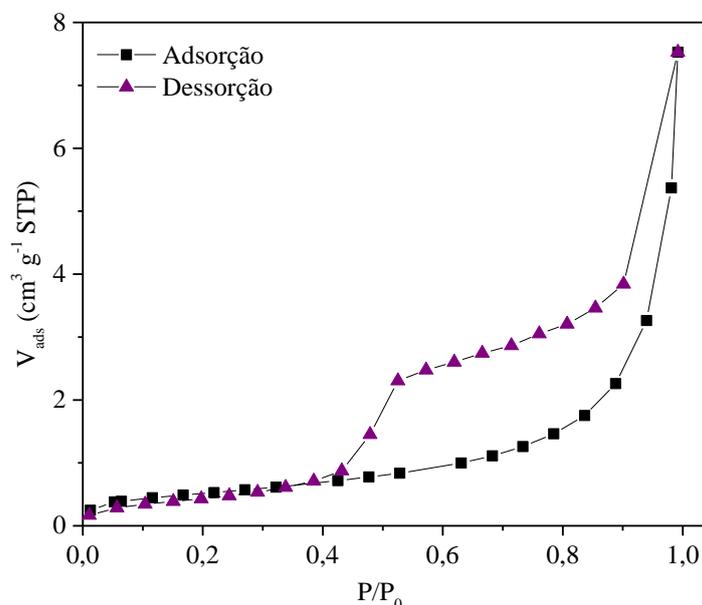


Figura 21 – Isoterma de adsorção/dessorção da amostra CB em N₂ a 77K.

Observando a Figura 21 o comportamento dessas isotermas é do tipo IV, segundo a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) [118], e evidencia uma adsorção na forma monocamada-multicamada. Esta isoterma exibe uma proeminente região na qual a pressão relativa varia pouco e o volume adsorvido aumenta bruscamente. Associado com o processo secundário de condensação capilar está o *loop* de histerese (não sobreposição da seção da adsorção e da dessorção), que traz como resultado o preenchimento completo dos mesoporos em pressão relativa menor que 1 (P/P₀ < 1). O perfil dessa isoterma apresenta *loop* de histerese do tipo H2, mais comumente atribuída a efeitos de percolação em redes complexas de poros estreitos, em forma de garrafa [118]. Esta histerese poderia estar relacionada com entrelaçamento das cadeias de celulose, corroborando os resultados de MEV da amostra de CB (Figura 20).

A área específica superficial específica da CB, determinada pelo método BET, foi de 1,579 m².g⁻¹. Essa área específica superficial baixa pode ser explicada em função da forte interação entre as cadeias de CB, que podem conduzir um enchimento mais

compacto dos poros na matriz de CB e, portanto, ocorre uma redução de espaços vazios e impedimento parcial do gás a superfície das fibras. Além disso, estas interações fortes podem agrupar as fibras estreitando-as o que acarreta na redução do volume por unidade de massa de amostra [119].

Segundo a IUPAC [118] os poros que excedem o tamanho de 50 nm são chamados de macroporos, poros que não excedem 2 nm são conhecidos como microporos e os poros de tamanhos intermediários (2-50 nm) são caracterizados como mesoporosos. A amostra de CB foi caracterizada como mesoporosa, pois o diâmetro médio dos poros foi de 14,6 nm. Também foi calculado o volume do poro que foi de $0,008090 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

5.2 Caracterização das soluções inorgânicas e poliméricas para a formação dos filmes finos

5.2.1 UV-Vis das soluções de TiO_2 e de HAuCl_4

A análise de UV-Vis tem por objetivo observar as bandas de absorção características das soluções de TiO_2 e HAuCl_4 . As mesmas foram obtidas na faixa de comprimento de onda de 200 a 400 nm, à temperatura ambiente, e estão representadas na Figura 22a e b, respectivamente.

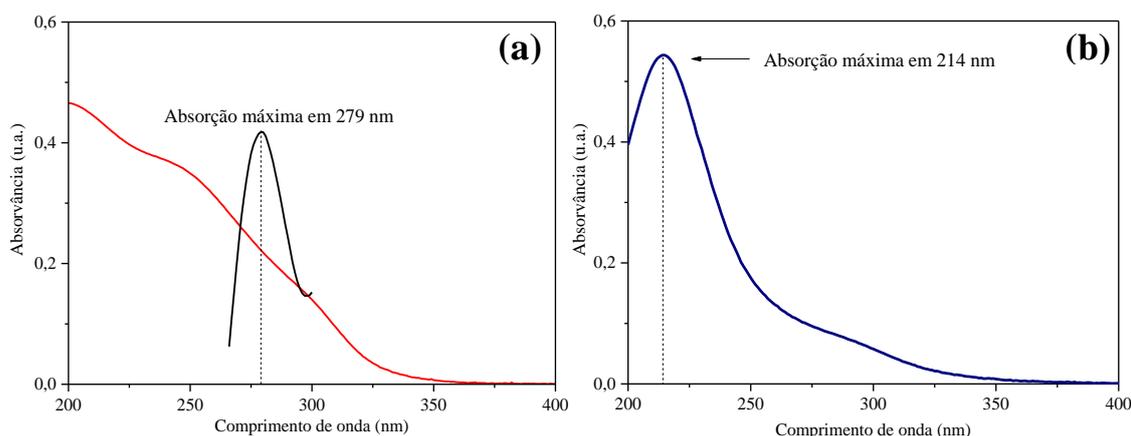


Figura 22 – Espectros de UV-Vis das soluções de (a) TiO_2 e de (b) HAuCl_4 .

No espectro da solução de TiO_2 (Figura 22a), o máximo de absorção não ficou evidenciado. Por apresentar banda consideravelmente alargada, é apresentada a segunda derivada (em preto) mostrando a absorção máxima em 279 nm. Este alargamento deve-se principalmente à distribuição de tamanho das nanopartículas obtidas no processo de

síntese do TiO_2 . O espectro da solução de HAuCl_4 (Figura 22b) apresenta uma banda de absorção na região próxima ao comprimento de onda de 214 nm. Ambas as espécies absorvem radiação entre 200 - 400 nm (região do UV), devido às transições eletrônicas d-d do íon áurico e por ser a região de absorção característica do titânio [120,121].

O valor máximo de absorção indica a energia necessária para promover os elétrons para estados de maior mobilidade no material e permitir que o valor da E_{bg} possa ser determinado. A E_{bg} determinada pelo método de Tauc [109] para a solução de TiO_2 foi de 3,8 eV como mostrada na Figura 23.

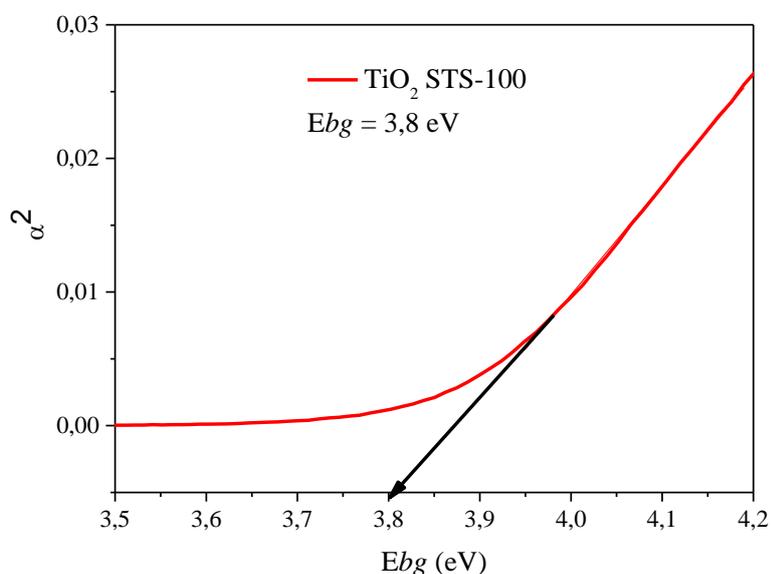


Figura 23 – Determinação da E_{bg} da solução coloidal de TiO_2 .

Este valor pode ser atribuído a tamanhos menores de NPs de TiO_2 , quando comparado com o valor descrito na literatura ($\sim 3,2$ eV) [10]. Devido aos efeitos de confinamento quântico, a E_{bg} em óxidos fotocatalíticos tende a aumentar com a diminuição do tamanho de partícula, como demonstrado por Zhang e Maggard [122]. As NPs de TiO_2 aplicadas neste estudo tem um tamanho de ~ 5 nm (resultados a serem discutidos nas seções: 5.2.3 por DRX (Figura 25) e 5.2.4 por MET (Figura 26)), o qual também tem sido relatado por Song, Hrbek e Osgood [123] para NPs de TiO_2 (mistura das fases anatásio e rutilo) com uma E_{bg} de 3,8 eV.

5.2.2 Fluorescência molecular da solução de TiO_2

O espectro de emissão de fluorescência da solução de TiO_2 está representado na Figura 24a. 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 .

Conforme descrito na literatura [124,125], as vacâncias de oxigênio e a superfície dos grupos OH⁻ da solução de TiO_2 aprisionam os elétrons/buraco da *E_{bg}* e esses elétrons/buraco aprisionados contribuem para a fluorescência das nanopartículas.

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. O mecanismo de emissão das nanopartículas de TiO_2 pode ser observado na Figura 24b.

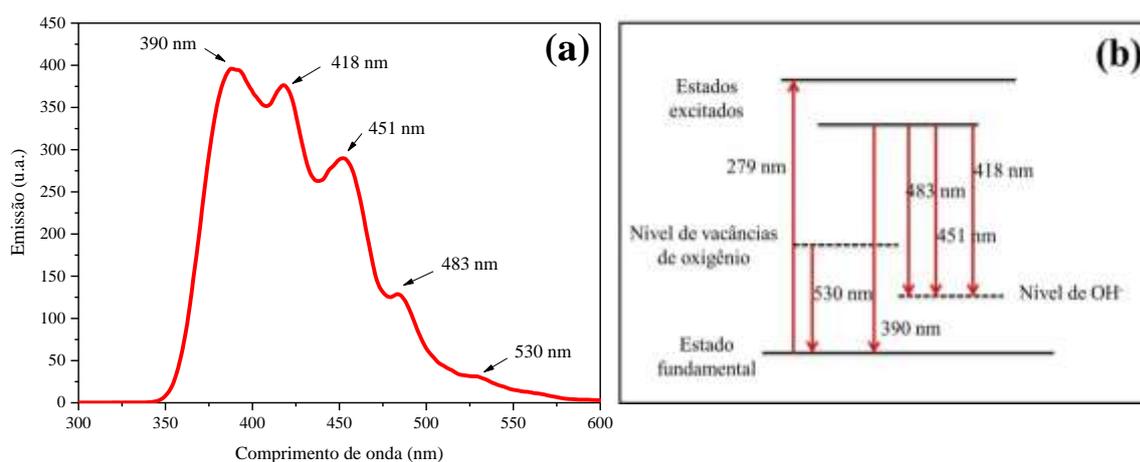


Figura 24 – (a) Fluorescência da solução de TiO_2 ; (b) mecanismo de emissão da solução de TiO_2 - adaptado de [124].

5.2.3 DRX da solução de TiO_2

Na Figura 25 é apresentado o difratograma obtido para o TiO_2 . Os picos encontrados para o semiconductor foram comparados aos padrões da ficha cristalográfica do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). O TiO_2 está presente na fase anatásio com 2θ : 25,3°; 37,8°; 48,0°; 53,9°; 62,1°; 68,1° e 74,0° (ficha 78-2486PDF, Anexo I) correspondendo aos planos (101), (004), (200), (105), (213), (116) e (107), respectivamente.

Neste caso, a equação de Scherrer (Equação 14) foi utilizada em todos os picos para estimar o tamanho do cristalito (ϵ) do TiO_2 , que foi de $5,0 \pm 0,6$ nm.

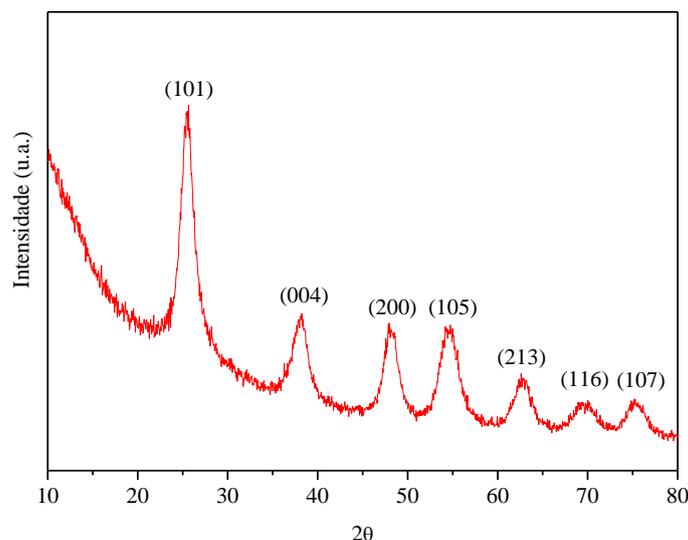


Figura 25 – Difratoograma de raios X do semiconductor TiO_2 .

5.2.4 MET da solução de TiO_2

A MET foi utilizada para analisar a distribuição das NPs de TiO_2 . Na Figura 26a é apresentada a imagem da solução de TiO_2 e seu respectivo histograma (Figura 26b). As partículas possuem forma esférica com um diâmetro médio de $4,59 \pm 0,3$ nm. Este resultado está em concordância com o obtido por DRX.

Observa-se que o histograma apresenta um formato assimétrico. Também aparecem dois picos no histograma com frequências relevantes (aproximadamente em 2,5 nm e 5,5 nm), o que evidencia uma população de partículas com diferentes diâmetros, o que corrobora os resultados obtidos pela análise de UV-Vis (Seção 5.2.1) onde foi observado bandas alargadas que caracterizam este comportamento.

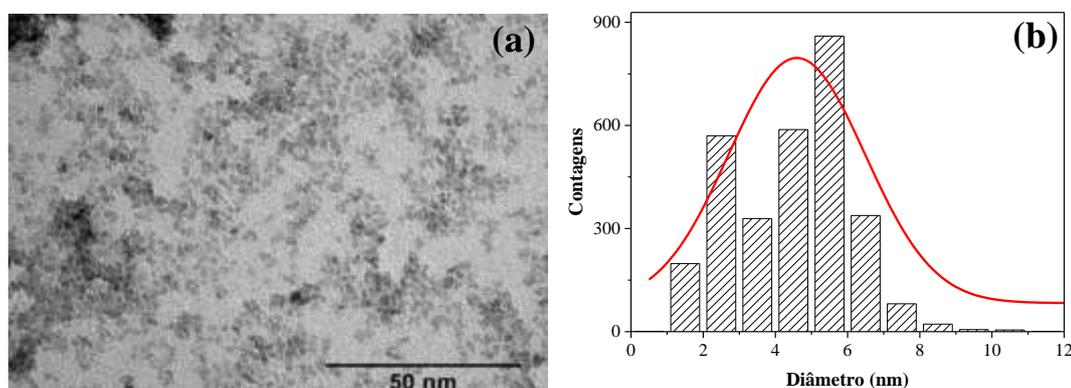


Figura 26 – (a) Imagem de MET da solução de TiO_2 e (b) seu respectivo histograma.

5.2.5 MEV do pó de TiO_2

A Figura 27a mostra a morfologia do pó de TiO_2 , e a Figura 27b apresenta o mapeamento químico composicional por meio de pontos (MP). Através da micrografia observam-se aglomerados/pedaços de tamanhos diversos (de 5 μm até 100 μm) devido ao processo de maceração do pó. Comprova-se a presença dos elementos químicos C (substrato), O e Ti por MP.

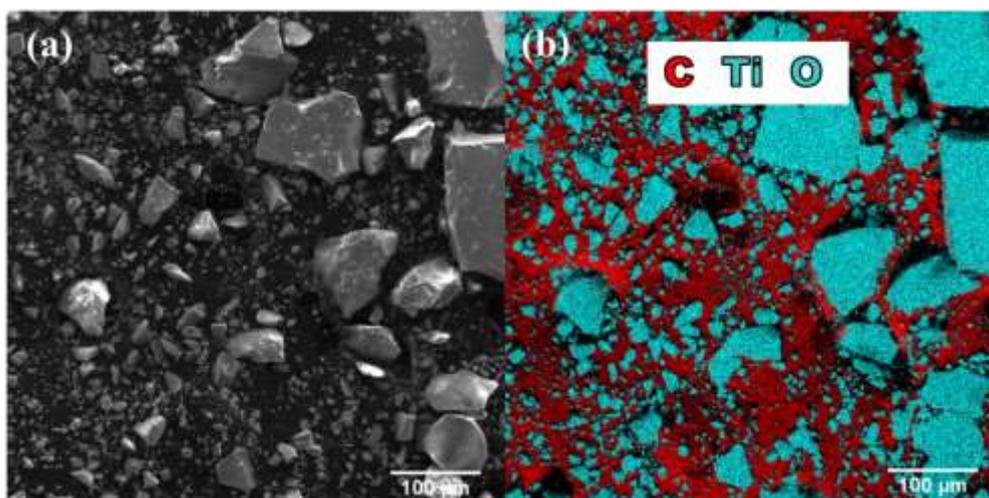


Figura 27 – (a) Imagem de MEV do pó de TiO_2 e (b) região mapeada de (a).

5.2.6 Área específica superficial e distribuição de tamanho de poros do pó de TiO_2

As isotermas de adsorção e dessorção do gás N_2 a 77K para a amostra do pó de TiO_2 estão apresentadas na Figura 28. P/P_0 representa a pressão relativa de vapor e, V o volume de N_2 adsorvido/dessorvido.

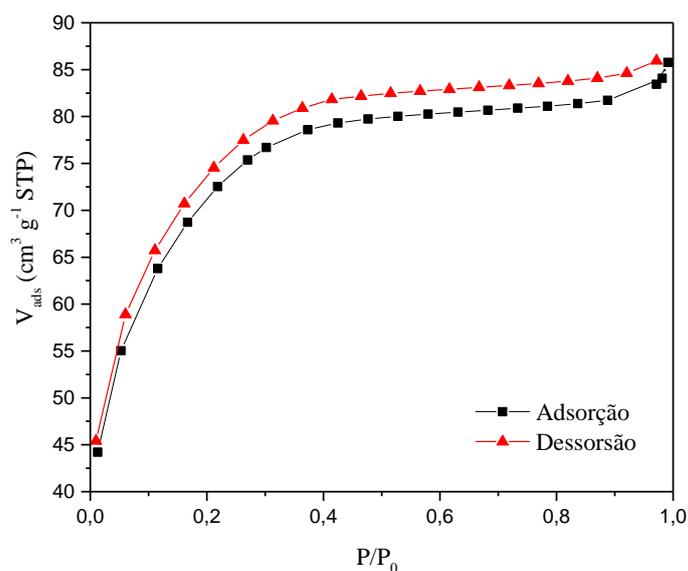


Figura 28 – Isotermas de adsorção/dessorção no N_2 a 77K da amostra do pó de TiO_2 .

Observando a Figura 28, o comportamento dessas isotermas é do tipo I, segundo a classificação da IUPAC [118], características de adsorventes com poros extremamente pequenos (0,8 nm a 1,8 nm de diâmetro de poros). Como consequência, há formação de uma única camada completa de moléculas adsorvidas sobre a superfície do adsorvente.

As isotermas da amostra de TiO₂ não exibem histerese e o valor da área específica superficial, determinada pelo método de BET, foi de 243,95 m².g⁻¹.

Para o TiO₂, o diâmetro médio dos poros foi de 2,3 nm, o que caracteriza estas amostras no limite de micro (abaixo de 2 nm) e mesoporosas (entre 2-50 nm). Também foi calculado o volume do poro apresentando um valor de 0,078351 cm³ g⁻¹.

5.2.7 Potencial Zeta (PZ)

Para o filme escolhido para este trabalho, ambas as soluções dos polieletrólitos apresentam pH = 4,0. Neste pH, o grau de ionização das cadeias de PAH é alto (95%), por outro lado, as cadeias do PAA estão 10% ionizadas. Entretanto, quando as multicamadas estão sendo formadas, o grau de ionização do PAA aumenta para ~70% de acordo com Yoo *et. al.* (1998) [126]. Isso resulta em um filme multicamadas onde os grupos -NH₃⁺ do PAH e -COO⁻ do PAA estão totalmente interligados eletrostaticamente [18,23].

No caso do TiO₂ em solução aquosa, a incorporação nas multicamadas é dependente da carga de sua superfície hidratada que é determinada pelas reações com íons H⁺ ou OH⁻ provenientes da água. A adição de íons H⁺ reduzirá o pH, tornando a superfície protonada e positivamente carregada (Equação 15). A adição de íons OH⁻ removerá hidrogênio da superfície e produzirá uma carga superficial negativa quando o pH for maior do que o da carga no ponto isoelétrico, isto é, da carga no ponto zero (PZC) da superfície. Quando o pH é igual ao PZC, a carga será neutra [127]. O PZC do TiO₂ anatásio é 6,8 ± 0,2 [128-130]. No pH de montagem dos filmes, a carga superficial do TiO₂ está de acordo com o que segue (Equação 15):



A Figura 29 mostra o esquema das interações eletrostáticas na formação das multicamadas do filme. A última camada depositada é a catiônica para que consiga interagir eletrostaticamente com a solução de -AuCl₄⁻. Conforme descrito na literatura

por Rubner *et. al.* (2008) [75], o pH da solução de $-\text{AuCl}_4^-$ influencia nas interações eletrostáticas do mesmo com os polieletrólitos nas multicamadas do filme. O $\text{pH} > 2,50$ do sal de ouro, interfere pouco nas multicamadas, pois não é ácido suficiente para quebrar as interações $-\text{COO}^- - \text{NH}_3^+$ formadas durante o processo de obtenção do filme. Em contrapartida, o $\text{pH} \leq 2,50$, favorece a quebra das interações eletrostáticas $-\text{COO}^- - \text{NH}_3^+$, convertendo os grupos $-\text{COO}^-$ em grupos $-\text{COOH}$. Este processo, por sua vez, torna os grupos $-\text{NH}_3^+$ livres para que ocorra a interação com o $-\text{AuCl}_4^-$. Nesse trabalho como é usado também o TiO_2 com carga positiva, poderão ocorrer interações eletrostáticas $-\text{Ti-OH}_2^+ - \text{AuCl}_4^-$ (Figura 29).

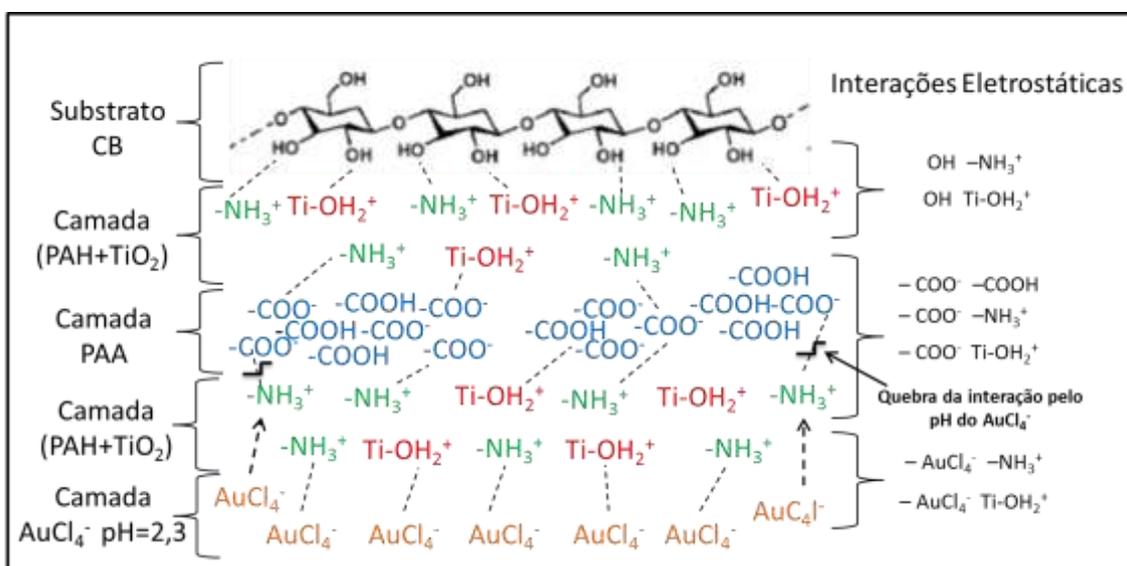


Figura 29 – Esquema das interações eletrostáticas na formação dos filmes finos.

Os valores do PZ foram medidos nas soluções dos polieletrólitos (PAH e PAA) e do TiO_2 e estão expostos na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de PZ das soluções dos polieletrólitos e do TiO_2 .

Solução	pH	Potencial Zeta (mV)
PAH	4,00	+286,00±0,33
TiO_2	2,90	+28,48±0,28
(PAH + TiO_2)	4,00	+33,67±0,38
PAA	4,00	+0,57±0,10

A solução de PAH obteve um valor positivo elevado no PZ, porque em $\text{pH} = 4,0$ esse polieletrólito está abaixo do seu pKa , ou seja, carregado com os grupos $-\text{NH}_3^+$. Conforme descrito na literatura [131], soluções estáveis são aquelas que o PZ encontra-se fora da faixa de $+30$ a -30 mV. Portanto, essa solução de PAH possui estabilidade.

Como mencionado anteriormente, quando a solução de TiO_2 está com o seu pH abaixo do PZC, a sua carga é positiva. Assim, o PZ da solução de TiO_2 , conforme Tabela 1, foi de $+28,48$ mV. O PZ para a solução de $(\text{PAH} + \text{TiO}_2)$ ficou positivo, pois ambas soluções individuais de PAH e TiO_2 também possuem valores positivos.

Quando o PZ é 0, quer dizer que é igual ao pKa dos polieletrólitos ou do PZC do TiO_2 . A solução de PAA em $\text{pH} = 4,0$, está próximo do seu pKa , por isso que seu PZ é aproximadamente 0. Sendo assim, a solução desse polieletrólito é menos estável.

Portanto, na formação dos filmes a solução de $(\text{PAH} + \text{TiO}_2)$ possui partículas carregadas positivamente que se repelem ficando mais dispersas nas camadas tornando estas mais lineares. Na solução de PAA, por outro lado, os grupos $-\text{COOH}$ e $-\text{COO}^-$ se aproximam formando aglomerados nas camadas, conforme mostrado no esquema da Figura 29, acarretando em camadas menos uniformes.

5.3 Caracterização dos filmes finos nanoestruturados obtidos

5.3.1 Caracterização dos Filmes sem NPs Au

5.3.1.1 Cromatografia Gasosa (CG)

A geração de H_2 foi quantificada por cromatografia gasosa. A Figura 30 apresenta os resultados da produção de H_2 da CB (filme a), do filme somente com polímeros $((\text{PAH}_{4,0}/\text{PAA}_{4,0})_{21})$ (filme b) e do filme com as soluções poliméricas e com a solução coloidal de TiO_2 $([(\text{PAH} + \text{TiO}_2)_{4,0}/\text{PAA}_{4,0}]_{21})$ (filme c) em μmol de H_2 produzido por cm^2 , em função do tempo de irradiação.

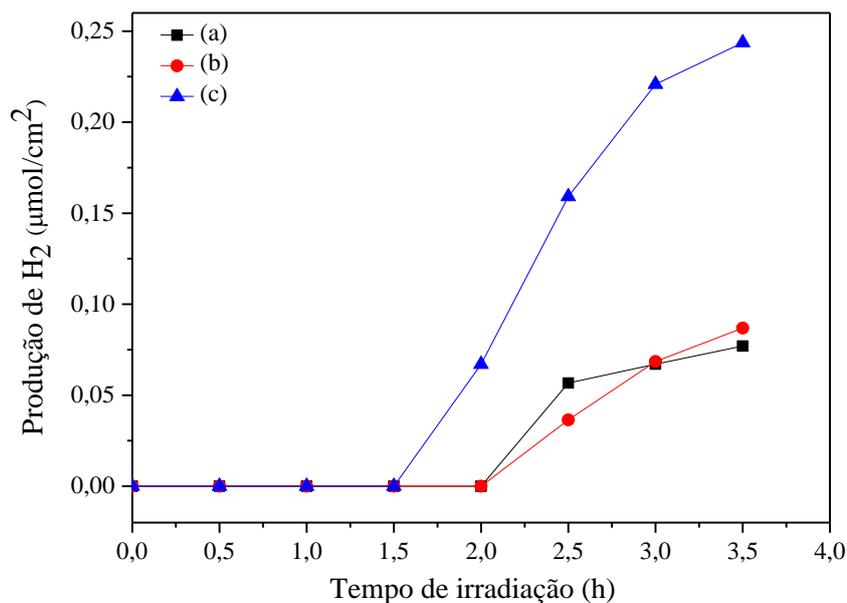


Figura 30 – Produção de H₂ para: (a) CB; (b) (PAH_{4,0}/PAA_{4,0})₂₁ e (c) [(PAH+TiO₂)_{4,0}/PAA_{4,0}]₂₁.

Na Figura 30 até 1,5 h não observou-se diferença significativa na produção de H₂ para os três filmes. Este resultado provavelmente ocorreu porque a velocidade da reação é mais lenta no início devido à eliminação de impurezas adsorvidas sobre a superfície dos filmes e a resistência de penetração dos filmes à radiação. Após 1,5 h de irradiação, a velocidade de reação foi mais rápida aumentando o potencial fotocatalítico.

Nos filmes (a) e (b) a produção de H₂ é similar e está relacionada à solução de água/etanol que a princípio produz H₂ quando irradiada. Os polieletrólitos fazem a função de organização devido às atrações eletrostáticas das multicamadas e nota-se que não contribuem para a geração de H₂ quando o filme (b) é comparado com o filme (a), o qual possui somente a CB.

No filme com a presença de TiO₂ observa-se que a produção de H₂ foi aproximadamente o triplo quando comparada com os outros filmes (a) e (b), pois o TiO₂, como foi descrito anteriormente, é um material com potencial fotocatalítico. Porém, sua absorção de luz ocorre somente na região do UV que corresponde aproximadamente a 4-5% [6] do espectro solar que alcança a superfície da Terra e sua recombinação das cargas fotogeradas diminui a eficiência do processo fotocatalítico. Desta maneira, estender o espectro para a região do visível para aumentar o tempo de vida das cargas fotogeradas e a não recombinação do par elétron/buraco é fundamental para um aumento no processo fotocatalítico. Em função disso, o TiO₂ torna-se mais eficiente quando combinado com NPs Au que absorvem luz no visível. Dessa forma foi

produzido o filme (c) e nele foram incorporadas as NPs Au para avaliar a atividade fotocatalítica, como será discutido na seção 5.3.2.

5.3.2 Incorporação das NPs Au no filme (c) em várias concentrações e tempos de exposição na luz UV

5.3.2.1 CG

Nota-se na Figura 31 que os filmes com a concentração de $1,25 \text{ mmol L}^{-1}$ (Figura 31a) foram os que mais produziram H_2 , quando comparados com os outros filmes finos de maiores concentrações de Au. A explicação para esse comportamento deve-se ao fato de que os cristais de Au são menores, como pode ser observado no MEV – seção 5.3.3.3 (Figura 34a) e estes estão distribuídos em todo o filme (Figura 35a), o que provavelmente irá formar NPs Au menores com maior área específica superficial favorecendo assim a atividade fotocatalítica para geração de H_2 .

Observa-se um aumento na produção de H_2 nos filmes com concentrações de $1,25 \text{ mmol L}^{-1}$ e 5 mmol L^{-1} em sal de ouro com tempos de até 24 h expostos a lâmpada UV para redução do sal de ouro à NPs Au. Nos filmes com tempos superiores a 24 h, ocorre uma diminuição na produção fotocatalítica. Já para os filmes com concentrações de $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em sal de Au ocorre um aumento da geração de H_2 até 6h de exposição à luz UV e após decai essa geração.

A variação das concentrações seguiu uma ordem onde foi dobrada e quadruplicada da concentração inicial, porém não existe relação com o fator tempo de irradiação. Provavelmente após certo tempo de exposição à lâmpada UV, no caso, após 24h para os filmes de $1,25 \text{ mmol L}^{-1}$ e 5 mmol L^{-1} e após 6h para o filme de $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ as NPs Au se aglomeram interagindo menos com a superfície do TiO_2 e por isso ocorre uma diminuição na produção de H_2 nos filmes.

Observando todas as produções, os filmes (c1-24), (c2-6) e (c3-24) apresentaram uma maior produção de H_2 em cada concentração de sal de Au. Portanto, foram escolhidos para serem analisados e comparados nas outras caracterizações apresentadas na seção 5.3.3.

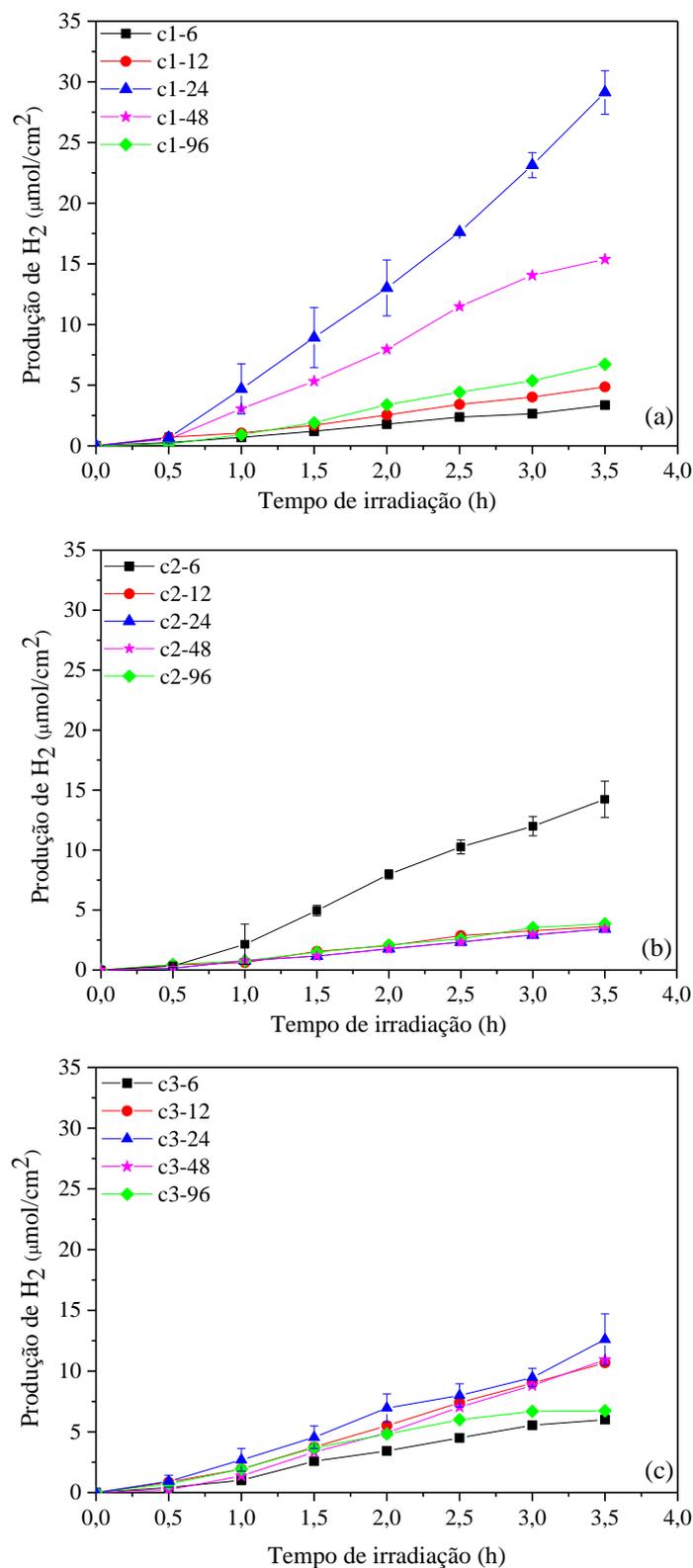


Figura 31 – Produção de H₂ para os filmes com diferentes concentrações da solução de HAuCl₄ – (a) 1,25 mmol L⁻¹; (b) 2,5 mmol L⁻¹ e (c) 5 mmol L⁻¹.

5.3.3 Efeito da concentração da solução de sal de ouro e do tempo de exposição na luz UV

5.3.3.1 UV-Vis

A Figura 32 apresenta os espectros dos filmes (c1-24), (c2-6), (c3-24) antes e depois de irradiados pelo simulador solar.

Os espectros dos filmes apresentam uma banda na região entre 300 e 335 nm, que corresponde à banda de absorção do TiO₂ e uma banda na faixa de 535 e 555 nm, correspondente a absorção de NPs Au. Sabendo que as bandas características do TiO₂ (Figura 22a) e das NPs Au (Figura 22b) são 279 nm e 520 nm [132], respectivamente, podem ser observados em todos os espectros de UV-Vis para o TiO₂ e NPs Au deslocamentos batocrômicos, ou seja, deslocamentos para comprimentos de onda maiores, devido provavelmente à aglomeração das nanopartículas [133]. Observa-se também na Figura 32 a banda de absorção da CB em ~273 nm nos filmes.

Os espectros dos filmes (c1-24) e (c2-6) exibem menores intensidades antes da irradiação. Já após a irradiação, ocorre uma melhor dispersão das NPs Au nos filmes e por isso a absorção aumenta conforme mostrado na Figura 32.

O filme com concentração de 5 mmol L⁻¹ não apresentou diferença de absorção antes e depois da irradiação pelo simulador solar.

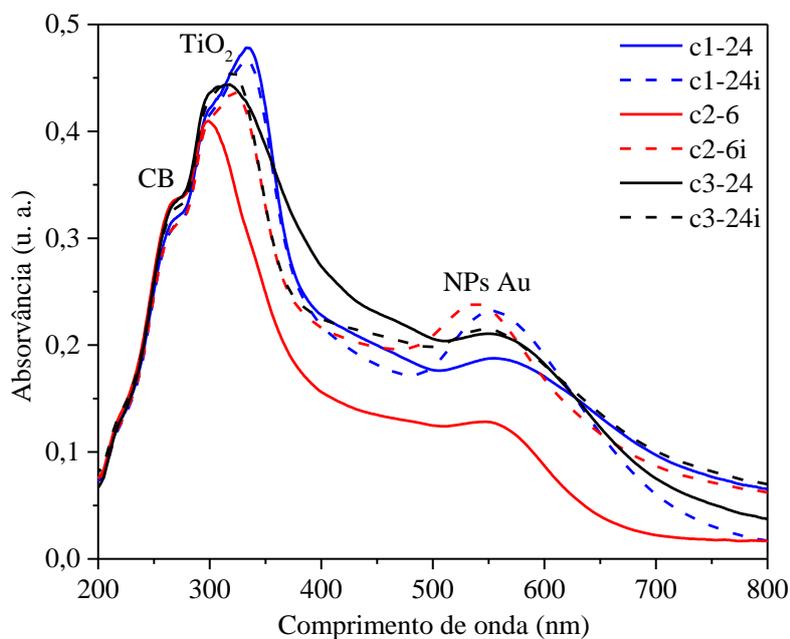


Figura 32 – Espectros dos filmes: c1-24; c1-24i; c2-6; c2-6i; c3-24 e c3-24i.

Na Figura 32, o filme que apresentou menor absorção de NPs Au foi o (c2-6) devido o tempo de exposição na luz UV ser menor que dos outros filmes, sendo assim, não ocorreu a redução completa dos íons de Au^{3+} . Já para este filme, depois da irradiação no simulador solar (c2-6i) obteve-se uma absorção mais alta, pois provavelmente durante a fotocatalise também aconteceu a redução dos íons Au^{3+} formando NPs Au.

5.3.3.2 DRX

A técnica de DRX foi utilizada para identificar os picos característicos da CB, TiO_2 e do Au (Figura 33). Através dos difratogramas observam-se picos da CB em $14,6^\circ$ e $22,6^\circ$ [115,116] e pico do TiO_2 em $25,3^\circ$, pico de maior evidência característica do TiO_2 (Figura 33).

O pico mais representativo do Au foi encontrado em 2θ : $38,18^\circ$, correspondente ao planos (111) nos filmes antes da irradiação. Após a irradiação foi observado também o pico em $44,5^\circ$ que corresponde aos planos (200). As interpretações qualitativas dos difratogramas foram efetuadas por comparação com os padrões de Au contidos no banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) na ficha n° 4-0784 (Anexo II).

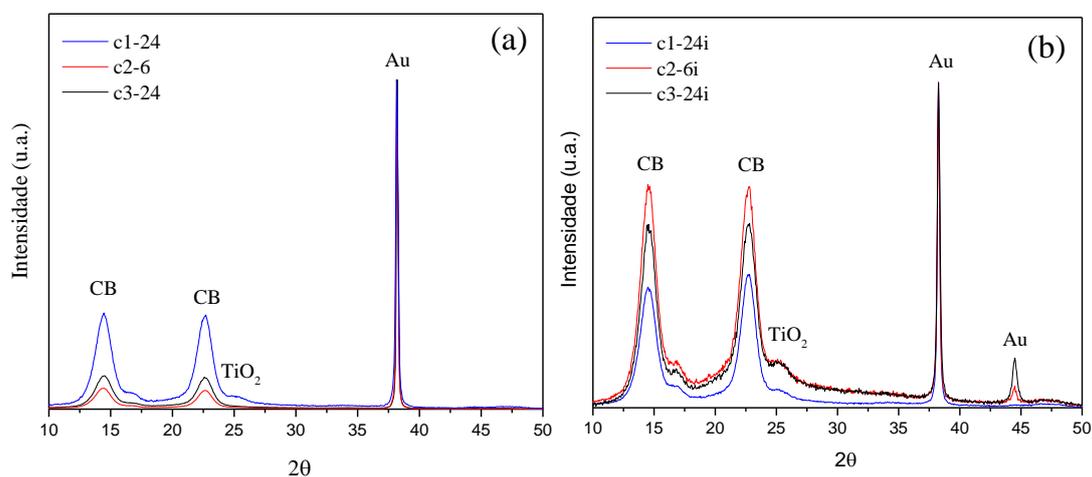


Figura 33 – Difratogramas dos filmes c1-24, c2-6 e c3-24 – (a) antes da irradiação e c1-24i, c2-6i e c3-24i – (b) depois da irradiação.

Na Tabela 8 estão os valores de cristalinidade da CB, calculados pelos métodos de Segal *et. al.* [111] e de Buschle-Diller e Zeronion [112] dos filmes antes e depois de irradiados. Comparando-se estes valores com aquele obtido para CB pura, 82,2%,

conclui-se que os filmes antes da irradiação possuem uma maior cristalinidade devido às mudanças estruturais da CB que ocorrem quando está sendo formado o filme de polieletrólitos/TiO₂. Sendo assim, a estrutura da CB terá melhor mobilidade, tornando-se mais organizada e mais cristalina quando comparada à CB pura. Após a irradiação, os filmes apresentaram uma leve diminuição da cristalinidade da CB. Essa diminuição pode ser atribuída à redução da quantidade de ligações de hidrogênio nas regiões mais ordenadas da CB, resultando na conversão destas em regiões mais desordenadas/amorfas [134], provavelmente pela CB formar ligações de hidrogênio com os polímeros e/ou TiO₂ nas multicamadas dos filmes (Figura 29) e devido à degradação pela irradiação.

Tabela 8 – Valores de cristalinidade da CB nos filmes antes e depois da irradiação.

Filmes	Cristalinidade da CB (%) pelo método Segal et. al.	Cristalinidade da CB (%) pelo método Buschle-Diller e Zeronion
(c1-24)	91,2 ±0,2	91,3±0,1
(c1-24i)	90,6±0,1	90,7±0,2
(c2-6)	89,2±0,2	89,3±0,2
(c2-6i)	87,7±0,2	87,8±0,1
(c3-24)	91,0±0,1	91,1±0,2
(c3-24i)	88,6±0,2	88,7±0,2

5.3.3.3 MEV

Os cristais de sal de ouro do filme (c) antes da exposição na luz UV, com concentrações de 1,25 mmol L⁻¹, 2,5 mmol L⁻¹ e 5 mmol L⁻¹, podem ser observados por MEV nas Figuras 34a, 34b e 34c, respectivamente.

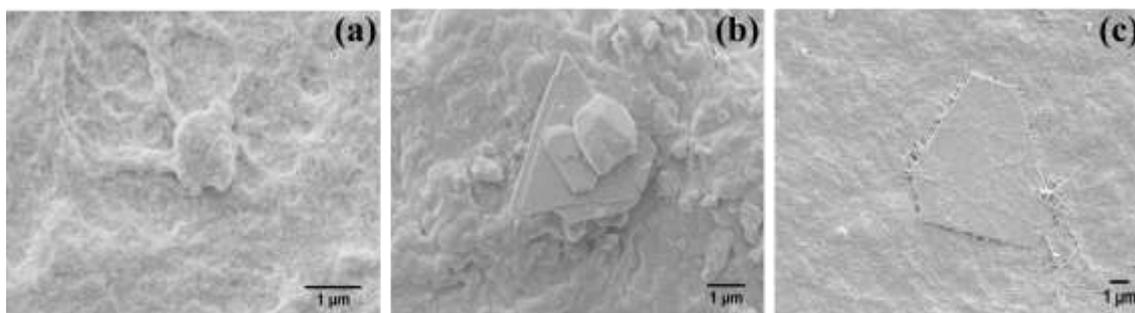


Figura 34 – MEV do filme (c) [(PAH+TiO₂)_{4,0}/PAA_{4,0}]₂₁ com diferentes concentrações do sal de ouro – (a) 1,25 mmol L⁻¹; (b) 2,5 mmol L⁻¹ e (c) 5 mmol L⁻¹.

Os tamanhos dos cristais medidos pelo programa *Image J* são de 1,28 μm , 4,15 μm e 7,00 μm nas concentrações de 1,25 mmol L^{-1} , 2,5 mmol L^{-1} e 5 mmol L^{-1} , respectivamente. Comparando esses tamanhos, nota-se que os cristais de ouro são maiores para a concentração maior de Au [135].

As Figuras 35, 36 e 37 apresentam as imagens de MEV para as amostras recobertas com ouro (a e b) e carbono (a1 e b1) dos filmes (c1-24), (c1-24i), (c2-6), (c2-6i), (c3-24) e (c3-24i) com seus respectivos mapeamentos químicos composicionais por meio de pontos (MP) (a2 e b2).

Quando os filmes são expostos à irradiação na luz UV ocorre a redução dos íons Au^{3+} formando Au(0). Na Figura 35a é observada a presença de grãos esféricos de Au na superfície do filme (c1-24), onde são confirmados pelo MP (Figura 35a2). A micrografia após a irradiação do simulador solar (Figura 35b) apresentou uma superfície irregular com pequenos aglomerados de Au. Pelo MP foi possível confirmar a presença de Ti disperso no filme antes e depois da irradiação.

Na superfície do filme (c2-6) (Figura 36a) nota-se aglomerações de tamanhos diversos de Ti e pouca presença de Au. Em contrapartida na Figura 36b, no filme depois da irradiação, são observados os grãos esféricos característicos de Au e o desaparecimento das aglomerações de Ti. As Figuras 36a2 e 36b2 confirmam o Ti e o Au nas superfícies do filme.

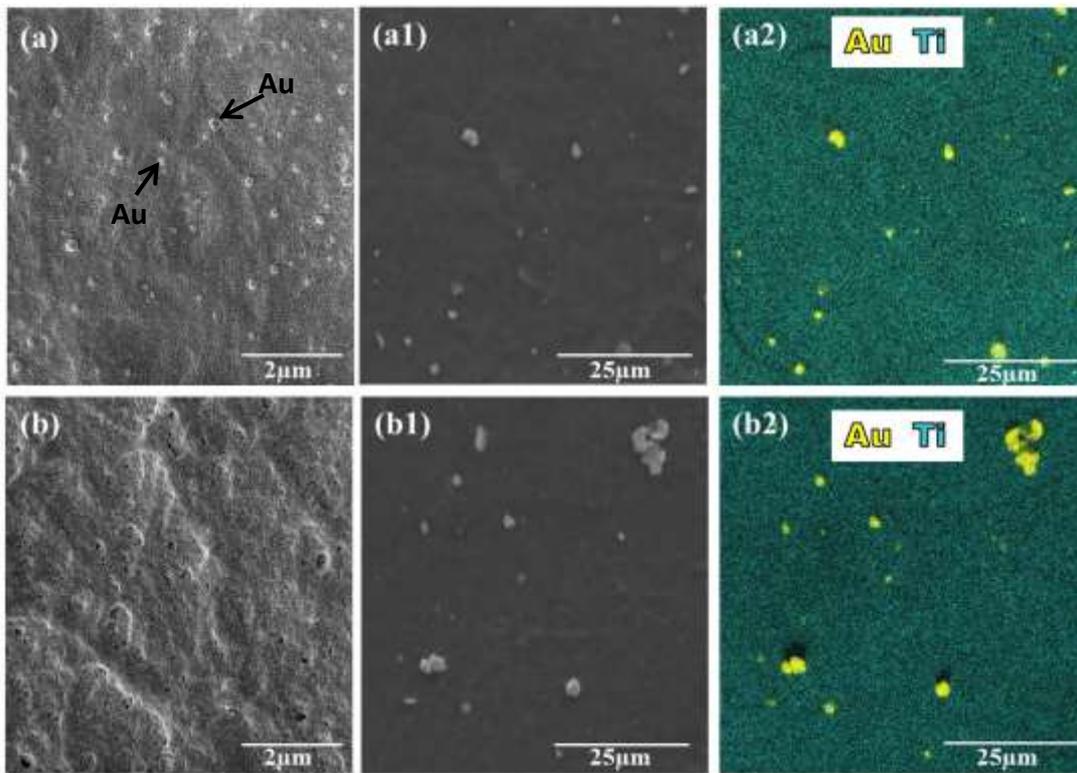


Figura 35 – MEV dos filmes: (a) c1-24 e (b) c1-24i recobertos com ouro; (a1) c1-24 e (b1) c1-24i recobertos com carbono e (a2) e (b2) presença de Au e Ti das regiões mapeadas dos filmes (a1) e (b1).

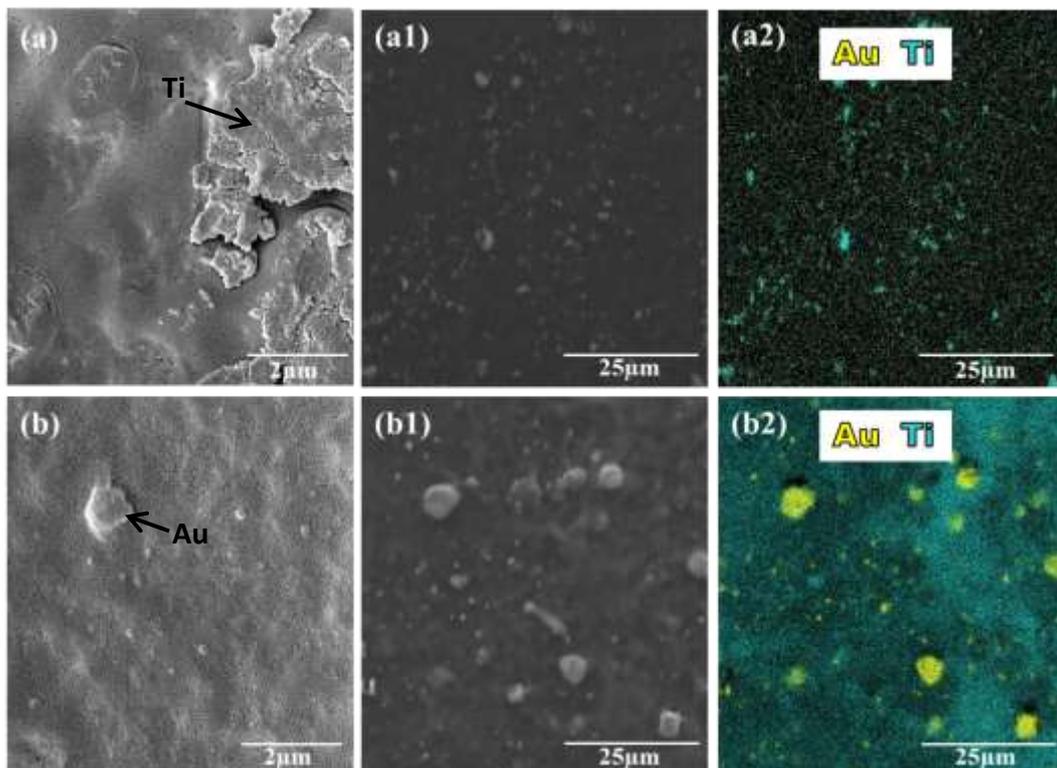


Figura 36 – MEV dos filmes: (a) c2-6 e (b) c2-6i recobertos com ouro; (a1) c2-6 e (b1) c2-6i recobertos com carbono e (a2) e (b2) presença de Au e Ti das regiões mapeadas dos filmes (a1) e (b1).

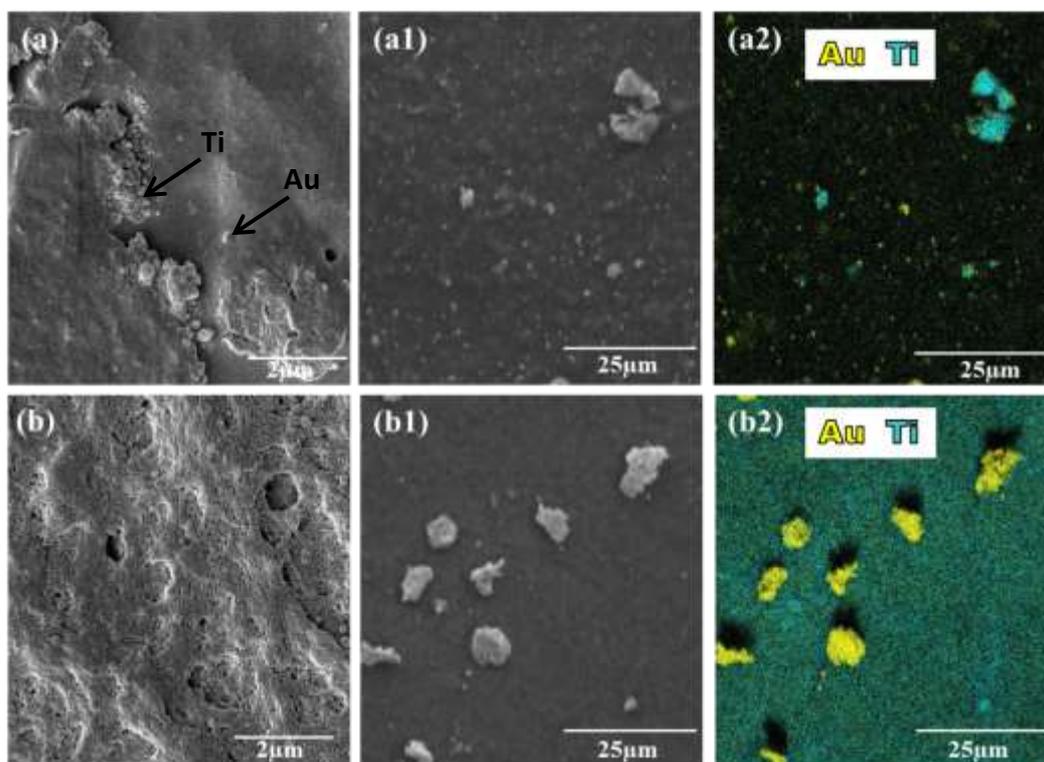


Figura 37 – MEV dos filmes: (a) c3-24 e (b) c3-24i recobertos com ouro; (a1) c3-24 e (b1) c3-24i recobertos com carbono e (a2) e (b2) presença de Au e Ti das regiões mapeadas dos filmes (a1) e (b1).

Na Figura 37a é observada a presença de *clusters* de Ti e Au formando ilhas de vários tamanhos na superfície do filme. Após a irradiação do filme (Figura 37b e c) a superfície apresentou aglomerados de Au, de tal modo que provavelmente não ocorreu a redução completa dos íons de Au³⁺. A presença de Ti e Au na superfície do filme foi confirmada pelos MP.

Nesse contexto, pelas micrografias foi possível observar que o filme com (c1-24) possui grãos de Au dispersos na matriz e a presença de Ti em toda a superfície sem aglomerações, revelando-se como um filme mais homogêneo.

5.3.3.4 MET

Para um melhor entendimento da morfologia e da distribuição das NPs Au nos filmes nanoestruturados foi usada à técnica de MET. Nas Figuras 38, 39 e 40 são apresentadas as imagens de MET dos filmes (c1-24), (c1-24i), (c2-6), (c2-6i), (c3-24) e (c3-24i).

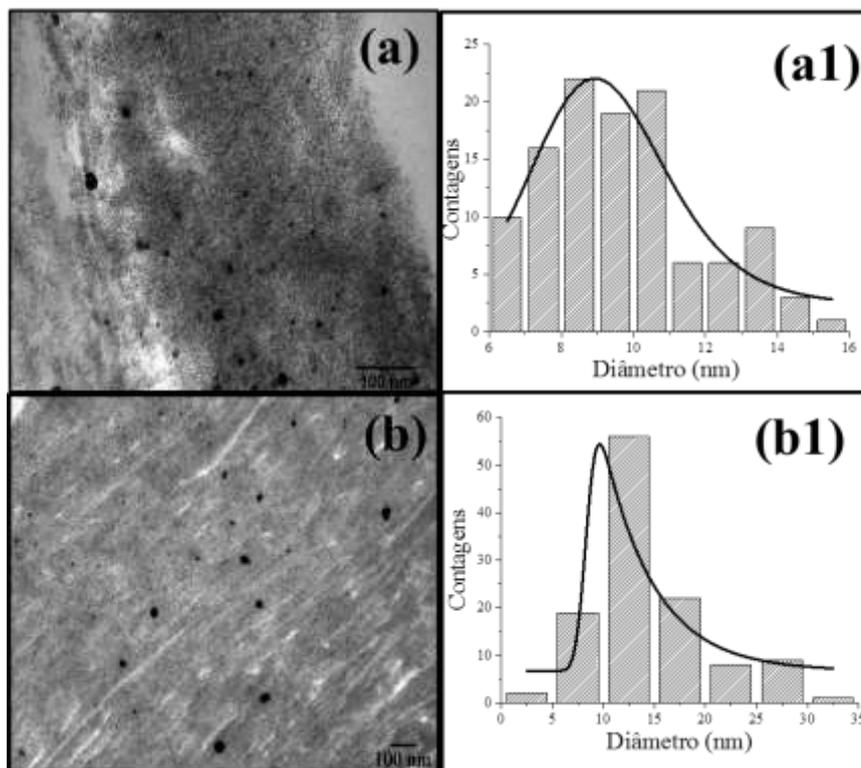


Figura 38 – Imagem de MET dos filmes (a) c1-24; (b) c1-24i; (a1) e (b1) histogramas de (a) e (b), respectivamente.

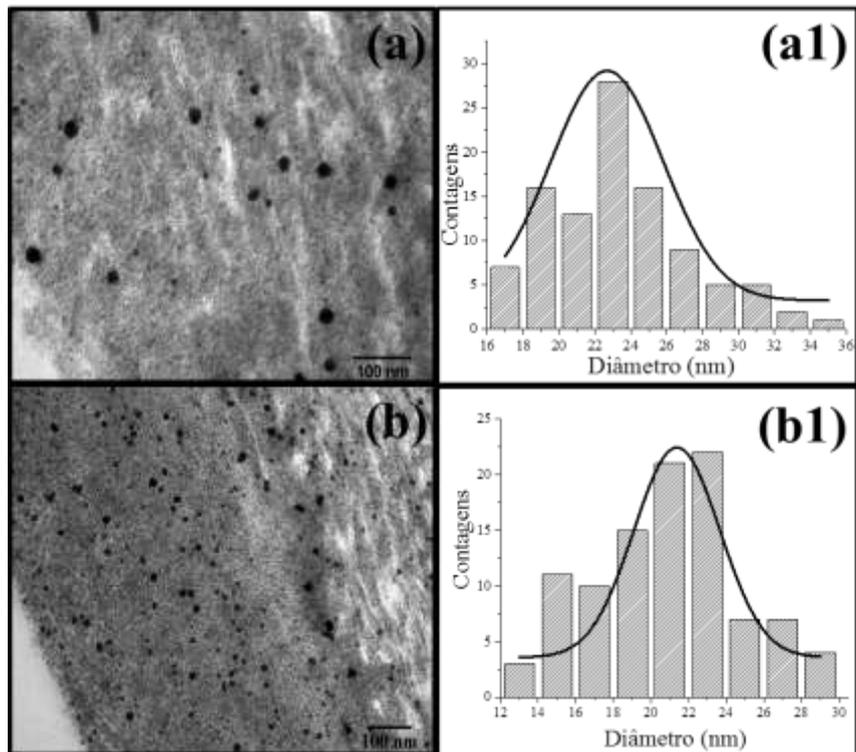


Figura 39 – Imagem de MET dos filmes (a) c2-6; (b) c2-6i; (a1) e (b1) histogramas de (a) e (b), respectivamente.

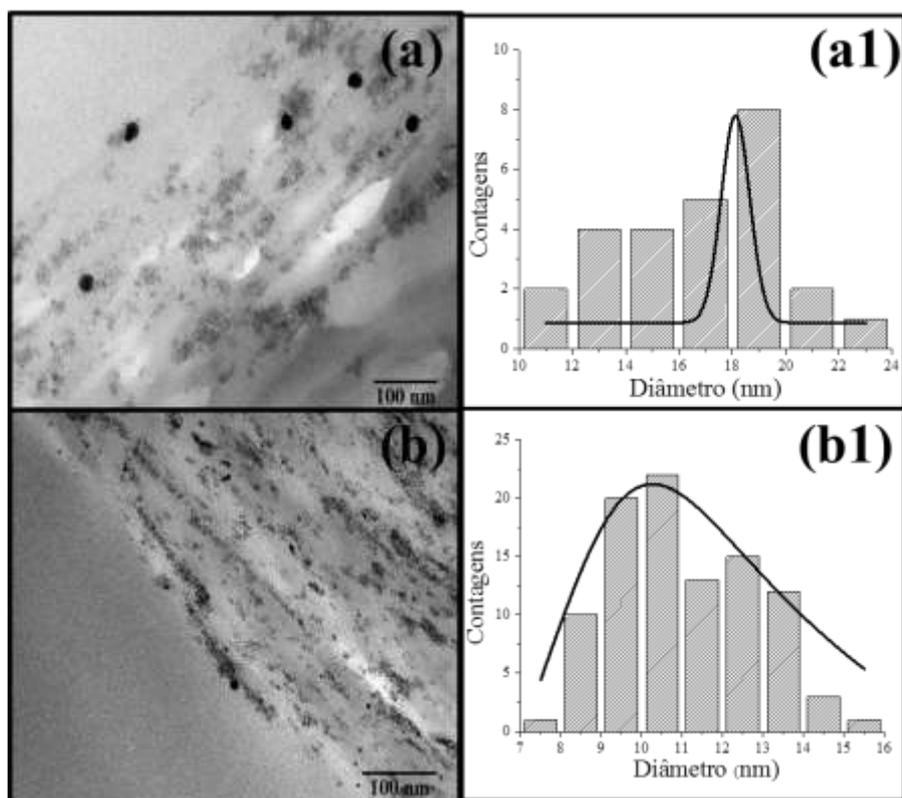


Figura 40 – Imagem de MET dos filmes (a) c3-24; (b) c3-24i; (a1) e (b1) histogramas de (a) e (b), respectivamente.

As imagens de MET mostram a incorporação das NPs Au nos filmes de diferentes concentrações. Pelos histogramas (Figuras 38a1 e 38b1) dos filmes (c1-24) e (c1-24i), os diâmetros médios das NPs Au são: 9 e 9 nm, respectivamente. Nota-se que o filme antes e depois de irradiado pelo simulador solar possui tamanho semelhante das NPs Au. A explicação para este comportamento deve-se ao fato de que, quando o filme foi exposto na luz UV ocorreu à redução completa do sal de ouro em NPs Au.

Nas micrografias apresentadas do filme (c2-6) na Figura 39, pode-se verificar que as NPs Au antes da fotocatalise apresentaram diâmetro médio de 23 nm e não tiveram uma incorporação homogênea no filme. O diâmetro médio das NPs Au na Figura 39b é de 20 nm. Neste filme, o tempo de redução pela luz UV não foi suficiente para reduzir todo o sal de ouro e assim facilitou uma maior redução dos íons de Au^{3+} na fotocatalise formando nanopartículas menores resultando em um filme mais homogêneo. Comportamento semelhante também foi observado no filme de maior concentração (c3-24), onde é possível observar na imagem da Figura 40a que as NPs Au apresentam tamanhos maiores (18 nm) quando comparadas com as do filme depois de irradiado (Figura 40b (10 nm)).

5.3.3.5 Área específica superficial e distribuição de tamanho de poros dos filmes

A área específica superficial, diâmetro do poro (d_{poro}) e volume do poro (V_{poro}), calculados pelos métodos de BET e BJH, respectivamente, para os filmes (c1-24), (c1-24i), (c2-6), (c2-6i), (c3-24) e (c3-24i) são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Área específica superficial, volume total e diâmetro de poros dos filmes analisados.

Filmes	Área específica superficial (m^2/g) ^a	d_{poro} (nm) ^b	V_{poro} (cm^3/g) ^c
CB	1,579	14,60	0,008090
(c1-24)	0,246	10,33	0,000419
(c1-24i)	0,751	11,97	0,001302
(c2-6)	0,579	17,38	0,001902
(c2-6i)	0,373	15,68	0,001253
(c3-24)	0,328	16,97	0,001344
(c3-24i)	1,065	6,44	0,001253

^a Determinado através das isotermas de adsorção-desorção de N_2 usando equação de BET.

^b Determinado através do tamanho de poro adsorvido usando o método de BJH.

^c Determinado através do volume acumulado adsorvido do poro usando método de BJH.

A área específica superficial e a porosidade dependem do arranjo das fibras. Fibras dispostas estreitamente têm menor porosidade e também menor área específica superficial [119, 136]. A área específica superficial mais baixa, no caso das amostras dos filmes em comparação com a CB, pode ser explicada em função da forte interação entre as cadeias de CB, que podem conduzir uma compactação dos poros na matriz de CB e, portanto, levar a uma redução de espaços vazios impedindo a penetração das multicamadas nos poros da CB. Além disso, estas interações fortes podem agrupar as fibras, o que acarreta na redução do volume por unidade de massa de amostra e conduzindo a uma diminuição na área específica superficial.

Nota-se na Tabela 9 que a área específica superficial dos filmes (c1-24i) e (c3-24i) aumenta em comparação com os filmes antes da irradiação (c1-24) e (c3-24). Esse aumento é devido à organização das fibras da CB. Na Figura 35b, na análise de MEV, observa-se que a superfície do filme (c1-24i) é mais rugosa possuindo buracos e fibras mais largas em comparação a Figura 35a, a qual mostra uma superfície mais lisa com fibras organizadas.

Para o filme (c2-6i), aconteceu o contrário. A área superficial diminuiu depois de o filme ser irradiado, de fato, por MEV mostra exatamente esse comportamento. A superfície do filme é mais homogênea e as fibras estão organizadas após a irradiação

(Figura 36b), devido provavelmente ao tempo de 6 h de exposição na luz UV ser menor do que dos outros filmes (c1-24) e (c3-24).

Segundo a IUPAC, [118] os resultados do tamanho de diâmetro de poro das amostras (Tabela 9) indicaram que todos os filmes utilizados são classificados como mesoporosos. As áreas específicas superficiais apresentadas na Tabela 9 não tiveram correlação com as concentrações de Au nos filmes e com a produção de H₂. Desta forma foram calculadas as estruturas das NPs Au nos filmes conforme os números mágicos (seção 5.3.3.6) para poder justificar a produção fotocatalítica.

5.3.3.6 Cálculo das estruturas das NPs Au nos filmes segundo os números mágicos

Baseado nos resultados obtidos por MET, adotou-se o tamanho médios das NPs Au para o cálculo do número total de átomos (Gn) e o número de átomos na superfície da partícula (Sn).

Inicialmente, realizou-se o cálculo do volume de uma esfera ($V_{\text{esfera}} = (4/3)\pi r^3$), onde r é o raio da nanopartícula sintetizada. A seguir, realizou-se o cálculo do volume da cela unitária (V_{cela}) com empacotamento cúbico de face centrada (cfc). Obteve-se o valor de $V_{\text{cela}} = 0,068 \text{ nm}^3$.

Através do valor do volume da cela unitária, pode-se calcular quantas celas caberiam em uma partícula média. Para tal, dividiu-se o volume da partícula em questão pelo volume da cela unitária ($n^\circ \text{ celas na partícula} = V_{\text{esfera}}/V_{\text{cela}}$).

Sabe-se que cada cela unitária contém 4 átomos de Au e, portanto, para a obtenção do número total de átomos na esfera, multiplica-se o número de celas por 4, obtendo-se assim o número total de átomos.

Conhecendo o Gn, pelas Equações 8 e 9, pode-se calcular o n e, conseqüentemente, o Sn.

Os números mágicos calculados para as NPs Au nos filmes (c1-24), (c2-6) e (c3-24) antes e depois de irradiados são apresentados na Tabela 10.

Observa-se na Tabela 10 que quanto maior o tamanho da nanopartícula formada, maior será o número total de átomos dessa partícula e, conseqüentemente, menor será o percentual de átomos superficiais (Sn/Gn). Dessa forma, as partículas menores tendem a apresentar um maior número de sítios ativos disponíveis já que possuem maior percentual de átomos na camada superficial.

Na fotocatalise, nanopartículas menores como no caso do filme (c1-24) têm maior atividade fotocatalítica devido a um maior contato dos sítios ativos das NPs Au

com a superfície do TiO₂ diminuindo a recombinação elétron/buraco. Isso foi observado na Figura 31 onde o filme (c1-24) produziu mais H₂ do que os filmes (c2-6) e (c3-24), os quais possuem NPs Au maiores.

Tabela 10 – Número total de átomos (G_n), números de átomos na superfície (S_n), percentagem de Sn e tamanho das NPs Au dos filmes (c1-24), (c1-24i), (c2-6), (c2-6i), (c3-24) e (c3-24i).

Filmes	Tamanho (nm)	G _n	S _n	S _n /G _n (%)
(c1-24)	9	22.440	3.242	14,44
(c1-24i)	9	22.440	3.242	14,44
(c2-6)	23	374.550	23.040	6,15
(c2-6i)	20	246.400	16.810	6,82
(c3-24)	18	179.540	13.690	7,62
(c3-24i)	10	30.780	4.000	13,00

5.3.3.7 Perfilometria

A Tabela 11 apresenta os resultados das medidas de varredura do perfilômetro na região do degrau entre a CB/filmes e o vidro.

Tabela 11 – Valores de espessura e rugosidade da CB e dos filmes.

Filmes	Espessura (μm)	Rugosidade (μm)
CB	7,45 ± 0,35	0,31 ± 0,05
(c1-24)	34,13 ± 2,33	2,04 ± 0,14
(c1-24i)	20,22 ± 0,25	0,67 ± 0,00
(c2-6)	48,43 ± 1,82	2,59 ± 0,13
(c2-6i)	25,53 ± 1,89	2,20 ± 0,28
(c3-24)	49,04 ± 2,60	1,97 ± 0,74
(c3-24i)	10,57 ± 0,71	0,62 ± 0,02

Nota-se que a espessura da CB foi de aproximadamente 7,45 μm, já para os filmes ocorreu um aumento na espessura devido as camadas de polieletrólitos + TiO₂ serem depositadas na CB e pela incorporação de NPs Au.

A espessura dos filmes automontados está diretamente relacionada com a concentração de Au. Nas concentrações de 2,5mmol e 5mmol, maior será a espessura do filme por possuir NPs Au de tamanho maior (Figura 39a1 e 40a1) e aglomerações de Au (Figuras 36a e 37a) quando comparados com a concentração de 1,25mmol (Figura 35a). Após os filmes serem irradiados no simulador solar a espessura diminui devido a maior

dispersão de NPs Au nos filmes mostrados nas Figuras 35b, 36b e 37b, e também provavelmente pela degradação dos polieletrólitos e da CB.

Pelos valores de rugosidade mostrados na Tabela 11, os filmes antes da irradiação no simulador solar são mais rugosos do que após a irradiação. Esse resultado está em concordância com as imagens de MEV dos filmes mostradas nas Figuras 35, 36 e 37. Isso se deve ao fato de que durante a fotocatalise ocorre o inchamento dos filmes e o aumento da mobilidade deles o que auxilia no processo de dispersão das NPs Au nos filmes, reduzindo as aglomerações e a rugosidade nos filmes.

5.3.3.8 GD-OES

Os perfis de tensão em função do tempo de erosão, para os filmes (c1-24), (c1-24i), (c2-6), (c2-6i), (c3-24) e (c3-24i), foram obtido por GD-OES e são mostrados na Figura 41.

Ao analisar a Figura 41, pode-se verificar a superfície dos filmes, onde aparece maior tensão de Au. Quando essa tensão diminui, cruzando com a tensão de Ti, aparece o filme e após há uma inversão de tensões, identificando o Ti com a maior tensão que está nas multicamadas do filme e o Au (menor tensão) que conseguiu penetrar no filme.

Comparando os filmes (c1-24) com (c1-24i) e (c3-24) com (c3-24i), pode-se concluir que os filmes antes da irradiação solar possuem superfícies mais espessas. Já para a comparação do filme (c2-6) com (c2-6i), verifica-se que a superfície antes da irradiação tem menor espessura.

Com relação à camada de Au presente nos filmes, pode-se observar na Figura 41 que o filme de maior concentração de Au (c3-24) possui maior tensão de Au na superfície comparado aos outros filmes (c1-24) e (c2-6).

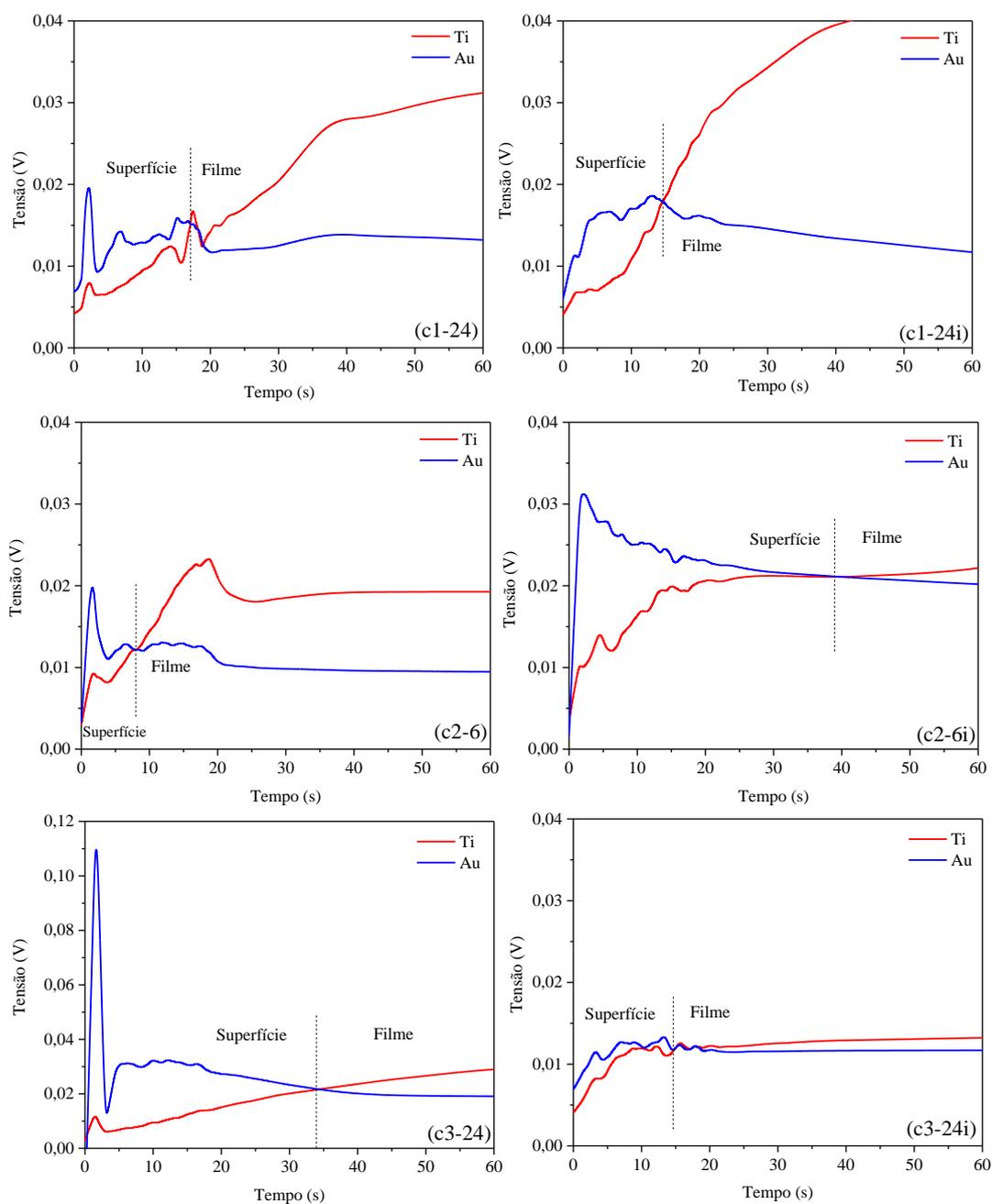


Figura 41 – Curvas de GD-OES dos filmes: c1-24; c1-24i; c2-6; c2-6i; c3-24 e c3-24i.

5.3.3.9 ICP-OES

Os dados das concentrações de Ti e Au nos filmes (c1-24), (c1-24i), (c2-6), (c2-6i), (c3-24) e (c3-24i) analisados por ICP-OES estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Concentração de Ti e Au nos filmes.

Filmes	mg de Ti/cm² no filme	mg de Au/cm² no filme
(c1-24)	0,010	0,024
(c1-24i)	0,013	0,007
(c2-6)	0,014	0,038
(c2-6i)	0,010	0,022
(c3-24)	0,013	0,025
(c3-24i)	0,012	0,031

As concentrações de Ti nos filmes deveriam ser as mesmas, pois foi usada a solução precursora somente em uma concentração. Porém, observa-se na Tabela 12 que as concentrações variaram um pouco devido à perda de material na preparação do filme, no entanto, mesmo assim ficaram na mesma ordem de grandeza.

A concentração de Au nos filmes em geral, é maior que a concentração de Ti, apesar da concentração de Ti na solução precursora ser superior à concentração de Au. Tanto o TiO₂ quanto o Au têm capacidade de se incorporarem no filme. O TiO₂ tem maior incorporação em função das suas menores dimensões e por ser utilizado no processo de preparação dos filmes em um pH que favoreceu a incorporação, enquanto que a maior parte do Au é depositada na superfície do filme. Este resultado corrobora com a análise de GD-OES (Figura 41), o qual mostra que a presença de Au é maior na superfície do filme e vai diminuindo em concentração conforme a profundidade do filme aumenta. Já o Ti está mais presente no interior do filme.

5.3.4 Estudo da variação de parâmetros e condições na automontagem do filme (c1-24)

Observando a Figura 42 é possível avaliar o efeito da variação de parâmetros alterados no filme (c1-24), o qual teve o maior potencial fotocatalítico, na produção de H₂.

O filme (c1-24) que produziu 29,12 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ de H₂ em 3,5h de irradiação foi reutilizado duas vezes, a primeira (c1-24a) produziu 8,12 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ e a segunda (c1-24b) 7,28 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ de H₂. A explicação para a redução da produção de H₂ provavelmente é que quando o filme é irradiado pela primeira vez perde sal de ouro para a solução de água/etanol, onde está imerso. Quando o filme é reutilizado mais duas vezes, a perda é mais baixa e por isso que essas soluções apresentam uma absorção menor que a do filme (c1-24) mostrada na Figura 43.

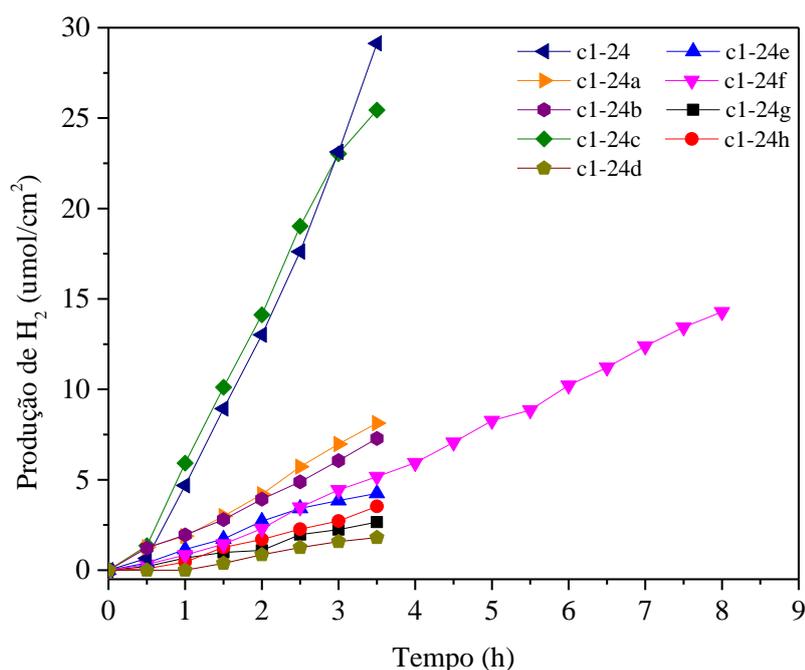


Figura 42 – Produção de H₂ para os filmes: (c1-24); (c1-24a) 1ª reutilização; (c1-24b) 2ª reutilização; (c1-24c) filme sem a etapa da luz UV; (c1-24d) filme no vidro; (c1-24e) filme sanduíche; (c1-24f) filme 43 camadas e 8 horas de fotocatalise; (c1-24g) filme sem polímeros e (c1-24h) filme c/ lavagem depois da luz UV.

Nota-se na Figura 42 que a produção de H₂ do filme (c1-24c), filme onde não foi utilizada a etapa da exposição da luz UV, é semelhante ao filme (c1-24), porém a solução de água/etanol após a irradiação do filme apresentou uma coloração rosa clara sendo identificada por uma leve banda de absorção de NPs Au (Figura 43) do que a solução do filme (c1-24). Além dessa banda, apresentou uma absorção na faixa de 250 a 300 nm, característica de sal de ouro. Essas bandas são observadas porque ocorre a diminuição dos íons de AuCl₄⁻ para as NPs Au na fotocatalise, liberando o sal de ouro em excesso e NPs Au para a solução de água/etanol.

Comparando o filme (c1-24d) que foi produzido no substrato de vidro com o filme (c1-24), preparado no o substrato de CB, é observada na Figura 42 que a produção de H₂ do filme (c1-24d) foi de 1,80 μmol h⁻¹ cm⁻², ou seja, reduziu 10x a atividade fotocatalítica. Este caso pode ser explicado pela rugosidade e interação dos substratos com os filmes. A CB é constituída por fibras entrelaçadas, como mostrada na Figura 20, e ligações de hidrogênio que podem interagir com as soluções de polímeros e TiO₂ do filme, ao contrário do substrato de vidro que possui uma superfície lisa e uniforme. Sendo assim, terá menor rugosidade. O vidro é constituído geralmente por silicatos com

redes conectadas tridimensionalmente, por isso terá uma menor interação com o filme fino.

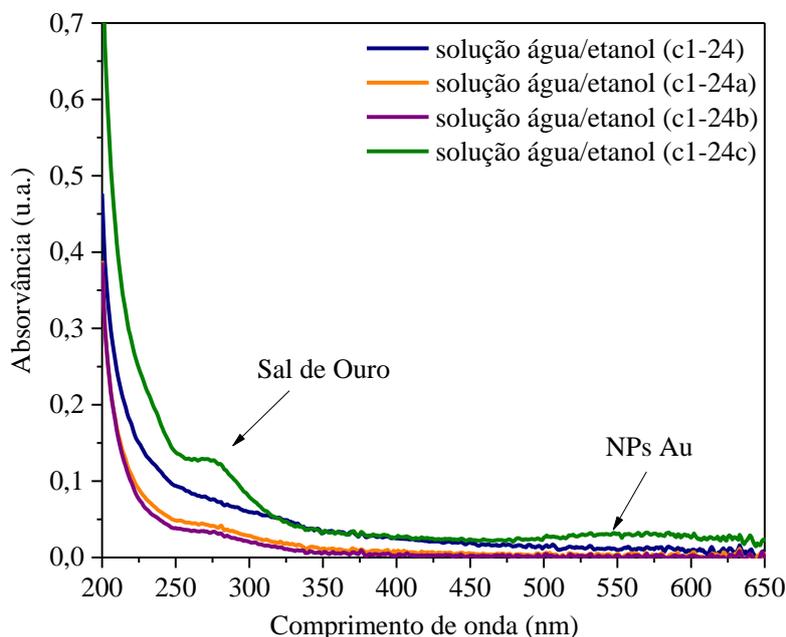


Figura 43 – Espectros de UV-Vis das soluções de água/etanol irradiadas dos filmes: c1-24; c1-24a; c1-24b e c1-24c.

O filme sanduíche (c1-24e) é o filme que após a exposição na luz UV por 24 h, foram realizadas mais 21 camadas somente de polímeros (PAH e PAA) para obter uma barreira entre o filme com TiO_2 e NPs Au e a irradiação do simulador solar. Esse filme produziu $4,24 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ em 3,5 h de irradiação (Figura 42). Quando a produção de H_2 desse filme é comparada com a do filme (b) somente com polímeros da Figura 30 ($0,08 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$), nota-se um aumento no potencial fotocatalítico. Esse aumento evidencia que a irradiação consegue ultrapassar o filme de polímeros (barreira), por não ser suficientemente espesso e portanto, o processo fotocatalítico acontece na superfície e no interior do filme e não somente na superfície dele.

O filme (c1-24f) foi feito com o dobro+1 de camadas, ou seja, 43 camadas sendo a última camada positiva (PAH+ TiO_2). Pode ser observado na Figura 42 que ocorreu uma redução no desempenho na produção de H_2 , quando comparado com o filme (c1-24). Esse comportamento ocorre, conforme a literatura [14,46], pois a limitação no caminho óptico da luz no filme. Esse mesmo filme foi irradiado por 8 h para acompanhar a fotocatalise onde não ocorreu a estabilização do processo fotocatalítico,

ou seja, o catalisador (TiO_2) não foi desativado até o final do tempo de irradiação no simulador solar.

No filme (c1-24g) foram depositadas 11 camadas somente de TiO_2 na CB (número de camadas depositadas pela solução catiônica no filme com 21 camadas) e o procedimento normal do sal de ouro com a etapa da exposição na luz UV. Observa-se na Figura 42 que o desempenho desse filme ficou inferior quando comparado ao filme (c1-24), o qual possui os polímeros, além do TiO_2 , em suas camadas. Isto se deve aos polieletrólitos que deixam o filme (c1-24) organizado e facilitam o efeito sinérgico entre o TiO_2 e NPs Au, envolvendo a injeção de elétrons no semicondutor inorgânico. Desta forma, a boa capacidade de separação de cargas do TiO_2 é combinada com a absorção na região visível das NPs Au, porém o filme (c1-24g) não possui interações com os polímeros tornando o dispositivo fotocatalítico menos eficiente.

No filme (c1-24h) onde foi realizada uma lavagem com água deionizada por 1 min. após a etapa da exposição da luz UV, o potencial fotocatalítico foi mais baixo que o filme (c1-24), devido à essa lavagem retirar o excesso de sal de ouro que estava na superfície do filme e conseqüentemente foi produzido menos H_2 na fotocatalise.

O filme (c1-24) avaliado neste trabalho apresentou uma taxa ($7,71 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ de H_2) de produção de H_2 por 3 h de irradiação mais alta quando comparada com a taxa ($0,23 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ de H_2) do melhor filme (S4-UV) estudado por Dal Acqua e colaboradores em 2015 [15]. O aumento apresentado na produção de H_2 do filme (c1-24) pode estar associado a diversos fatores tais como: concentração da solução de HAuCl_4 , espessura do filme, potência da lâmpada no simulador solar, distribuição e tamanho das NPs Au no filme.

Para a determinação da produção de H_2 do melhor filme irradiado (c1-24) por um período de 3,5 horas, utilizando o valor máximo de H_2 gerado pelo filme ($29,12 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$) o que corresponde a um consumo de energia de cerca de 1,05 kWh (levando-se em conta somente a potência da lâmpada de Xe (300W) utilizado como simulador solar), foi realizado uma hipótese de cálculo considerando que a irradiação anual solar no território brasileiro possui um valor médio aproximado de 2000 kWh [137] e insolação de 6h por dia. Assim, considerando que o volume do gás nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) é 22,4 L, pode-se estimar uma produção de H_2 de $7,44 \text{ L/dia cm}^2$ ou $6,7 \times 10^{-4} \text{ kg/dia cm}^2$. Lembrando que é uma projeção de cálculos para aplicar a produção de H_2 , por isso precisaria mais estudos para confirmar esta extrapolação.

Conforme site motor1.com [138], o veículo Mercedes Benz GLC F-Cell movido a H₂ possui 2 tanques de combustíveis totalizando 8,6 kg de H₂ resultando em uma autonomia estimada em 500 km. Sendo assim, se 1 m² do filme (c1-24) for irradiado por aproximadamente 31 h, levando em conta a mesma produção (29,12 μmol h⁻¹ cm²) ao longo do tempo, daria para encher os tanques de H₂ e andar uma distância de 500 km.

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho demonstrou que pela técnica camada por camada é possível preparar filmes finos automontados de polieletrólitos e TiO_2 suportados em CB e posterior incorporação de NPs Au para a produção de H_2 .

A etapa da luz UV foi eficiente, pois reduziu o sal de ouro em NPs Au nos filmes finos.

Foi possível observar que a CB foi um bom substrato quando comparado com o vidro, pois ela é flexível e além do mais pode interagir com as soluções de polieletrólitos e de TiO_2 na formação das multicamadas do filme.

Os filmes produzidos nesse trabalho indicaram que o TiO_2 é importante na formação das multicamadas e no processo de fotocatalise, porque em $\text{pH} = 4$ e com tamanho médio de NPs de 5 nm interage com os polieletrólitos no processo de formação dos filmes ajudando na atividade fotocatalítica.

Através das técnicas de caracterizações realizadas nesse trabalho foi mostrada a influência do tamanho das NPs Au nos filmes. O filme com concentração de $1,25 \text{ mmol L}^{-1}$ (c1-24) apresentou NPs Au menores (9 nm) comparado aos outros filmes (c2-6) e (c3-24), o que representa maior número de átomos na camada superficial nas NPs Au, assim, terão maiores interações com a superfície do semicondutor TiO_2 dificultando a recombinação elétron/buraco e resultando em uma maior atividade fotocatalítica.

Pelo resultado de MEV percebeu-se que a concentração de sal de ouro nos filmes está relacionada com o tamanho dos cristais de Au, quanto menor a concentração menor serão os cristais de Au.

Com o aumento de número de camadas do filme (c1-24) verificou-se que a produção de H_2 não aumentou devido o caminho óptico da luz que precisa percorrer uma distância maior da superfície até o substrato e assim terá menos radiação no semicondutor acarretando em uma menor eficiência.

Foi possível avaliar o efeito da variação de parâmetros alterados no filme (c1-24), o qual teve o maior potencial fotocatalítico na produção de H_2 . O filme (c1-24c), filme sem o processo da luz UV, apresentou uma produção de H_2 semelhante ao filme (c1-24), porém o inconveniente é a liberação do sal de Au em excesso e NPs Au na solução de água/etanol na fotocatalise enquanto que o filme (c1-24) apresenta a etapa da exposição da luz UV fixa as NPs Au no filme tendo um melhor aproveitamento no processo fotocatalítico.

Por fim, segundo a projeção de cálculos, constatou-se que aproximadamente 31 h de irradiação de 1 m² do filme (c1-24), levando em conta a mesma produção (29,12 μmol h⁻¹ cm²) ao longo do tempo, gera combustível H₂ para movimentar um carro com tanque de 8,6 kg de H₂ por aproximadamente 500 km.

7. REFERÊNCIAS

- 1- HUSSEIN, A. K. Applications of nanotechnology in renewable energies - A comprehensive overview and understanding. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, 2015, p.460-476.
- 2- PEREIRA, M.G. *et al.* The renewable energy market in Brazil: Current status and potential. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, 2012, p. 3786-3802.
- 3- ALENZI, N. *et al.* Photoelectrochemical hydrogen production from water/ methanol decomposition using Ag/TiO₂ nanocomposite thin films. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, 2010, p.11768-11775.
- 4- DHOLAM, R.; PATEL, N.; MIOTELLO, A. Efficient H₂ production by water-splitting using indium-tin-oxide/V-doped TiO₂ multilayer thin film photocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, 2011, p. 6519-6528.
- 5- SCOPUS, 2017. Disponível em: <<https://www.scopus.com>>. Acesso em 17 de fev. 2017.
- 6- NI, M. *et al.* A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 3, 2007, p.401-425.
- 7- STRATAKI, N. *et. al.* Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly efficient nanocrystalline titania films. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 77, n. 1-2, 2007, p. 184-189.
- 8- KONDARIDES, D. I. *et. al.* Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions. **Catalysis Letters**, v. 122, n.1-2, 2008, p.26-32.
- 9- SAKTHIVEL, S. *et. al.* Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterization and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst. **Water Research**, v. 38, 2004, p. 3001-3008.
- 10- SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂: testes fotocatalíticos. **Química Nova**, v. 33, 2010, p. 85-89.
- 11- KAMAT, P. V. Photophysical, photochemical and photo catalytic aspects of metal nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, 2002, p. 7729-7744.
- 12- SRINIVASAN, S. S.; WADE, J.; STEFANAKOS, E. K. Visible light photocatalysis via CdS/TiO₂ nanocomposite materials. **Journal of Nanomaterials**, v. 2006, 2006, p. 1-7.

- 13- CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. **Journal of photochemistry and Photobiology C-photochemistry Reviews**, v.6, n. 2-3, 2005, p. 186-205.
- 14- DAL' ACQUA, N. *et al.* Photocatalytic nanostructured self-assembled poly(allylamine hydrochloride)/poly(acrylic acid) polyelectrolyte films containing titanium dioxide-gold nanoparticles for hydrogen generation. **Journal Physical Chemistry C**, v.117, 2013, p. 23235-23243.
- 15- DAL' ACQUA, N. *et al.* Characterization and application of nanostructured films containing Au and TiO₂ nanoparticles supported in bacterial cellulose. **Journal Physical Chemistry C**, v.119, 2015, p. 340-349.
- 16- FARIA, A.C.R. *et al.* Preparation, characterization and application of polyelectrolytes/TiO₂/CdSe self-assembled films. **Thin Solid Films**, v. 551, 2014, p. 79-85.
- 17- VEBBER, M. C. *et al.* Hydrogen production by photocatalytic water splitting using poly(allylamine hydrochloride)/ poly(acrylic acid)/TiO₂/copper chlorophyllin selfassembled thin films. **International Journal of hydrogen energy**, v.4 1, 2016, p. 17995-18004.
- 18- DECHER, G.; SCHLENOFF, J. B. **Multilayer thin film**. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- 19- DONINI, I. A. N. *et al.* Biossíntese e recentes avanços na produção de Celulose Bacteriana. **Eclética Química**, São Paulo, v. 35, n.4, 2010, p. 165-178.
- 20- BARUD, H.S. *et al.* Antimicrobial bacterial cellulose-silver nanoparticles composite membranes. **Journal of Nanomaterials**, v. 2011, 2011, p. 1-8.
- 21- BARUD, H.S. *et al.* Transparent bacterial cellulose-boehmite-epoxi-siloxane nanocomposites. **Composites Part A Applied Science and Manufacturing**, v. 43, 2012, p. 973-977.
- 22- BURKE, S.E.; BARRETT, C.J. Acid-base equilibria of weak polyelectrolytes in multilayer thin films, **Langmuir**, v. 19, 2003, p. 3297-3303.
- 23- RUBNER, M.F.; CHOI, J. Influence of the degree of ionization on weak polyelectrolyte multilayer assembly. **Macromolecules**, v. 38, 2005, p.116-124.
- 24- MACHADO, G. *et al.* Structural control of gold nanoparticles self-assemblies by layer-by-layer process. **Nanoscale**, v. 3, 2011, p. 1717-1723.

- 25- POPIOLSKI, T. M. *et al.* Characterization of films of weak polyelectrolytes incorporated with poly(vinyl-pyrrolidone)-stabilized gold nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 12, 2012, p. 8023-8028.
- 26- NETO, E. G. **Evoluir sem Poluir – A era do hidrogênio, das energias sustentáveis e das células a combustível.** Curitiba: Brasil, 2005.
- 27- CLARK II, W. W.; RIFKIN, J. A green hydrogen economy. **Energy Policy**, v.34, n.17, 2006, p. 2630-2639.
- 28- SMITH, B.; SHANTHA, M. S. Membrane reactor based hydrogen separation from biomass gas – a review of technical advancements and prospects. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v.5, 2007, p.1-10.
- 29- HALLENBECK, P. C.; GHOSH, D. Advances in fermentative biohydrogen production: the way forward? **Trends in Biotechnology**, v.27, n.5, 2009, p.287-297.
- 30- VERMA, S. A review on solar hydrogen production techniques. **International Journal of Scientific Research**, v.4, n.1, 2015, p.420-423.
- 31- U.S-D.E.US- Department of energy (office of energy efficiency & Renewable Energy), 2016. Disponível em: <<http://energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cell-technologies-office>>. Acesso em 10 de out. 2016.
- 32- BENITO, M. *et al.* Bio-ethanol steam reforming: insights on the mechanism for hydrogen production. **Journal of Power Sources**, v.151, 2005, p.11-17.
- 33- LIN, S. Y. *et al.* Hydrogen production from coal by separating carbon dioxide during gasification. **Fuel**, v.81, n.16, 2002, p.2079-2085.
- 34- SHABANI, S.; DELAVAR, M. A.; AZMI, M. Investigation of biomass gasification hydrogen and electricity co-production with carbon dioxide capture and storage. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n.9, 2013, p.3630-3639.
- 35- JOSHI, A.S; DINCER, I; REDDY, B.V. Solar hydrogen production: a comparative performance assessment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, 2011, p.11246-11257.
- 36- ELSHARNOUBY, O. A critical literature review on biohydrogen production by pure cultures. **International journal of hydrogen energy**, v.38, 2013, p. 4945-4966.
- 37- BOZOGLAN, E.; MIDILLI, A.; HEPBASLI, A. Sustainable assessment of solar hydrogen production techniques. **Energy**, v.46, 2012, p. 85-93.
- 38- KOTHARI, A.; POTRAFKA, R.; GARCIA-PICHEL, F. Diversity in hydrogen evolution from bidirectional hydrogenases in cyanobacteria from terrestrial, freshwater

and marine intertidal environments. **Journal of Biotechnology**, v.162, n.1, 2012, p.105-114.

39- GHIRARDI, M. L. Photobiological H₂ production: theoretical maximum light conversion efficiency and strategies to achieve it. **Renewable Fuels from Sunlight and Electricity**, v.50, n.49, 2013, p.47-50.

40- BASAK, N. *et al.* Photofermentative molecular biohydrogen production by purple-non-sulfur (PNS) bacterian in various modes: the present progress and future perspective. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39, n.13, 2014, p.6853-6871.

41- MAEDA, K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: history and recent developments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**, v.12, n.4, 2011, p.237-268.

42- JACOBSSON, T. J. *et al.* Sustainable solar hydrogen production: from photoelectrochemical cells to PV-electrolyzers and back again. **Energy & Environmental Science**, v.7, n.7, 2014, p.2056-2070.

43- CURRAO, A. Photoelectrochemical water splitting, **CHIMIA International Journal for Chemistry**, v. 61, n. 12, 2007, p. 815-819.

44- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v.238, n.5358, 1972, p.37-38.

45- ROMANO, R. **Estrutura e modelos de ligação química para semicondutores III-V E II-VI**, LQES - Laboratório de Química do Estado Sólido, 2003, p. 1-32.

46- MOURÃO, H. A. J. L. *et al.* Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala manométrica. **Química Nova**, v. 32, 2009, p. 2181-2190.

47- YERGA, R. M. N. *et al.* Water splitting on semiconductor catalysts under visible-light irradiation. **Chemistry & Sustainability, Energy & Materials**, v.2, 2009, p. 471-485.

48- WEI, X. *et al.* Synthesis, characterization, and photocatalysis of well-dispersible phase-pure anatase TiO₂ nanoparticles. **International Journal of Photoenergy**, v. 2013, 2013, p. 1-6.

49- KANDIEL, T. A. Tailored titanium dioxide nanomaterials: anatase nanoparticles and brookite nanorods as highly active photocatalysts. **Chemistry of Materials**, v.22, 2010, p.2050-2060.

- 50- CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications. **Chemical Reviews**, v.107, n.7, 2007, p. 2891-2959.
- 51- FELTRIN, J. *et al.* Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos: Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade, **Cerâmica**, v. 59, 2013, p. 620-632.
- 52- LIAO, C.; HUANG, C.; WU, J. C. S. Review: hydrogen production from semiconductor-based photocatalysis via water splitting. **Catalysts**, v. 2, 2012, p. 490-516.
- 53- STEVANOVIC, A.; YATES, J. T. J. Electron hopping through TiO₂ powder: A study by photoluminescence spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry**, v.117, n.46, 2013, p.24189-24195.
- 54- GRIMES, C. A.; VARGHESE, O. K.; RANJAN, S. **Light, water, hydrogen: the solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis**, Springer US, 2011.
- 55- 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, 2010, p. 25202-25208.
- 56- SCHNEIDER, J. *et al.* Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. **Chemical Reviews**, v.114, n.19, 2014, p.9919-9986.
- 57- XING, J. *et al.* The size and valence state effect of Pt on photocatalytic H₂ evolution over platinized TiO₂ photocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39, n.3, 2014, p.1237-1242.
- 58- TAMAKI, Y. *et al.* Trapping dynamics of electrons and holes in a nanocrystalline TiO₂ film revealed by femtosecond visible/near-infrared transient absorption spectroscopy. **Comptes Rendus Chimie**, v.9, n.2, 2006, p.268-274.
- 59- YAMAKATA, A.; ISHIBASHI, T. ONISHI, H. Kinetics of the photocatalytic water-splitting reaction on TiO₂ and Pt/TiO₂ studied by time-resolved infrared absorption spectroscopy. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, v.199, 2003, p.85-94.
- 60- LEUNG, D. Y. C. *et al.* Hydrogen production over titania-based photocatalysts. **ChemSusChem**, v. 3, 2010, p. 681-694.
- 61- KENNEDY III, J. C.; DATYE, A.K. Photothermal heterogeneous oxidation of ethanol over Pt/TiO₂. **Journal of Catalysis**, v.179, 1998, p. 375-389.
- 62- SAKATA, T.. KAWAI, T. Heterogeneous photocatalytic production of hydrogen and methane from ethanol and water. **Chemical Physical Letter**, v.80, 1981, p. 341-344.

- 63- YANG, Y. Z.; CHANG, C. H.; IDRIS, H. Photo-catalytic production of hydrogen from ethanol over M/TiO₂ catalysts (M = Pd, Pt or Rh). **Applied Catalysis B: Environmental**, v.67, n.3-4, 2006, p.217-222.
- 64- NADA, A. A. *et al.* Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO₂ photocatalysts. **International Journal Hydrogen Energy**, v.30, n.7, 2005, p. 687-691.
- 65- LU, H. *et al.* Selective oxidation of sacrificial ethanol over TiO₂-based photocatalysts during water splitting. **Energy & Environmental Science** v.4, 2011, p. 3384-3388.
- 66- FREESTONE, I. *et al.* The Lycurgus Cup - A Roman Nanotechnology. **World Gold Council**, v. 40, n. 4, 2007, p. 270-277.
- 67- TEO, B. K.; SLOANE, N. J. A. Magic numbers in polygonal and polyhedral clusters. **Inorganic Chemistry**, v.24, 1985, p.4545-4558.
- 68- FARADAY, M. The bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v.147,1857, p. 145-180.
- 69- ZSIGMONDY, R. **Colloids and the ultramicroscope**. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1909.
- 70- SVEDBERG, T.; PEDERSEN, K.O. **The ultracentrifuge**. Oxford University Press, Oxford, 1940.
- 71- MIE, G. Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions. **Annalen Der Physik**, v.25, n.3, 1908, p.377-445.
- 72- SHARMA, V.; PARK, K.; SRINIVASARAO, M. Colloidal dispersion of gold nanorods: Historical background, optical properties, seed-mediated synthesis, shape separation and self-assembly. **Material Science and Engineering Reports**, v. 65, 2009, p. 1-38.
- 73- DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia**: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo: Artliber, 2006.
- 74- PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA, JUNIOR, O. N. Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 2, 2001, p. 228-235.
- 75- RUBNER, M. F. *et al.* Amine-rich polyelectrolyte multilayer nanoreactors for in situ gold nanoparticle synthesis. **Chemistry of Materials**, v. 20, 2008, p. 6756-6763.

- 76- TABRIZI, A.; AYHAN, F.; AYHAN, H. Gold nanoparticles synthesis and characterization. **Hacettepe Journal of Biology and Chemistry**, v. 37, n. 3, 2009, p. 217-226.
- 77- KIM, Y.; YANG, S. Y. Nanoparticle syntheses using non-porous and porous polyelectrolyte multilayers for biological applications. **Journal Nanoscience and Nanotechnology**, v.10, 2010, p. 6892-6895.
- 78- TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. Nucleation and growth process in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, n. 11, 1951, p.55 – 75.
- 79- TOMA, H. E. *et al.* The Coordination Chemistry at Gold Nanoparticles. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.21, 2010, p.1158–1176.
- 80- WANG, J. *et al.* Aspartic acid/L-cysteine/gold nanoparticle modified microelectrode for simultaneous detection of copper and lead. **Thin Solid Films**, v.520, 2012, p.6658–6663.
- 81- KUO, P. L., CHEN, C. C.; JAO, M. W. Effects of polymer micelles of alkylated polyethylenimines on generation of gold nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.109, 2005, p.9445–9450.
- 82- RYU, H. J. Imidazolium-based ionic liquids as efficient shape-regulating solvents for the synthesis of gold nanorods. **Angewandte Chemie International Edition**, v.47, 2008, p.7639–7643.
- 83- ISAEVA, E. I., KIRYUKHINA, S. N.; GORBUNOVA, V. V. Photochemical synthesis of silver and gold nanoparticles in polyhydric alcohols. **Russian Journal of General Chemistry**, v.83, 2013, p.619–623.
- 84- PAL, A. Photochemical synthesis of gold nanoparticles via controlled nucleation using a bioactive molecule. **Materials Letters**, v.58, 2004, p.529–534.
- 85- MARIN, M. L., MCGILVRAY, K. L.; SCAIANO, J. C. Photochemical strategies for the synthesis of gold nanoparticles from Au(III) and Au(I) using photoinduced free radical generation. **Journal of the American Chemical Society**, v.130, 2008, p.16572–16584.
- 86- WANG, L. *et al.* Photochemical synthesis and self-assembly of gold nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.312, 2008, p.148–153.
- 87- HUANG, W. C.; CHEN, Y. C. Photochemical synthesis of polygonal gold nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v.10, 2008, p.697–702.

- 88- BOUFI, S. In situ photochemical generation of silver and gold nanoparticles on chitosan. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.439, 2013, p.151–158.
- 89- HAMAGUCHI, K., KAWASAKI, H.; ARAKAWA, R. Photochemical synthesis of glycine-stabilized gold nanoparticles and its heavy-metal-induced aggregation behavior. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.367, 2010, p.167–173.
- 90- DONG, S.; ZHOU, S. Photochemical synthesis of colloidal gold nanoparticles. **Materials Science and Engineering B**, v.140, 2007, p.153–159.
- 91- SAGIV, J. Organized monolayers adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, n. 1, p. 92-98, 1980.
- 92- NASSAR, E. J. *et al.* Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “dip-coating”. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 5, 2003, p. 674-677.
- 93- CRESPILO, F. N. *et al.* Electrochemistry of layer-by-layer films: a review. **International Journal of Electrochemistry Science**, v.1, 2006, p.194-214.
- 94- HESS, M. *et al.* Terminology of polymers containing ionizable or ionic groups and of polymers containing ions. **Pure and Applied Chemistry**, v. 78, n. 11, 2006, p. 2067-2074.
- 95- SHIRATORI, S.S.; RUBNER, M. F. pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes. **Macromolecules**, v. 33, n. 11, 2000, p. 4213-4219.
- 96- PARK, S. Y. *et al.* Anomalous adsorption of polyelectrolyte layers. **Macromolecules**, v. 34, 2001, p. 3384-3388.
- 97- CRAWFORD, G. **Flexible flat panel displays**. J Wiley & Sons Ltd, Brown University, 1, 3.1.1, 2005.
- 98- GEFFROY, B.; LE ROY, P.; PRAT, C. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. **Polymer International**, n. 55, v. 6, 2006, p.572–582.
- 99- WEBER, A. *et al.* Thin glass polymer systems as flexible substrates for displays. **Society for Information Display**, v.5, 2002, p. 33-53.
- 100- SHIN, H. S. *et al.* In situ top-emission AMOLED on flexible metal foil. **Society for Information Display**, v.5, 2005, p. 1636-1642.

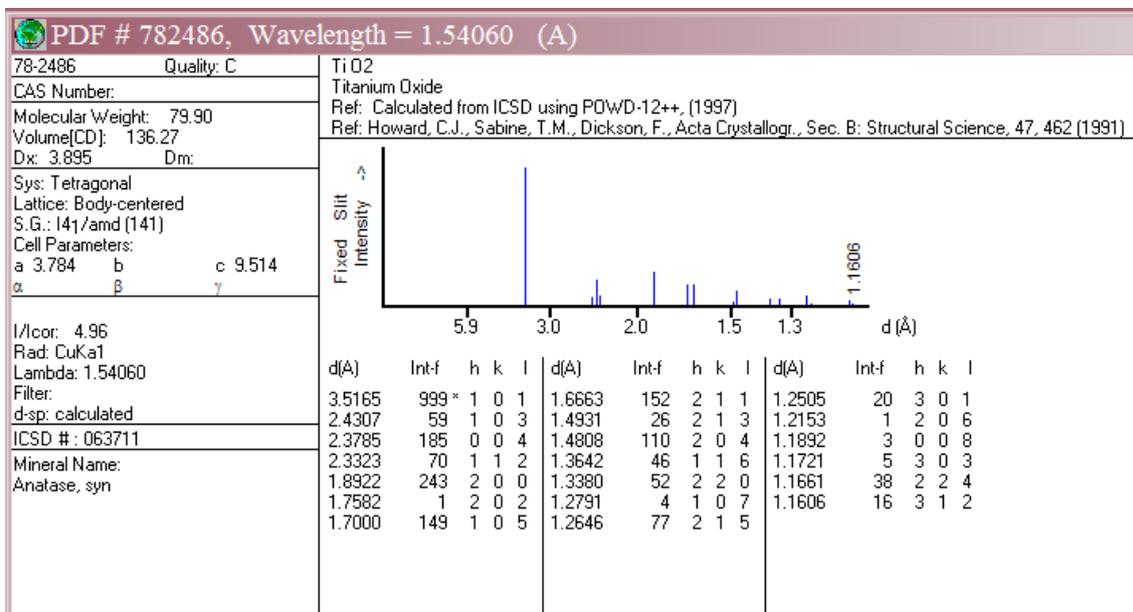
- 101- LOGOTHETIDIS, S. Flexible organic electronic devices: Materials, process and applications. **Materials Science and Engineering: B**, v.1-3, n.152, 2008, p.96–104.
- 102- SHODA, M.; SUGANO, Y. Recent advances in bacterial cellulose production. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 10, 2005, p. 1-8.
- 103- PECORARO, E. Bacterial cellulose from *Glucanacetobacter xylinus* : preparation, properties and applications. **Monomers, Polymers and Composite from Renewable Resources**. M.N. Belgacem & A. Gandini, 2008.
- 104- SHAH, N. *et al.* Review: Overview of bacterial cellulose composites: A multipurpose advanced material. **Carbohydrate Polymers**, v.98, 2013, p.1585– 1598.
- 105- HIRAI, A.; HORII, F. Cellulose assemblies produced by *acetobacter xylinum*. **ICR Annual Report**, v.6, 1999, p.28-29.
- 106- IGUCHI, M.; YAMANAKA, S.; BUCHIONO, A. A review: bacterial cellulose: a masterpiece of nature's arts. **Journal of Materials Science**, v.35, 2000, p.261-270.
- 107- TAYLOR, P.L.; HUSSHER, A.L.; BURREL, R.E. Impact of heat on nanocrystalline silver dressings Part I: Chemical and biological properties. **Biomaterials**, v.26, 2005, p.7221-7229.
- 108- AZIZ, Z.; ABU. S. F.; CHONG, N. J. A systematic review of silver-containing dressings and topical silver agents (used with dressings) for burn wounds. **Burns**, v. 38, 2012, p. 307–318.
- 109- TAUC, J. **Amorphous and liquid semi-conductors**. Plenum Press, New York, 1974.
- 110- PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. Springer, New York, 2005.
- 111- SEGAL, L. *et al.* An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, 1959, p. 786-794.
- 112- BUSCHLE-DILLER, G.; ZERONIAN, S. H. Enhancing the reactivity and strength of cotton fibers. **Journal Applied Polymer Science**, v.45, 1992, p.967-979.
- 113- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.
- 114- QU, P. *et al.* Polyethersulfone composite membrane blended with cellulose fibrils. **Bioresources**, v. 5, n. 4, 2010, p. 2323-2336.
- 115- ANTOINETTE, C. O. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, 1997, p. 173-207.

- 116- WADDA, M.; OKANO, T. Localization of I α and I β phases in alga cellulose revealed by acid treatments. **Cellulose**, v. 8, 2001, p. 173-207.
- 117- TOKOH, C. *et al.* Cellulose synthesized by acetobacter xylinum in the presence of acetyl glucomannan. **Cellulose**, v. 5, 1998, p. 249-261.
- 118- SING, K. S. W. *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v. 57, n.4. 1985, p. 603-619.
- 119- GUO, J.; CATCHMARK, J. M. Surface area and porosity of acid hydrolyzed cellulose nanowhiskers and cellulose produced by *Gluconacetobacter xylinus*. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, 2012, p. 1026- 1037.
- 120- YANAGIDA, S. *et al.* Preparation and photocatalytic activity of Keggin-ion tungstate and TiO₂ hybrid layer-by-layer film composites. **Applied Catalysis A: General**, v. 366, 2009, p. 148–153.
- 121- SHANG, Y. Synthesis of gold nanoparticles by reduction of HAuCl₄ under UV irradiation. **Solid State Sciences**, v. 15, 2013, p.17-23.
- 122- ZHANG, Z.; MAGARD, P. A. Investigation of photocatalytically-active hydrated forms of amorphous titania, TiO₂·nH₂O. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, V.186, 2007, p. 8–13.
- 123- SONG, Z.; HRBEK, J.; OSGOOD, R. Formation of TiO₂ nanoparticles by reactive-layer-assisted deposition and characterization by XPS and STM. **Nanoletters**, v.5, 2005, p.1327-1332.
- 124- MATHEW, S. *et al.* UV-Visible photoluminescence of TiO₂ nanoparticles prepared by hydrothermal method. **Jornal of Fluorescence**, v. 22, n. 6, 2012, p. 1563-1569.
- 125- MOHAN, R.; ARBOHLAVOVA, J.; HUBALEK, J. Water-dispersible TiO₂ nanoparticles via a biphasic solvothermal reaction method. **Nanoscale Research Letters**, v.8, n. 1, 2013, p. 503-506.
- 126- YOO, D.; SHIRATORI, S. S.; RUBNER, M. F. Controlling bilayer composition and surface wettability of sequentially adsorbed multilayers of weak polyelectrolytes, **Macromolecules**. v. 31, 1998, p. 4309-4318
- 127- ZENG, M. Influence of TiO₂ surface properties on water pollution treatment and photocatalytic activity. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 34, n. 3, 2013, p. 953-956.

- 128- DUTTA, P. K. *et al.* Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 278, 2004, p. 270–275.
- 129- LEE, D. *et al.* pH-Dependent structure and properties of TiO₂/SiO₂ nanoparticle multilayer thin films. **Chemistry of Materials**, v.19, 2007, p. 1427-1433.
- 130- ONG, S. T. Photodegradation of congo red and reactive yellow 2 using immobilized TiO₂ under sunlight irradiation. **World Applied Sciences Journal**. v. 9, n. 3, 2010, p. 303-307.
- 131- ALVAREZ-PUEBLA, R. A. *et al.* Role of nanoparticle surface charge in surface-enhanced raman scattering. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 9, 2005, p. 3787-3792.
- 132- MAYYA, K. S.; SCHOELER, B.; CARUSO, F. Preparation and organization of nanoscale polyelectrolyte-coated gold nanoparticles. **Advanced Functional Materials**, v. 13, n. 3, 2003, p. 183-188.
- 133- VIOL, L. S. Precipitação seletiva de tamanhos em nanopartículas semicondutoras coloidais de CdTe e CdSe: um estudo por espectroscopia UV-VIS, **Química Nova**, v. 34, 2011, p. 595-600.
- 134- TAKAI, M. *et al.* Biosynthesis of cellulose by *Acetobacter xylinum* III. x-ray studies of preferential orientation of crystallites in a bacterial cellulose membrane. **Polymer Journal**, v. 7, n. 2, 1975, p. 157-164.
- 135- LEE, K. Y. *et al.* Photosynthesis of Gold Nanoplates at the Water/Oil Interface. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 28, n. 12, 2007, p. 2514-2516.
- 136- GAO, C. A. *et al.* Preparation and characterization of bacterial cellulose sponge with hierarchical pore structure as tissue engineering scaffold. **Journal of Porous Materials**, v. 18, 2011, p. 139-145.
- 137- PEREIRA, E. B. *et al.* **Atlas Brasileiro de Energia Solar**, São José dos Campos, 2006.
- 138- **Motor1, 2017**. Disponível em: <<http://br.motor1.com/news/126068/mercedes-confirma-producao-do-glc-movido-a-hidrogenio-em-2017/>>. Acesso em 17 de fev. 2017

8. ANEXOS

I- Ficha cristalográfica do ICSD – 78-2486 (TiO₂ 100% anatase)



II- Ficha cristalográfica do JCPDS – 4-0784 (Ouro)

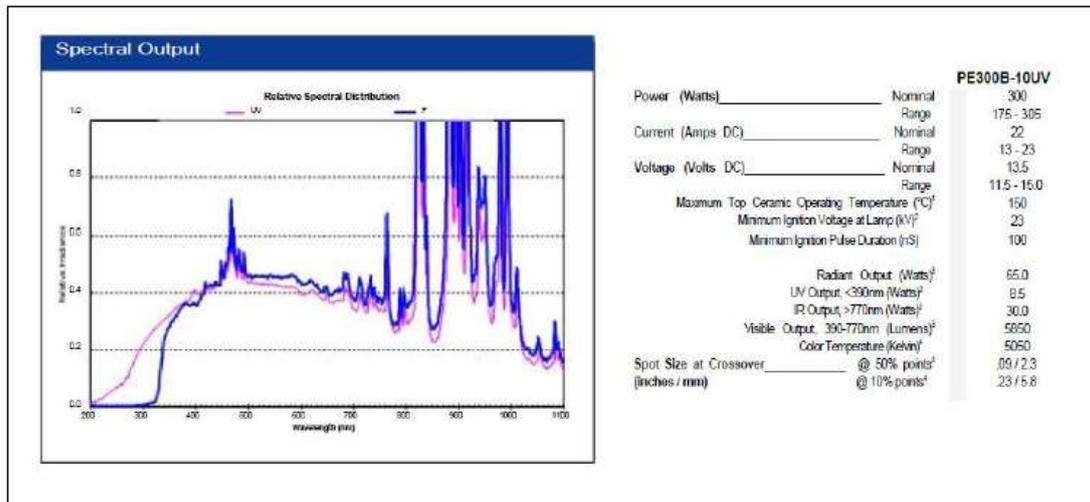
Fichas JCPDS

- Ouro – 4-0784

4-0784 MINOR CORRECTION

d	2.36	2.04	1.82	2.36	Au
4-0784					
I/I ₁	100	52	36	100	GOLD
4-0784					
Rad. CuKα	λ 1.5405	Filter Ni			
Dia.	Cut off	Coll.			
I/I ₁	G. C. DIFFRACTOMETER	d corr. abs.?			
Ref.	SWANSON AND TATGE, JC FEL. REPORTS, NBS (1950)				
Sys. CUBIC		S.G. O _h ^h - Fv3m			
a _x 4.0786	b _y	c _z	A	C	
a	β	γ	Z 4		
Ref. a b c					
δ α	δ α β	ε γ	Sign		
ZV	D _x 19.302mp	Color			
Ref.					
SAMPLE PURIFIED AT NES LABORATORY AND IS ABOUT 99.997% Au. AT 26°C TO REPLACE 1-1172, 1-1174, 2-1095					
d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
2.355	100	111			
2.039	52	200			
1.442	32	220			
1.230	26	311			
1.1774	12	322			
1.0195	6	400			
0.9358	23	331			
0.9120	22	420			
0.8325	23	422			

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



IV- Espectro Solar – 45% Visível, 5% UV e 50% Infravermelho

