



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

**Preparação e Caracterização de Filmes  
Nanoestruturados Suportados em Membrana de  
Celulose contendo Nanopartículas de Au e TiO<sub>2</sub> para  
Produção de H<sub>2</sub>**

Nicolle Dal' Acqua

Caxias do Sul, 2013

Nicolle Dal' Acqua

Preparação e Caracterização de Filmes Nanoestruturados  
Suportados em Membrana de Celulose contendo  
Nanopartículas de Au e TiO<sub>2</sub> para Produção de H<sub>2</sub>

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”, com orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Giovanna Machado e co-orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Janaina da Silva Crespo.

Caxias do Sul, 2013

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

D136p Dal'Acqua, Nicolle

Preparação e caracterização de filmes nanoestruturados suportados em membrana de celulose contendo nanopartículas de Au e TiO<sub>2</sub> para produção de H<sub>2</sub>. – Nicolle Dal'Acqua. 2013.

76 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2013.  
“Orientação: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Giovanna Machado”

1. Nanotecnologia. 2. Dióxido de titânio. 3. Gás hidrogênio. 4. Ouro.  
5. Ciência dos materiais. I. Título.

CDU 2.ed. : 620.3

Índice para o catálogo sistemático:

1. Nanotecnologia	620.3
2. Dióxido de titânio	661.882.22-14
3. Gás hidrogênio	661.96
4. Ouro	546.59
5. Ciência dos materiais	620.1

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária  
Márcia Servi Gonçalves – CRB 10/1500

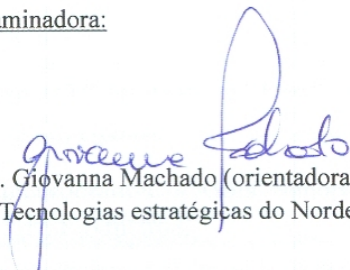
"Preparação e caracterização de filmes nanoestruturados suportados em membrana de celulose contendo nanopartículas de Au e TiO<sub>2</sub> para produção de H<sub>2</sub> ".

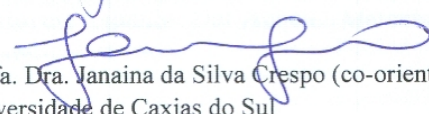
**Nicolle Dal' Acqua**

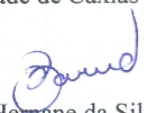
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento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

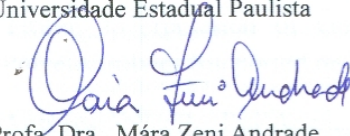
Caxias do Sul, 28 de maio de 2013.


Banca Examinadora:

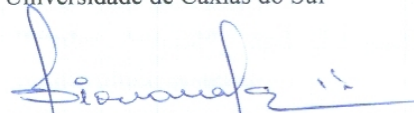
  
Prof. Dra. Giovanna Machado (orientadora)  
Centro de Tecnologias estratégicas do Nordeste

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

  
Prof. Dr. Hernane da Silva Barud  
Universidade Estadual Paulista

  
Prof. Dra. Mára Zeni Andrade  
Universidade de Caxias do Sul

  
Prof. Dra. Jadna Catafesta  
Universidade de Caxias do Sul

  
Prof. Dr. Marcelo Giovanella  
Universidade de Caxias do Sul

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL  
Sistema de Bibliotecas

## **TRABALHO APRESENTADO**

**Congresso:** XIII Simpósio Latinoamericano de Polímeros (SLAP), 2012, Bogotá.

**Título:** Preparação e Caracterização de Filmes Finos de Polieletrólitos Condutores para Sistemas Fotovoltaicos

**Autores:** Nicolle Dal'Acqua, Ana Claudia R. Faria, Anna Célia S. Arruda, Marcelo Giovanela, Giovanna Machado, Janaina S. Crespo.

## **TRABALHOS ACEITOS**

**Congresso:** 13<sup>th</sup> 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:** 29<sup>th</sup> International Conference of the Polymer Processing Society (PPS), 2013, Nuremberg.

**Título:** Incorporation of Gold Nanoparticles in Self-Assembling Films of Weak Polyelectrolytes Supported on Cellulose Membrane

**Autores:** Nicolle Dal'Acqua, Larissa Nardini Carli, Marcelo Giovanela, Giovanna Machado, Janaina S. Crespo.

**Congresso:** 29<sup>th</sup> International Conference of the Polymer Processing Society (PPS), 2013, Nuremberg.

**Título:** Assembly and characterization of thin films by conductive polymer for photovoltaic systems

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

## ARTIGO PUBLICADO

**Título:** Characterization of Films of Weak Polyelectrolytes Incorporated with Poly(vinyl-pyrrolidone)-Stabilized Gold Nanoparticles

**Autores:** Tatiane M. Popiolski, Nicolle Dal'Acqua, Ana Claudia R. Faria, Cintia L. G. Amorim, Renato B. Silva, Marcelo B. Pereira, Israel J. R. Baumvol, Marcelo Giovanela, Janaina S. Crespo, Giovanna Machado.

**Periódico:** Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 12, p. 8023-8028, 2012.

## ARTIGOS EM PREPARAÇÃO

**Título:** Incorporation of Gold Nanoparticles in Self-Assembling Films of Weak Polyelectrolytes

**Autores:** Tatiane M. Popiolski, Nicolle Dal'Acqua, Ana Claudia R. Faria, Marcelo Giovanela, Renato B. Silva, Marcelo Pereira, Gabriel Soares, Janaina S. Crespo, Giovanna Machado.

**Periódico:** Journal of Nanoscience and Nanotechnology

**Título:** Photocatalytic activity for hydrogen evolution of layer-by-layer self-assembly PAH/PAA films with Au-TiO<sub>2</sub> 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 B

## **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<sup>a</sup>. Giovanna Machado pelos seus ensinamentos, amizade, dedicação e oportunidade oferecida, por tudo que representa para mim;

À minha co-orientadora Profa. Dr<sup>a</sup>. Janaina da Silva Crespo pelo grande apoio, dedicação e confiança em mim depositada para o desenvolvimento deste trabalho;

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

Às amigas Ana Claudia Rangel Faria e Rosiana Boniatti, por estarem sempre dispostas a me ajudar;

Em especial agradeço a minha família, por sempre acreditarem em mim, pelo apoio e incentivo. E ao Jones pelo companheirismo, compreensão e pelos estímulos contínuos que permitiram minha dedicação a este trabalho;

Aos professores e colegas do Mestrado, e a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho;

Ao CNPq pelo apoio financeiro;

Aos professores da comissão examinadora.

*“O sucesso nasce do querer, da determinação  
e persistência em se chegar a um objetivo.”*

*(José de Alencar)*



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>20</b>
<b>2.1 Nanotecnologia .....</b>	<b>20</b>
<b>2.2 Filmes finos automontados.....</b>	<b>21</b>
<b>2.3 Substratos flexíveis .....</b>	<b>22</b>
2.3.1 Celulose bacteriana (CB) .....	22
<b>2.4 Técnica camada por camada (LbL) para obtenção dos filmes finos.....</b>	<b>25</b>
<b>2.5 Polieletrólitos .....</b>	<b>26</b>
2.5.1 Classificação dos polieletrólitos.....	27
2.5.2 Polieletrólitos fracos.....	28
<b>2.6 Semicondutores .....</b>	<b>29</b>
2.6.1 Dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) .....	30
<b>2.7 Nanopartículas metálicas .....</b>	<b>33</b>
2.7.1 Nanopartículas de ouro (NPs Au) .....	34
<b>2.8 Produção de H<sub>2</sub> por fotocatalise .....</b>	<b>35</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>37</b>
<b>3.1 Substratos .....</b>	<b>37</b>
<b>3.2 Preparação das soluções .....</b>	<b>37</b>
3.2.1 Polieletrólitos .....	37
3.2.2 Semicondutor .....	38
3.2.3 Sal de ouro.....	38
3.2.4 NPs Au reduzidas por citrato de sódio .....	38
<b>3.3 Deposição de multicamadas dos filmes .....</b>	<b>38</b>
<b>3.4 Incorporação das NPs Au nos filmes finos .....</b>	<b>40</b>
<b>3.5 Caracterização das amostras .....</b>	<b>40</b>
3.5.1 UV-Vis .....	41

3.5.2 FTIR .....	41
3.5.3 DRX .....	41
3.5.4 MEV .....	42
3.5.5 MET .....	42
<b>3.6 Medidas de produção de H<sub>2</sub> .....</b>	<b>43</b>
3.6.1 CG .....	43
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>45</b>
<b>4.1 Caracterização dos materiais inorgânicos .....</b>	<b>45</b>
4.1.1 UV-Vis das soluções de TiO <sub>2</sub> e de H <sub>2</sub> AuCl <sub>4</sub> .....	45
4.1.2 UV-Vis das NPs Au reduzidas com citrato de sódio .....	46
4.1.3 DRX do TiO <sub>2</sub> .....	46
<b>4.2 Caracterização da celulose bacteriana (CB) .....</b>	<b>47</b>
4.2.1 FTIR da CB .....	47
4.2.2 MEV da CB.....	48
<b>4.3 Definição dos filmes a serem estudados.....</b>	<b>49</b>
4.3.1 Definição do pH dos polieletrólitos .....	49
4.3.2 Escolha da CB e definição do pH da solução de H <sub>2</sub> AuCl <sub>4</sub> .....	51
<b>4.4 Caracterização dos filmes .....</b>	<b>53</b>
4.4.1 UV-Vis .....	53
4.4.2 DRX .....	55
4.4.3 MEV .....	57
4.4.4 MET .....	61
<b>5. APLICAÇÃO DOS FILMES NA PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub> .....</b>	<b>64</b>
5.1 Fotocatálise por CG .....	64
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>66</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>67</b>

<b>8. ANEXOS .....</b>	<b>75</b>
<b>8.1 Ficha cristalográfica do ICSD – 78-2486 (TiO<sub>2</sub> 100% anatase) .....</b>	<b>75</b>
<b>8.2 Ficha cristalográfica do JCPDS – 4-0784 (Ouro).....</b>	<b>75</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Geração de eletricidade por combustíveis em trilhão de kWh/ano. ....	18
<b>Figura 2</b> - Região de domínio da Nanotecnologia comparada com uma faixa que compreende desde a macroestrutura até dimensões subatômicas (escala logarítmica)..	20
<b>Figura 3</b> - Estrutura química da celulose.....	23
<b>Figura 4</b> - a) Micrografia eletrônica de transmissão de bactérias <i>Gluconacetobacter xylinus</i> excretando fibrilas de celulose; b) Micrografia eletrônica de varredura da celulose incluindo as bactérias <i>Gluconacetobacter xylinus</i> . ....	24
<b>Figura 5</b> - Sistema de fabricação de uma bicamada de filmes automontados por LbL.	26
<b>Figura 6</b> - Representação do equilíbrio dos polieletrólitos PAH e PAA em meio aquoso. ....	28
<b>Figura 7</b> - Diagrama representativo das bandas de energia para material isolante, semicondutor e condutor. ....	29
<b>Figura 8</b> - Esquema representativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna do semicondutor TiO <sub>2</sub> sob irradiação. ....	31
<b>Figura 9</b> - Mecanismo para a produção fotocatalítica de H <sub>2</sub> utilizando-se TiO <sub>2</sub> .....	32
<b>Figura 10</b> - Cálice de Licurgo : (a) por luz refletida; (b) por luz transmitida.....	33
<b>Figura 11</b> - Equipamento para preparação de PEMs.....	39
<b>Figura 12</b> - Diagrama esquemático representando as soluções e os tempos utilizados na técnica LbL para obtenção dos filmes finos automontados.....	40
<b>Figura 13</b> - Simulador experimental para realização da fotocatalise: .....	44
<b>Figura 14</b> - Espectros de UV-Vis das soluções de TiO <sub>2</sub> e de H <sub>2</sub> AuCl <sub>4</sub> . ....	45
<b>Figura 15</b> - Espectros de UV-Vis das NPs Au reduzidas com citrato de sódio em diferentes pHs. ....	46
<b>Figura 16</b> - Difratoograma de raios X do semicondutor TiO <sub>2</sub> .....	47
<b>Figura 17</b> - Espectro de FTIR da CB.....	48
<b>Figura 18</b> - MEV da celulose bacteriana: (a) superfície; (b) corte transversal.....	48
<b>Figura 19</b> - Ilustração das cadeias dos polieletrólitos em diferentes pHs e as multicamadas formadas nos filmes. ....	49
<b>Figura 20</b> - Ionização em solução aquosa dos polieletrólitos e nas multicamadas em diferentes pH.....	50
<b>Figura 21</b> - Espectros de UV-Vis da CBS e do filme 2 {(PAH+TiO <sub>2</sub> ) <sub>4,0</sub> (1:1)/PAA <sub>4,0</sub> } <sub>21</sub> incorporado na solução do sal de ouro em pH = 1,8 e 2,3 e irradiado na luz UV.....	52

<b>Figura 22</b> - Espectros de UV-Vis da CBU e do filme 2 {(PAH+TiO <sub>2</sub> ) <sub>4,0</sub> (1:1)/PAA <sub>4,0</sub> } <sub>21</sub> incorporado na solução do sal de ouro em pH = 1,8 e 2,3 e irradiado na luz UV.....	52
<b>Figura 23</b> - Espectros de UV-Vis dos filmes automontados descritos na legenda.....	53
<b>Figura 24</b> - Esquemas das interações eletrostáticas dos filmes: {(PAH+TiO <sub>2</sub> ) <sub>7,0</sub> (1:1) / PAA <sub>4,0</sub> } <sub>21</sub> + AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> e {(PAH+TiO <sub>2</sub> ) <sub>4,0</sub> (1:1) / PAA <sub>4,0</sub> } <sub>21</sub> + AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> .....	54
<b>Figura 25</b> - Esquemas das interações eletrostáticas dos filmes: {(PAH+TiO <sub>2</sub> ) <sub>7,0</sub> (1:1) / PAA <sub>4,0</sub> } <sub>21</sub> + citrato e {(PAH+TiO <sub>2</sub> ) <sub>4,0</sub> (1:1) / PAA <sub>4,0</sub> } <sub>21</sub> + citrato.....	55
<b>Figura 26</b> - DRX dos filmes automontados descritos na legenda.....	56
<b>Figura 27</b> - DRX dos filmes automontados descritos na legenda.....	56
<b>Figura 28</b> - MEV dos filmes automontados.....	58
<b>Figura 29</b> - MEV dos filmes automontados.....	59
<b>Figura 30</b> - Mapeamento por pontos do filme {(PAH+TiO <sub>2</sub> ) <sub>7,0</sub> (1:1) / PAA <sub>4,0</sub> } <sub>21</sub> + HAuCl <sub>4</sub> : a) imagem da região mapeada; b) presença do sal de ouro em (a) e c) presença de Ti em (a).....	61
<b>Figura 31</b> – Imagens de MET dos filmes automontados.....	61
<b>Figura 32</b> – Imagens de MET dos filmes automontados.....	62
<b>Figura 33</b> – Imagens de MET dos filmes automontados.....	63
<b>Figura 34</b> - Produção de H <sub>2</sub> dos filmes descritos na legenda com suas respectivas taxas.....	64
<b>Figura 35</b> - Produção de H <sub>2</sub> dos filmes descritos na legenda com suas respectivas taxas.....	64

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Diferentes aplicações de celulose bacteriana. ....	25
<b>Tabela 2</b> - Estruturas das fases cristalinas de $\text{TiO}_2$ .....	30
<b>Tabela 3</b> – Sistemas de PEMs preparados nesse trabalho. ....	39

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

$\alpha$ : alfa

$\theta$ : ângulo theta

Å: ângstrom

~: aproximadamente

$\beta$ : beta

$\lambda$ : comprimento de onda

°C: graus Celsius

>: maior

<: menor

$\leq$ : menor ou igual

$\mu\text{L}$ : microlitro

$\mu\text{m}$ : micrômetro

n°: número

% : percentual

a.C.: antes de Cristo

Ag: prata

ATR: refletância total atenuada (*Attenuated Total Reflection*)

Au: ouro

BC: banda de condução

BV: banda de valência

C: carbono

CB: celulose bacteriana

CBS: celulose bacteriana seca

CBU: celulose bacteriana úmida

CETENE: Centro de Tecnologia Estratégica do Nordeste

CFC: cúbica de face centrada

CG: cromatografia gasosa

$\text{CH}_2$ : grupo metileno

$\text{CH}_3$ : grupo metila

cm: centímetro

$\text{cm}^2$ : centímetro quadrado

$\text{C}=\text{O}$ : grupo carbonila

COO<sup>-</sup>: grupo carboxilato

COOH: grupo carboxila

Cu: cobre

e<sup>-</sup>: elétron

DRX: difração de raios X

*E<sub>bg</sub>*: energia de bandas proibidas (*Energy Band Gap*)

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

FTIR: espectroscopia de infravermelho

FTO: óxido de estanho dopado com flúor (*Fluored Tin Oxide*)

g: grama

*G. xylinus*: *Gluconacetobacter xylinus*

h: hora

H<sup>+</sup>: íon molecular de hidrogênio

H<sub>2</sub>: gás hidrogênio

H<sub>2</sub>O: água

HAuCl<sub>4</sub>: ácido tetracloroáurico

HCl: ácido clorídrico

ICSD: *Inorganic Crystal Structure Database*

ITO: óxido de estanho dopado com índio (*Indium doped Tin Oxide*)

JCPDS: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

K $\alpha$ : radiação característica emitida por elemento

K<sub>a</sub>: constante de acidez

kV: kilovolt

L: litro

LbL: *Layer-by-Layer*

log: logaritmo

m: massa

MEV: microscopia eletrônica de varredura

MET: microscopia eletrônica de transmissão

min: minuto

mL: mililitro

MM: massa molar

mm: milímetro

MP: mapeamento por pontos por EDS



NaBH<sub>4</sub>: boroidreto de sódio  
NaOH: hidróxido de sódio  
NH<sub>2</sub>: grupo amino  
nm: nanômetro  
NPs Au: nanopartículas de ouro  
NPs Au citrato: nanopartículas de ouro reduzidas por citrato de sódio  
NPs Au luz UV: nanopartículas de ouro reduzidas pela luz UV  
O<sub>2</sub>: gás oxigênio  
OH: hidroxila  
OLED: *organic light-emitting diode*  
P.A.: pureza analítica  
PAA: poli(ácido acrílico)  
PAH: hidrocloreto de polialilamina  
PEM: multicamadas de polieletrólitos (*polyelectrolyte multilayers*)  
pH: potencial hidrogeniônico  
pKa: cologaritmo da constante de acidez  
Pt: platina  
PVP: poli(vinilpirrolidona)  
PZC: ponto de carga zero (*point zero charge*)  
SO<sub>3</sub>H: grupo ácido sulfônico  
t: tonelada  
TCD: detector de condutividade térmica (*Thermal Conductivity Detector*)  
Ti: titânio  
TiO<sub>2</sub>: dióxido de titânio  
UCS: Universidade de Caxias do Sul  
UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
UNESP: Universidade Estadual Paulista  
UV: ultravioleta  
v: volume  
Vis: visível  
Xe: xenônio  
W: watt

## RESUMO

A busca por fontes de energias renováveis é um assunto de grande interesse mundial, devido à demanda crescente de energia, à instabilidade dos preços do petróleo, e aos problemas ambientais. Neste contexto, os filmes finos automontados ganharam uma especial atenção devido às inúmeras aplicações, dentre elas a construção de materiais geradores de energia fotovoltaicos e fotoluminescentes. Portanto, o principal objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar filmes finos produzidos através da técnica camada por camada (ou do inglês “Layer-by-Layer” (LbL)) suportados em celulose bacteriana (CB), utilizando os polieletrólitos fracos hidrocloreto de polialilamina (PAH) e poli(ácido acrílico) (PAA) combinados com dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e nanopartículas de ouro (NPs Au), visando à produção de dispositivos flexíveis capazes de produzir gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) por fotocatalise. As regiões de absorção das soluções de ácido tetracloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) e  $\text{TiO}_2$  foram determinadas por espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis). Por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho (FTIR) foi possível verificar a superfície e as bandas características da celulose, respectivamente. Através da técnica de difração de raios-X (DRX), calculou-se o tamanho médio do cristalito do  $\text{TiO}_2$  que foi de  $5 \pm 0,6$  nm. Nos filmes, a presença das NPs Au foi confirmada por UV-Vis e DRX. Pelas micrografias de MEV foi possível avaliar a superfície dos filmes produzidos contendo  $\text{TiO}_2$  e sal de ouro. A confirmação da presença desses materiais inorgânicos nos filmes foi realizada através da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e do mapeamento por pontos (MP). A morfologia e distribuição dessas NPs Au nos filmes produzidos foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) revelando valores em escala nanométrica. Por fim, os filmes reduzidos pela luz UV foram analisados por cromatografia gasosa (CG) para avaliar a produção de  $\text{H}_2$  e aquele que se mostrou mais eficiente foi o filme  $\{(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{4,0} (1:1)/\text{PAA}_{4,0}\}_{21}$ , o qual apresentou maior interação com o  $\text{TiO}_2$  durante o processo de deposição das multicamadas.

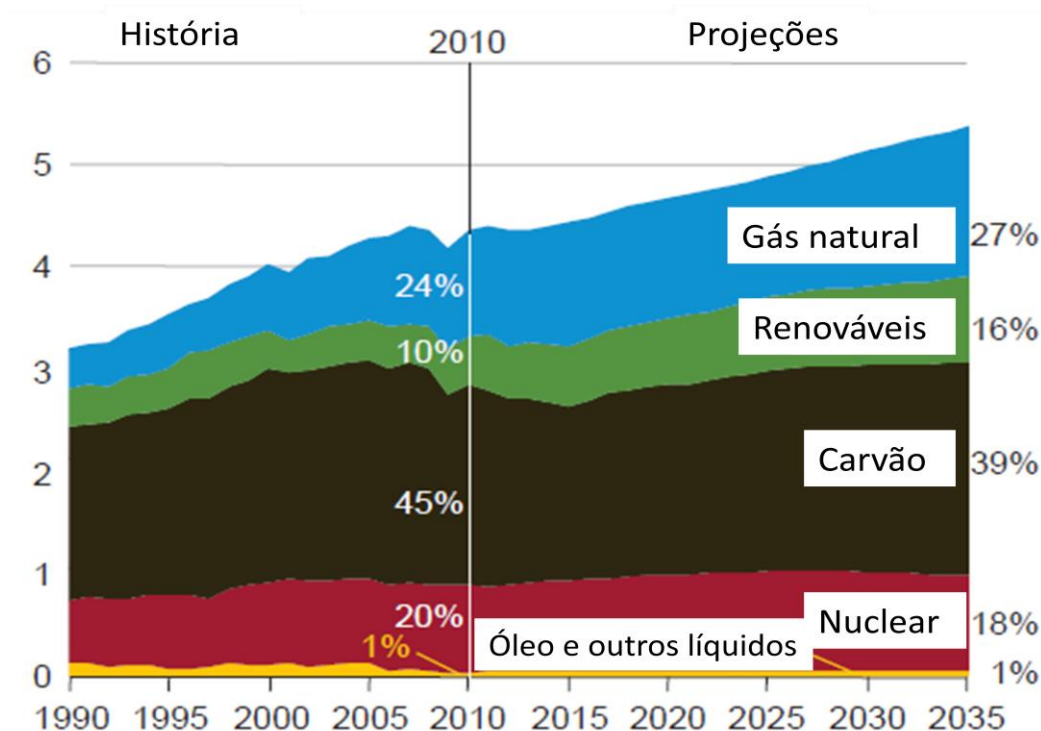
## ABSTRACT

The search for renewable energy sources is a subject of great interest worldwide due to growing energy demand, instability in oil prices and environmental problems. In this context, the self-assembled thin films have gained special attention due to numerous applications, among them the construction of photovoltaic energy generating materials and photoluminescent. Therefore, the main objective of this work was to prepare and characterize thin films produced by layer-by-layer (LbL) supported on bacterial cellulose (BC) using the weak polyelectrolyte polyallylamine hydrochloride (PAH) and poly (acrylic acid) (PAA) combined with titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) and gold nanoparticles (Au NPs), in order to produce flexible devices capable of producing hydrogen gas (H<sub>2</sub>) by photocatalysis. The absorbance of the solutions regions of tetrachloroauric acid (HAuCl<sub>4</sub>) and TiO<sub>2</sub> were determined by molecular absorption spectroscopy in the ultraviolet and visible (UV-Vis). Through the techniques of scanning electron microscopy (SEM) and infrared spectroscopy (FTIR) was possible to check the surface and the characteristic bands of cellulose, respectively. Through the technique of X-ray diffraction (XRD), we calculated the mean crystallite size of TiO<sub>2</sub> that was ~ 5 nm. In films, the presence of Au NPs was confirmed by UV-Vis and XRD. For micrographs were able to evaluate the surface of the films produced containing TiO<sub>2</sub> and gold salt. Confirmation of the presence of inorganic materials in the films was performed by energy dispersive spectroscopy (EDS) and mapping points (MP). The morphology and distribution of Au NPs in the films produced were analyzed by transmission electron microscopy (TEM) revealed values in the nanometer range. Finally, the films reduced by the UV light was analyzed by gas chromatography (GC) to evaluate the production of H<sub>2</sub> and one that is more efficient film was {(PAH + TiO<sub>2</sub>)<sub>4,0</sub> (1:1)/PAA<sub>4,0</sub>}<sub>21</sub>, which showed greater interaction with TiO<sub>2</sub> during the deposition process of the multilayer.

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energia e, ao mesmo tempo, a preocupação com a preservação do meio ambiente intensificam a busca por fontes de energias renováveis. Dentre as várias fontes, a energia solar vem recebendo uma atenção especial, por ser inesgotável, limpa e eficaz (OTHMAN, 2013).

Segundo o relatório da Administração de Informações de Energia dos Estados Unidos, a geração de energia renovável no mundo aumentará de 10% em 2010 para 16% em 2035 (Figura 1).



**Figura 1** - Geração de eletricidade por combustíveis em trilhão de kWh/ano.  
Fonte: Administração de Informações de Energia dos Estados Unidos (2012).

Neste contexto, os filmes finos automontados ganharam um considerável interesse científico inspirado nas inúmeras aplicações em Nanotecnologia, entre elas a construção de dispositivos geradores de energia fotovoltaicos e fotoluminescentes (DURÁN, 2006).

Dentre os métodos de fabricação desses filmes, destaca-se a técnica camada por camada ou do inglês *Layer-by-Layer* (LbL), onde os filmes são fabricados por adsorção sequencial de polieletrólitos, baseada na interação eletrostática de cargas opostas (DECHER, 2002).

A utilização de polieletrólitos fracos no sistema LbL permite o controle de espessura das camadas e organizações moleculares das cadeias poliméricas adsorvidas pelo ajuste do pH das soluções. Nesse trabalho foram escolhidos dois polieletrólitos fracos: o polieletrólito catiônico hidrocloreto de polialilamina (PAH), e o polieletrólito aniônico poli(ácido acrílico) (PAA) (BURKE, 2003; RUBNER, 2005; POPIOLSKI, 2012),

Dentre os semicondutores aplicados como conversores de energia, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) tem recebido especial atenção em estudos por apresentar estabilidade química numa ampla faixa de pH, fotoestabilidade e possibilidade de ativação por luz solar. Esse semicondutor é um fotocatalisador eficiente quando irradiado com luz ultravioleta (UV) (NOGUEIRA, 1995).

Sabe-se que apenas 4% da radiação na região do UV atinge a Terra. Assim sendo, a utilização de nanopartículas metálicas que absorvem luz na região do visível (Vis) e que podem ser associadas aos semicondutores permite maior eficiência na captação da luz solar. Essas nanopartículas metálicas (geralmente prata (Ag), platina (Pt) e ouro (Au)), possuem propriedades eletrônicas e ópticas exclusivas, dependentes do tamanho nanométrico que absorve calor facilmente e da elevada relação superfície/volume. Em virtude dessas propriedades, as nanopartículas metálicas têm sido frequentemente utilizadas no desenvolvimento de nanodispositivos de nova geração (KAMAT, 2002; SRINIVASAN, 2006).

O desafio atual está na fabricação de filmes finos em substratos flexíveis com nanopartículas metálicas. Um exemplo de substrato maleável é a membrana de celulose ou celulose bacteriana (CB), a qual foi utilizada no presente trabalho. A CB apresenta características, tais como: alta cristalinidade, elasticidade, durabilidade, elevada capacidade de absorção e retenção de água (DONINI, 2010).

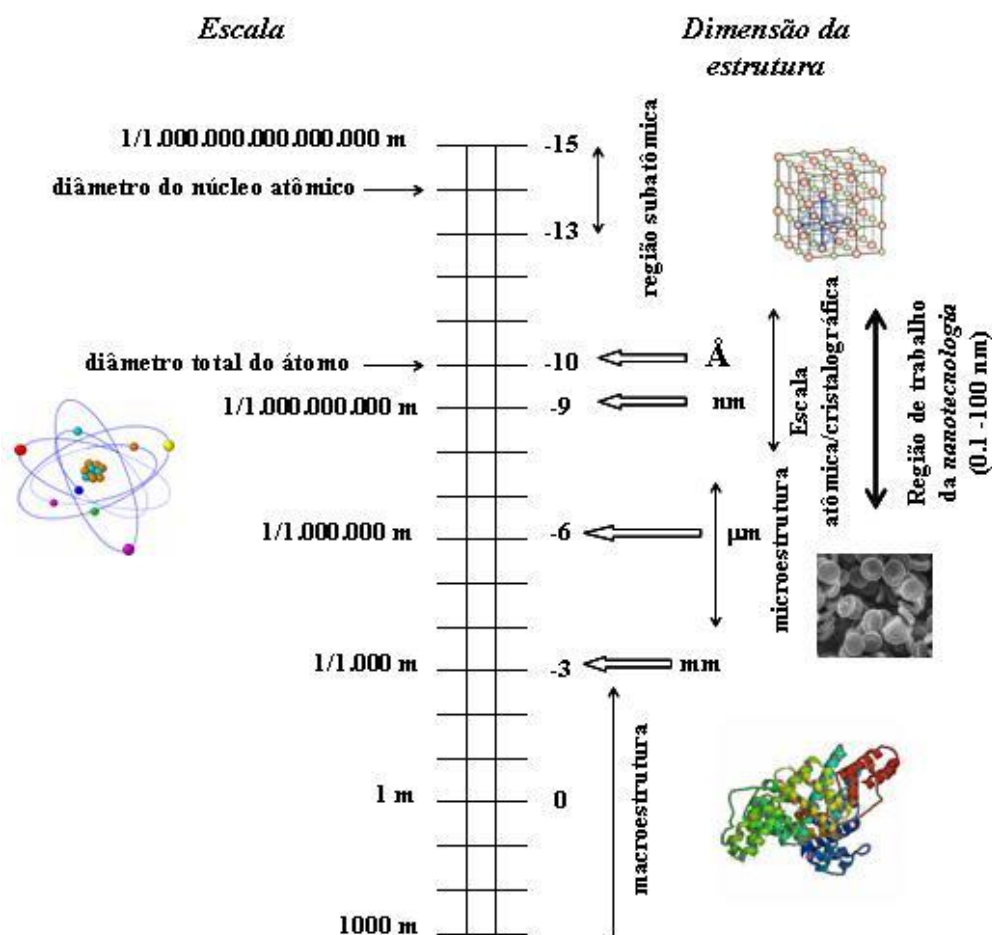
Nesse contexto, o principal objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar filmes finos produzidos por meio da técnica LbL suportados em CB, utilizando os polieletrólitos fracos, PAH e PAA, combinados com  $\text{TiO}_2$  e nanopartículas de ouro (NPs Au), visando à produção de dispositivos flexíveis capazes de produzir  $\text{H}_2$  por fotocatalise.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Nanotecnologia

A Nanotecnologia é a Ciência que estuda os materiais em escala nanométrica e que apresenta novos comportamentos e propriedades diferentes daquelas em escala macroscópica.

A dimensão da Nanotecnologia está no intervalo entre 0,1 e 100 nm, região onde as propriedades dos materiais são determinadas e podem ser controladas para se criar estruturas maiores fundamentalmente com nova organização estrutural (DURÁN, 2006). A Figura 2 mostra a faixa correspondente à Nanotecnologia, dentro da escala que abrange desde macroestruturas até dimensões subatômicas.



**Figura 2** - Região de domínio da Nanotecnologia comparada com uma faixa que compreende desde a macroestrutura até dimensões subatômicas (escala logarítmica).  
Fonte: Nanophoton (2011).

A Nanotecnologia é uma Ciência multidisciplinar, unindo várias áreas de conhecimento, tais como Física, Química, Biologia e Engenharias, baseando-se nos mais diferenciados tipos de materiais (biomateriais, polímeros, metais, cerâmicas, semicondutores e compósitos). Este ramo da Ciência está trazendo avanços apesar de estar relacionado a estruturas muito pequenas, permitindo atingir o que em alguns anos atrás não era possível. Por esta razão, é agora uma das áreas mais importantes em pesquisas a nível mundial (DURÁN, 2006).

Os métodos químicos e físicos estão presentes na Nanotecnologia. O primeiro, de baixo para cima (*bottom up*), é baseado em reações químicas e refere-se à construção de dispositivos a partir da sua manipulação atômica e molecular. Um exemplo para este caso é a funcionalização de um substrato com moléculas de propriedades e funções específicas para a obtenção de dispositivos nanométricos (DURÁN, 2006; BASSET, 2006). O método físico, de cima para baixo (*top down*), consiste na diminuição do material de sua forma volumosa (*bulk*) para dimensões nanométricas. Esse é o caso da microeletrônica, que na década de 60, partiu de estruturas com dimensões micrométricas e após vários anos de pesquisas passou a ser chamada de nanoeletrônica (DURÁN, 2006; BASSET, 2006).

## **2.2 Filmes finos automontados**

Os métodos de fabricação de filmes nanoestruturados de diferentes materiais têm recebido enorme atenção e importância entre as tecnologias modernas, pois permitem o controle de espessura e das propriedades em nível molecular (DURÁN, 2006).

Filme é o termo que se aplica à matéria condensada restrita a duas dimensões (no caso de filmes finos), organizada em camadas inseridas em uma superfície. Quanto à espessura, os filmes finos podem ser classificados em nanométricos (de 0,1–100 nm), micrométricos (de 0,1–100  $\mu\text{m}$ ) e milimétricos (de 0,1–100 mm) (JESUS, 2009).

Substrato é a superfície que suporta fisicamente um filme. O substrato ideal é aquele que fornece um suporte mecânico para o filme depositado, sem que o mesmo influencie nas características do filme. Existem diversos tipos de substratos que atendem a finalidades específicas, por exemplo, vidros, cerâmicas policristalinas e monocristalinas, materiais de carbono, membrana de celulose, metais, e óxidos metálicos como óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e com índio (ITO), entre outros (JESUS, 2009).

## 2.3 Substratos flexíveis

Substratos flexíveis são aqueles que podem ser facilmente moldados ou enrolados. Esses substratos possuem uma maior vantagem em relação aos rígidos (substratos de vidro, silício, etc), pois apresentam um perfil fino e mais leve, podendo ser flexionados e dobrados. (CRAWFORD, 2005; GEFFROY, 2006).

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 (WEBER, 2002; SHIN, 2005).

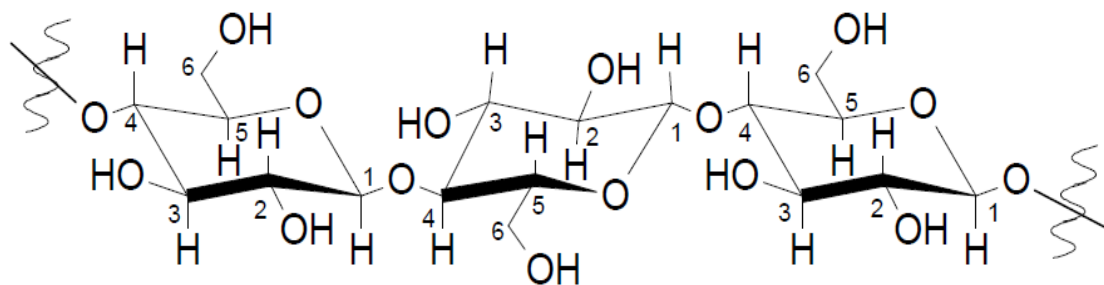
A possibilidade de se utilizar polímeros, como é o caso da CB, em substratos flexíveis e transparentes, com boa qualidade óptica, resistentes quimicamente a ácidos e bases, e que apresente excelentes propriedades térmicas, fará com que esses materiais sejam estudados para o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos e fotocatalíticos (CALIL, 2010; LOGOTHETIDIS, 2008).

### 2.3.1 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 (SHODA, 2005). Industrialmente, ela é usada na produção de papel e de fibras têxteis como o algodão e na indústria madeireira (MORMINO, 2002). Este polímero é um polissacarídeo, quimicamente composto por unidades de D-glicose unidas por ligações glicosídicas  $\beta$ -(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 3 (JUNIOR, 2009).

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 (BARUD, 2010).





**Figura 3** - Estrutura química da celulose. Fonte: Adaptado de Junior (2009).

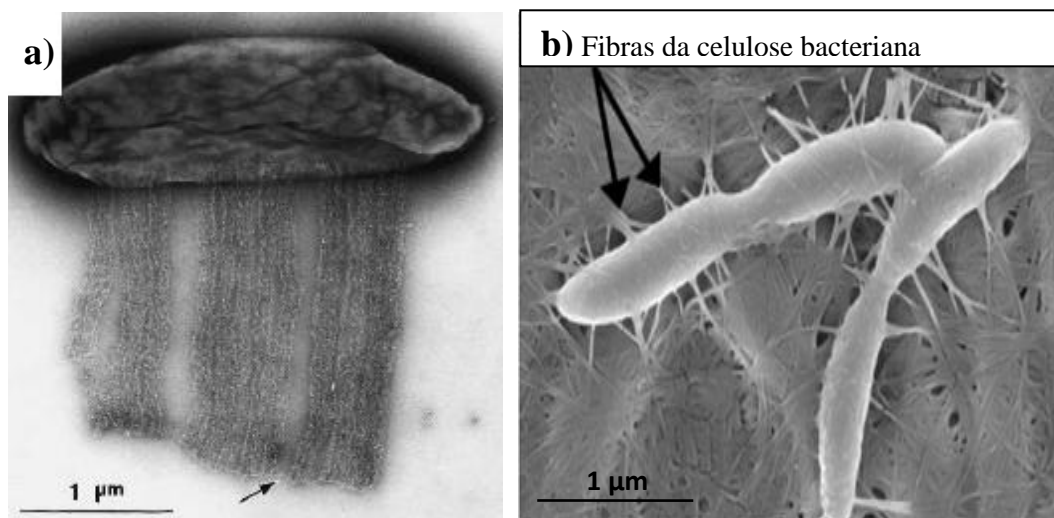
A celulose pode ser encontrada em diferentes formas de vida: em vegetais superiores, fungos, protozoários e procariontes. Este polímero pode ser dividido em dois grupos: celulose vegetal (tipo I) e celulose pura (tipo II), sendo que neste último grupo encontra-se a CB (DONINI, 2010).

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 grande destaque nos últimos anos, pois é uma das espécies conhecida capaz de produzir celulose em quantidades comerciais (MORMINO, 2002).

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 (PICCHI, 2010).

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  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)glucanas. O segundo corresponde à secreção extracelular das cadeias lineares (Figura 4a), 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 (BARUD, 2006).

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 4b).



**Figura 4** - a) Micrografia eletrônica de transmissão de bactérias *Gluconacetobacter xylinus* excretando fibrilas de celulose; b) Micrografia eletrônica de varredura da celulose incluindo as bactérias *Gluconacetobacter xylinus*.

Fonte: Adaptado de Pichi (2010).

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 (BARUD, 2011).

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 (BARUD, 2011). Dentre os metais, a Ag tem sido o foco de inúmeras pesquisas devido às suas propriedades bactericidas para prevenir infecções e tratar queimaduras (TAYLOR, 2005; LIMA, 2011; AZIZ, 2012).

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 1 mostra algumas dessas aplicações (BARUD, 2010).

Tabela 1 - Diferentes aplicações de celulose bacteriana. Fonte: Barud (2010).

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

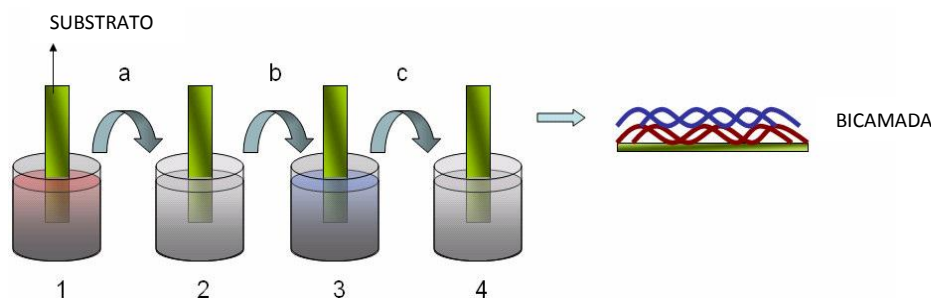
#### **2.4 Técnica camada por camada (LbL) para obtenção dos filmes finos**

Existem diversas técnicas para a deposição de filmes finos, mas a técnica LbL tem se mostrado extremamente promissora, capaz de produzir filmes ultrafinos organizados em nível nanométrico de diferentes materiais de interesse com menor custo (PATERNO, 2001).

A LbL foi proposta pela primeira vez no início da década de 80, no trabalho pioneiro de Sagiv (1980), 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, 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 (NASSAR, 2003; JESUS, 2009).

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 (JESUS, 2009). A Figura 5 ilustra de forma esquemática a fabricação de um filme nanoestruturado por LbL utilizando a técnica de *dip coating*.



**Figura 5** - Sistema de fabricação de uma bicamada de filmes automontados por LbL: (1) Um substrato sólido, por exemplo, de carga negativa é inicialmente imerso em uma solução de polieletrólito catiônica. 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) (CRESPILHO, 2006).

## 2.5 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 (SILVA, 2006).

### 2.5.1 Classificação dos polieletrólitos

Os eletrólitos poliméricos podem ser separados em três classes: macromoléculas naturais ou biopolímeros, macromoléculas sintéticas e biopolímeros modificados quimicamente.

Além dessas classes, os polieletrólitos 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). Como mencionado anteriormente, o PAH e o PAA são exemplos de polieletrólitos fracos (SILVA, 2011).

Os polieletrólitos também são classificados quanto à natureza química dos grupos ionizáveis. As polibases com grupos  $-\text{NH}_2$  podem se ligar a um próton gerando polications. Já os poliácidos com grupos  $-\text{COOH}$  e  $-\text{SO}_3\text{H}$  podem se dissociar em poliânions e íons  $\text{H}^+$ .

Uma outra classificação leva em consideração o pKa (cologaritmo negativo da constante de acidez, ou seja,  $\text{pKa} = -\log \text{Ka}$ ) da espécie ácida. Dado um ácido fraco HA, sua dissociação em água fica sujeito a um equilíbrio (Equação 1):



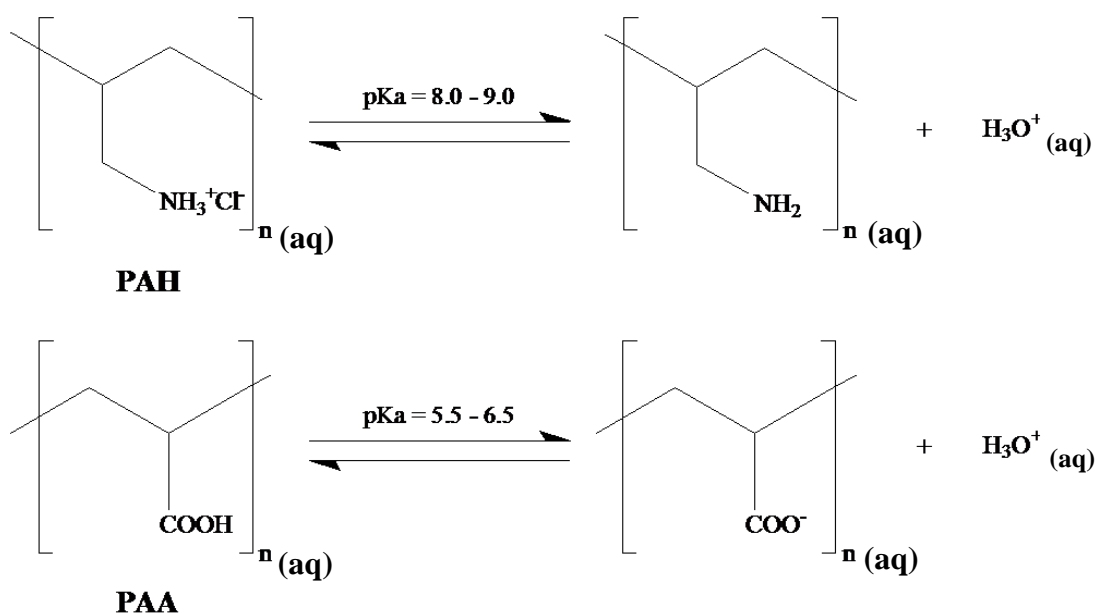
A constante de acidez, ou constante de dissociação ácida Ka, é definida como sendo (Equação 2):

$$\text{Ka} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2)$$

A Ka é proporcional à concentração dos íons formados. Quanto maior o valor de Ka, mais ionizado é o ácido; portanto, maior é a sua força. Como o pKa é o cologaritmo negativo da constante de acidez, um baixo valor de pKa indica um aumento da acidez ( $< \text{pKa} \rightarrow > \text{acidez}$ ) (DECHER, 2002; RUBNER, 2005; SILVA, 2006).

### 2.5.2 Polieletrólitos fracos

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, podendo aumentar a ionização dos polímeros. O aumento da força iônica da solução resulta no acréscimo da repulsão entre as cargas eletrostáticas da molécula de polieletrólito, gerando alterações na espessura e rugosidade do filme à medida que este é depositado (JESUS, 2009). A Figura 6 apresenta o equilíbrio que se estabelece quando os polieletrólitos desse trabalho (PAH e PAA) são colocados em meio aquoso.



**Figura 6** - Representação do equilíbrio dos polieletrólitos PAH e PAA em meio aquoso.

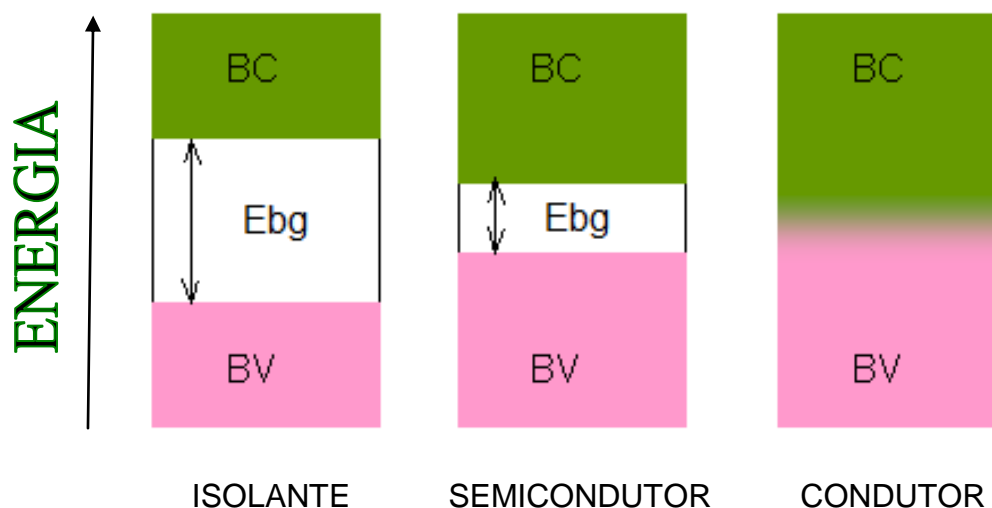
O PAH é uma polibase fraca e possui um valor de pKa entre 8,0 - 9,0. Em  $\text{pH} < 8,0$ , o PAH está parcialmente protonado, ou seja, carregado na forma  $-\text{NH}_3^+$ , assim sua cadeia está mais linear. Com o pH do meio acima do valor de pKa, o PAH encontra-se com parte dos seus grupos amino ( $\text{NH}_2$ ) desprotonados e a cadeia apresenta-se mais enovelada (RUBNER, 2005).

O PAA é um poliácido fraco e possui um valor de pKa entre 5,5 - 6,5. Sendo assim, em  $\text{pH} < 5,5$ , o PAA está mais protonado, ou seja, a maioria dos seus grupos  $-\text{COOH}$  estão na forma não ionizada e a cadeia ficará mais enovelada, pois não há repulsões eletrostáticas entre os grupos ionizáveis. Em  $\text{pH} > 6,5$ , o PAA está mais desprotonado com a maioria dos seus grupos  $-\text{COOH}$  na forma ionizada de carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ) e sua cadeia ficará mais linear (RUBNER, 2005).

## 2.6 Semicondutores

Um semicondutor caracteriza-se pela presença de elétrons com energias distintas na banda de valência (BV) e na banda de condução (BC) (AGNALDO, 2006). Camadas finas formadas por materiais semicondutores têm importância na indústria eletrônica, na produção de células solares fotovoltaicas e nos sistemas fotocatalíticos. Dependendo do método, podem ser produzidas rapidamente e com grande economia de material.

A Figura 7 representa o modelo de bandas de energia para um material isolante, semicondutor e condutor. Nos materiais isolantes, a lacuna entre a BV e BC é muito grande ( $\approx 10$  eV), e isso significa que um elétron no nível de valência precisa de muita energia para ser liberado e tornar-se um elétron livre necessário para condução. Em semicondutores, como o  $\text{TiO}_2$ , a banda de energia proibida (do inglês *bandgap* – *Ebg*) é pequena, 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 condução; logo, a corrente flui facilmente sob a ação do campo elétrico (DUEÑAS, 2011).



**Figura 7** - Diagrama representativo das bandas de energia para material isolante, semicondutor e condutor. Fonte: Dueñas (2011).

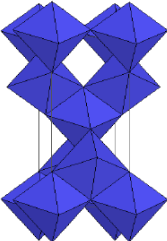
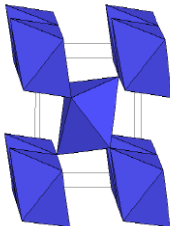
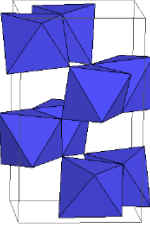
Para um material conduzir eletricidade é necessário que os elétrons de valência, sob ação de um campo elétrico aplicado, passem da BV para BC.

### 2.6.1 Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)

O TiO<sub>2</sub> é um pigmento inorgânico, quimicamente inerte e termicamente estável que possui alto poder de refletância e opacidade. Esse semicondutor, cuja  $E_{bg} \approx 3,2$  eV, é de grande interesse para a fotocatalise, porque não é tóxico, possui baixo custo, estabilidade química numa ampla faixa de pH, fotoestabilidade e possibilidade de ativação por luz solar (NOGUEIRA, 1995).

Esse óxido é encontrado na natureza em três fases cristalinas: anatase, rutilo e brookita. A fase rutilo possui uma menor fotoatividade em relação à fase anatase, visto que esta possui uma taxa mais alta de recombinação elétron/lacuna e menor capacidade de adsorção de O<sub>2</sub>. Por apresentar um maior poder redutor e localização da BC mais próxima da posição negativa, a fase anatase é a mais usada como fotocatalisador (NOGUEIRA, 1995). A Tabela 2 apresenta as estruturas das formas cristalográficas do TiO<sub>2</sub>.

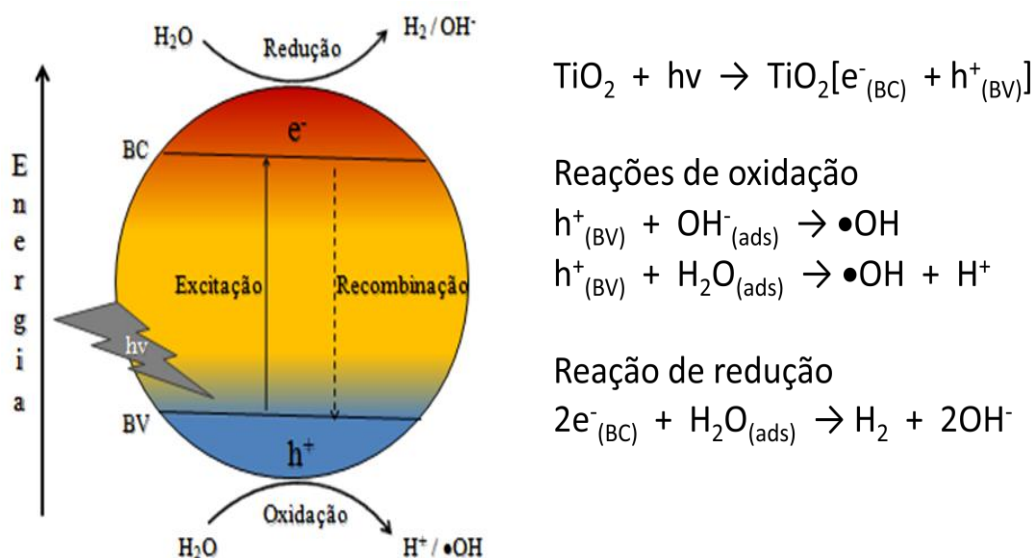
**Tabela 2** - Estruturas das fases cristalinas de TiO<sub>2</sub>. Fonte: Adaptado de Viana (2011).

FASES CRISTALINAS	SIMETRIA - REPRESENTAÇÃO
Anatase	Tetragonal 
Rutilo	Tetragonal 
Brookita	Ortorrômbica 



Esse semicondutor é utilizado, por exemplo, na fotocatalise para produzir gás hidrogênio, na fabricação de tintas e de bloqueadores solares (SILVA, 2010).

O  $\text{TiO}_2$  tem a possibilidade de atuar como sensibilizador em processos de óxido-redução mediados pela luz devido à estrutura eletrônica, caracterizada por BV preenchidas e BC vazias. No entanto, para que esse semicondutor seja fotoativo é necessário que o potencial de óxido-redução da lacuna de valência receba energia suficiente ( $h\nu$ ), deixando carga positiva ( $h^+$ ) na lacuna, assim os elétrons podem ser transferidos da BV para a BC (NOGUEIRA, 1995). Esse processo de separação de cargas elétron/lacuna ( $e^-/h^+$ ) possibilita converter a energia luminosa incidente em energia elétrica. O esquema da Figura 8 mostra as posições das bandas do semicondutor  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 8** - Esquema representativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna do semicondutor  $\text{TiO}_2$  sob irradiação. Fonte: Adaptado de Nogueira (1995).

Quando o processo de separação de cargas for eficiente, as lacunas podem reagir com os grupos hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) e/ou com a  $\text{H}_2\text{O}$ , adsorvidos na superfície do óxido, gerando cátions  $\text{H}^+$  e radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Por outro lado, elétrons promovem a redução da água em  $\text{H}_2$  e  $\text{OH}\bullet$  (RAJESHWAR, 2007).

Isto significa dizer que, quando os semicondutores como o  $\text{TiO}_2$  estão em solução aquosa desareada e sob a presença de uma fonte de energia luminosa superior à energia de *bandgap* do semicondutor, é possível decompor a molécula de água em  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ . O semicondutor utilizado deve ser capaz de promover elétrons da BV para BC

quando submetido a uma fotorradiação com energia adequada. O nível de energia da BC do semiconductor deve ser mais negativo que o potencial de redução do  $H_2$  para ocorrer o processo de fotorredução (Equação 3):

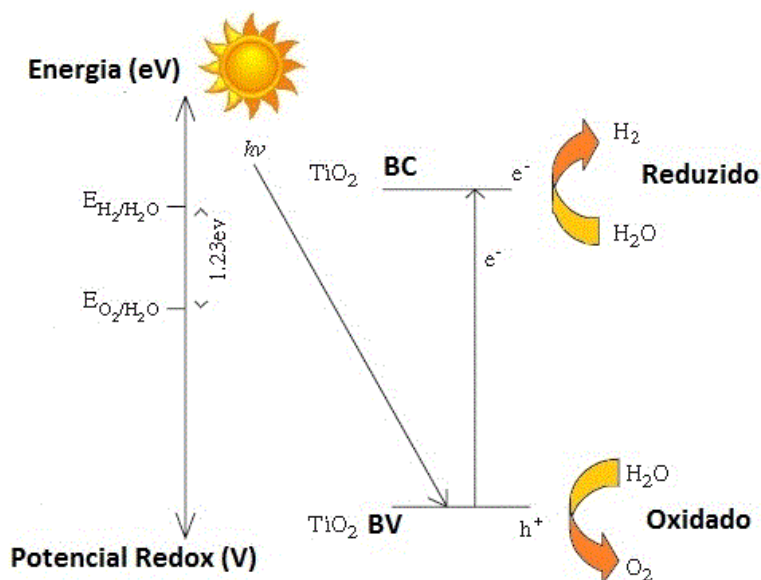


Todavia, para que ocorra a oxidação é necessário que o nível de energia da BV seja mais positivo que o potencial de oxidação da água, como mostra a Equação 4:



Sendo assim, é requerido para a produção de  $H_2$  que os níveis de energia da BV e BC do semiconductor sejam adequados ao potencial redox da  $H_2O$  e para tanto, os semicondutores devem possuir a energia de *bandgap* relativamente baixa para permitir o aproveitamento desta energia.

A Figura 9 mostra a produção de  $H_2$ , utilizando o  $TiO_2$  como semiconductor.



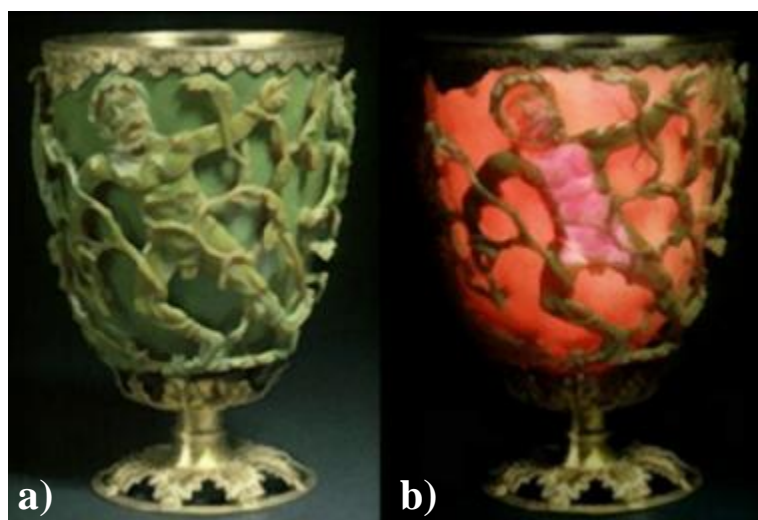
**Figura 9** - Mecanismo para a produção fotocatalítica de  $H_2$  utilizando-se  $TiO_2$ .  
Fonte: adaptado de Ni (2007).

Como pode ser observado, as lacunas foto geradas da BV oxidam a água em oxigênio e cátions  $H^+$ . Esses cátions são então reduzidos a hidrogênio na BC.

## 2.7 Nanopartículas metálicas

Nanopartículas metálicas em soluções coloidais são conhecidas e utilizadas desde o tempo da Alquimia. Por exemplo, no cálice de Licurgo (Figura 10), 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 10a) e, quando a luz é transmitida, a figura muda para o vermelho (Figura 10b) (FREESTONE, 2007).

O fenômeno da mudança de cores está relacionado ao tamanho das nanopartículas, isto é, partículas de 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 (SILVA, 2008).



**Figura 10** - Cálice de Licurgo : (a) por luz refletida; (b) por luz transmitida.

Fonte: Freestone (2007).

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.

### 2.7.1 Nanopartículas de ouro (NPs Au)

O estudo científico do ouro coloidal começou em 1857, com os trabalhos de Michael Faraday, o primeiro a reconhecer a variação de cor com a diminuição do tamanho das partículas de ouro. Quarenta anos depois, Richard Adolf Zsigmondy preparou o primeiro ouro coloidal em solução diluída e, Sevdberg inventou a ultracentrifugação para síntese de ouro coloidal. Nessa mesma época, Mie também se interessou em entender a síntese e as propriedades do ouro em solução (SHARMA, 2009).

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.

O processo e a manipulação dessas nanopartículas, geralmente ocorre pela incorporação em matrizes poliméricas como, por exemplo, filmes finos poliméricos. O sistema de multicamadas de polieletrólitos (PEM) em filmes finos é um método de síntese que consolida rotas para produzir nanopartículas com tamanho específico por meio de sistemas coloidais (DURÁN, 2006; PATERNO, 2001).

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

No ano de 2009, Tabrizi *et al.* 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 foram testadas alterando-se as concentrações iniciais de sal de ouro, de citrato trissódico e a velocidade de mistura. Em 2010, Kim e Yang estudaram a síntese de NPs Au. Essas nanopartículas foram reduzidas por boroidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) e produzidas por PEMs.

Em 2011, Machado *et al.* 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, 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.

## 2.8 Produção de H<sub>2</sub> por fotocatálise

Os avanços tecnológicos nas áreas de produção de H<sub>2</sub> de forma eficiente, econômica e ambientalmente correta, estão acontecendo em todo o mundo. Dentre as diversas tecnologias para essa produção, a técnica de fotocatálise tem sido estudada por se tratar de uma rota limpa e renovável (NI, 2007; STRATAKI, 2007).

Através desta técnica é possível produzir H<sub>2</sub>, em pressão e temperatura ambiente, irradiando-se misturas de água e compostos orgânicos na presença de um semicondutor. Os compostos orgânicos podem ser aldeídos, glicerol, lactose, ácidos orgânicos e alcoóis (NI, 2007; KONDARIDES, 2008). Pela facilidade de degradação na presença de água, os alcoóis se mostram propícios para a produção de H<sub>2</sub>. 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 (STRATAKI, 2007).

Esse composto orgânico atua como agente de sacrifício doando elétrons, ocupando as lacunas positivas e, portanto impedindo a rápida combinação do par elétron/lacuna e a reação inversa da água para uma melhor eficiência no processo (STRATAKI, 2007).

A concentração de etanol no sistema fotocatalítico foi estudada por Strataki e colaboradores em 2007. Foi possível observar nesse estudo que a concentração de apenas 1% (v/v) de etanol permite um significativo aumento na produção de H<sub>2</sub>. À medida que o percentual de etanol aumenta, a taxa de produção também aumenta, atingindo seu máximo. A partir desse ponto, ocorre a saturação, justificando a queda na taxa observada na ausência de água.

Na fotocatálise, o semicondutor TiO<sub>2</sub> puro misturado com água pode em princípio produzir H<sub>2</sub>, pois a energia dos elétrons fotoexcitados pela fase anatase é suficiente para reduzir o hidrogênio da água. No entanto, a força motriz da reação é pequena e o TiO<sub>2</sub> 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 se incorpora em filmes

finos contendo sensibilizadores de luz no visível, como por exemplo, NPs Au que poderá melhorar a atividade fotocatalítica na produção de H<sub>2</sub>.

As principais linhas de pesquisas relacionadas à fotocatalise têm por objetivo modificar os semicondutores através da deposição de metais (KONDARIDES, 2008; SAKTHIVEL, 2004) para aumentar a produtividade fotocatalítica na região do UV. Em 2007, Ni e colaboradores tentaram melhorar a eficiência do TiO<sub>2</sub> trocando a região UV para a visível por meio de modificações químicas com o carbono e *doping* com ânions (enxofre, nitrogênio). Além dessas pesquisas, Chatterjee, em 2010, estudou o emprego de corantes, como rodamina e eritroxina, com o semicondutor TiO<sub>2</sub> na absorção na região do visível para a degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Substratos

Os substratos utilizados como suporte para a formação dos filmes automontados foram às celuloses bacterianas produzidas a partir da biossíntese da bactéria *G. xylinus*, concedidas pelo Prof. Hernane S. Barud da Universidade Estadual Paulista (UNESP). Elas foram lavadas com água desionizada para remover a solução básica onde as mesmas encontravam-se imersas. A lavagem foi realizada até que o pH final da água de lavagem das membranas ficasse em 5,5.

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%, fosfato disódico anidro 0,27% (m/v) e ácido cítrico monohidratado 0,115% (m/v). Após 69 horas obtém-se mantas de CB altamente hidratadas com espessura média de 4 mm (BARUD, 2010). Para toda a caracterização foram realizadas amostras retiradas da mesma manta.

Para a preparação dos filmes finos, as membranas úmidas (tamanho 5,5x2,5x0,15cm) foram fixadas em lâminas de vidro da marca VWR International (tamanho 7,5x2,5x0,1cm). Essas lâminas foram inicialmente limpas com uma solução de Extran neutro 5% (v/v), sendo posteriormente imersas em água desionizada, onde permaneceram sob sonificação durante 30 min a 60°C. O mesmo procedimento foi realizado com acetona P.A., e mais uma vez com água desionizada por 5 min. Por último, as lâminas foram secas à temperatura ambiente.

#### 3.2 Preparação das soluções

##### 3.2.1 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 monômero.

### 3.2.2 Semicondutor

Para o semicondutor  $\text{TiO}_2$  (STS-100 da Ishihara Sangyo Kaisha Ltda, 15,4% (m/v) solução aquosa,  $\text{MM} = 80 \text{ g mol}^{-1}$ ) foi usada uma solução de concentração  $0,0375 \text{ mol L}^{-1}$ . Esse semicondutor foi utilizado na forma nanoparticulada e estava 100% na forma anatase.

### 3.2.3 Sal de ouro

A solução de ácido tetracloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) (Merck) com concentração  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  em ouro com  $\text{pH} = 1,8$  e  $2,3$  também foi usada nesse trabalho. Esses ajustes dos pHs foram realizados com solução aquosa de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) de concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 3.2.4 NPs Au reduzidas por citrato de sódio

As NPs Au reduzidas por citrato de sódio foram preparadas com uma solução de  $\text{HAuCl}_4$   $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  de concentração em ouro. Em seguida foram adicionados 180 mL de água desionizada em 10 mL da solução de ouro preparada anteriormente. Essa solução foi aquecida a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  e após adicionou-se 10 mL de solução de citrato de sódio 0,5% (m/v). O aquecimento foi mantido até a mudança de coloração para a cor púrpura. A solução final apresentou  $\text{pH} 5,4$ . Este procedimento foi realizado com base no método proposto por Turkevich (1951). Essa solução foi dividida em duas soluções que tiveram seus pHs ajustados para 3,0 e 6,0. Para os ajustes dos pHs foram utilizadas soluções de  $\text{HCl}$  e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), ambas na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

## 3.3 Deposição de multicamadas dos filmes

Os sistemas de PEMs preparados nesse trabalho estão descritos na Tabela 3.



Tabela 3 – Sistemas de PEMs preparados nesse trabalho.

Filme	Sistema: $\{(PAH+TiO_2)_z (x:y) / PAA_z\}_i$
1	$\{(PAH+TiO_2)_{7,0} (1:1) / PAA_{4,0}\}_{21}$
2	$\{(PAH+TiO_2)_{4,0} (1:1) / PAA_{4,0}\}_{21}$

x = proporção volumétrica da solução do polieletrólito PAH;

y = proporção volumétrica da solução inorgânica  $TiO_2$ ;

z = valor do pH das soluções;

i = número de multicamadas.

Os PEMs foram preparados em um equipamento NanoStracto Sequence (Figura 11).

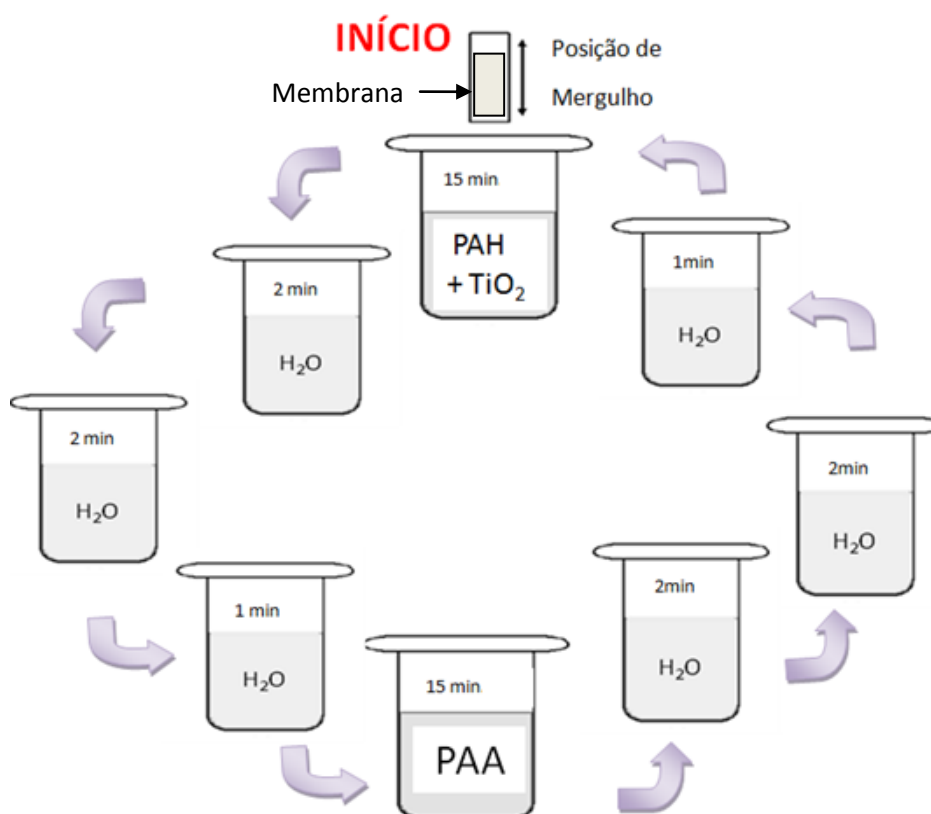


**Figura 11** - Equipamento para preparação de PEMs.

Neste equipamento, os substratos foram imersos em uma solução aquosa de  $(PAH + TiO_2)$  por 15 min, sendo em seguida retirados e enxaguados em água desionizada 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 desionizada de maneira similar ao procedimento descrito anteriormente.

A Figura 12 esquematiza o processo de obtenção dos filmes automontados.



**Figura 12** - Diagrama esquemático representando as soluções e os tempos utilizados na técnica LbL para obtenção dos filmes finos automontados.

### 3.4 Incorporação das NPs Au nos filmes finos

Após a formação das multicamadas, ocorreu a incorporação de NPs Au por dois métodos diferentes.

No primeiro, os filmes foram imersos por 1 h na solução de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> de pH = 1,8 e 2,3 sendo em seguida enxaguados em água desionizada durante 1 min. Depois da incorporação do sal, os filmes foram expostos sob radiação ultravioleta (UV) durante 48 h a 365 nm para que ocorresse a redução dos íons AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> formando as NPs Au.

No segundo método, os filmes foram imersos também por 1 h, mas em solução de NPs Au reduzidas com citrato de sódio de pH = 5,4, sendo posteriormente enxaguados em água deionizada durante 1 min.

### 3.5 Caracterização das amostras

Para a caracterização das amostras deste trabalho foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do UV-Visível (UV-Vis),

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A quantificação de H<sub>2</sub> foi determinada por Cromatografia Gasosa (CG).

### 3.5.1 UV-Vis

Os espectros de absorvância das soluções de TiO<sub>2</sub>, HAuCl<sub>4</sub> e de NPs Au reduzidas com citrato de sódio foram obtidos em um espectrofotômetro modelo EVOLUTION 60 da Thermo Scientific na faixa de 200 a 800 nm, do LCMat da Universidade de Caxias do Sul (UCS). Utilizou-se uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 10 mm.

O equipamento utilizado para a obtenção dos espectros dos PEMs foi o espectrofotômetro da Varian, modelo CARY 5000 entre 300 a 650 nm do Grupo Laser & Óptica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

### 3.5.2 FTIR

O espectro de FTIR da CB foi obtido em um espectrômetro Nicolet IS10 Thermo Scientific com faixa de leitura entre 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, utilizando o acessório de refletância total atenuada (ATR) com cristal de diamante. Esta análise foi realizada no laboratório de polímeros da UCS.

### 3.5.3 DRX

Os difratogramas de raios x foram obtidos no Laboratório de Raios X da UCS, usando um difratômetro de raios X modelo SHIMADZU XRD – 6000, com radiação de Cu – K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), em uma faixa de varredura de  $15^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ , com passo angular de 0,05°/s a cada 2 s.

O tamanho das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foi calculado por meio da equação de Scherrer (Equação 5) (PECHARSKY, 2005).

$$\varepsilon = \frac{K \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5)$$

onde:

$\varepsilon$  = tamanho médio do cristalito (nm);

K = fator forma (constante para esfera – 0,94);

$\lambda$  = comprimento de onda (nm);

$\beta$  = largura a meia altura dos picos (radianos);

$\theta$  = ângulo de difração.

#### 3.5.4 MEV

As micrografias da CB e dos filmes foram obtidas com tensão de aceleração entre 5 a 15 kV em um equipamento de marca Shimadzu SSX-550 Superscan na UCS. O recobrimento utilizado foi de ouro com um tempo de duração de 3 minutos. O mapeamento composicional das amostras foi realizado utilizando-se a espectroscopia por dispersão de energia (EDS) para confirmar a presença de Au e Ti nos filmes.

#### 3.5.5 MET

Essa técnica foi utilizada neste trabalho para verificar a morfologia dos filmes automontados com TiO<sub>2</sub> e NPs Au, bem como para determinação do tamanho médio das NPs Au.

Os resultados de MET foram obtidos no Instituto Nacional de Tecnologia (INT) com sede no Centro de Tecnologia Estratégica do Nordeste (CETENE). Pequenos cortes das amostras 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 dissecador. Finalmente, as secções foram examinadas em um

Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), marca FEI, modelo Morgagni 268D com tensão de aceleração de 80 kV.

O software Origin 7.5 foi utilizado para graficar os histogramas de distribuição de tamanhos das NPs Au, que por sua vez foram calculados no software Image Tool for Windows, baseados na contagem de aproximadamente 500 nanopartículas por sistema estudado.

### **3.6 Medidas de produção de H<sub>2</sub>**

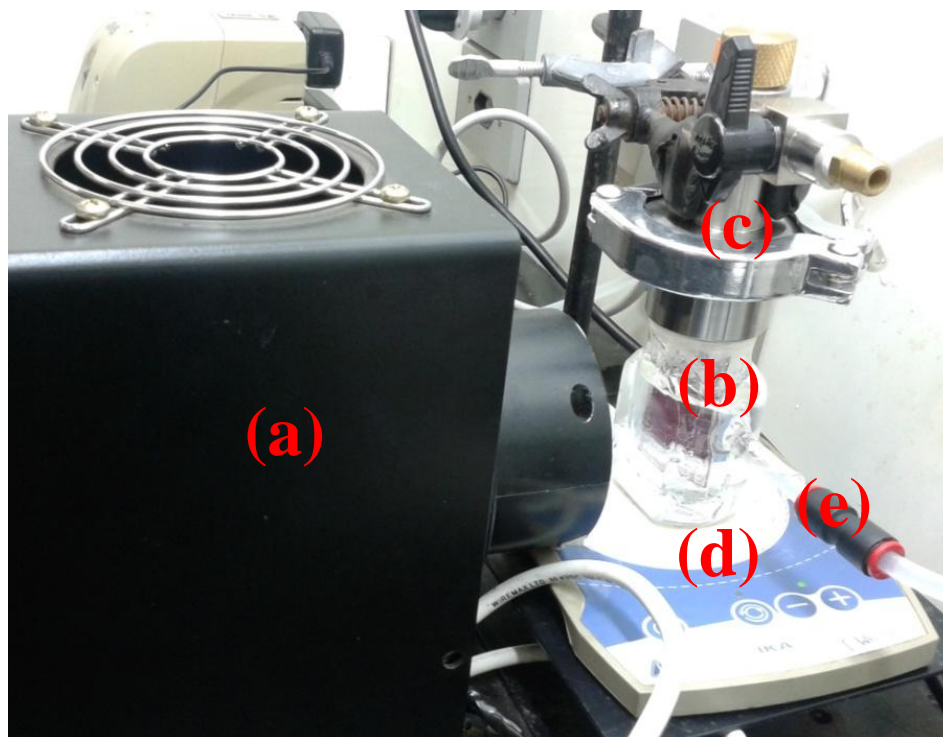
#### 3.6.1 CG

A produção fotocatalítica de H<sub>2</sub> foi realizada em um reator fotoquímico de quartzo. Os filmes foram fixados no interior do reator de quartzo e submersos em uma solução de água/etanol na razão de 1/0,25 (v/v). Antes de iniciar a irradiação, o reator foi desaerado em uma linha de vácuo por 10 min e em seguida purgado com gás argônio 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 150 W (Sciencetch Inc). Para acompanhar o avanço da evolução da produção de H<sub>2</sub>, foram coletadas alíquotas gasosas de 500 µL em intervalos de 30 min, durante 3 h.

A coleta das amostras foi feita por meio de uma seringa Hamilton com válvula, modelo Sample Lock Syringe 1005SL, através de um septo conectado na tampa do reator.

A quantificação de H<sub>2</sub> produzido foi determinada em um cromatógrafo gasoso SHIMADZU, modelo GC-2014ATF/SPL, dotado de coluna Molecular Sieve 5A, detector de condutividade térmica (TCD) e argônio como gás de arraste. As medidas foram realizadas no CETENE. O simulador experimental está mostrado na Figura 13.



**Figura 13** - Simulador experimental para realização da fotocatalise:

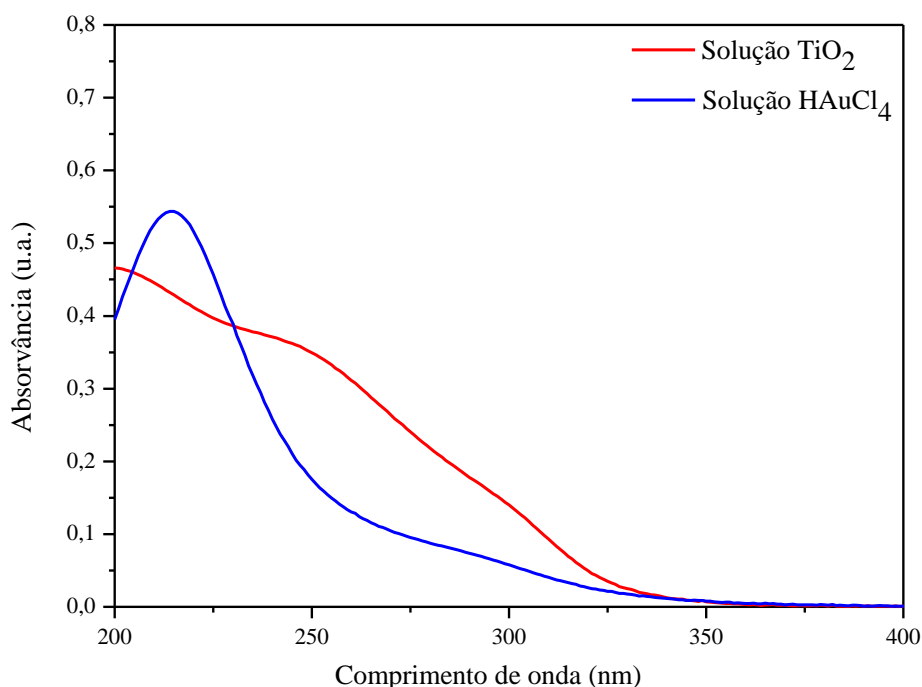
- (a) simulador solar;
- (b) reator fotoquímico;
- (c) válvula;
- (d) agitador magnético;
- (e) mangueira de circulação d' água.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização dos materiais inorgânicos

#### 4.1.1 UV-Vis das soluções de $\text{TiO}_2$ e de $\text{HAuCl}_4$

A análise de UV-Vis tem por objetivo observar as bandas de absorção características das soluções de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{HAuCl}_4$ . As mesmas foram obtidas na faixa de comprimento de onda de 200 a 400 nm, à temperatura ambiente, e estão representadas na Figura 14.

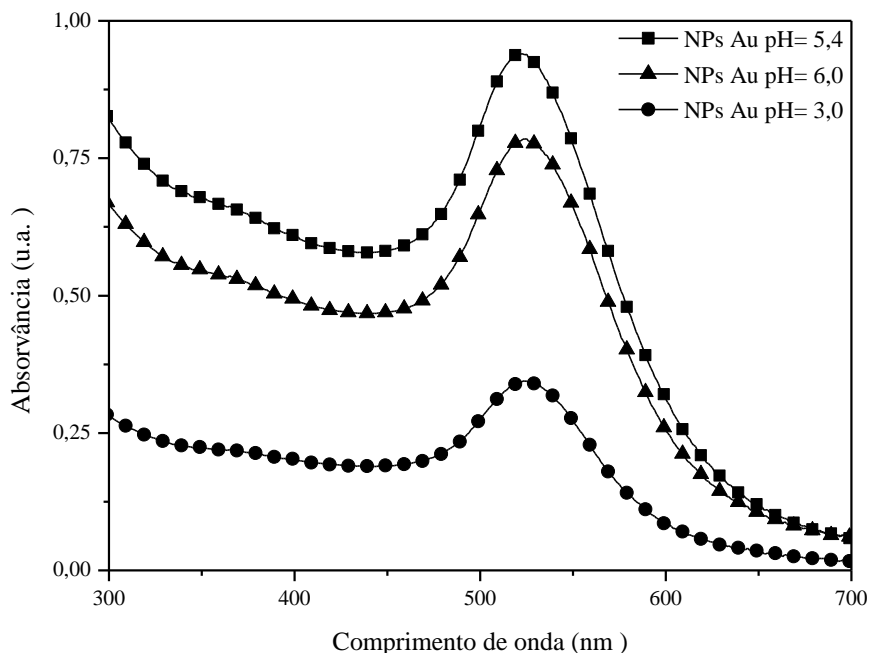


**Figura 14** - Espectros de UV-Vis das soluções de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{HAuCl}_4$ .

No espectro da solução de  $\text{HAuCl}_4$  observa-se absorção na faixa de 200 a 240 nm, com ponto de inflexão próximo a região de 220 nm. O espectro da solução de  $\text{TiO}_2$  apresenta uma banda de absorção na região próxima ao comprimento de onda de 250 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  $\text{TiO}_2$  (YANAGIDA, 2009; FERREIRA, 2011).

#### 4.1.2 UV-Vis das NPs Au reduzidas com citrato de sódio

A Figura 15 apresenta espectros de absorção molecular na região do UV-Vis das NPs Au reduzidas com citrato de sódio em pHs 3,0, 5,4 e 6,0.



**Figura 15** - Espectros de UV-Vis das NPs Au reduzidas com citrato de sódio em diferentes pHs.

Pode-se observar nesses espectros uma única banda de absorção em  $\sim 520$  nm, banda plasmônica, que é característica das NPs Au com formato esférico (WANG, 2001; MAYYA, 2003). O espectro em  $\text{pH} = 3,0$  exibe uma menor intensidade, devido as nanopartículas estarem mais aglomeradas e menos estabilizadas pelo citrato que neste pH encontra-se mais protonado.

Para o espectro com  $\text{pH} = 6,0$  a densidade de carga sobre os íons citrato aumenta evitando o processo de agregação das NPs Au. A solução final sem alteração do pH ( $\text{pH} = 5,4$ ) foi escolhida para realizar o processo de incorporação nos filmes, pois resultou na maior absorção de luz.

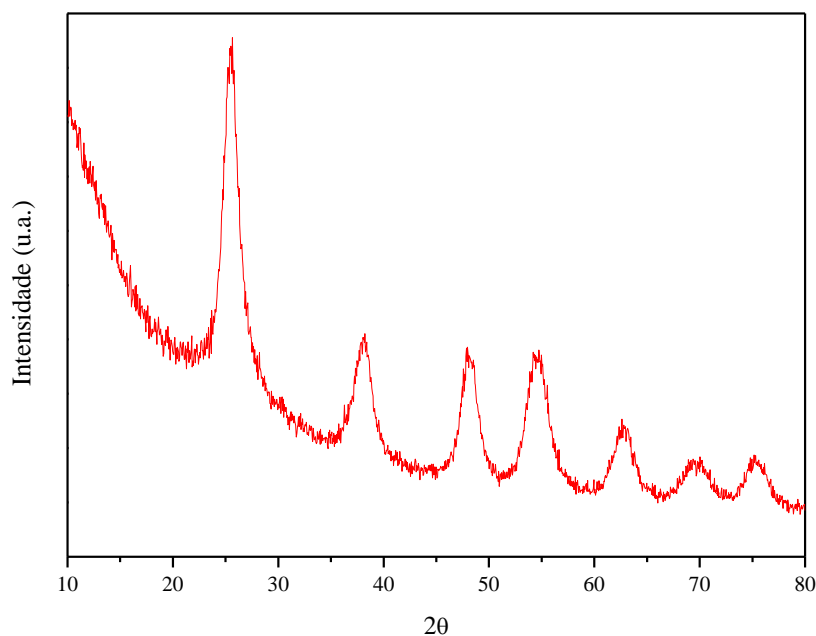
#### 4.1.3 DRX do $\text{TiO}_2$

Na Figura 16 é apresentado o difratograma obtido para o  $\text{TiO}_2$ . Os picos obtidos para o semicondutor foram comparados aos padrões da ficha cristalográfica do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). O  $\text{TiO}_2$  está presente na forma anatase:



$2\theta$ : 25,3°; 37,8°; 48,0°; 53,9°; 62,1°; 68,1° e 74,0° (ficha 78-2486PDF em anexo) correspondendo aos planos (101), (004), (200), (105), (213), (116) e (107), respectivamente.

A equação de Scherrer (Equação 5) foi utilizada em todos os picos para estimar o tamanho do cristalito ( $\epsilon$ ) do  $\text{TiO}_2$ , que foi de  $5 \pm 0,6$  nm.

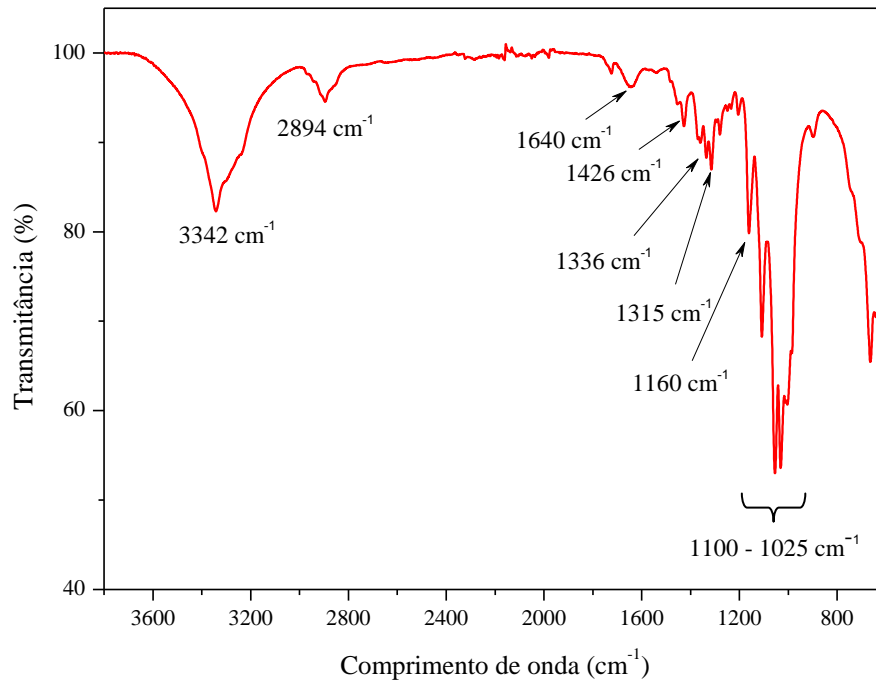


**Figura 16** - Difratograma de raios X do semicondutor  $\text{TiO}_2$ .

## 4.2 Caracterização da celulose bacteriana (CB)

### 4.2.1 FTIR da CB

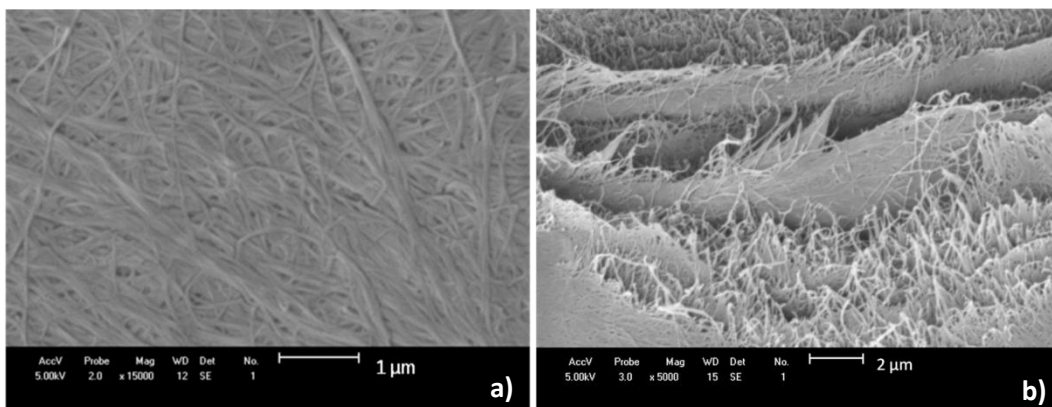
O espectro de FTIR da CB é mostrado na Figura 17. De maneira geral, o espectro apresenta várias bandas, entre as quais podem ser citadas: a deformação axial  $-\text{OH}$  ( $3342 \text{ cm}^{-1}$ ), a deformação axial  $-\text{CH}_2$  ( $2894 \text{ cm}^{-1}$ ), a deformação angular  $-\text{HOH}$  ( $1640 \text{ cm}^{-1}$ ), a deformação angular  $-\text{CH}_2$  ( $1426 \text{ cm}^{-1}$ ), a deformação angular  $-\text{OH}$  ( $1336 \text{ cm}^{-1}$ ), a deformação  $-\text{COH}$  no plano ( $1315 \text{ cm}^{-1}$ ), a deformação axial dos grupos  $-\text{COC}$  ( $1160 \text{ cm}^{-1}$ ) e a deformação axial  $-\text{CO}$  ( $1100\text{-}1025 \text{ cm}^{-1}$ ), que correspondem às bandas características da celulose (BARUD, 2006; QU, 2010; TIBONI, 2011).



**Figura 17** - Espectro de FTIR da CB.

#### 4.2.2 MEV da CB

A imagem de MEV da superfície da CB seca (Figura 18a) mostra a estrutura reticulada formada pelas fibras de celulose e na Figura 18b apresenta placas dessas fibras em corte transversal.



**Figura 18** - MEV da celulose bacteriana: (a) superfície; (b) corte transversal.

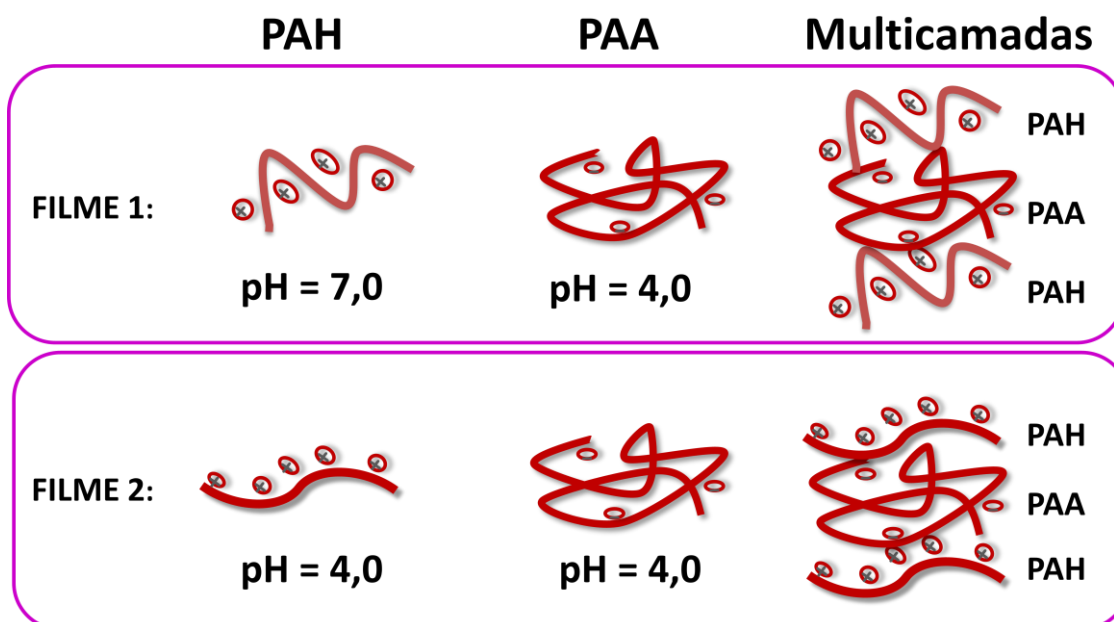
A CB possui ligações de hidrogênio intramoleculares (responsável pela rigidez da cadeia) e intermoleculares que são responsáveis pela formação de fibras de celulose. Observa-se na Figura 17a a presença dessas fibras entrelaçadas e colapsadas características da CB seca.

### 4.3 Definição dos filmes a serem estudados

Nessa etapa foram realizados alguns testes preliminares a fim de escolher os parâmetros a serem utilizados para a fabricação dos filmes.

#### 4.3.1 Definição do pH dos polieletrólitos

Como foi mencionado anteriormente, o PAH e o PAA são polieletrólitos fracos que alteram a densidade de carga com o ajuste do pH da solução. Em estudos anteriores (RUBNER, 2005; MACHADO, 2011), foram avaliados alguns valores de pH dos polieletrólitos para a formação dos filmes, que são representados na Figura 19.

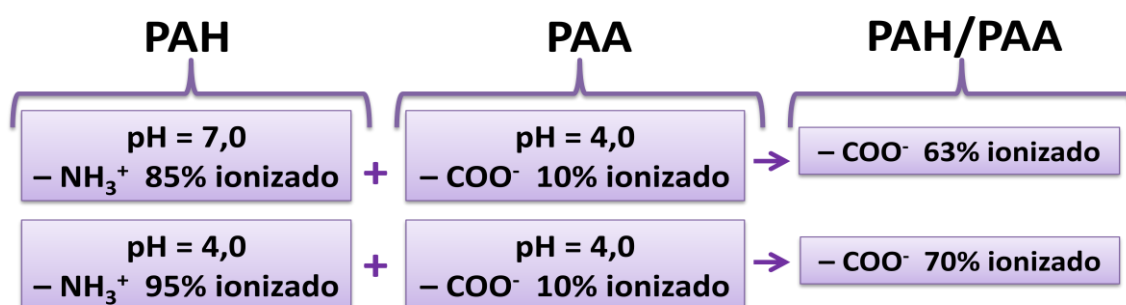


**Figura 19** - Ilustração das cadeias dos polieletrólitos em diferentes pHs e as multicamadas formadas nos filmes.

No filme 1, os polieletrólitos PAH/PAA apresentam pH 7,0 e 4,0, respectivamente. Neste caso, as cadeias do PAA possuem baixo grau de ionização em relação às cadeias de PAH (Figura 20). Durante a formação das multicamadas, o grau de ionização dos grupos  $-\text{COO}^-$  do PAA aumenta para  $\sim 63\%$ , segundo Rubner *et. al.* (2005). De tal modo que, a maioria dos grupos  $-\text{NH}_3^+$  de PAH neutralizam a carga dos grupos  $-\text{COO}^-$ , restando apenas uma pequena fração de grupos  $-\text{NH}_3^+$  livres nas multicamadas e na camada mais externa do filme (DECHER, 2002; RUBNER, 2005).

Dessa forma, o PAH foi escolhido para ser a última camada a ser depositada nos filmes, uma vez que facilitará a interação eletrostática dos grupos  $-\text{NH}_3^+$  que estão com carga positiva com as NPs Au reduzidas com citrato de sódio e com o ânion  $\text{AuCl}_4^-$ , proveniente do sal de ouro, visto que ambos possuem cargas negativas. Em 2008, Rubner *et. al.* e em 2011 Machado *et. al.*, realizaram a incorporação do sal de ouro e NPs Au estabilizadas com citrato de sódio, respectivamente, nesse filme.

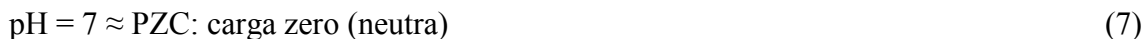
Para o filme 2, ambos os polieletrólitos apresentam  $\text{pH} = 4,0$  e o grau de ionização das cadeias de PAH é alto (95%). As cadeias do PAA, por outro lado, estão 10% ionizadas neste  $\text{pH}$  (Figura 20). Entretanto, quando as multicamadas estão sendo formadas, o grau de ionização do PAA aumenta para ~70% de acordo com Rubner *et. al.* (1998). Isso resulta em um filme multicamadas onde os grupos  $-\text{NH}_3^+$  e  $-\text{COO}^-$  estão totalmente interligados eletrostaticamente não restando grupos  $-\text{NH}_3^+$  livres no PAH para promover a interação com espécies negativas (DECHER, 2002; RUBNER, 2005). Por esse motivo Rubner *et. al.* (2008), não conseguiram incorporar sal de ouro e Machado *et. al.* (2011) obtiveram pouca incorporação das NPs Au estabilizadas com citrato de sódio nesse filme.



**Figura 20** – Ionização em solução aquosa dos polieletrólitos e nas multicamadas em diferentes  $\text{pH}$ . Fonte: Adaptado Rubner (2005).

Entretanto, não foi encontrado na literatura trabalhos com incorporação de  $\text{TiO}_2$  em filmes finos poliméricos. No caso do  $\text{TiO}_2$  disperso em água, a incorporação nas multicamadas é dependente da carga de sua superfície hidratada que é determinada pelas reações com íons  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  provenientes da água. A adição de íons  $\text{H}^+$  reduzirá o  $\text{pH}$ , tornando a superfície protonada e positivamente carregada (Equação 6). A adição de íons  $\text{OH}^-$  removerá hidrogênio da superfície e produzirá uma carga superficial negativa quando o  $\text{pH}$  for maior do que o da carga no ponto isoelétrico, isto é, da carga no ponto zero (PZC) da superfície. Quando o  $\text{pH}$  é igual ao PZC, a carga será neutra

(Equação 7) (ZENG, 2013). O PZC do TiO<sub>2</sub> anatase é  $6,8 \pm 0,2$  (DUTTA, 2004; LEE, 2007; ONG, 2010). No pH de montagem dos filmes, a carga superficial do TiO<sub>2</sub> está de acordo com o que segue:



Sendo assim, o pH = 4,0 da solução do TiO<sub>2</sub> irá favorecer a formação de interações eletrostáticas do Ti-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> com os grupos -COO<sup>-</sup> do PAA. Por outro lado, o pH = 7,0 não favorece interações eletrostáticas com ambos polieletrólitos.

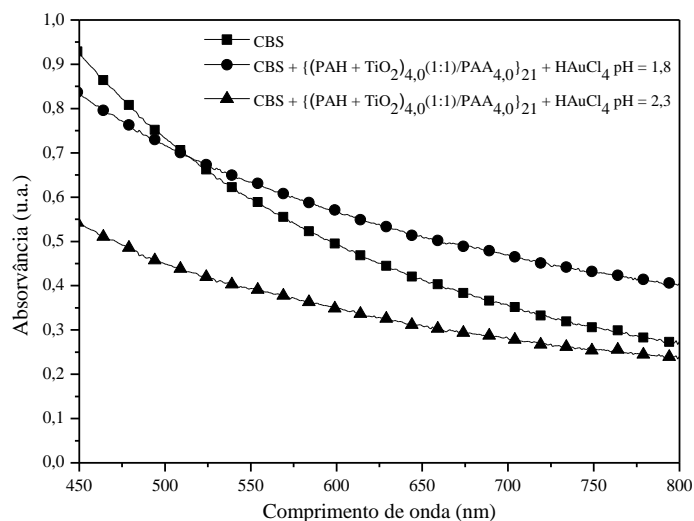
#### 4.3.2 Escolha da CB e definição do pH da solução de HAuCl<sub>4</sub>

Conforme descrito na literatura por Rubner *et. al.* (2008), o pH da solução de HAuCl<sub>4</sub> influencia nas interações eletrostáticas do mesmo com os polieletrólitos nas multicamadas do filme. O pH > 2,5 do sal de ouro, interfere pouco nas multicamadas, pois não é ácido suficiente para quebrar as interações -COO<sup>-</sup>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> formadas durante o processo de obtenção do filme. Em contrapartida, o pH ≤ 2,5 favorece a quebra das interações eletrostáticas -COO<sup>-</sup>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, convertendo os grupos -COO<sup>-</sup> em grupos -COOH. Este processo, por sua vez, torna os grupos -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> livres para que ocorra a interação com o AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>. Sendo assim, nesse trabalho foram testados os pHs 1,8 e 2,3 para avaliação da incorporação do sal de ouro nos filmes.

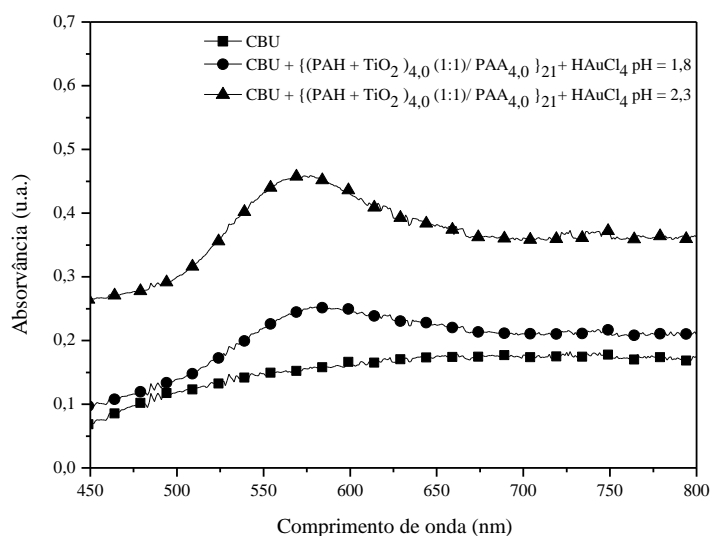
As Figuras 21 e 22 apresentam os espectros de absorvância da celulose bacteriana seca (CBS) e úmida (CBU) e do filme 2 {(PAH+TiO<sub>2</sub>)<sub>4,0</sub> (1:1) / PAA<sub>4,0</sub>}<sub>21</sub> incorporado na solução do sal de ouro em pH = 1,8 e 2,3 e posteriormente irradiado na luz UV para a formação das NPs Au.

A partir dos espectros de UV-Vis (Figuras 21 e 22) foi possível comprovar a incorporação das NPs Au nos filmes finos somente com a membrana úmida (Figura 22), devido à sua estrutura porosa e hidratada que permite uma melhor incorporação do AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>. A membrana seca apresenta fibras entrelaçadas impedindo a incorporação do sal de ouro conforme observado por MEV (Figura 18). Portanto, a utilização da membrana úmida foi escolhida para a fabricação dos filmes.

Em 2012, Popiolski *et.al.* estudaram o efeito do tratamento ácido (pH=1,00) após a formação do filme  $(\text{PAH}_{4,0}/\text{PAA}_{7,0})_{20}$  e verificaram que este tratamento removia as multicamadas do filme. No espectro do filme 2 (Figura 22), o pH = 1,8 do sal de ouro pode ter danificado as multicamadas dificultando assim a incorporação do mesmo, o que resultou em uma menor absorção de NPs Au no UV-Vis.



**Figura 21-** Espectros de UV-Vis da CBS e do filme 2  $\{(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{4,0} (1:1)/\text{PAA}_{4,0}\}_{21}$  incorporado na solução do sal de ouro em pH = 1,8 e 2,3 e irradiado na luz UV.



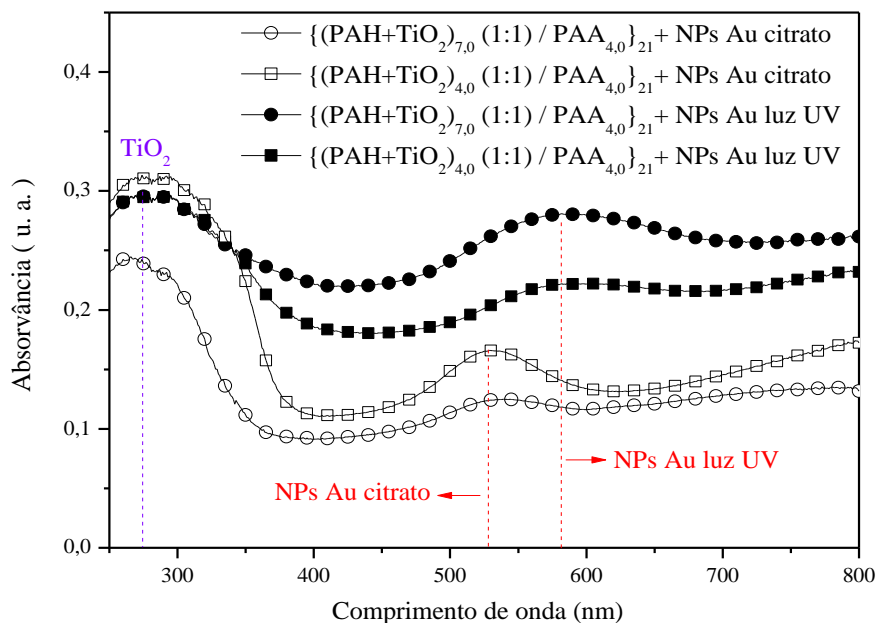
**Figura 22 -** Espectros de UV-Vis da CBU e do filme 2  $\{(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{4,0} (1:1)/\text{PAA}_{4,0}\}_{21}$  incorporado na solução do sal de ouro em pH = 1,8 e 2,3 e irradiado na luz UV.

O filme com a membrana úmida (Figura 22) com o sal de ouro em pH = 2,3, foi o que apresentou a maior absorção de luz, devido às interações eletrostáticas entre o sal de ouro e os grupos  $-\text{NH}_3^+$  livres nas multicamadas do filme. Pelo resultado obtido, foi escolhido o valor de pH= 2,3 do sal de ouro para a incorporação nos filmes.

## 4.4 Caracterização dos filmes

### 4.4.1 UV-Vis

A Figura 23 apresenta os espectros de absorvância dos dois filmes produzidos nesse trabalho, contendo nanopartículas de ouro reduzidas com citrato de sódio (NPs Au citrato) e nanopartículas de ouro reduzidas pela luz UV (NPs Au luz UV).



**Figura 23** - Espectros de UV-Vis dos filmes automontados descritos na legenda.

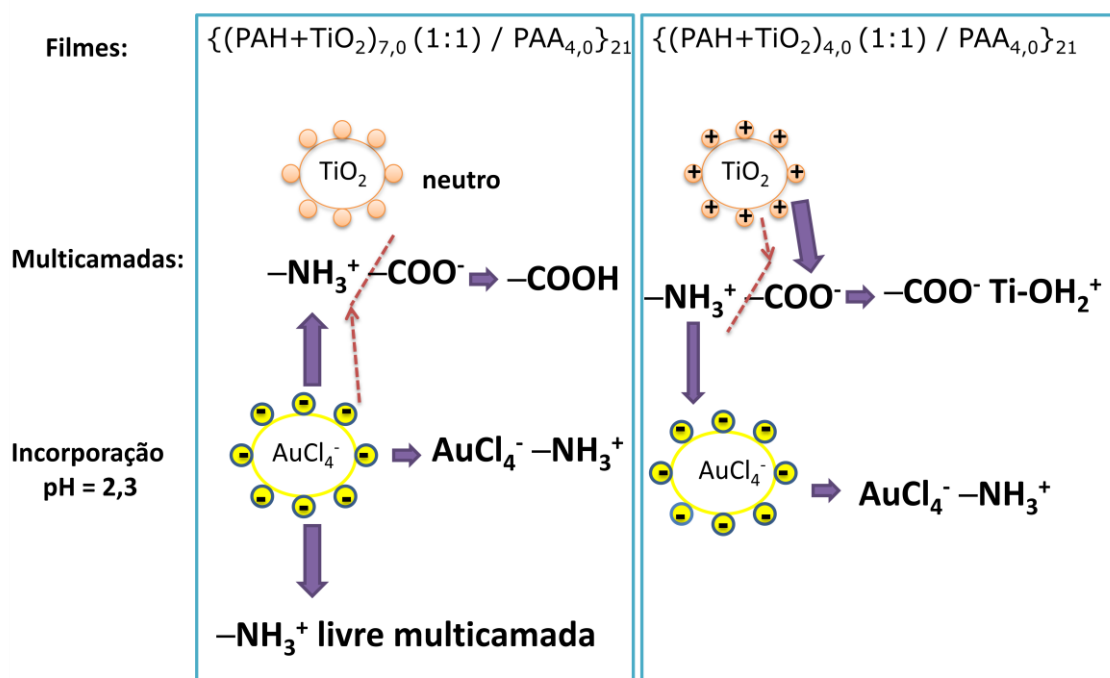
Nos espectros, foi constatada a banda de absorção plasmônica característica de NPs Au em  $\sim 520$  nm para os sistemas com NPs Au citrato (Figura 15). Por outro lado, nos sistemas com NPs Au luz UV, pode-se observar um deslocamento batocrômico para  $\sim 580$  nm devido provavelmente à aglomeração e ao tamanho maior das NPs Au luz UV nos filmes, conforme foi observado nas imagens de MET, discutidas a seguir no item 4.4.4.

De maneira geral, os filmes apresentaram maior absorção das NPs Au no sistema onde a incorporação foi feita em  $\text{pH} = 2,3$ . A acidez do meio favorece a protonação dos grupos  $-\text{COO}^-$  do PAA quebrando a interação eletrostática entre os polieletrólitos, deixando assim mais grupos  $-\text{NH}_3^+$  livres do PAH para promover a interação eletrostática com o sal de ouro.

Para os filmes com NPs Au luz UV, o filme  $\{(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{7,0} (1:1) / \text{PAA}_{4,0}\}_{21}$  apresentou uma maior intensidade de absorção das NPs Au quando comparado ao filme

$\{(PAH+TiO_2)_{4,0} (1:1) / PAA_{4,0}\}_{21}$ . Nesse caso, em  $pH = 7,0$ , o  $TiO_2$  está com carga neutra e interage pouco na formação das multicamadas. O  $pH = 2,3$  da solução do sal de ouro, por outro lado, favorece a quebra da interação  $-COO^- - NH_3^+$  (Figura 24). Assim, como esse filme já apresentava grupos  $-NH_3^+$  livres resultantes do processo de formação das multicamadas, foi o que apresentou uma maior incorporação de  $AuCl_4^-$  e consequentemente maior concentração de NPs Au.

No filme onde o  $TiO_2$  está em  $pH = 4,0$ , ele forma as interações  $-COO^- Ti-OH_2^+$  com o PAA durante a formação das multicamadas. Assim, os grupos  $-NH_3^+$  livres que originalmente não seriam formados durante o processo de deposição das multicamadas, são formados e podem atrair o  $AuCl_4^-$  (Figura 24). No caso desse filme são essas interações que garantem a incorporação do  $AuCl_4^-$ , visto que no trabalho de Rubner *et al.* (2008), esse filme somente com os polieletrólitos sem o  $TiO_2$  não incorporou  $AuCl_4^-$ .

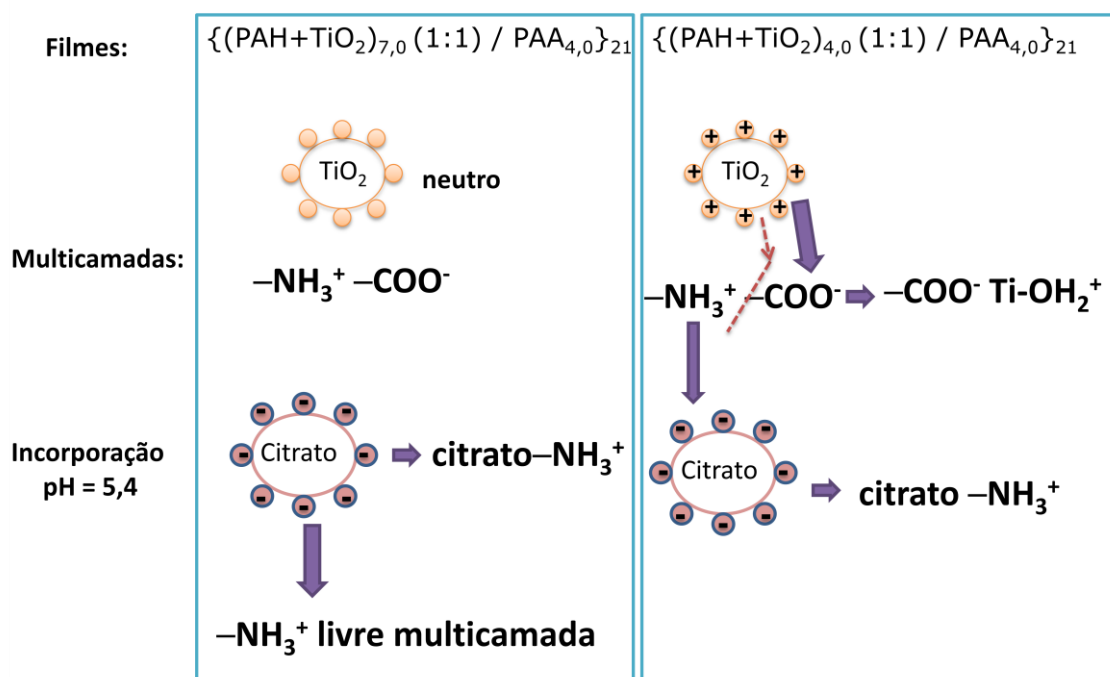


**Figura 24** - Esquemas das interações eletrostáticas dos filmes:  $\{(PAH+TiO_2)_{7,0} (1:1) / PAA_{4,0}\}_{21} + AuCl_4^-$  e  $\{(PAH+TiO_2)_{4,0} (1:1) / PAA_{4,0}\}_{21} + AuCl_4^-$ .

No sistema  $\{(PAH+TiO_2)_{4,0} (1:1) / PAA_{4,0}\}_{21}$ , a incorporação das NPs Au citrato foi mais eficiente do que no sistema  $\{(PAH+TiO_2)_{7,0} (1:1) / PAA_{4,0}\}_{21}$ . Como nesses filmes, o  $pH$  da solução de incorporação ( $pH = 5,4$ ) não é ácido suficiente para protonar o grupo  $-COO^-$  do PAA, uma vez que o fator determinante para a incorporação das NPs Au citrato é a presença de  $TiO_2$  nos filmes. Em  $pH = 4,0$ , o  $TiO_2$  interage nas



multicamadas liberando grupos  $-\text{NH}_3^+$  livres para atrair as NPs Au citrato (Figura 25). Em  $\text{pH} = 7,0$ , o  $\text{TiO}_2$  não interage ou interage menos com os polieletrólitos, pois está com a carga superficial neutra restando somente os  $-\text{NH}_3^+$  livres do PAH originados no processo de formação do filme (Figura 25). Esse resultado é confirmado pela banda de absorção do  $\text{TiO}_2$  em  $\sim 275 \text{ nm}$  que foi mais intensa no filme  $\{(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{4,0} (1:1) / \text{PAA}_{4,0}\}_{21}$ .



**Figura 25** - Esquemas das interações eletrostáticas dos filmes:  $\{(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{7,0} (1:1) / \text{PAA}_{4,0}\}_{21}$  + citrato e  $\{(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{4,0} (1:1) / \text{PAA}_{4,0}\}_{21}$  + citrato.

#### 4.4.2 DRX

A técnica de DRX foi utilizada para identificar os picos característicos da CB (Figura 26),  $\text{TiO}_2$  e o Au (Figura 27). Através dos difratogramas observam-se picos da CB em  $14,6^\circ$  e  $22,6^\circ$ . Cada pico apresenta uma contribuição das difrações correspondentes as fases  $I\alpha$  e  $I\beta$ , devido às sobreposições das reflexões dos planos  $100_{I\alpha}$ ,  $110_{I\beta}$  e  $010_{I\alpha}$  em  $14,6^\circ$  e dos planos  $110_{I\alpha}$  e  $200_{I\beta}$  em  $22,6^\circ$  (ANTOINETTE, 1997; WADDA, 2001; HASTRUP, 2011).

Os resultados sugerem que os diferentes filmes finos estão influenciando na cristalinidade da CB. Para os filmes com incorporação das NPs Au citrato observa-se o

aumento da intensidade do pico em  $22,6^\circ$  e uma diminuição do pico em  $14,6^\circ$ . Entretanto, para o filme  $\{(PAH+TiO_2)_{4,0} (1:1) / PAA_{4,0}\}_{21} + NPs Au$  luz UV foi observado um aumento da intensidade do pico em  $22,6^\circ$ . Isso se deve ao fato de que houve uma destruição de uma das fases, ou mesmo a interconversão da fase  $I\alpha$  em  $I\beta$  (BARUD, 2006).

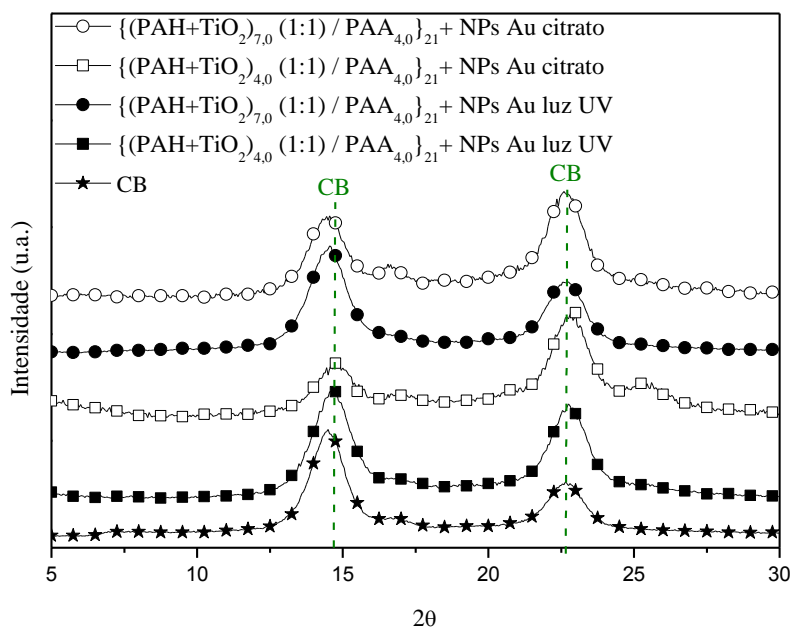


Figura 26 - DRX dos filmes automontados descritos na legenda.

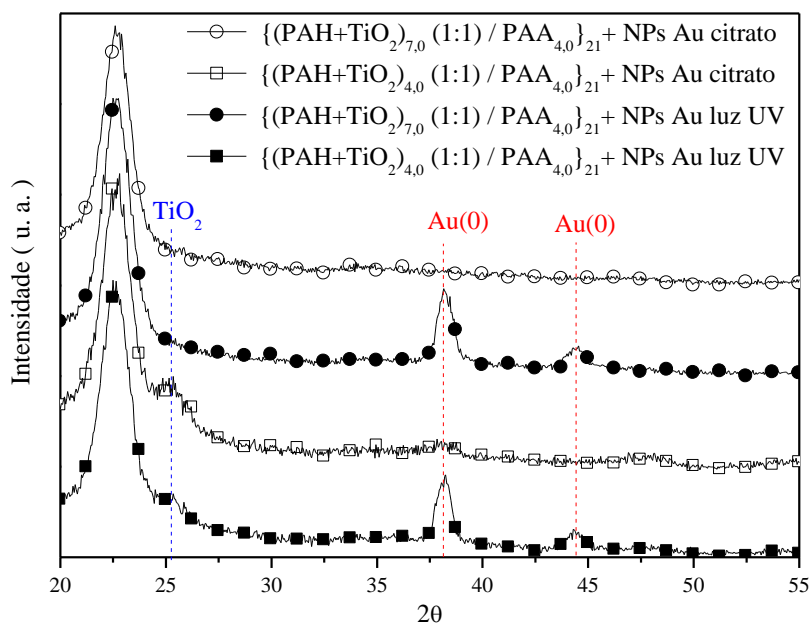


Figura 27 - DRX dos filmes automontados descritos na legenda.

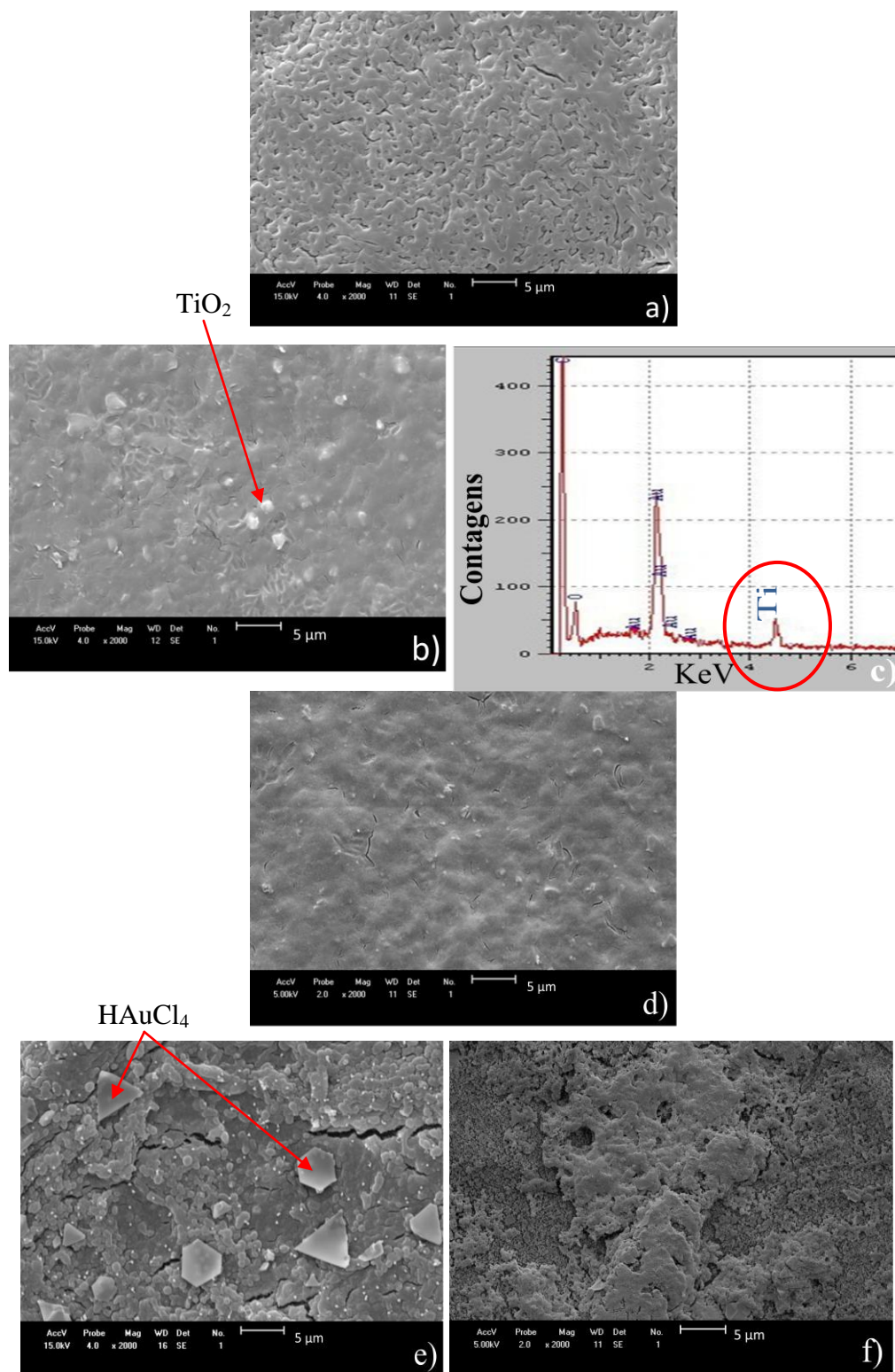
Na Figura 27 os picos mais representativos do Au foram encontrados em  $2\theta$ :  $38,18^\circ$  e  $44,39^\circ$ , correspondentes aos planos (111) e (200), respectivamente. As interpretações qualitativas dos difratogramas foram efetuadas por comparação com os padrões de Au contidos no banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) na ficha n° 4-0784 (em anexo). Analisando os difratogramas da Figura 26, pode-se observar similar comportamento para os filmes, confirmando a presença das NPs Au.

Através do PZC do  $\text{TiO}_2$  pode ser explicado a presença do pico  $\text{TiO}_2$  em  $2\theta = 25,3^\circ$  somente no filme  $\{(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{4,0} (1:1) / \text{PAA}_{4,0}\}_{21}$ . Neste filme, o  $\text{TiO}_2$  em  $\text{pH} = 4,0$  com carga superficial positiva, apresenta uma interação eletrostática com o grupo  $-\text{COO}^-$  do PAA durante a formação das multicamadas. Isso não acontece no filme em que o  $\text{TiO}_2$  está em  $\text{pH}=7,0$ , pois esse  $\text{pH}$  é muito próximo ao valor de PZC do  $\text{TiO}_2$  anatase, isto é, a carga está neutra, portanto o  $\text{TiO}_2$  apresentará interação mínima com os polieletrólitos durante a formação das multicamadas, contribuindo pouco para a formação de grupos  $-\text{NH}_3^+$  livres no PAH.

#### 4.4.3 MEV

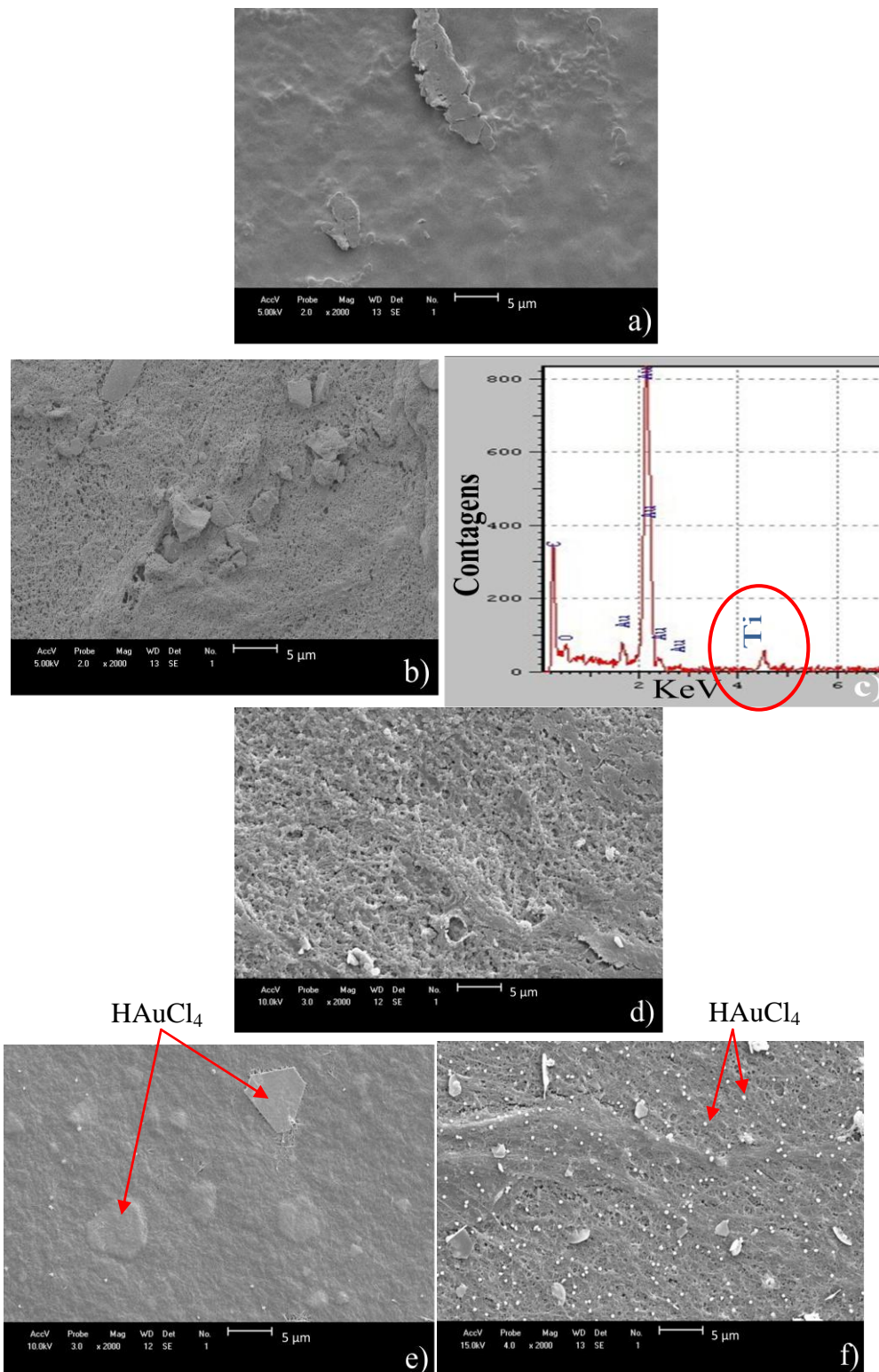
Uma visão geral da morfologia das superfícies dos filmes depositados pode ser observada nas Figuras 28 e 29.

As Figuras 28a e 29a mostram a morfologia da superfície dos filmes somente com os polieletrólitos. A superfície do filme  $\{\text{PAH}_{7,0} / \text{PAA}_{4,0}\}_{21}$  é mais rugosa do que a superfície do filme  $\{\text{PAH}_{4,0} / \text{PAA}_{4,0}\}_{21}$ , devido à última camada do PAH com  $\text{pH} = 7,0$  ser menos linear do que com o  $\text{pH} = 4,0$  resultando em uma superfície mais rugosa (Figura 19).



**Figura 28** - MEV dos filmes automontados:

- (a)  $\{PAH_{7,0} / PAA_{4,0}\}_{21}$ ;
- (b)  $\{(PAH+TiO_2)_{7,0} (1:1) / PAA_{4,0}\}_{21}$ ;
- (c) EDS da superfície do filme (b);
- (d)  $\{(PAH+TiO_2)_{7,0} (1:1) / PAA_{4,0}\}_{21} + NPs Au citrato$ ;
- (e)  $\{(PAH+TiO_2)_{7,0} (1:1) / PAA_{4,0}\}_{21} + HAuCl_4$ ;
- (f)  $\{(PAH+TiO_2)_{7,0} (1:1) / PAA_{4,0}\}_{21} + NPs Au luz UV$ .



**Figura 29** - MEV dos filmes automontados:

- (a)  $\{\text{PAH}_{4,0} / \text{PAA}_{4,0}\}_{21}$ ;
- (b)  $\{(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{4,0} (1:1) / \text{PAA}_{4,0}\}_{21}$ ;
- (c) EDS da superfície do filme (b);
- (d)  $\{(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{4,0} (1:1) / \text{PAA}_{4,0}\}_{21} + \text{NPs Au citrato}$ ;
- (e)  $\{(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{4,0} (1:1) / \text{PAA}_{4,0}\}_{21} + \text{HAuCl}_4$ ;
- (f)  $\{(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{4,0} (1:1) / \text{PAA}_{4,0}\}_{21} + \text{NPs Au luz UV}$ .

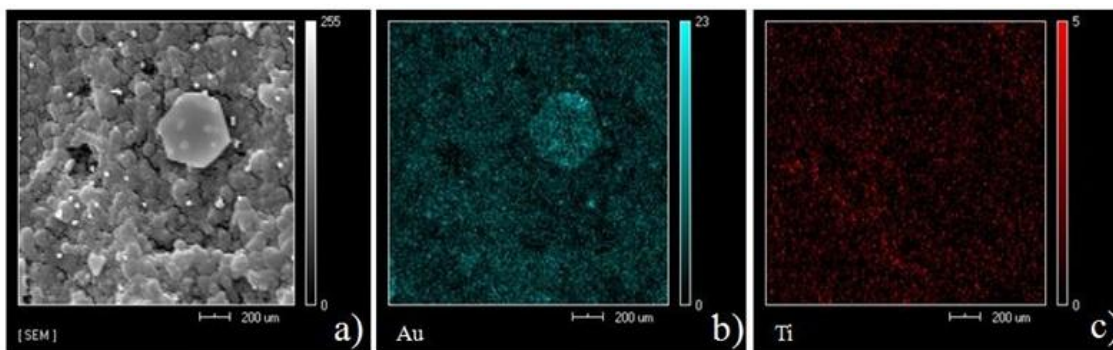
As imagens dos filmes 1 e 2 (Figuras 28b e 29b) revelaram a presença de titânio (Ti) nas superfícies. Esse material inorgânico foi identificado por EDS (Figuras 28c e 29c), com os seus respectivos picos correspondentes de energia. Na Figura 28d, o filme apresentou maior aglomeração de  $\text{TiO}_2$ , em relação à Figura 29d, devido à mudança do pH da solução catiônica de 7,0 para 4,0, respectivamente, ou seja, em  $\text{pH} = 4,0$  o  $\text{TiO}_2$  está com carga superficial positiva, o que impede sua aglomeração no filme.

As micrografias (Figuras 28e e 29e) apresentam estruturas com formas triangulares e hexagonais características de cristais de ouro, porém na Figura 28e esses cristais estão totalmente na superfície do filme, enquanto que na Figura 29e estão na superfície e no interior do filme. Isso se deve ao fato de que as atrações eletrostáticas das multicamadas são diferentes entre os filmes. No filme  $\{(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{7,0} (1:1) / \text{PAA}_{4,0}\}_{21} + \text{HAuCl}_4$  (Figura 28e), a última camada possui maior quantidade de grupos  $-\text{NH}_3^+$  livres para atrair o  $\text{AuCl}_4^-$ . Em contrapartida, no filme  $\{(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{4,0} (1:1) / \text{PAA}_{4,0}\}_{21} + \text{HAuCl}_4$  (Figura 29e) as multicamadas estão interligadas entre si e a interação  $-\text{COO}^- \text{Ti}-\text{OH}_2^+$  resulta em poucos  $-\text{NH}_3^+$  livres no filme.

Quando esses filmes são expostos à irradiação UV ocorre a redução dos íons  $\text{Au}^{3+}$  formando  $\text{Au}(0)$ . Na Figura 28f é observada a presença de *clusters* formando ilhas de tamanhos diversos, revelando um filme heterogêneo. Na superfície do filme na Figura 29f aparecem vários grãos esféricos claros e pedaços correspondentes aos cristais do sal de ouro distribuídos em todo o filme, de tal modo que provavelmente não ocorreu a redução completa dos íons de  $\text{Au}^{3+}$  na irradiação pela luz UV. Não foi possível realizar o EDS para comprovar o Au nos filmes (Figuras 28f e 29f), pois o recobrimento das amostras foi feito com alvo de Au.

A Figura 30 mostra os resultados do mapeamento químico composicional por meio de pontos (MP) da superfície do filme  $\{(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{7,0} (1:1) / \text{PAA}_{4,0}\}_{21} + \text{HAuCl}_4$ . O MP confirma presença de Ti (Figura 30c) distribuído de forma aleatória e do sal de ouro (Figura 30b) referente aos grãos esféricos mais claros e ao hexágono na região analisada (Figura 30a).

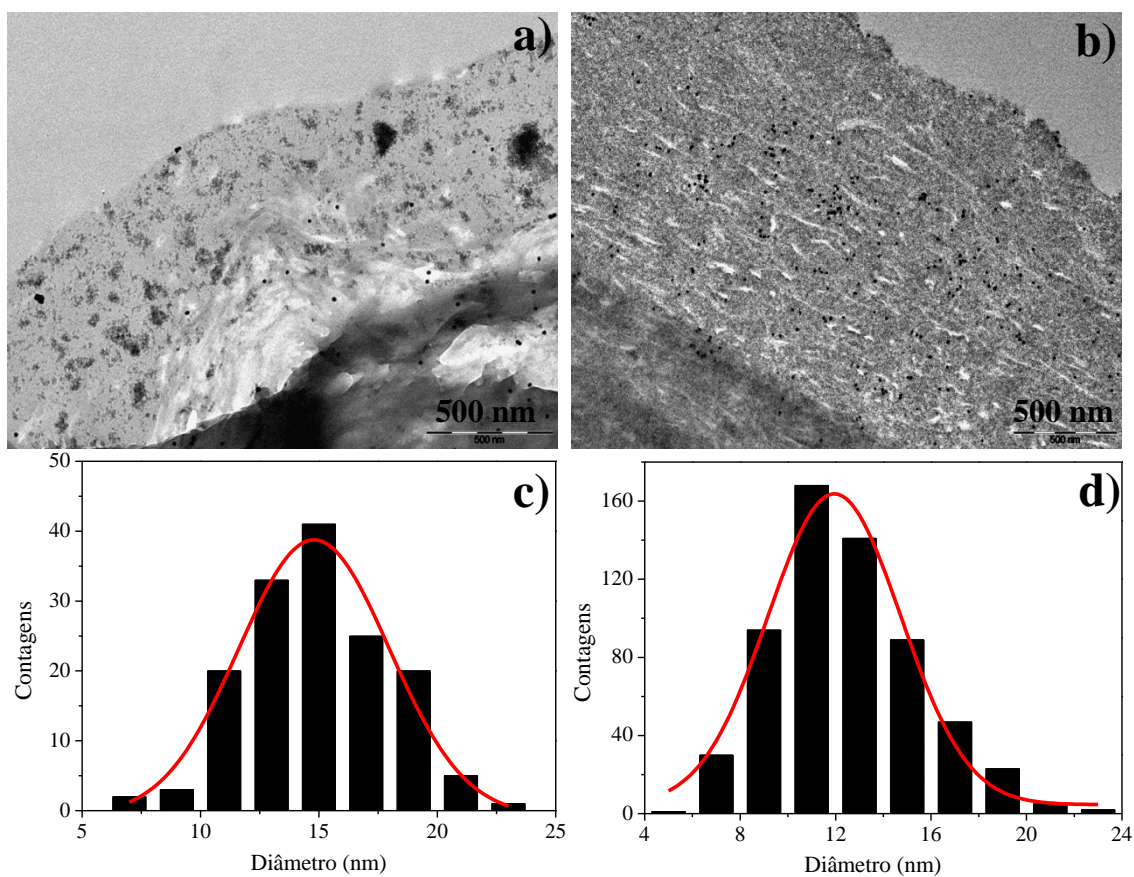




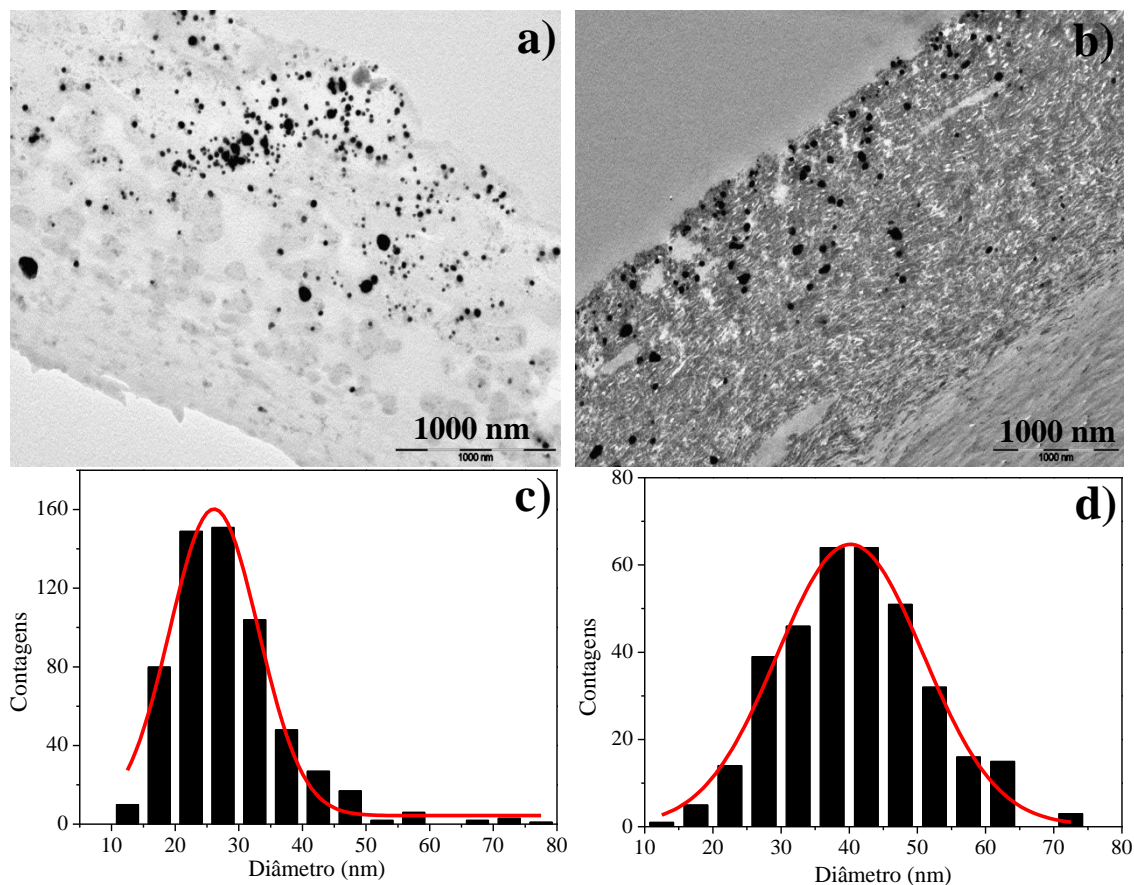
**Figura 30** - Mapeamento por pontos do filme  $\{(PAH+TiO_2)_{7,0} (1:1) / PAA_{4,0}\}_{21} + HAuCl_4$ : a) imagem da região mapeada; b) presença do sal de ouro em (a) e c) presença de Ti em (a).

#### 4.4.4 MET

Para um melhor entendimento da morfologia e da distribuição do  $TiO_2$  e das NPs Au nos filmes automontados foi usada a técnica de MET. Nas Figuras 31 e 32 são apresentadas as imagens de MET dos filmes com NPs Au citrato e dos filmes com NPs Au luz UV, respectivamente.



**Figura 31** – Imagens de MET dos filmes automontados:  
 (a)  $\{(PAH+TiO_2)_{7,0} (1:1) / PAA_{4,0}\}_{21} + NPs$  Au citrato;  
 (b)  $\{(PAH+TiO_2)_{4,0} (1:1) / PAA_{4,0}\}_{21} + NPs$  Au citrato;  
 (c) e (d) histograma de (a) e (b), respectivamente.



**Figura 32** – Imagens de MET dos filmes automontados:  
 (a)  $\{(PAH+TiO_2)_{7,0} (1:1) / PAA_{4,0}\}_{21} + NPs Au$  luz UV;  
 (b)  $\{(PAH+TiO_2)_{4,0} (1:1) / PAA_{4,0}\}_{21} + NPs Au$  luz UV;  
 (c) e (d) histograma de (a) e (b), respectivamente.

As imagens de MET mostram a incorporação das NPs Au nos filmes. Pelos histogramas (Figuras 31c, 31d, 32c e 32d), os diâmetros médios das NPs são: 15, 12, 25 e 40 nm, respectivamente.

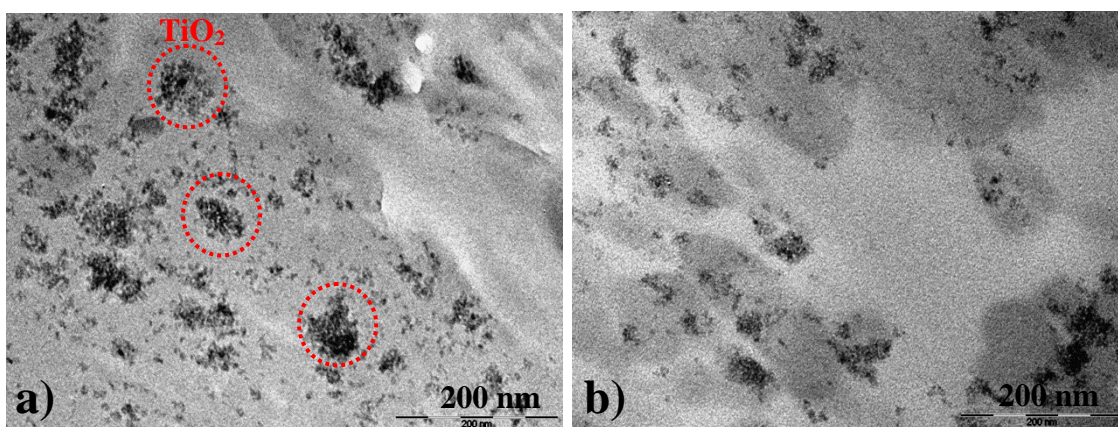
Verifica-se na Figura 31a, uma pequena quantidade de NPs Au citrato no filme. A explicação para este comportamento deve-se ao fato de que, quando o  $TiO_2$  apresenta  $pH = 7,0$ , possui carga superficial neutra não interferindo na formação dos grupos  $-NH_3^+$ . Na Figura 31b, quando o  $TiO_2$  apresenta  $pH = 4,0$  interage com os grupos  $-COO^-$  na formação das multicamadas do filme liberando os grupos  $-NH_3^+$  para atrair o citrato de sódio. Logo, irá permitir uma maior incorporação das NPs Au nas multicamadas. Esses resultados estão de acordo com os obtidos anteriormente por UV-Vis e DRX.

Nas micrografias apresentadas na Figura 32, pode-se verificar que as NPs Au não tiveram uma incorporação homogênea no filme. O diâmetro médio das NPs Au na



Figura 32a é de 25 nm. Neste caso, a redução pela luz UV foi mais eficiente em relação à Figura 32b, tendo uma maior redução dos íons de  $\text{Au}^{3+}$  existentes no filme, formando nanopartículas menores. Em contrapartida, as NPs Au no filme  $\{(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{4,0} (1:1) / \text{PAA}_{4,0}\}_{21} + \text{NPs Au}$  luz UV apresentaram diâmetro médio de 40 nm. Isso se deve ao fato que nesse filme houve a interação do  $\text{TiO}_2$  com as camadas poliméricas ocorrendo maior incorporação do sal de ouro no filme, o que dificultou a redução do mesmo quando irradiado pela luz UV. Esses resultados estão em concordância com os obtidos por MEV.

Na Figura 33 são exibidas as micrografias dos filmes  $\{(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{7,0} (1:1) / \text{PAA}_{4,0}\}_{21}$  e  $\{(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{4,0} (1:1) / \text{PAA}_{4,0}\}_{21}$ .



**Figura 33** – Imagens de MET dos filmes automontados:

- (a)  $\{(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{7,0} (1:1) / \text{PAA}_{4,0}\}_{21}$ ;  
 (b)  $\{(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{4,0} (1:1) / \text{PAA}_{4,0}\}_{21}$ .

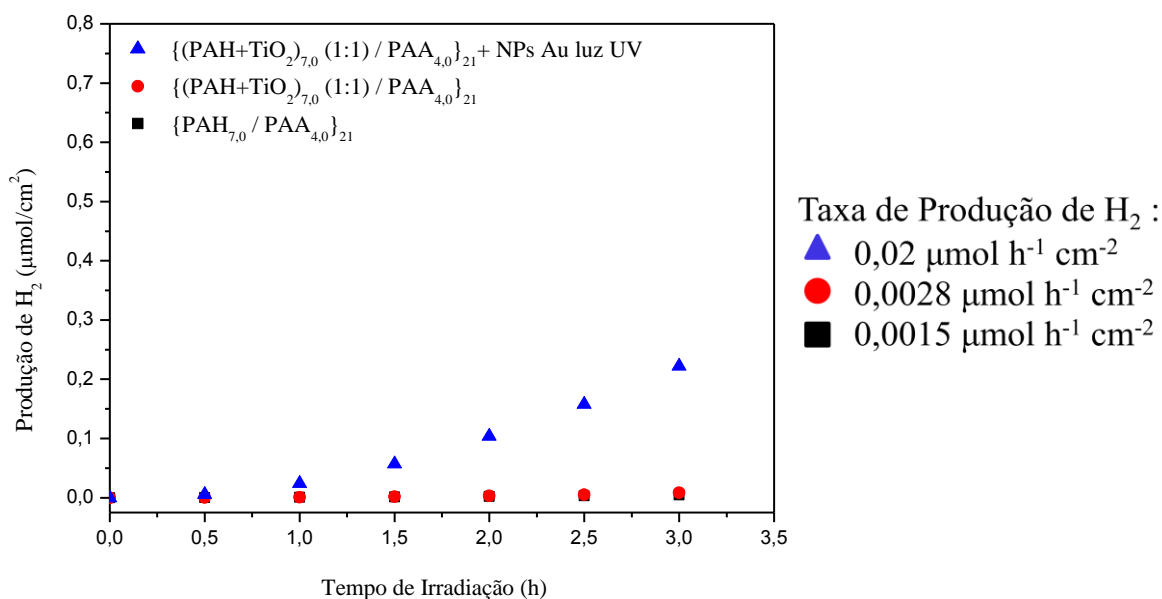
É possível observar que na imagem da Figura 33a os aglomerados de  $\text{TiO}_2$  apresentam tamanho maior quando comparados aos da Figura 33b. Esse comportamento ocorre, pois o  $\text{TiO}_2$  em  $\text{pH} = 7,0$  está com a carga superficial neutra não favorecendo as interações com os polieletrólitos, o que implica em sua aglomeração. Para o filme em  $\text{pH} = 4,0$ , o  $\text{Ti-OH}_2^+$  irá interagir eletrostaticamente com  $-\text{COO}^-$ , apresentando uma melhor dispersão no filme, como mostrado na Figura 33b.

Este resultado foi observado anteriormente na análise da superfície dos filmes através das imagens de MEV. A contagem e a determinação de tamanho da partícula não foi possível, devido à formação de aglomerados de  $\text{TiO}_2$  nos filmes.

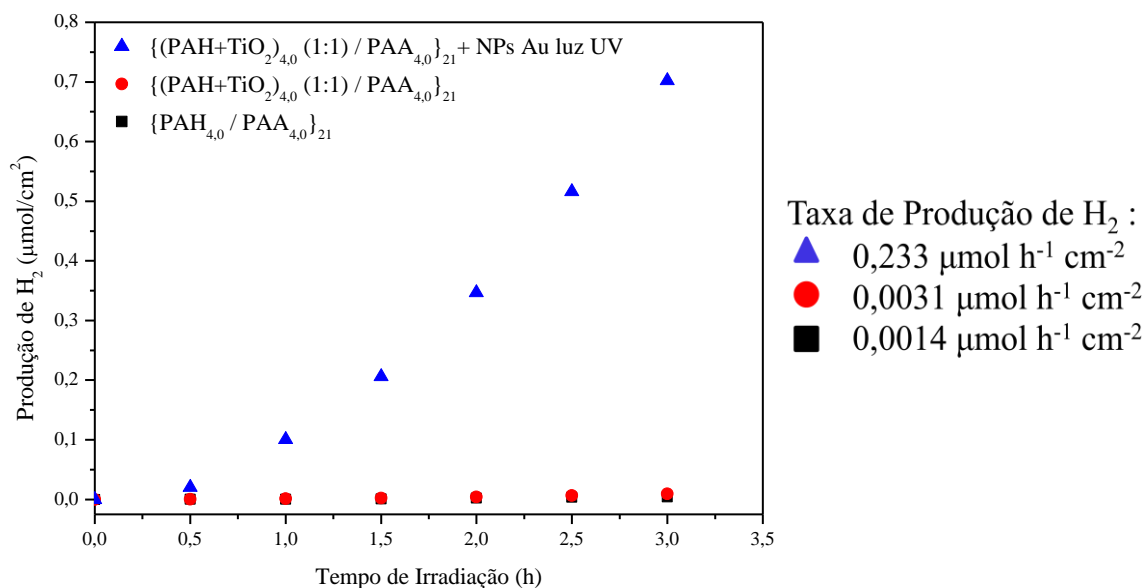
## 5. APLICAÇÃO DOS FILMES NA PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub>

### 5.1 Fotocatálise por CG

A produção de hidrogênio foi quantificada por cromatografia gasosa. As Figuras 34 e 35 apresentam os resultados da produção de H<sub>2</sub>, em  $\mu\text{mol}$  de H<sub>2</sub> produzido por  $\text{cm}^2$ , em função do tempo de irradiação para os dois filmes contendo NPs Au luz UV. Esses filmes apresentaram maior incorporação de NPs Au de acordo com a análise de UV-Vis; portanto, foram escolhidos para serem avaliados na produção de H<sub>2</sub>.



**Figura 34** - Produção de H<sub>2</sub> dos filmes descritos na legenda com suas respectivas taxas.



**Figura 35** - Produção de H<sub>2</sub> dos filmes descritos na legenda com suas respectivas taxas.

Na Figura 34, a taxa de produção de H<sub>2</sub> do filme somente com os polieletrólitos foi de 0,0015 μmol h<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>, enquanto que para o filme formado com os polieletrólitos + solução coloidal de TiO<sub>2</sub>, foi de 0,0028 μmol h<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>. Nesse último filme observa-se que foi produzido aproximadamente o dobro de H<sub>2</sub> em relação ao filme formado somente com os polieletrólitos, pois o TiO<sub>2</sub>, como foi descrito anteriormente, é um material com potencial fotocatalítico. Porém, sua absorção de luz ocorre somente na região do UV que corresponde a 4% do espectro solar e sua recombinação das cargas fotogeradas diminui a eficiência do processo fotocatalítico. Desta maneira, estender o espectro para a região do visível e aumentar o tempo de vida das cargas fotogeradas é fundamental para a fotodegradação. Em função disso o TiO<sub>2</sub> torna-se mais eficiente quando combinado com sensibilizadores de luz no visível, como pode ser observado no filme {(PAH+TiO<sub>2</sub>)<sub>7,0</sub> (1:1) / PAA<sub>4,0</sub>}<sub>21</sub> + NPs Au luz UV com uma taxa de produção de H<sub>2</sub> de 0,02 μmol h<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>, isto é, 10 vezes maior.

Os filmes da Figura 35 apresentaram um comportamento semelhante aos filmes anteriores. As taxas de produção de H<sub>2</sub> foram 0,0014 μmol h<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> e 0,0031 μmol h<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> para os filmes {PAH<sub>4,0</sub> / PAA<sub>4,0</sub>}<sub>21</sub> e {(PAH+TiO<sub>2</sub>)<sub>4,0</sub> (1:1) / PAA<sub>4,0</sub>}<sub>21</sub>, respectivamente. No entanto, o resultado da atividade fotocatalítica para a produção de H<sub>2</sub> do filme {(PAH+TiO<sub>2</sub>)<sub>4,0</sub> (1:1) / PAA<sub>4,0</sub>}<sub>21</sub> + NPs Au luz UV foi 0,233 μmol h<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>, ou seja, houve um aumento de 98,65% na taxa de produção de H<sub>2</sub> em comparação ao filme com os polieletrólitos + solução coloidal de TiO<sub>2</sub>.

O filme {(PAH+TiO<sub>2</sub>)<sub>4,0</sub> (1:1) / PAA<sub>4,0</sub>}<sub>21</sub> + NPs Au luz UV foi o qual apresentou melhor potencial fotocatalítico de 0,70 μmol cm<sup>-2</sup> de H<sub>2</sub> ao tempo total de irradiação de 3h. Essa evolução na produção de H<sub>2</sub> foi obtida, pois nesse filme a concentração de TiO<sub>2</sub> é maior devido à sua interação eletrostática com os polieletrólitos na formação das multicamadas, como discutido anteriormente.

No trabalho de Kamat *et al.* (2002), foi avaliada a melhoria da atividade fotocatalítica de compostos de NPs Au com semicondutor pelo processos de energia e de transferência de elétrons. As NPs Au incorporadas facilitam a carga de estabilização dentro dos filmes nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> e desempenhou um papel importante no aumento da fotovoltagem melhorando a cinética de transferência de carga interfacial.

## 6. CONCLUSÕES

O presente trabalho demonstrou que pela técnica camada por camada é possível depositar filmes automontados de polieletrólitos e  $\text{TiO}_2$  suportados em CB e posterior incorporação de NPs Au para a produção de  $\text{H}_2$ .

Através das técnicas de caracterização realizadas nesse trabalho foi mostrado a importância do pH dos polieletrólitos na formação das multicamadas dos filmes.

As interações eletrostáticas do sal de ouro com os grupos  $-\text{NH}_3^+$  do PAH também foram relevantes, pois nos filmes que ocorreram essas interações houve uma maior absorção de luz e conseqüentemente uma maior incorporação de NPs Au observadas por UV-Vis e DRX.

O filme  $\{(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{7,0} (1:1) / \text{PAA}_{4,0}\}_{21} + \text{NPs Au}$  luz UV, além de apresentar grupos  $-\text{NH}_3^+$  livres originados do processo de formação das multicamadas, o pH ácido do sal de ouro influenciou nas interações eletrostáticas com os polieletrólitos no filme. Logo, dos filmes com NPs Au luz UV, esse filme foi o que apresentou uma maior incorporação de NPs Au.

Os filmes produzidos nesse trabalho indicaram que o  $\text{TiO}_2$  é importante na formação das multicamadas com os polieletrólitos, porque dependendo do seu pH interage ou não no processo de formação dos filmes.

A maior incorporação de NPs Au citrato foi verificada no filme  $\{(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{4,0} (1:1) / \text{PAA}_{4,0}\}_{21}$ , devido à interação do  $\text{TiO}_2$  com as camadas poliméricas.

A produção de  $\text{H}_2$  foi medida por cromatografia gasosa para os filmes que incorporaram mais NPs Au, apresentando um potencial fotocatalítico de  $0,22 \mu\text{mol cm}^{-2}$  de  $\text{H}_2$  para o filme  $\{(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{7,0} (1:1) / \text{PAA}_{4,0}\}_{21} + \text{NPs Au}$  luz UV e de  $0,70 \mu\text{mol cm}^{-2}$  de  $\text{H}_2$  para o filme  $\{(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{4,0} (1:1) / \text{PAA}_{4,0}\}_{21} + \text{NPs Au}$  luz UV pelo tempo total de irradiação de 3 h.

Por fim, o filme  $\{(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_{4,0} (1:1) / \text{PAA}_{4,0}\}_{21} + \text{NPs Au}$  luz UV apresentou um aumento de 98,65% na taxa de produção de  $\text{H}_2$ , em comparação ao filme com os polieletrólitos e a solução coloidal de  $\text{TiO}_2$ .

## 7. REFERÊNCIAS

AGNALDO, J. S. *et al.* Células solares de TiO<sub>2</sub> sensibilizado por corante, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, Maceió, v. 28, n. 1, p. 77-84, 2006.

ANTOINETTE, C. O. Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*, v. 4, p. 173-207, 1997.

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, p. 307–318, 2012.

BARUD, H. S. **Preparo e caracterização de novos compósitos de celulose bacteriana.** 2006. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista. Araraquara, 2006.

BARUD, H. S. **Novos Materiais Multifuncionais Baseados em Celulose Bacteriana.** 2010. 172 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista. Araraquara, 2010.

BARUD, H. S. *et al.* Antimicrobial Bacterial Cellulose-Silver Nanoparticles Composite Membranes. *Journal of Nanomaterials*, v. 2011, p. 1-8, 2011.

BARUD, H. S. *et al.* Transparent bacterial cellulose–boehmite–epoxi-siloxane nanocomposites. *Composites, Part A* v. 43, p. 973–977, 2012.

BASSET, D. R. **Nanoscience and nanotechnology:** An overview. Washington, University of Washington, 2006.

BURKE, S. E.; BARRETT, C. J. Acid-Base Equilibria of Weak Polyelectrolytes in Multilayer Thin Films, *Langmuir*, v. 19, p. 3297–3303, 2003.

CALIL, V. L. **Desenvolvimento de substratos poliméricos avançados para aplicação em dispositivos orgânicos flexíveis**. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

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. p. 186-205, 2005.

CRAWFORD, G. Flexible flat panel displays. J Wiley & Sons Ltd, Brown University, 1, 3.1.1, 2005.

CRESPILHO, F. N. *et al.* Electrochemistry of Layer-by-Layer Films: a review. **Int. J. Electrochem. Sci.**, São Paulo, v.1, p.194-214, 2006.

DECHER, G.; SCHLENOFF, J. B. **Multilayer Thin Film**. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.

DONINI, I. A. N. *et al.* Biossíntese e Recentes avanços na produção de Celulose Bacteriana. **Eclética Química**, São Paulo, v. 35, n.4, p. 165-178, 2010.

DUEÑAS, J. M. M. *et. al.* **Problemas Resueltos de Electromagnetismo y Semiconductores: Bandas de Energia**. Disponível em:  
<<http://personales.upv.es/jquiles/prffi/semi/ayuda/hlpbandas.htm>>. Acesso em: 03 out. 2011.

DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo: Artliber, 2006.

DUTTA, P. K.; RAY, A. K.; SHARMA, V. K.; MILLERO, F. J. Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 278, p. 270–275, 2004.

FERREIRA, V. C. T. **Polímeros Condutores e Monocamadas Auto-montadas na Concepção de Novas Arquitecturas contendo Nanopartículas Metálicas: Preparação, Caracterização e Desempenho para Electrocatalise e Biosensores.** 2011. 221 f. Tese (Doutorado em Química)- Universidade de Lisboa, Lisboa, 2011.

FREESTONE, I. *et al.* The Lycurgus Cup - A Roman Nanotechnology. **World Gold Council**, v. 40, n. 4, p. 270-277, 2007.

GEFFROY, B.; LE ROY, P.; PRAT, C. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. **Polymer International**, n. 55, v. 6, p.572–582, 2006.

HASTRUP, A. C. S. **Aspects of Cellulose Degradation by Brown Rot Fungi Involvement of Enzymatic and Non-enzymatic Decay Processes Including Oxalic Acid Regulation and Metal Sequestering.** 2011. 182 f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas)-University of Copenhagen, Denmark, 2011.

JESUS, G. C. de. **Filmes Automontados do Cloreto de 3-n-Propilpiridínio Silsesquioxano e Ftalocianina de Cobre Obtidos pela Técnica LbL: Preparação, Caracterização e Aplicações.** 2009. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada)-Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2009.

JUNIOR, M. F. F. **Reciclagem química do bagaço de cana-de-açúcar para produção de membranas assimétricas de diacetato de celulose.** 2009, 64 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

KAMAT, P.V. Photophysical, photochemical and photo catalytic aspects of metal nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 7729-7744, 2002.

KIM, Y.; YANG, S. Y. Nanoparticle Syntheses Using Non-Porous and Porous Polyelectrolyte Multilayers for Biological Applications. **Nanosci. Nanotechnol.** v.10, p.6892-6895, 2010.

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, p.26-32, 2008.

LEE, D. *et al.* pH-Dependent Structure and Properties of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Nanoparticle Multilayer Thin Films. **Chem. Mater.**, v.19, p. 1427-1433, 2007.

LIMA, H.T. **Modificação do cimento ortopédico com nanopartículas de prata**. 2011, 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

LOGOTHETIDIS, S. Flexible organic electronic devices: Materials, process and applications. **Materials Science and Engineering: B**, v.1-3, n.152, p.96–104, 2008.

MACHADO, G. *et al.* Structural control of gold nanoparticles self-assemblies by layer-by-layer process. **Nanoscale**, v. 3, p. 1717- 1723, 2011.

MAYYA, K. S.; SCHOELER, B.; CARUSO, F. Preparation and Organization of Nanoscale Polyelectrolyte- Coated Gold Nanoparticles. **Adv. Funct. Mater**, v. 13, n. 3, p. 183-188, 2003.

MORMINO, R. P. **Evaluation and applications of a rotating disk reactor producing bacterial cellulose**. 130 f. Thesis (Chemical Engineering), Faculty of Rensselaer Polytechnic Institute, New York, 2002.

NANOPHOTON. **Nanotecnologia**. Disponível em: <<http://www.nanophoton.com.br/>>. Acesso em: 01 nov. 2012.

NASSAR, E. J. *et al.* Filmes de Titânio-Silício Preparados por “Spin” e “Dip-Coating”. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, p. 5, 2003.

NI, M. *et al.* A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, 11, n. 3, p. 401 – 425, 2007.



NOGUEIRA, R. F. P. **Fotodestruição de compostos potencialmente Tóxicos utilizando TiO<sub>2</sub> e luz solar**. 1995. 103 f. Tese (Doutorado em Química)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

ONG, S. T.; Photodegradation of Congo Red and Reactive Yellow 2 Using Immobilized TiO<sub>2</sub> under Sunlight Irradiation. **World Applied Sciences Journal**. V. 9, n. 3, p. 303-307, 2010.

OTHMAN, M. Y. *et al.* Photovoltaic-thermal (PV/T) technology - The future energy technology. **Renewable Energy**, v.49, p.171-174, 2013.

PATERNI, 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, p. 228-235, 2001.

PAVIA, D. L.; *et al.* **Introdução à Espectroscopia**. 4<sup>a</sup> ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. New York, US: Springer, 2005.

PICCHI, J. B. **Preparo e Caracterização Físico-Química e Biológica de um Biocompósito à base de Celulose à Própolis**. 2010. 71 f. Dissertação (Mestrado em Bioengenharia) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

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, p. 8023-8028, 2012.

QU, P. *et al.* Polyethersulfone composite membrane blended with cellulose fibrils. **Bioresources**, v. 5, n. 4, p. 2323-2336, 2010.

RAJESHWAR, K. Hydrogen Generation at Irradiated Oxide Semiconductor–Solution Interfaces. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, p. 765-787, 2007.

RUBNER, M. F.; YOO, D.; SHIRATORI, S. S. Controlling Bilayer Composition and Surface Wettability of Sequentially Adsorbed Multilayers of Weak Polyelectrolytes, **Macromolecules**, v. 31, p. 4309-4318, 1998.

RUBNER, M. F.; CHOI, J. Influence of the Degree of Ionization on Weak Polyelectrolyte Multilayer Assembly. **Macromolecules**, v. 38, p.116-124, 2005.

RUBNER, M. F. *et al.* Amine-Rich Polyelectrolyte Multilayer Nanoreactors for in Situ Gold Nanoparticle Synthesis. **Chem. Mater.**, v. 20, p. 6756-6763, 2008.

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.

SAKTHIVEL, S. *et. al.* Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterization and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO<sub>2</sub> catalyst. **Water Research**, v. 38, p. 3001-3008, 2004.

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, p. 1-38, 2009.

SHIN, H. S. *et. al.* Inch top-emission AMOLED on flexible metal foil. **Society for Information Display**, v.5 p. 1636-1642, 2005.

SHODA, M.; SUGANO, Y. Recent Advances in Bacterial Cellulose Production. **Biotechnol. Bioprocess Eng.** v. 10, p. 1-8, 2005.

SILVA, M.C. **Propriedades Ópticas do Poliestireno Sulfonado Dopado com Íons de Neodímio**, Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2006.

SILVA, E. Z. Nanociência: A Próxima Grande Idéia?, **Revista USP**, n. 76, p. 78-87, São Paulo, 2008.

SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIEIRO, M. T. C. Nanocompósitos Semicondutores ZnO/TiO<sub>2</sub> – Testes Fotocatalíticos, **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 85-89, 2010.

SILVA, H. S. **Estudo da Adsorção de polieletrólitos e do ordenamento molecular de filmes poliméricos automontados através da óptica não-linear**. 2011. 154 f. Tese (Doutorado em Ciência) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

SRINIVASAN, S. S.; WADE, J.; STEFANAKOS, E. K. Visible Light Photocatalysis via CdS/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Materials. **Journal of Nanomaterials**, v. 2006, p. 1–7, 2006.

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, p. 184-189, 2007.

TABRIZI, A.; AYHAN, F.; AYHAN, H. Gold Nanoparticles Synthesis and Characterisation. **Hacettepe Journal of Biology and Chemistry**, n. 37, v.3, p. 217-226, 2009.

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, p.7221-7229, 2005.

TIBONI, M. **Monitoramento da Atividade de Enzimas do Complexo Celulolítico utilizando Celulose Bacteriana Covalentemente Tingida com Azul Brillhante de Remazol R**. 2011. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. Nucleation and Growth Process in the Synthesis of Colloidal Gold. **Discuss. Faraday Soc.**, n. 11, p. 55 – 75, 1951.

U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRACION. **International Energy Outlook**. 2012. Disponível em:

[http://www.eia.gov/forecasts/aeo/er/pdf/0383er\(2012\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/aeo/er/pdf/0383er(2012).pdf). Acesso em: 02 nov. 2012

VIANA, M. M. **Estudo de Filmes Finos e Materiais Particulados de TiO<sub>2</sub> e de Ag/TiO<sub>2</sub> produzidos pelo Processo Sol-Gel**. 2011. 138f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

YANAGIDA, S.; et. al. Preparation and photocatalytic activity of Keggin-ion tungstate and TiO<sub>2</sub> hybrid layer-by-layer film composites. **Applied Catalysis A: General**. v. 366, p. 148–153, 2009.

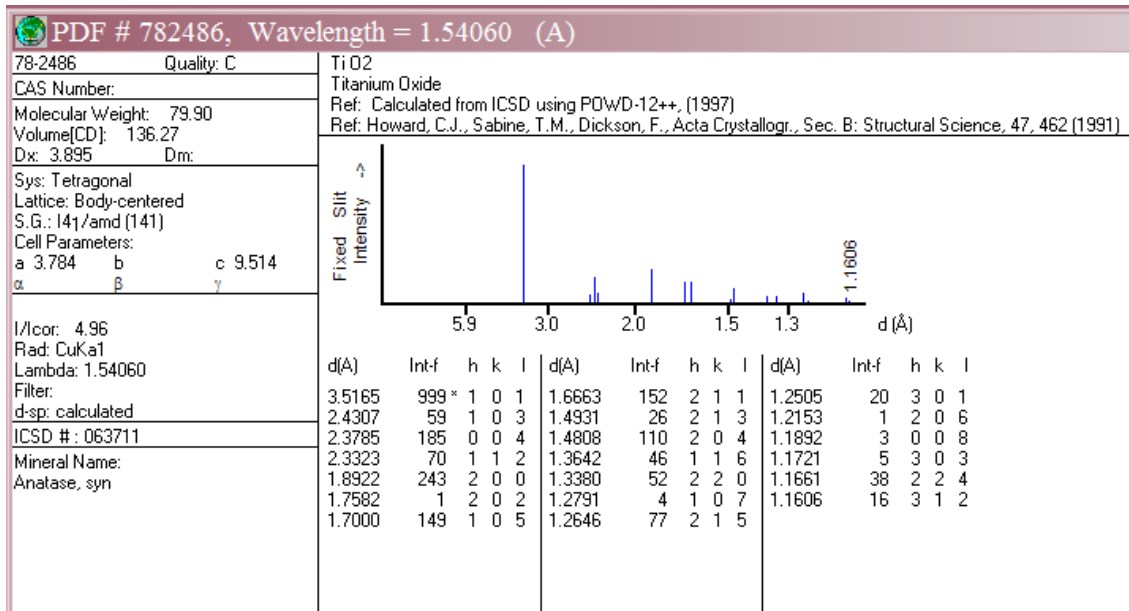
WADDA, M.; OKANO, T. Localization of I $\alpha$  and I $\beta$  phases in alga cellulose revealed by acid treatments. **Cellulose**, v. 8, p. 173-207, 2001.

WANG, S.; BOUSSAAD, S.; TAO, N. J. Surface Plasmon Resonance Enhanced Optical Absorption Spectroscopy for Studying Molecular Adsorbates, **Rev. Sci. Instrum.** v. 72, p. 3055-3060, 2001.

WEBER, A.; et. al. Thin glass polymer systems as flexible substrates for displays. **Society for Information Display**, v.5, p. 33-53, 2002.

ZENG, M. Influence of TiO<sub>2</sub> Surface Properties on Water Pollution Treatment and Photocatalytic Activity. **Bull. Korean Chem. Soc.** v. 34, n. 3 p. 953-956, 2013.

## 8. ANEXOS

8.1 Ficha cristalográfica do ICSD – 78-2486 (TiO<sub>2</sub> 100% anatase)

## 8.2 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 <sub>1</sub>	100	52	36	100	GOLD				
4-0784									
Rad. CuKα	λ 1.5405	Filter Ni		d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl
Di.	Cut off	Coll.		2.355	100	111			
I/I <sub>1</sub>	G. C. DIFFRACTOMETER	d corr. abs.?		2.039	52	200			
Ref.	SWANSON AND TATGE, JC FEL. REPORTS, NBS (1950)			1.442	32	220			
Sys. CUBIC		S.G. O <sub>h</sub> <sup>5</sup> - FM3M		1.230	26	311			
a <sub>0</sub> 4.0786	b <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	A	1.1774	12	222			
α	β	γ	Z 4	1.0196	6	400			
Ref. IBID.				0.9358	23	331			
δ α	n ω β	ξ γ	Sign	.9120	22	420			
2V	D <sub>X</sub> 19.302mp	Color		.8325	23	422			
Ref.									
SAMPLE PURIFIED AT NBS LABORATORY AND IS ABOUT 99.997% Au. AT 26°C TO REPLACE 1-1172, 1-1174, 2-1095									