

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

**Nicolle Dal' Acqua¹, Marcelo Giovanela¹, Giovanna Machado²,
Janaina S. Crespo¹**

¹Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul – RS, Brasil

²Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, Recife – PE, Brasil

E-mail: jscrespo@ucs.br

Resumo

Os filmes finos automontados ganharam um considerável interesse científico inspirado nas inúmeras aplicações em Nanotecnologia, dentre as quais destaca-se a construção de dispositivos fotovoltaicos geradores de energia. Neste contexto, o objetivo desse trabalho foi preparar e caracterizar filmes finos produzidos através da técnica *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 (TiO₂) e nanopartículas de ouro (NPs Au). Através da técnica de difração de raios-X (DRX) foi possível calcular o tamanho médio do cristalito do TiO₂ que foi de $5,0 \pm 0,6$ nm. As regiões de absorção das soluções de HAuCl₄ e TiO₂ foram determinadas por espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis). Por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível avaliar a superfície da CB. Nos filmes, observou-se a banda de absorção característica das NPs Au em 580 nm. Finalmente, o filme com maior incorporação de NPs Au foi avaliado para a produção de hidrogênio. Os resultados mostraram que a produção de hidrogênio foi de $5,905 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ em um tempo total de irradiação de 3 h.

Palavras-chave: Nanopartículas de Ouro. Celulose Bacteriana. Filmes Finos.

Área Temática: Energia e energias renováveis

Incorporation of Gold Nanoparticles and Titanium Dioxide in Polyelectrolyte Thin Films for the Hydrogen Production

Abstract

The self-assembled thin films have gained considerable scientific interest inspired in numerous applications in Nanotechnology, among them the construction of photovoltaic power generating systems. In view of these facts, the goal of this work was to prepare and characterize thin films produced by layer-by-layer (LbL) technique supported in bacterial cellulose (BC), using two weak polyelectrolytes (polyallylamine hydrochloride – PAH, and poly(acrylic acid) – PAA) combined with titanium dioxide (TiO₂) and gold nanoparticles (Au NPs). Through the technique of X-ray diffraction (XRD), it was possible to calculate the average crystallite size of TiO₂ that was 5.0 ± 0.6 nm. The regions of absorption of HAuCl₄ and TiO₂ solutions were determined by molecular absorption spectroscopy in the ultraviolet and visible (UV-Vis) region. Through the technique of scanning electron microscopy (SEM)

was possible to evaluate the surface of BC. In the films, it was observed the characteristic absorption band of Au NPs at 580 nm. Finally, the film with higher incorporation of Au NPs was evaluated for the hydrogen production. The results showed that hydrogen production was $5.905 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ in a total irradiation time of 3 h.

Keywords: Gold nanoparticles. Bacterial cellulose. Thin films.

Theme Area: Energy and Renewable Energies

1 Introdução

As questões relacionadas às fontes de energia renovável são de grande apelo mundial, principalmente devido à crescente demanda de energia, aliada à instabilidade dos preços do petróleo e aos problemas ambientais (OTHMAN et al., 2013).

Dentre os métodos de fabricação de filmes automontados, destaca-se a técnica de camada por camada (do inglês *Layer-by-Layer* – LbL), onde os filmes são fabricados por adsorção sequencial, a partir de soluções aquosas diluídas, baseadas na interação eletrostática de polímeros de cargas opostas (DECHER & SCHLENOFF, 2002; DURÁN, MATTOSO & MORAES, 2006).

A utilização de polieletrólitos fracos no sistema LbL permite o controle de espessura das camadas e a organização molecular das cadeias poliméricas adsorvidas pelo ajuste do pH das soluções. Neste trabalho foram escolhidos dois polieletrólitos fracos, o polieletrólito catiônico hidrocloreto de polialilamina (PAH), e o polieletrólito aniônico poli(ácido acrílico) (PAA) (BURKE & BARRETT, 2003).

Entre os semicondutores utilizados como conversores de energia, o dióxido de titânio (TiO_2) tem recebido especial atenção em vários estudos por apresentar estabilidade química em uma ampla faixa de pH, fotoestabilidade e possibilidade de ativação por luz solar. Esse semicondutor é um fotocatalisador eficiente quando irradiado com luz ultravioleta (UV) (KAMAT, 2002).

Sabe-se que somente 4,0% de radiação na região do UV do espectro solar atinge a Terra. O uso de materiais inorgânicos que absorvem luz na região do visível pode ser utilizado para permitir uma maior eficiência na captação da luz solar. Como materiais inorgânicos podem ser utilizadas nanopartículas de ouro (NPs Au). Essas nanopartículas possuem propriedades eletrônicas e ópticas exclusivas, dependentes do tamanho nanométrico e da elevada relação superfície/volume (SRINIVASAN, WADE & STEFANAKOS, 2006).

O desafio de hoje está na fabricação de filmes finos em substratos flexíveis com nanopartículas metálicas. Um exemplo de substrato maleável é a celulose bacteriana (CB), a qual foi utilizada nesse trabalho. Ela pode ser obtida a partir de vários gêneros de bactérias, tais como a *Gluconacetobacter xylinum* (DONINI et al., 2010).

Nesse contexto, o principal objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar filmes finos produzidos através da técnica LbL e suportados em CB, utilizando os polieletrólitos fracos PAH e PAA combinados com TiO_2 e NPs Au, visando à produção de dispositivos flexíveis capazes de produzir hidrogênio.

2 Materiais e métodos

Para preparação dos filmes finos, as membranas úmidas foram inicialmente fixadas em lâminas de vidro. Em seguida, estes substratos foram imersos em uma solução aquosa $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de PAH ($M_w = 70.000 \text{ g mol}^{-1}$, Aldrich-Sigma) e TiO_2 (STS-100 da Ishihara Sangyo Kaisha Ltda, 15,4% m/v, $M_w = 80 \text{ g mol}^{-1}$) de concentração igual a $0,0375 \text{ mol L}^{-1}$

por 15 min, sendo retirados e enxaguados em água desionizada durante 2, 2 e 1 min, consecutivamente. Após este enxágue, os substratos foram imersos em uma solução aquosa $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de PAA ($M_w = 90.000 \text{ g mol}^{-1}$, 25% m/v, Polysciences) por 15 min, sendo enxaguados novamente em água desionizada como anteriormente.

Estas multicamadas foram obtidas com soluções aquosas compostas por $[(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_x/\text{PAA}_y]_i$, onde x é o pH da solução do polícatión e TiO_2 , y é o pH da solução do poliânion, e o i é o número de camadas. Os filmes foram preparados para duas combinações de pH: $[(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_7/\text{PAA}_4]_{21}$ e $[(\text{PAH}+\text{TiO}_2)_4/\text{PAA}_4]_{21}$. Estes filmes foram imersos em solução de HAuCl_4 por 1 h em $\text{pH} = 2,3$, sendo em seguida removidos e enxaguados em água desionizada durante 1 min. Depois da incorporação do sal, os filmes foram expostos à radiação UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) durante 48 h, para que ocorresse a redução dos íons formando as nanopartículas metálicas.

Para a caracterização das amostras foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A taxa de produção de hidrogênio foi determinada em um cromatógrafo gasoso Agilent 6820 equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e uma coluna empacotada Porapak-Q (80/100 mesh). O nitrogênio foi usado como gás de arraste.

3 Resultados e discussão

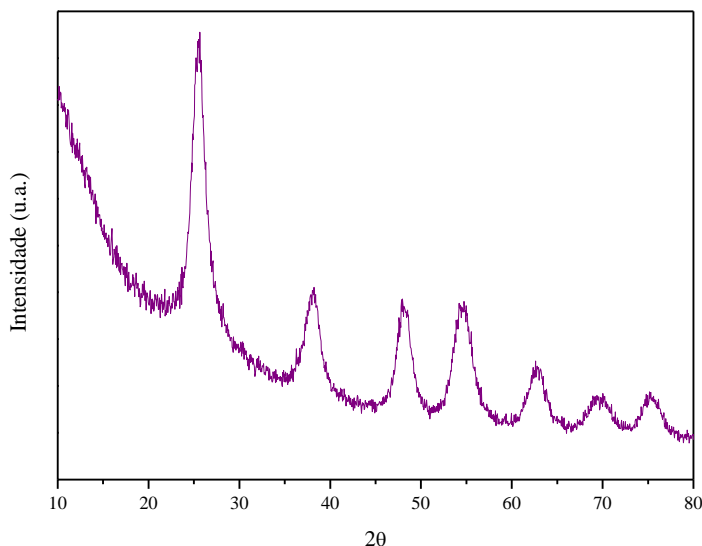
3.1 Caracterização dos materiais inorgânicos e da CB

3.1.1 DRX do TiO_2

Na Figura 1 é apresentado o difratograma de raios X do TiO_2 . Os picos obtidos para o semicondutor foram comparados aos padrões da ficha cristalográfica do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). O TiO_2 está presente na forma anatase: $2\theta = 25,3^\circ$; $37,8^\circ$; $48,0^\circ$; $53,9^\circ$; $62,1^\circ$; $68,1^\circ$ e $74,0^\circ$ correspondendo aos planos (101), (004), (200), (105), (213), (116) e (107), respectivamente.

A equação de Scherrer foi utilizada para estimar o tamanho do cristalito do TiO_2 que foi de $5,0 \pm 0,6 \text{ nm}$.

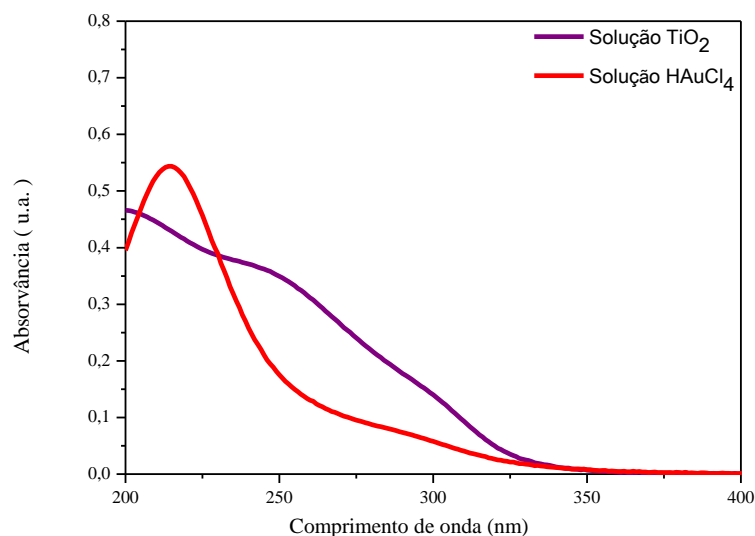
Figura 1 – Difratograma de raios X do semicondutor TiO_2 .



3.1.2 UV-Vis das soluções de HAuCl_4 e TiO_2

A análise de UV-Vis teve por objetivo observar as bandas de absorção características das soluções de TiO_2 e HAuCl_4 . Os espectros foram obtidos na faixa de comprimento de onda de 200 a 400 nm, à temperatura ambiente, e estão representadas na Figura 2. No espectro da solução de HAuCl_4 observa-se absorção na faixa de 200 a 240 nm, com ponto de inflexão próximo à região de 220 nm. O espectro da solução de TiO_2 , por sua vez, apresenta uma banda de absorção na região inferior a comprimento de onda de 350 nm. As duas soluções absorveram radiação em comprimentos de onda entre 200 e 400 nm, devido às transições d-d dos metais.

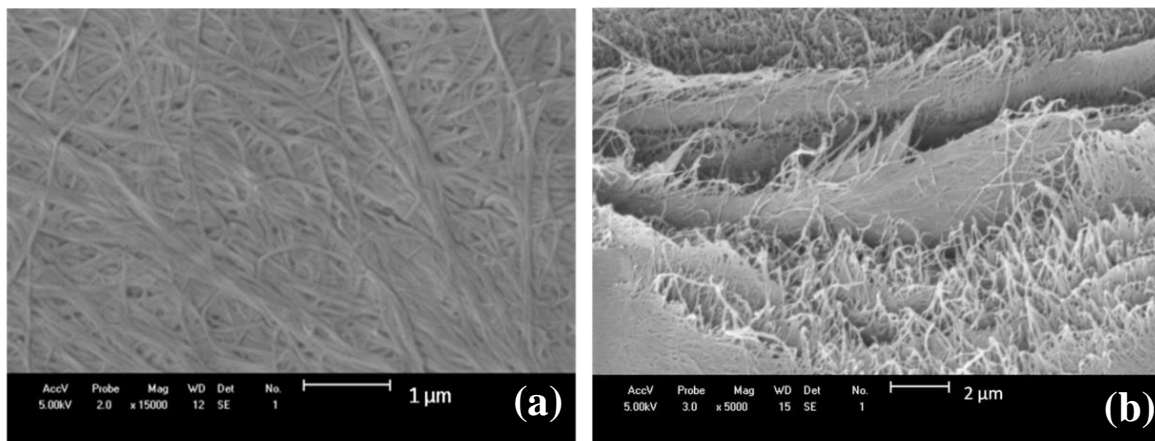
Figura 2 – Espectros de UV-Vis das soluções de HAuCl_4 e TiO_2 .



3.1.3 MEV da CB

O polímero linear de celulose é fortemente associado através de ligações de hidrogênio que são responsáveis pela formação de fibras de celulose. Podem ser formadas por ligações de hidrogênio intramoleculares (responsável pela rigidez da cadeia) e intermoleculares (pela formação da fibra vegetal). A imagem de MEV da superfície da CB (Figura 3a) mostra a estrutura reticulada formada pelas fibras de celulose, enquanto a Figura 3b apresenta essas fibras em corte transversal.

Figura 3 – Imagem de MEV da celulose bacteriana: (a) superfície e (b) corte transversal.

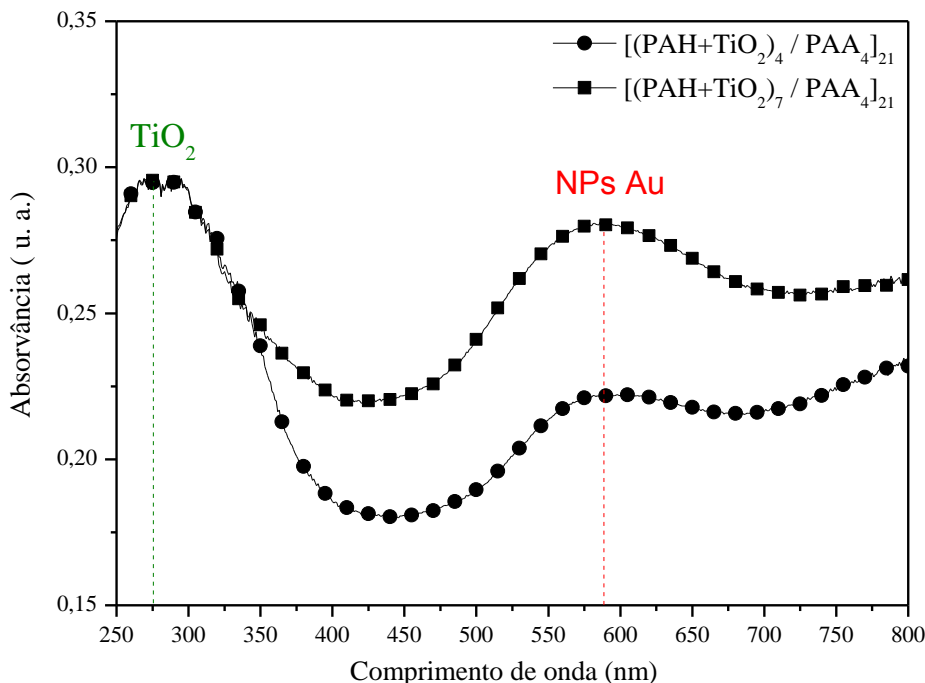


3.2 Caracterização dos filmes

3.2.1 UV-Vis

A Figura 4 apresenta os espectros de UV-Vis dos filmes depois da exposição à radiação UV.

Figura 4 – Espectros de UV-Vis dos filmes depois da exposição à radiação UV.



A partir desses espectros foi possível comprovar a incorporação de TiO₂ e de NPs Au nos filmes, devido às bandas de absorção em 275 nm e 590 nm, respectivamente. O filme [(PAH+TiO₂)₇ + PAA₄]₂₁ foi o que apresentou a maior absorvância. Nesse caso, em pH = 7,0, o TiO₂ 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⁻–NH₃⁺ dos polieletrólitos. Assim, como esse filme já apresentava grupos –NH₃⁺ livres, foi o que apresentou uma maior incorporação de AuCl₄⁻ e consequentemente maior concentração de NPs Au.

No filme onde o TiO₂ está em pH = 4,0, as interações –COO–Ti–OH₂⁺ são favorecidas durante a formação das multicamadas, liberando –NH₃⁺ livres que originalmente não seriam formados durante o processo de deposição das camadas, para atrair o AuCl₄⁻.

3.2.2 CG

A produção de hidrogênio foi quantificada por cromatografia gasosa (CG). A Tabela 1 apresenta o resultado da produção, em μmol de H₂ produzido por cm² em função do tempo de irradiação, para o filme [(PAH+ TiO₂)₇ + PAA₄]₂₁, o qual apresentou maior absorvância na análise de UV-Vis.

Tabela 1 – Produção de hidrogênio do filme [(PAH+ TiO₂)₇ + PAA₄]₂₁.

Tempo (h)	Produção de H ₂ (μmol/cm ²)
0,0	0,000
0,5	0,290
1,0	0,826
1,5	1,673
2,0	3,106
2,5	4,165
3,0	5,905

Como pode ser observado, o filme apresentou um potencial fotocatalítico de 5,905 μmol/cm² de hidrogênio ao tempo total de irradiação de 3 h. Como este resultado é recente, medidas da produção de hidrogênio dos filmes finos automontados somente com os polieletrólitos e com TiO₂ deverão ser realizadas para efeito de comparação. Considerando que o TiO₂ é o material fotocatalítico e que a absorção de radiação ocorre somente em comprimentos de onda na faixa do UV, o mesmo torna-se mais eficiente quando combinado com sensibilizadores de luz na região do visível, como por exemplo NPs Au, influenciando diretamente na produção de hidrogênio.

4 Conclusões

O presente trabalho demonstrou a eficiência na deposição de filmes automontados com posterior incorporação das NPs Au nos mesmos, e a influência do pH das soluções dos polieletrólitos na preparação dos mesmos. As soluções coloidais de TiO₂ e de HAuCl₄ apresentaram bandas de absorção entre 200 a 400 nm na região do UV. Por MEV foi possível verificar a superfície da CB seca. Além disso, comprovou-se por meio da técnica de UV-Vis que NPs Au foram incorporadas nos filmes. Finalmente, por meio da análise de cromatografia gasosa foi medida a produção de H₂ para o filme que incorporou a maior quantidade de NPs Au, apresentando um potencial fotocatalítico de 5,905 μmol/cm² de H₂ ao tempo total de 3h.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Referências

- BURKE, S. E.; BARRETT, C. J. *Acid-Base Equilibria of Weak Polyelectrolytes in Multilayer Thin Films*. **Langmuir**, v. 19, n. 8, Janeiro de 2003, pg. 3297-3303, 2003.
- 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, 2010, pg. 165-178.
- DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia**: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo: Artliber, 2006.

KAMAT, P.V. *Photophysical, photochemical and photo catalytic aspects of metal nanoparticles*. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 32, Junho de 2002, pg. 7729-7744.

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

SRINIVASAN, S. S.; WADE, J.; STEFANAKOS, E. K. *Visible Light Photocatalysis via CdS/TiO₂ Nanocomposite Materials*. **Journal of Nanomaterials**, v. 2006, Agosto de 2006, pg. 1-7.