

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO DA INTERAÇÃO METAL-POLÍMERO EM FILMES
NANOCOMPÓSITOS DE POLIACRILAMIDA,
POLIVINILPIRROLIDONA E PRATA**

JÉSSICA ALEXANDRE

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre
2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JÉSSICA ALEXANDRE

**ESTUDO DA INTERAÇÃO METAL-POLÍMERO EM FILMES
NANOCOMPÓSITOS DE POLIACRILAMIDA,
POLIVINILPIRROLIDONA E PRATA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dra. Maria do Carmo Martins Alves
Orientadora

Porto Alegre, Julho 2017

“A persistência é o caminho do êxito”.
Charles Chaplin

AGRADECIMENTOS

À Professora Maria do Carmo Martins Alves, pelo esforço, dedicação, compreensão e ajuda ao longo dessa jornada, fazendo como que esse trabalho deixasse de ser só uma idéia.

Ao Professor Jonder Moraes, pelo auxílio, ajuda, e ensinamentos.

Aos alunos e colegas do Laboratório de Espectroscopia de Elétrons – IF/UFRGS, Adriana, Andréia, Marcus e William, pela ajuda, carinho e amizade.

Ao Professor Fabiano Bernardi, pelas trocas de idéias.

Ao Sr. Otelo por realizar as medidas de DRX.

Ao Professor Richard Landers do Laboratório de Física de Superfícies da UNICAMP, pelas medidas de XPS.

Ao Instituto de Química e seus Professores por seus ensinamentos.

A todos os meus amigos, que me deram apoio nos momentos felizes, e também nos tristes.

À minha família, pelo incentivo, compreensão e apoio.

Ao meu marido Ederson, por me escutar, pela paciência, carinho e amor.

À minha irmã Bibiana, pelo carinho e pelos momentos de descontração, quando necessário.

Aos meus pais, Altemir e Evanise, pelo amor, respeito, compreensão, paciência e apoio, pois sem eles, não estaria aqui.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação dos compósitos quanto ao reforço (enchimento).....	19
Figura 2: Estabilização de NPs através de forças de repulsão eletrostática.....	20
Figura 3: Estabilização de NPs através de polímeros por efeito estéreo.....	21
Figura 4: Métodos mais utilizados para a síntese de nanocompósitos de matriz polimérica reforçados por nanomateriais inorgânicos:mistura direta do polímero com as nanocargas (I); o método sol-gel que consiste na formação in situ das nanocargas no polímero (II); a polimerização in situ na presença das nanocargas (III).....	22
Figura 5: Mero da PVP.	23
Figura 6: Possibilidade de complexos formados entre PVP e íons prata antes da redução. a) Interações pelos átomos de oxigênio e nitrogênio; b) pelos átomos de oxigênio ¹⁴	23
Figura 7: Esquema elucidando três possibilidades de interações das moléculas de PVP adsorvidas nas NPs. a) apenas por átomos de oxigênio, b) pelos átomos de oxigênio e nitrogênio e c) apenas por átomos de nitrogênio ¹⁵	24
Figura 8: Mero da PAM.	24
Figura 9: Desenho esquemático demonstrando o comportamento de uma SPR através de uma oscilação dos elétrons em ressonância com a luz, fazendo com que as cargas se propaguem como uma onda eletromagnética.....	26
Figura 10: Espectro de absorção de UV-Vis de NPs de uma solução coloidal de Ag ⁰ em comparação com o espectro de uma solução de sal de nitrato de prata de mesma concentração ¹⁹	27
Figura 11: Esquema ilustrando um equipamento <i>spin coater</i> e um dosador.	28
Figura 12: Esquema das etapas que ocorrem durante a formação de um filme utilizando um <i>Spin-Coating</i>	28
Figura 13: Divisão do Espectro eletromagnético em relação aos comprimentos de onda.....	29
Figura 14: Desenho esquemático de uma esfera integradora utilizada em um equipamento de espectroscopia UV-Vis-NIR.	30
Figura 15: Feixe de luz atravessando a cubeta contendo um solvente (I ₀) e uma segunda situação onde o mesmo feixe está atravessando a amostra, cubeta com solução com NPs (I), resultando em um espectro de intensidade (%T) em função do comprimento de onda, definida como:.....	31
Figura 16: : Feixe de luz atravessando um filme fino sem dopagem, correspondendo à linha de base (I ₀) e dopado (I), cujo resultado é um espectro de intensidade (%T) em função do comprimento de onda que pode ser utilizado para a obtenção da absorbância do dopante.	32

Figura 17: Diagrama esquemático do processo de fotoemissão, mostrando a foto ionização de um átomo pela absorção de um fóton, e emissão de um fotoelétron.	33
Figura 18: Desenho esquemático para representar a designação dos planos cristalinos através dos índices de Miller.	35
Figura 19: Esquema representando a difração de raios X em dois planos atômicos consecutivos espaçados de uma distância d com os feixes incidente e difratado com um ângulo θ em relação à superfície.	35
Figura 20: Espectro de RBS mostrando uma camada de Ag em TiN em Si ²⁷	37
Figura 21: Análise de MET para a solução coloidal PAM/PVP/NaPO ₂ H ₂ /Ag. a) Imagem; b) Histograma.	40
Figura 22: Difratoograma do filme produzido a partir da solução coloidal PAM/PVP/NaPO ₂ H ₂ /Ag.	41
Figura 23: Espectros de UV-Vis-NIR dos filmes de nanocompósitos sintetizados através redução térmica, secos em chapa de aquecimento e com NaPO ₂ H ₂	43
Figura 24: Difratoograma do filme Ag ₃ , sintetizados através redução térmica, secos em chapa de aquecimento, com NaPO ₂ H ₂ e com 13% de Ag.	44
Figura 25: Espectro típico de XPS ilustrando um dubleto da Ag na região 3d para NPs isoladas ¹⁹	45
Figura 26: Espectros de XPS na região da Ag 3d dos filmes PAM/PVP/ NaPO ₂ H ₂ /Ag. Os dados experimentais são representados pelos círculos, as linhas cheias rosa e azul correspondem às curvas de deconvolução e a linha roxa a soma das curvas de deconvolução.	46
Figura 27: Espectros de XPS na região da O 1s dos filmes do polímero PAM, do polímero PVP e do filme da mistura dos dois polímeros (PAM/PVP). Os dados experimentais são representados pelos círculos, as linhas cheias rosa e azul correspondem às curvas de deconvolução e a linha roxa a soma das curvas de deconvolução.	47
Figura 28: Espectros de XPS na região da O 1s dos filmes PAM/PVP/ NaPO ₂ H ₂ /Ag. Os dados experimentais são representados pelos círculos, as linhas cheias rosa e azul correspondem às curvas de deconvolução e a linha roxa a soma das curvas de deconvolução.	48
Figura 29: Espectros de XPS na região do N 1s dos filmes puros de PAM, de PVP e dos dois juntos PAM/PVP. Os dados experimentais são os círculos e a linha cheia laranja corresponde à curva de deconvolução.	50

Figura 30: Espectros de XPS na região da N 1s dos filmes PAM/PVP/ NaPO ₂ H ₂ /Ag. Os dados experimentais são representados pelos círculos, as linhas cheias, laranja e lilás, correspondem às curvas de deconvolução e as linhas verdes a soma das curvas de deconvolução.....	51
Figura 31: Espectro de RBS para os filmes (PAM/PVP/NaPO ₂ H ₂ /Ag) Ag2 e Ag3 obtidos através da redução térmica.	53
Figura 32: Espectros de UV-Vis-NIR dos filmes de nanocompósitos obtidos através de redução fotoquímica e irradiação com $\lambda = 254$ nm. Em (a) é mostrado os filmes PAM/Ag (Ag4), PVP/Ag (Ag5) e PAM/PVP/Ag (Ag8), em (b) PAM/PVP/Ag: Ag6, Ag7 e Ag8.....	54
Figura 33: Difratoograma do filme Ag8, sintetizados através redução fotoquímica, irradiação com $\lambda = 254$ nm, e com 14% de Ag.	55
Figura 34: Espectros de XPS na região da Ag 3d _{5/2} dos filmes PAM/PVP/Ag obtidos através de redução fotoquímica e irradiados com $\lambda = 254$ nm. Os dados experimentais são representados pelos círculos, as linhas cheias rosa e azul correspondem às curvas de deconvolução e a linha roxa a soma das curvas de deconvolução.	56
Figura 35: Espectros de XPS na região da Ag 3d _{5/2} dos filmes PAM /Ag e PVP/Ag obtidos através de redução fotoquímica e irradiados com $\lambda = 254$ nm. Os dados experimentais são representados pelos círculos, as linhas cheias rosa e azul correspondem às curvas de deconvolução e a linha roxa a soma das curvas de deconvolução.	56
Figura 36: Espectros de XPS na região do O 1s dos filmes PAM/PVP/Ag obtidos através de redução fotoquímica e irradiados com $\lambda = 254$ nm. Os dados experimentais são representados pelos círculos, as linhas cheias rosa e azul correspondem às curvas de deconvolução e a linha roxa a soma das curvas de deconvolução.....	58
Figura 37: Espectros de XPS na região do O 1s dos filmes PAM/Ag e PVP/Ag obtidos através de redução fotoquímica e irradiados com $\lambda = 254$ nm. Os dados experimentais são representados pelos círculos, as linhas cheias rosa e azul correspondem às curvas de deconvolução e a linha roxa a soma das curvas de deconvolução.	59
Figura 38: Espectros de XPS na região do N 1s dos filmes PAM/PVP/Ag obtidos através de redução fotoquímica e irradiados com $\lambda = 254$ nm. Os dados experimentais são os círculos e as linhas cheias laranja e lilás correspondem às curvas de deconvolução e as linhas verdes a soma das curvas de deconvolução.....	60
Figura 39: Espectros de XPS na região da N 1s dos filmes PAM/Ag e PVP/Ag obtidos através de redução fotoquímica e irradiados com $\lambda = 254$ nm. Os dados experimentais são os	

círculos e as linhas cheias laranja e lilás correspondem às curvas de deconvolução e as linhas verdes a soma das curvas de deconvolução.	61
Figura 40: Espectros de UV-Vis-NIR dos filmes PAM/Ag, PVP/Ag e PAM/PVP/Ag, obtidos através de redução fotoquímica e irradiados com $\lambda = 365$	63
Figura 41: Difratoograma do filme Ag11, sintetizados através redução fotoquímica, irradiação com $\lambda = 365$ nm, e com 14% de Ag.	64
Figura 42: Espectros de evolução temporal de UV-Vis-NIR (%T) do filme PAM/PVP/Ag/NaPO ₂ H ₂ , com 1% de Ag, obtidos por redução térmica.	64
Figura 43: Espectros de evolução temporal de UV-Vis-NIR (%T) do filme PAM/PVP/Ag, com 5 % de Ag, obtidos por redução fotoquímica e irradiação com $\lambda = 254$ nm.	65
Figura 44: Estudo da estabilidade dos filmes com um único polímero, obtidos por redução fotoquímica, irradiação com $\lambda = 254$ nm e com 15 % de Ag. Em a) Ag4 (PAM/Ag) e em b) Ag5 (PVP/Ag).	66
Figura 45: Esquema ilustrando a redução da Ag ⁺ com $\lambda = 365$ nm utilizando como polímero a anilina ⁵³	25
Figura 46: Modelo de interação entre as moléculas da PVP e NPs de Paládio ⁴⁸	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Nome, composição em termos de percentagem mássica de Ag ⁺ , PAM, PVP, NaPO ₂ H ₂ , pós tratamento, tempo de pós tratamento e imagem dos filmes.	42
Tabela 2: Valores das Energias de Ligação do O 1s dos polímeros puros, segundo a base de dados de XPS para polímeros PAM e PVP ⁴⁵ .	48
Tabela 3: Valores das Energias de Ligação do N 1s dos polímeros puros segundo a base de dados de XPS para polímeros PAM e PVP ⁴⁵ .	50
Tabela 4: Dados quantitativos das Energias de Ligação, largura a meia altura e área das componentes obtidas das análises de XPS para os filmes PAM/PVP, Ag2 e Ag3.	52
Tabela 5: Análises de XPS para o filmes PAM/PVP/Ag, PAM, PVP e PAM/PVP obtidos através de redução fotoquímica e com exposição a $\lambda = 254$ nm.	62

LISTA DE SIGLAS E SIMBOLOS

(hkl) : Índices de Miller

Ag^+ : Cátion de Ag

Ag^0 : Prata metálica/elementar

d : Distância interplanar

DRX: Difração de Raios X

I : Intensidade da radiação eletromagnética que atravessa a amostra

I_0 : Intensidade da radiação eletromagnética incidente

k : Fator cinemático

l : Espessura da amostra

m/m : Concentração proporcional da massa em massa

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

n : Número inteiro

PAM: Poliacrilamida

PVP: Polivinilpirrolidona

RBS: Espectroscopia por Espalhamento Rutherford

SPR: Pico de ressonância de plasmons

T : Transmitância

UV-Vis: Espectroscopia no Ultravioleta-visível

UV-Vis-NIR: Espectroscopia no Ultravioleta-visível e Infra Vermelho próximo.

XPS: Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X

θ : Ângulo de incidência do feixe de Raios X

λ : Comprimento de onda

μ : Coeficiente de absorção do material

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	4
LISTA DE FIGURAS	5
LISTA DE TABELAS.....	9
LISTA DE SIGLAS E SIMBOLOS	10
RESUMO	13
ABSTRACT	14
1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	18
3.1. ESTADO DA ARTE.....	18
3.2. COMPÓSITOS.....	18
3.3. ESTABILIZAÇÃO DE NPs POR POLÍMEROS	19
3.4. SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA REFORÇADA POR NPs.....	21
3.5. PRATA, POLIVINILPIRROLIDONA E POLIACRILAMIDA.....	22
3.6. MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE NPs POR VIA QUÍMICA E FOTOQUÍMICA.....	24
3.7. RESSONÂNCIA DE PLASMONS DE SUPERFÍCIE (SPR)	25
4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	27
4.1. DEPOSIÇÃO POR ROTAÇÃO	27
4.2. ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL-INFRAVERMELHO PRÓXIMO (UV-Vis-NIR)	29
4.3. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS INDUZIDOS POR RAIOS X (XPS)	33
4.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	34
4.5. ESPECTROSCOPIA POR ESPALHAMENTO RUTHERFORD - RBS.....	36
5. METODOLOGIA	38
5.1. ETAPAS INICIAIS DE DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO	38
5.2. LIMPEZA DOS SUBSTRATOS.....	38
5.3. PREPARO DA SOLUÇÃO COLOIDAL.....	38
5.4. DEPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES POR SPIN-COATING.....	39
5.5. PÓS TRATAMENTO DOS FILMES.....	39
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
6.1. CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO COLOIDAL DE Ag.....	40
6.2. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS COM PRATA.....	41

6.2.1. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES COM NPS DE Ag OBTIDAS POR REDUÇÃO QUÍMICA	43
6.2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES IRRADIADOS COM LUZ UVC ($\lambda = 254$ nm)	53
6.2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES IRRADIADOS COM LUZ UVA ($\lambda = 365$ NM).	63
6.2.4. ESTUDO DA EVOLUÇÃO TEMPORAL DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA	64
7. CONCLUSÕES	68
8. TRABALHOS FUTUROS.....	69
9. REFERÊNCIAS.....	71

RESUMO

Este trabalho foi dedicado à síntese e a caracterização de filmes nanocompósitos de poliacrilamida (PAM), polivinilpirrolidona (PVP) e Ag^0 com o objetivo de investigar a interação das nanopartículas (NPs) de Ag^0 com os polímeros. Os filmes foram depositados sobre substratos de vidro através da deposição por rotação (Spin Coating) e as NPs foram preparadas por redução química e fotoquímica. As propriedades ópticas, eletrônicas e estruturais dos filmes foram investigadas por Espectroscopia no Ultravioleta-visível e Infra Vermelho Próximo (UV-Vis-NIR), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS), Espectroscopia por Espalhamento Rutherford (RBS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Estas técnicas permitiram identificar a formação de NPs de Ag^0 e mecanismos de transferência de carga entre a prata e os átomos de nitrogênio dos polímeros. Resultados de XPS permitiram verificar deslocamentos na energia de ligação do nitrogênio que se devem à interação da prata com o nitrogênio. No entanto, este deslocamento químico para mais alta ou mais baixa energia de ligação depende do método de preparação das NPs.

ABSTRACT

This work was dedicated to the synthesis and characterization of polyacrylamide (PAM), polyvinylpyrrolidone (PVP) and Ag⁰ nanocomposite films in order to investigate the interaction of the silver nanoparticles (NPs) with the polymers. The films were deposited on glass substrates by spin coating and the NPs were prepared by chemical reduction and photochemical reduction. The optical, electronic and structural properties of the films were investigated by Ultra Violet Visible-Near Infra Red Spectroscopy (UV-Vis-NIR) X-Ray Diffraction, (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Rutherford Scattering Spectroscopy (RBS) and Transmission Electron Microscopy (MET). These techniques allowed identifying the formation of the Ag⁰ NPs and the charge transfer mechanisms between the silver and the nitrogen atoms of the polymers. XPS results allowed verifying binding energy shifts associated to the interaction of the silver with nitrogen. However this chemical shift for higher or lower binding energies depends on the NPs preparation method.

1. INTRODUÇÃO

Em 29 de dezembro de 1959 o físico Richard Feynman proferiu na Reunião Anual da *American Physical Society* a palestra “There’s plenty of room at the bottom”. Ele chamou a atenção para muitas descobertas que se fariam com o estudo de materiais com dimensões atômicas e moleculares. Na atualidade, há um enorme interesse, tanto científico, quanto político e econômico no desenvolvimento de nanotecnologias¹.

É de consenso geral no estudo de materiais sólidos, do ponto de vista físico ou químico, que a maioria de suas propriedades depende da microestrutura, ou seja, da composição química, da disposição dos átomos e do tamanho em uma, duas ou três dimensões. A modificação de um, ou de vários desses parâmetros, altera as propriedades finais desse material sólido. O exemplo mais conhecido da correlação entre a estrutura atômica e as propriedades de um material macrométrico é provavelmente a variação na dureza do carbono quando o mesmo se transforma de grafite para diamante. Variações comparáveis são observadas quando a estrutura atômica de um sólido se afasta muito do equilíbrio, ou se seu tamanho é reduzido a alguns espaçamentos interatômicos em uma, duas ou três dimensões. Um outro exemplo é a mudança na cor dos cristais de sulfeto de cádmio quando o seu tamanho é reduzido para a escala nanométrica², com concomitante aumento da reatividade química, diretamente relacionada à elevada área superficial³. As estruturas que envolvem a nanotecnologia variam de 1 nm a 100 nm em pelo menos uma das dimensões do material.

A maior dificuldade no desenvolvimento de NPs é o controle do tamanho das mesmas que passa pela necessidade de do sistema para evitar o crescimento por coalescência. A coalescência causa a perda das novas propriedades induzidas pela diminuição de tamanho. NPs possuem uma alta razão superfície/volume apresentando estruturas sem equilíbrio termodinâmico, portanto, com tendência a se aglomerar a fim de minimizar a área de superfície e com isso baixar a tensão de interface do sistema^{4,5}. A agregação é normalmente um processo irreversível, tornando o sistema não reprodutível ou com perda completa das propriedades das NPs⁶.

Para controlar a coalescência, temos que recorrer a alterações que as impeçam de se aproximarem umas das outras o suficiente para se unirem. Uma das estratégias adotadas é a utilização de moléculas orgânicas como os polímeros, pois a repulsão das moléculas evita que as NPs se aglomerem. Além disso, esses polímeros participam do processo de controle do crescimento das NPs de forma proporcional à sua concentração⁵.

Um dos metais muito estudado na forma de NPs é a prata, que tem sido usada desde os tempos antigos em jóias, utensílios, moeda monetária, ligas odontológicas, fotografia, explosivos, entre outros. A prata também é utilizada como antisséptico, especificamente para o tratamento de feridas abertas e queimaduras. Um antibiótico pode matar alguns tipos de diferentes bactérias e organismos, já a prata é conhecida por matar 650 espécies de bactérias ou vírus, devido às suas propriedades bactericidas. Por esta razão, a prata também tem sido utilizada na área de medicina e pode ser encontrada em filtros para purificar água potável e água de piscina³. Em relação às suas propriedades ópticas, NPs de Ag também são de grande interesse, pois apresentam ressonância de plasmons que podem ser usadas em sensores⁶.

NPs de Ag podem ser preparadas por redução química, técnicas eletroquímicas e redução fotoquímica entre outros métodos. A redução química é frequentemente utilizada para a preparação de dispersões coloidais em solventes orgânicos ou em água. Os agentes redutores normalmente utilizados são o borohidreto de sódio, citrato de sódio, ácido ascórbico, formaldeído, N, N-dimetilformamida, hidrazina e hidrogênio elementar. Alguns destes produtos químicos são altamente reativos e possuem potencial risco ambiental e biológico. A utilização de produtos químicos não tóxicos é uma questão de grande relevância atualmente³.

Uma questão interessante que aparece no estudo de NPs estabilizadas por polímeros é a interação química que se estabelece entre a molécula orgânica e as NPs. De acordo com a literatura, no caso de NPs de Ag⁰, estabilizadas com PVP (polivinil pirrolidona) ocorre uma transferência de elétrons livres dos átomos de oxigênio e nitrogênio para o orbital sp dos íons de prata. A formação deste complexo Ag–PVP na solução aquosa promove a nucleação da prata metálica. Isto ocorre porque, o complexo formado é mais facilmente reduzido pelo agente redutor do que os íons de Ag⁺⁷. Outra questão importante é saber se a interação metal-polímero altera as propriedades finais das NPs.

O sistema formado pelas NPs estabilizadas por um ou mais polímeros é denominado nanocompósito, que é um material com duas ou mais fases, em que uma delas tem dimensão nanométrica. Assim, são esperadas propriedades incomuns, inerentes às fases, a partir da combinação de cada componente.

Este trabalho descreve a síntese e a caracterização das propriedades eletrônicas e estruturais de filmes de nanocompósitos poliméricos com NPs de Ag⁰ visando entender o tipo de interação existente entre a prata e os polímeros.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivo desenvolver e caracterizar filmes nanocompósitos de poliacrilamida, polivinilpirrolidona com NPs de prata e investigar a interação existente entre a prata e o polímero.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Desenvolver uma metodologia de síntese que permita obter filmes com NPs de Ag^0 estabilizadas dentro de uma matriz polimérica;
- 2) Caracterizar as propriedades eletrônicas e estruturais dos filmes poliméricos puros e dos filmes com as NPs de prata;
- 3) Estudar como ocorrem as interações entre os átomos de Ag^0 das NPs com os átomos de N e O dos polímeros.

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1. ESTADO DA ARTE

Materiais nanocompósitos têm sido muito estudados⁸ pelo alto desempenho quando comparados aos materiais convencionais. Estes materiais surgiram como alternativas adequadas para superar as limitações de compósitos e microcompósitos em comparação ao preparo dos ensaios relacionados ao controle da composição e estequiometria na fase de nanocluster. Nanocompósitos são designados como sendo os materiais do século 21, por possuírem combinações de propriedades que não são encontradas em compósitos convencionais. Entende-se que nanocompósitos são compósitos que apresentam pelo menos uma das fases com dimensão na escala nanométrica⁹.

A grande maioria dos estudos nesse assunto é focado principalmente em suas aplicações, tais como: biomédicas¹⁰, barreiras para gás¹¹ e biocidas¹². Ou então, envolvendo materiais dielétricos¹³ e polímeros condutores¹⁴. Porém, ainda existe uma deficiência nos estudos relacionados às interações das NPs com os polímeros. Cabe ressaltar que a técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS) é uma técnica com seletividade atômica e sensível à superfície e é de fundamental importância para desvendar esse tipo de interação.

3.2. COMPÓSITOS

Compósitos são materiais multifásicos, obtidos através da combinação artificial de diferentes materiais, tendo como objetivo mostrar propriedades que os componentes individuais não possuem. Apesar de ligas metálicas serem materiais multifásicos, não são compósitos pois suas fases são formadas de forma natural pela fundição, e não de maneira artificial. Além disso, outros materiais cujas multifases são obtidas naturalmente através de reações ou transformações de fases também não são denominados compósitos⁹.

A estrutura de um compósito é dividida de modo que um dos componentes é a matriz, enquanto os outros componentes ligados à matriz, são chamados de ligante ou reforço⁹. São classificados de acordo com o material da matriz: polímero, metal, cerâmica ou cimento. E são denominados respectivamente por compósito de matriz polimérica, matriz metálica, matriz cerâmica, matriz de cimento e ainda matriz de carbono.

Contudo, eles também podem ser classificados de acordo com a forma do material de reforço. Um compósito que tenha partículas como o material de reforço é dito ser um compósito particulado, um composto com fibras usadas como o agente de enchimento é dito

ser um compósito reforçado por fibras. Os componentes de um compósito também podem assumir a forma de camadas, denominado de laminado.

. A Figura 1 exemplifica essa classificação^{8,15}.

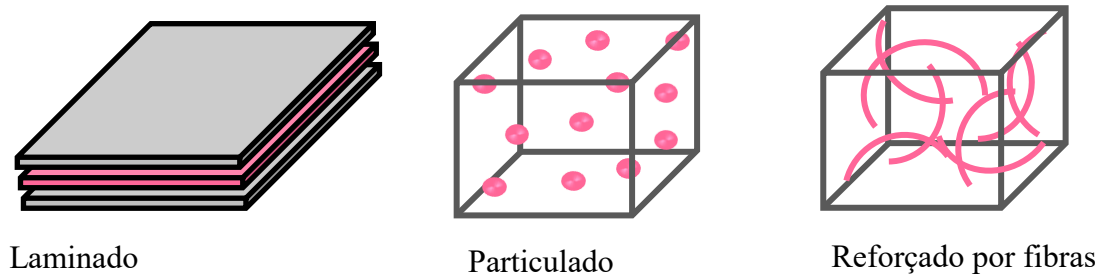


Figura 1: Classificação dos compósitos quanto ao reforço (enchimento).

Um material compósito pode ser a granel ou em forma de filme, sendo que o filme não precisa estar ligado a um substrato⁹. E para ser considerado um filme fino o filme deve possuir uma camada com espessura em escala micrométrica ou até nanométrica¹⁶.

A classificação para os compósitos de matriz polimérica (PMC) são: termorrígidos ou termoplásticos, de acordo com o tipo de polímero utilizado na matriz. Essa classificação está relacionada à necessidade de temperaturas relativamente baixas no processamento para fabricar esses compósitos. Para termofixos, tais como epóxi, fenólica, resina e furfurílico, a temperatura de processamento varia tipicamente desde a temperatura ambiente até cerca de 200 °C, para polímeros termoplásticos, tais como poliimida (PI), polietersulfona (PES), polieterecetona (PEEK), poliéterimida (PEI), e sulfureto de polifenilo (PPS), a temperatura de processamento varia tipicamente entre 300 à 400 °C⁹.

NPs estabilizadas por polímeros são consideradas nanocompósitos e esses materiais apresentam uma combinação de propriedades a nível molecular (propriedades físicas e químicas) dos componentes inorgânicos e orgânicos que influencia favoravelmente nas propriedades macroscópicas. Além disso, essas NPs são mais estáveis quimicamente do que as NPs isoladas.

3.3. ESTABILIZAÇÃO DE NPs POR POLÍMEROS

Um sistema nanométrico (coloidal) é termodinamicamente instável quando comparado a uma fase contínua. A variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0), que é uma grandeza termodinâmica, é definida como a diferença entre a variação de entalpia (ΔH^0) e a temperatura (T) vezes a variação de entropia (ΔS^0) do sistema como mostrado na Equação 1.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{Eq. 1})$$

Além disso, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é proporcional a variação da área superficial ($d\sigma$), sendo γ , a tensão superficial interfacial, a constante de proporcionalidade, conforme a Equação 2¹⁷.

$$dG = \gamma d\sigma \quad (\text{Eq. 2})$$

Sistemas manométricos, como as NPs, possuem uma grande área superficial e por isso, tendem a se aglomerar com a finalidade de diminuir sua área superficial e, conseqüentemente, diminuir sua energia livre de Gibbs, alcançando desta forma a estabilidade. Desta forma, sistemas nanométricos necessitam ser estabilizados e existem dois mecanismos de estabilização, o eletrostático e o estérico¹⁸.

A estabilidade da dispersão de NPs é bem descrita pela teoria Derjaguin- Landau-Verwey-Overbeek (DLVO), que prevê que essa estabilidade é determinada pelo balanço entre as forças atrativas de van der Waals e as repulsivas eletrostáticas. Como resultado, as NPs se mantêm estáveis, sem agregação, se a intensidade da força eletrostática repulsiva for maior que a intensidade da força atrativa de Van der Waals, Figura 2. Em outras palavras, as NPs não apresentam nenhuma agregação se elas contêm uma densidade suficiente de cargas superficiais. Porém, quando há a presença de carga, a estabilidade coloidal pode ser conseguida, via revestimentos de polímeros. Essa estabilidade é atribuída à flexibilidade das cadeias poliméricas e seu efeito repulsivo entrópico, repelindo uns aos outros por repulsão estérica, impedindo assim, a agregação (Figura 3).

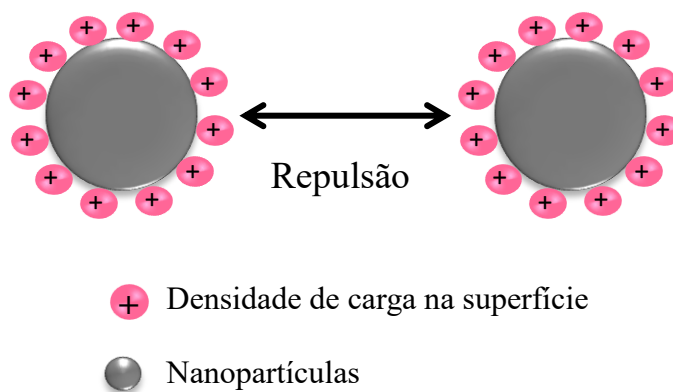


Figura 2: Estabilização de NPs através de forças de repulsão eletrostática.

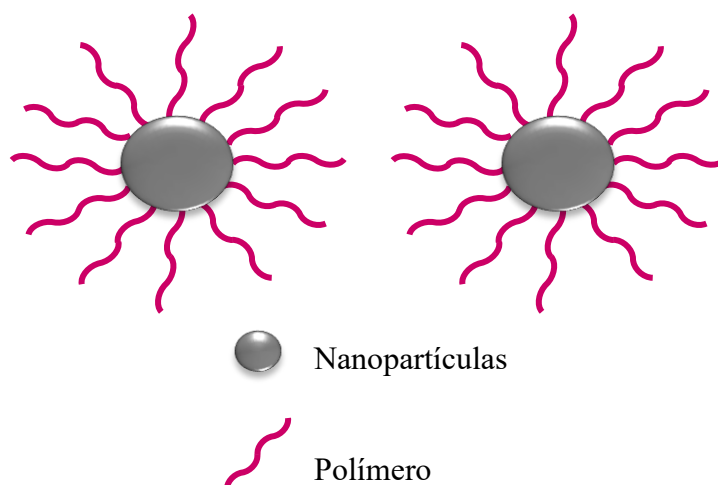


Figura 3: Estabilização de NPs através de polímeros por efeito estérico.

O conceito de estabilização de NPs, devido à adição de revestimentos poliméricos, é amplamente aceito, já que polímeros, em sistemas coloidais, apresentam características de soluções homogêneas e evitam a desativação pelo ar dos sítios reativos, pois protegem a superfície das NPs. Além disso, sistemas coloidais de NPs são mais transparentes quando comparados aos sistemas em pó. Todas essas características possibilitam o aumento das perspectivas para aplicações industriais e comerciais, já que torna possível o preparo de filmes e revestimentos, enquanto que os sistemas coloidais preparados a partir de um estabilizante de baixa massa molecular não permitem esse tipo de aplicação¹⁹.

3.4.SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA REFORÇADA POR NPs

As rotas de síntese mais utilizadas para a obtenção de nanocompósitos de matriz polimérica reforçados por NPs são: (I) mistura direta do polímero com as nanocargas; (II) o método sol-gel que consiste na formação in situ das nanocargas no polímero; (III) a polimerização in situ na presença das nanocargas. Esses três métodos são mostrados na Figura 4. O método II é o mais utilizado, pois fornece maior homogeneidade ao sistema²⁰.

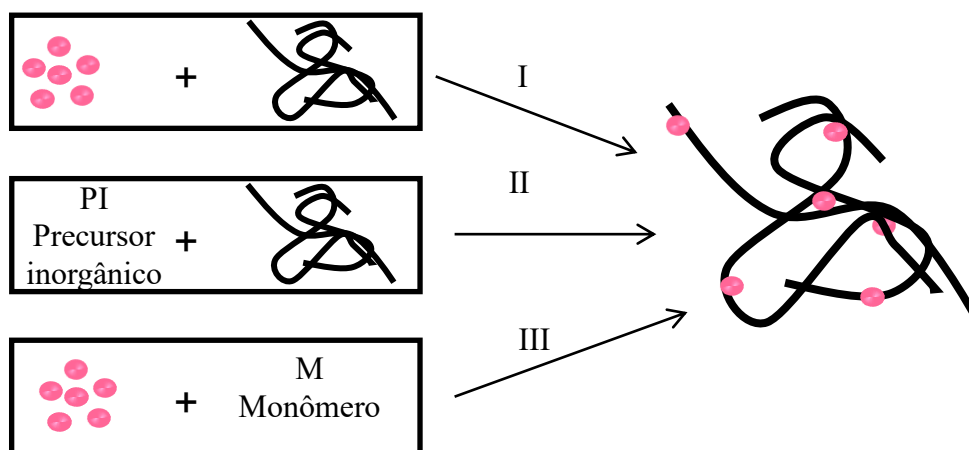


Figura 4: Métodos mais utilizados para a síntese de nanocompósitos de matriz polimérica reforçados por nanomateriais inorgânicos: mistura direta do polímero com as nanocargas (I); o método sol-gel que consiste na formação in situ das nanocargas no polímero (II); a polimerização do monômero in situ na presença das nanocargas (III).

3.5. PRATA, POLIVINILPIRROLIDONA E POLIACRILAMIDA

Os metais de transição são os que despertam maior interesse no estudo de sínteses de NPs devido às suas propriedades catalíticas. Entre eles, a Ag é um dos metais de transição mais estudados na literatura, principalmente no estudo de desenvolvimento de novas metodologias de preparação de NPs.

A Ag apresenta propriedades únicas, atribuídas a metais nobres como: excelente condutividade elétrica e atividade catalítica, além de outras características que podem ser controladas dependendo do tamanho das partículas, da distribuição de tamanho e do formato das mesmas, com um custo de produção baixo quando comparado a outros metais.

A prata pode estar presente em quatro diferentes estados de oxidação, Ag^0 , Ag^+ , Ag^{+2} e Ag^{+3} , a prata elementar é a Ag^0 . Ag^0 e Ag^+ são as espécies mais abundantes, enquanto Ag^{+2} e Ag^{+3} são instáveis na presença de água. A redução aquosa do íon Ag^+ por via química geralmente produz uma solução coloidal com partículas de tamanhos variados. Inicialmente, a redução de complexos de Ag^+ conduz à formação de átomos de Ag^0 que tendem a se aglomerar, caso ocorra na ausência de um agente estabilizador³.

Nanopartículas de Ag apresentam uma cor amarela com uma banda intensa na faixa de 380-400 nm, esta banda é atribuída à ressonância de plasmons³ (que será explicada posteriormente).

Um polímero que é amplamente utilizado para a estabilização de NPs é a polivinilpirrolidona (PVP), onde o mero, segmento que repete, é mostrado na Figura 5.

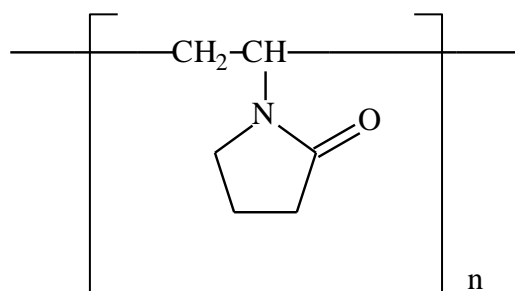


Figura 5: Mero da PVP.

Na literatura²¹, há teorias, que propõem como o PVP estabiliza as NPs de Ag. Uma das teorias de estabilização propõe que os pares de elétrons dos átomos de nitrogênio e oxigênio de uma molécula de PVP ocupam dois orbitais sp do íon de prata formando um complexo (Figura 6a) ou que duas moléculas de PVP através dos pares de elétrons do oxigênio, ocupam dois orbitais sp do íon prata (Figura 6b). Após a complexação, o redutor reage formando as NPs estabilizadas pelo PVP.

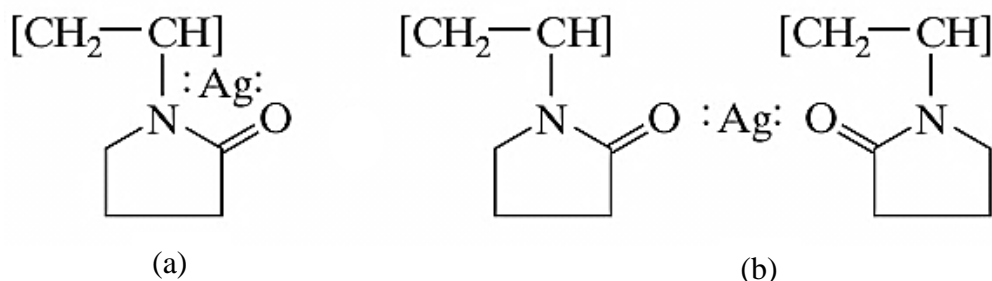


Figura 6: Possibilidade de complexos formados entre PVP e íons prata antes da redução. a) Interações pelos átomos de oxigênio e nitrogênio; b) pelos átomos de oxigênio²¹.

Com a redução ocorre a adsorção da PVP nas NPs de Ag²². A Figura 7 mostra a interação da PVP na superfície das NPs de Ag que pode ocorrer de diferentes formas: através dos átomos de oxigênio (Figura 7a), pelos átomos de nitrogênio e oxigênio da PVP (Figura 7b) e apenas pelos átomos de nitrogênio do polímero (Figura 7c). Segundo *Mdluli, P. S et al.*, o impedimento estérico, proveniente do anel e dos grupos alquílicos, evita que o grupo amino interaja com a superfície das NPs, quando comparada ao átomo de oxigênio que está projetado para fora desses centros rígidos.

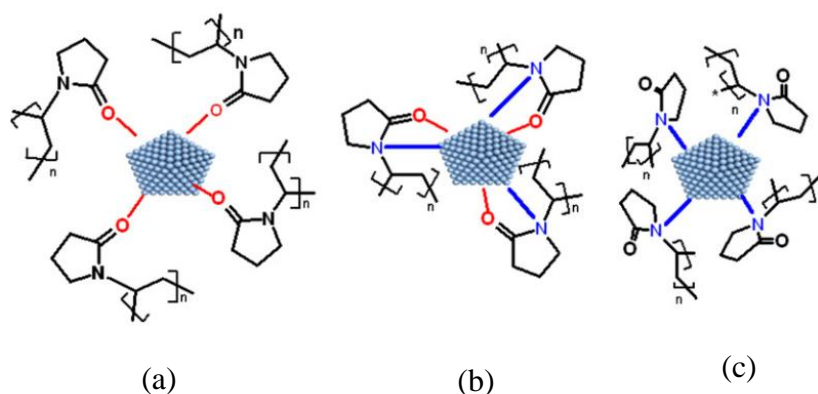


Figura 7: Esquema mostrando três possibilidades de interações das moléculas de PVP com as NPs de Ag^0 . a) apenas por átomos de oxigênio, b) pelos átomos de oxigênio e nitrogênio e c) apenas por átomos de nitrogênio²².

A Poliacrilamida (PAM) também é um polímero com muitas aplicações, como na indústria de alimentos, indústria de cosméticos e no tratamento de água. É um polímero solúvel em água devido ao grupo $-CONH_2$ (Figura 8) na sua composição e seu comportamento é similar aos polímeros hidrofílicos²³.

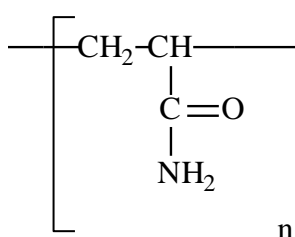


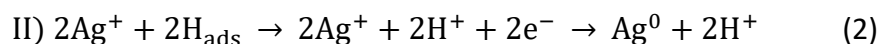
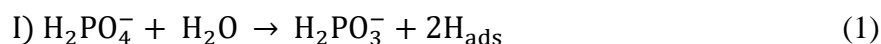
Figura 8: Mero da PAM.

Alguns trabalhos mostram que o polímero PAM é utilizado tanto para estabilizar como para reduzir íons metálicos, e ainda salientam que esta é uma reação simples e reprodutível. Jie Bai²³ descreve uma síntese em que o ácido cloroáurico foi reduzido em solução aquosa de PAM, e as NPs de ouro obtidas ficaram estáveis e bem dispersas em solução. A síntese é tão simples que foram utilizados apenas três reagentes, o ácido cloroáurico, PAM, e água.

3.6.MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE NPs POR VIA QUÍMICA E FOTOQUÍMICA

No caso da redução dos íons Ag^+ com um agente redutor, o hipofosfito de sódio ($NaPO_2H_2$), o modelo proposto da reação é baseado no modelo descrito por Riddel e

Brenner²⁴ para a redução de níquel por esse redutor. Esses autores descrevem que a dissolução do NaPO_2H_2 em água resulta na produção de átomos de hidrogênio que são adsorvidos e provocam a reação de redução dos íons metálicos presentes em solução. Assim, a reação proposta para a redução da Ag^+ com o NaPO_2H_2 é a seguinte:



No caso da preparação das NPs pela irradiação com a lâmpada UVC ($\lambda = 254 \text{ nm}$), um mecanismo fotoquímico ocorre²⁵⁻²⁷. No caso da irradiação com luz na faixa do UV da molécula da anilina na presença de íons prata, provoca a excitação do N que passa a ser um íon N^+ no monômero. Esse nitrogênio reage através de uma ligação com outro monômero, resultando na liberação de elétrons (e^-) que ligam a Ag^+ reduzindo a prata. A Figura 45 ilustra o mecanismo da reação com a anilina²⁸.

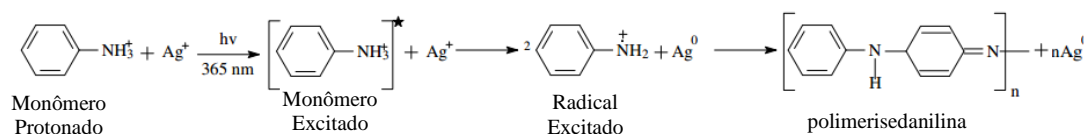


Figura 9: Esquema ilustrando a redução da Ag^+ com $\lambda = 365 \text{ nm}$ utilizando como polímero a anilina²⁸.

De acordo com Huang, *H. H. et. al*²⁹ o grupo funcional $\text{C}=\text{O}$ (carbonila) absorve a luz de 254 nm e a espécie excitada ($\text{C}=\text{O}^*$) reduz a Ag^+ a Ag^0 .

3.7. RESSONÂNCIA DE PLASMONS DE SUPERFÍCIE (SPR)

A SPR é uma propriedade eletrônica das NPs, que aparecem na região do visível no espectro eletromagnético. Com isso, ela também é considerada uma propriedade óptica³⁰. SPR pode ser compreendida como a oscilação dos elétrons da banda de condução (superfície metálica) em fase com a radiação eletromagnética incidente. Esse feixe provoca deslocalização dos elétrons, formando um campo elétrico apostado ao da onda. Ou seja, quando uma superfície metálica é excitada por luz, as cargas podem se propagar como uma onda eletromagnética ao longo da interface entre materiais condutores e dielétricos entrando em ressonância (Figura 9).

Elementos mais nobres, como Cu, Ag e Au, possuem bandas de transições d-d fazendo com que a frequência de plasma seja deslocada para a região do visível, proporcionando-lhes cor. Dos três metais que apresentam SPR no espectro do visível (Au, Ag e Cu), a prata é o metal que exibe uma maior eficiência na excitação do *plasmon*.

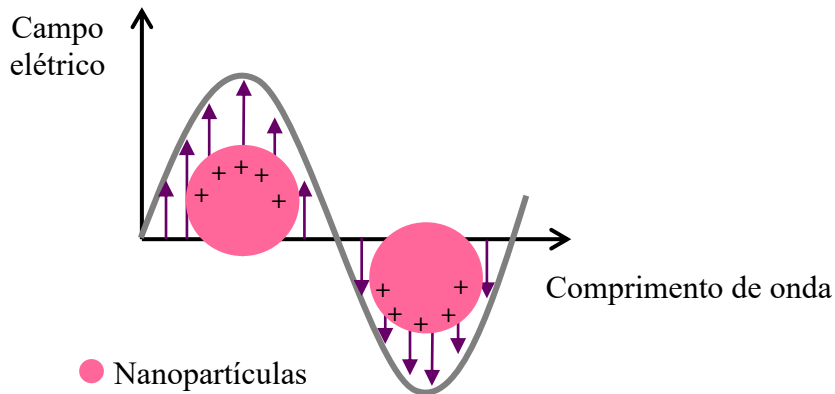


Figura 10: Desenho esquemático demonstrando o comportamento de uma SPR através de uma oscilação dos elétrons em ressonância com a luz, fazendo com que as cargas se propaguem como uma onda eletromagnética.

Sendo a SPR uma propriedade óptica, a Espectroscopia de UV-Vis é o método mais utilizado para a caracterização das propriedades ópticas e estrutura eletrônica das NPs, já que as bandas de absorção estão relacionadas com o diâmetro e proporção das NPs metálicas³¹.

Como mencionado, a SPR ocorre devido à pequena dimensão das NPs, entretanto alguns fatores podem influenciar em uma mudança para maiores ou menores comprimentos de onda: tamanho, forma, estado de agregação e da composição dielétrica do meio em que estão inseridas as NPs³¹.

Um espectro de absorção típico de NPs no UV-Vis apresenta uma banda característica em que o máximo de absorbância varia com o metal (Figura 10). A comparação foi feita entre soluções de mesma concentração e o valor do máximo da banda de absorção da Ag^0 é por volta de 400 nm³².

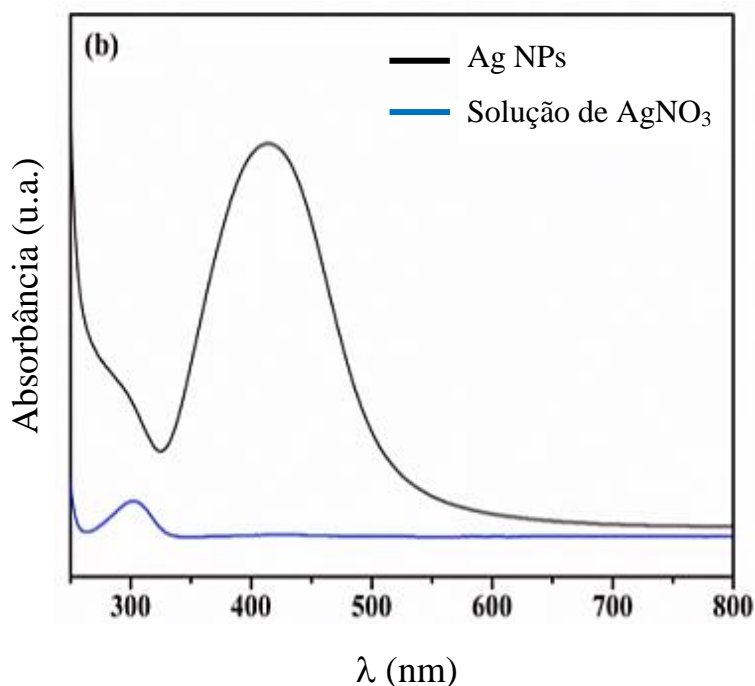


Figura 11: Espectro no UV-Vis de uma solução coloidal de Ag⁰ em comparação com o espectro de uma solução do sal de nitrato de prata de mesma concentração³².

Estudos de absorção UV-Vis-NIR mostram que a largura e deslocamento da banda de SPR são ligadas diretamente ao tamanho das NPs. Então, quanto mais larga e mais deslocada a banda para maiores comprimentos de onda, maiores são as NPs³³. Além disso, quanto maior o tamanho das NPs, menos definida é a banda de ressonância, isto porque pode haver uma maior quantidade de formas das NPs e com isso é absorvido com um número de comprimentos de onda mais variados^{23,34}.

4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4.1. DEPOSIÇÃO POR ROTAÇÃO

A técnica de deposição via rotação, do inglês *Spin Coating*, é atualmente a técnica mais utilizada para a produção de filmes de materiais orgânicos fotossensíveis com espessura na ordem dos micrômetros e nanômetros^{35,36}. O material de revestimento polimérico é aplicado sob a forma de uma solução a partir dos quais o solvente se evapora. Este processo tem sido largamente utilizado na fabricação de circuitos integrados, entre outros^{35,36}.

A deposição ocorre devido à força centrífuga impulsionar radialmente a solução para as bordas do substrato. Assim, a viscosidade e a tensão superficial formam uma película residual fina que fica retida no substrato. O substrato no qual o filme será depositado é fixado

ao equipamento através de sucção e a solução a ser depositada é espalhada sobre a superfície do substrato através de uma seringa ou um *dosador*, que é um aparelho com uma seringa e agulha onde é possível controlar a velocidade com que a solução é gotejada no substrato (Figura 11).

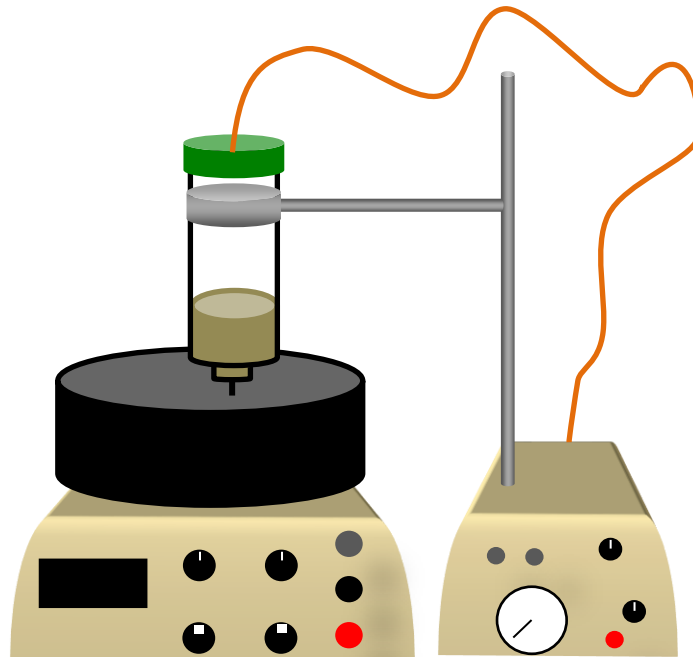


Figura 12: Esquema ilustrando um equipamento *spin coater* e um dosador.

A deposição ocorre nas seguintes etapas: deposição, *spin-up* (espalhamento por rotação), *spin-off* (desbaste gradual) e evaporação, conforme Figura 12. As duas últimas etapas ocorrem ao mesmo tempo.

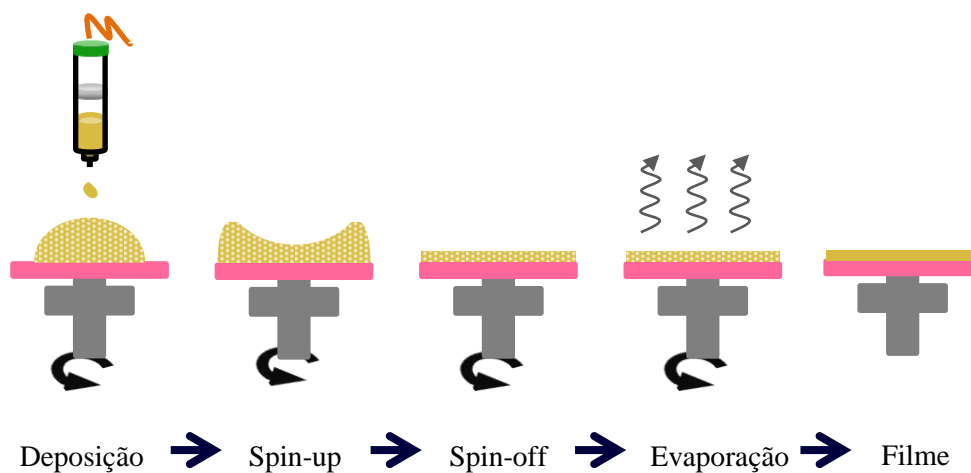


Figura 13: Esquema das etapas que ocorrem durante a formação de um filme utilizando um *Spin-Coating*.

O *Spin Coating* é programado previamente, com uma aceleração, velocidade e tempo, pelo operador. Quando o *dispenser* é utilizado, a pressão e o tempo de aplicação da solução também são programados. Outro fator que pode ser variado é o diâmetro da agulha utilizada.

4.2. ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL-INFRAVERMELHO PRÓXIMO (UV-Vis-NIR)

O estudo da interação da radiação com a matéria, na faixa espectral do ultravioleta ao infravermelho próximo (UV-Vis-NIR), é realizado através da espectroscopia óptica. Quando a radiação interage com a matéria, alguns processos podem ocorrer, incluindo: reflexão, espalhamento, absorção, fluorescência e reações químicas (formação de ligações).

A Espectroscopia no UV-Vis-NIR ³⁷, pode ser utilizada para medir a variação da Transmitância (%T) em função do comprimento de onda da luz ao atravessar uma amostra e assim avaliar o comportamento da absorbância de luz pelo material.

Os equipamentos utilizados para realizar estes tipos de análises possuem geralmente duas fontes de emissão de radiação eletromagnética, uma lâmpada de deutério e uma lâmpada tungstênio-halógena, cobrindo assim todo o espectro UV-Vis-NIR.

A Figura 13 mostra a variação do comprimento de onda (λ) para todo o espectro eletromagnético.

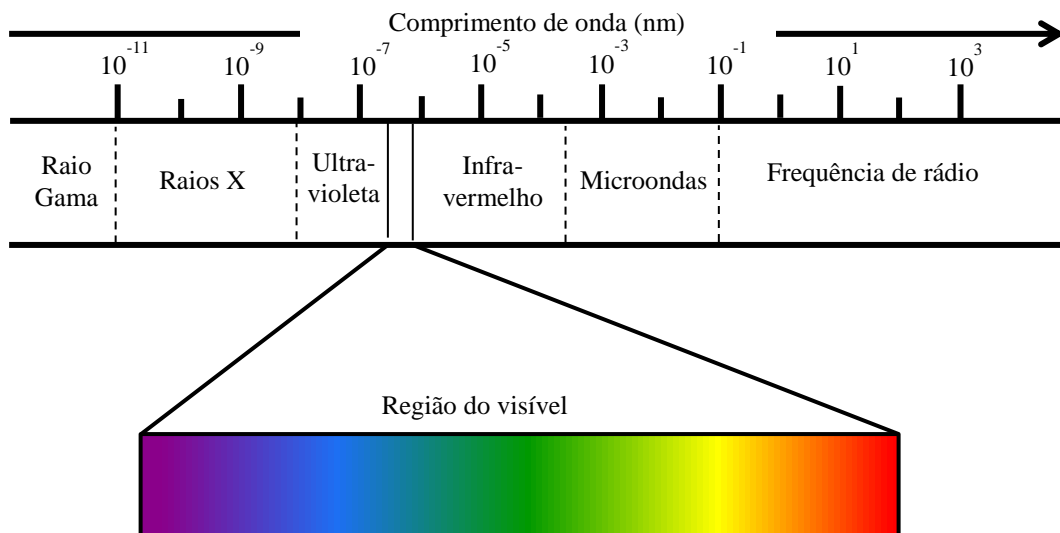


Figura 14: Divisão do Espectro eletromagnético em relação aos comprimentos de onda.

Os instrumentos para medida de variações na transmitância de luz são constituídos por uma fonte, redes de difração, detector, amplificador. Neste trabalho, foi utilizada uma esfera integradora para a realização das medidas, cujo padrão foi o sulfato de Bário, como mostra a Figura 14.

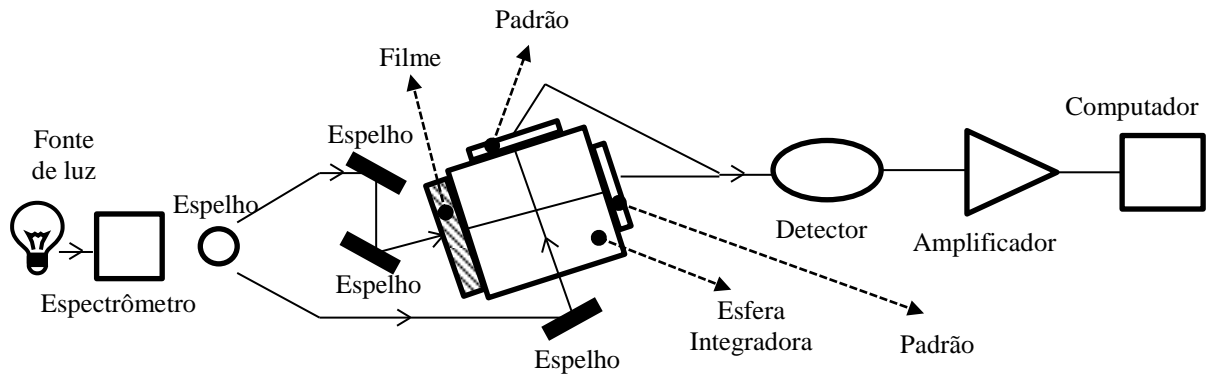


Figura 15: Desenho esquemático de uma esfera integradora utilizada em um equipamento de espectroscopia UV-Vis-NIR.

Usualmente, a técnica de medida de absorvância usando espectroscopia UV-Vis-NIR consiste, primeiramente, em mensurar a radiação eletromagnética (luz) que atravessa uma cubeta com o solvente utilizado, correspondendo à linha de base da medida (intensidade I_0). Em seguida coleta-se novamente a radiação eletromagnética que atravessa a mesma cubeta, mas agora preenchida pela amostra (partículas dispersas no solvente), correspondendo à intensidade I (Figura 15). A razão das intensidades I e I_0 (diferença nas intensidades) é definida como a Transmitância de luz pelo material. Vale ressaltar que medidas de absorvância só são válidas quando as amostras são soluções com concentrações baixas de soluto.

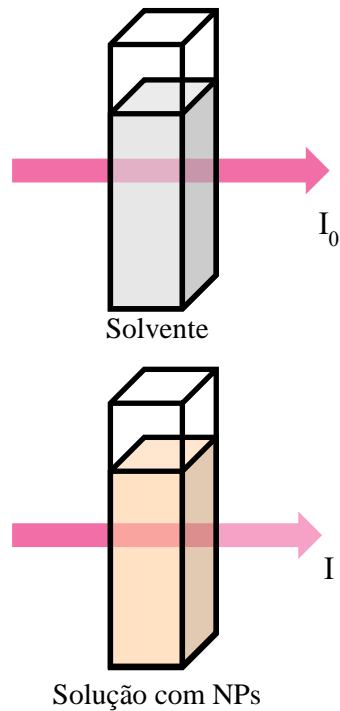


Figura 16: Feixe de luz atravessando a cubeta contendo um solvente (I_0) e uma segunda situação onde o mesmo feixe está atravessando a amostra, cubeta com solução com NPs (I), resultando em um espectro de intensidade (%T) em função do comprimento de onda, definida como:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{Eq. 3})$$

e a absorbância relaciona-se com a transmitância medida conforme a equação de Beer-Lambert:

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T \quad (\text{Eq. 4})$$

Como resultado, é obtido um espectro de intensidade em função do comprimento de onda. Logo, a energia absorvida é quantificada, sendo assim, o espectro de uma única transição eletrônica deveria corresponder a uma linha discreta. Porém, esta previsão não se confirma, já que a absorção eletrônica se sobrepõe a subníveis rotacionais e vibracionais. Portanto, um espectro de UV-Vis-NIR tem o aspecto de uma banda larga. As principais características de uma banda de absorção são a sua posição e sua intensidade.

No caso de filmes finos, a quantificação da absorbância de um dopante via Beer-Lambert é mais complexa de se obter, uma vez que se deve fabricar um filme sem dopagem

para a obtenção da linha de base (I_0) e outro filme dopado de mesma espessura óptica (produto da espessura física pelo índice de refração) para a realização da medida de intensidade (I), como mostra a Figura 16. Em todas as técnicas empregadas para fabricação de filmes finos, há sempre um conjunto de parâmetros a serem controlados para a obtenção de uma boa reprodutibilidade. Isto se agrava no presente contexto, em virtude que as estruturas dos filmes são diferentes, onde um dos filmes possui uma dopagem de NPs.

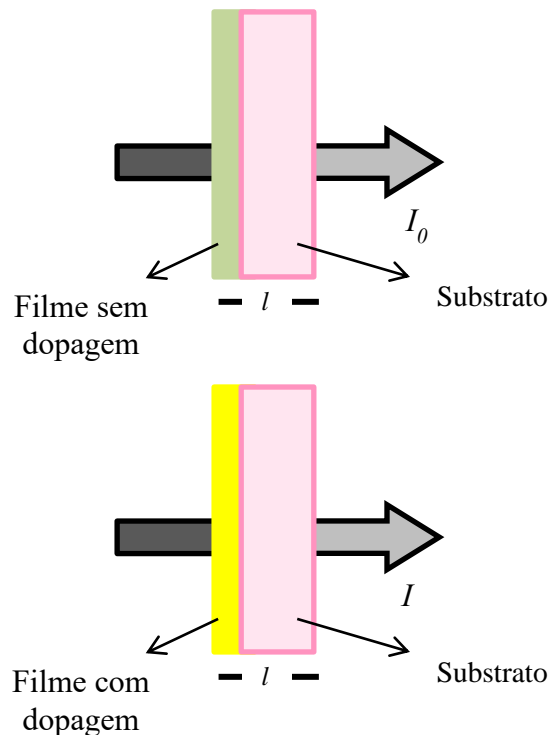


Figura 17: : Feixe de luz atravessando um filme fino sem dopagem, correspondendo à linha de base (I_0) e dopado (I), cujo resultado é um espectro de intensidade (%T) em função do comprimento de onda que pode ser utilizado para a obtenção da absorbância do dopante.

Devido a esta complexidade, foram realizadas medidas simples de transmitância de luz que atravessa o conjunto filme-substrato, com a linha de base sendo tomada sem amostra no compartimento do equipamento. Deste espectro de transmitância de luz pela amostra, é obtido um resultado qualitativo do comportamento da absorbância pelo conjunto filme-substrato e assim torna-se possível de se identificar presenças de bandas de Ressonância Plasmônica e seu respectivos $\lambda_{m\acute{a}x}$.

Os espectros de UV-Vis-NIR foram obtidos com o Espectrômetro UV-2600 (Shimadzu). A faixa de comprimento de onda analisada foi de 200 nm a 1400 nm. As análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Elétrons (LEe⁻) na UFRGS.

4.3. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS INDUZIDOS POR RAIOS X (XPS)

XPS é uma técnica utilizada para obter informação como o estado químico (número de oxidação) e a estrutura eletrônica do átomo a ser estudado. Esta técnica é sensível à superfície da amostra, pois os elétrons percorrem apenas alguns angstroms (Å) no interior do sólido³⁸.

A técnica de XPS é baseada no efeito fotoelétrico explicado por Albert Einstein em 1905³⁸. Essa técnica consiste em irradiar a superfície de uma amostra, em vácuo, com uma fonte de raios X monoenergética e analisar a energia cinética dos fotoelétrons emitidos, sendo a fonte convencional mais utilizada a de Al. A Figura 17 abaixo, é uma representação esquemática do processo de fotoemissão para um átomo isolado, onde um fotoelétron da camada eletrônica K é emitido.

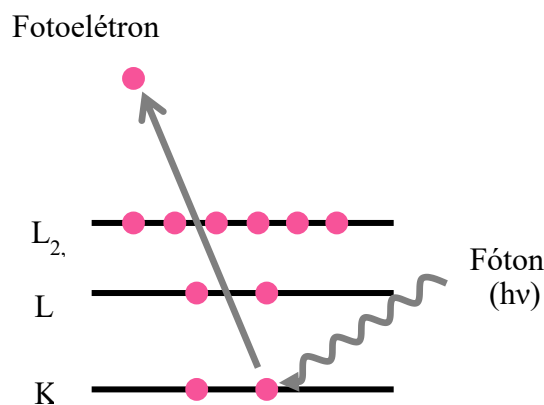


Figura 18: Diagrama esquemático do processo de fotoemissão, mostrando a fotoionização de um átomo pela absorção de um fóton, e emissão de um fotoelétron.

Para ocorrer a fotoemissão é necessário que a energia do fóton seja suficiente para ejetar o fotoelétron do átomo. Desta forma, a conservação da energia é dada pela Equação 3:

$$E_c = hv - E_L - \Phi \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde E_c é a energia cinética do fotoelétron emitido, E_L é a energia de ligação do elétron no átomo, hv é a energia do fóton incidente e Φ é a função trabalho.

Mais especificamente, quando a energia de um fóton, hv , é suficientemente energética para ejetar esse elétron, ele sairá das camadas internas do átomo e será emitido da

superfície do material com uma energia cinética E_k . O nome dado a esse elétron é de fotoelétron.

Para amostras isolantes, como os polímeros estudados nesse trabalho, depois que os primeiros fotoelétrons são emitidos pelo material, uma região de cargas positivas se forma rapidamente na superfície da amostra. Como resultado, a superfície adquire um potencial positivo e as energias cinéticas dos elétrons internos são reduzidas. Esse carregamento da superfície resulta em um deslocamento do pico para energias de ligação mais altas. Nesse caso, a energia de ligação deve ser calibrada de acordo com um pico interno de referência.

Neste trabalho, uma fonte de raios X ou anodo de Al (AlK_{α} , 1486,7 eV) foi operada em 12 kV e 12mA. Nas amostras analisadas por XPS, foi medida a região do C 1s para corrigir possíveis deslocamentos das energias de ligação devido a efeitos de carregamento. O carbono é um elemento geralmente presente na superfície da amostra e é chamado de carbono adventício. Para a análise dos dados de XPS, a energia de ligação dos elementos químicos foi calibrada considerando para a energia do C 1s o valor de 284,5 eV.

4.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A Difração de Raios X³⁹ é utilizada para caracterizar a estrutura cristalina dos materiais ordenados, fornecendo informações como tamanho, orientação dos cristais e parâmetros reticulados.

Pode-se considerar que um sólido cristalino é construído de elementos estruturais que se repetem, tais elementos são as células unitárias. Considerando a célula unitária de um sólido como um paralelepípedo, os parâmetros de rede são: tamanho das arestas e ângulos entre as arestas. Com estes parâmetros podemos definir a geometria cristalográfica do sólido. Auguste Bravais, na década de 1850, enumerou 7 sistemas cristalinos e 14 redes até hoje utilizados (14 redes de Bravais) para determinar a geometria de sólidos.

Uma forma de identificar a célula unitária de sólidos cristalinos é através da determinação dos índices de Miller (hkl), os quais definem a orientação de um plano de átomos na célula unitária. Os índices de Miller são definidos pelos inversos inteiros dos valores da intersecção desse plano com os eixos do sistema de coordenadas a , b e c . (Figura 18).

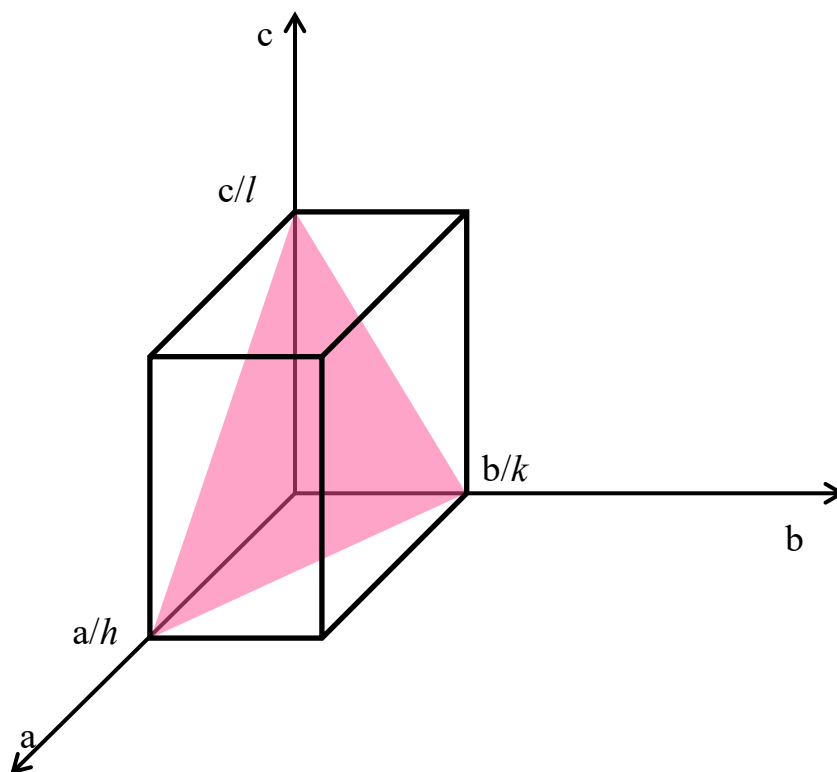


Figura 19: Desenho esquemático para representar a designação dos planos cristalinos através dos índices de Miller.

Na técnica de DRX, quando um feixe de raios X incide com um ângulo θ sobre um número suficientemente grande de cristais orientados aleatoriamente entre si, que possuam planos atômicos consecutivos separados por uma distância d , de um material cristalino, esse feixe é difratado com mesmo ângulo θ (Figura 19).

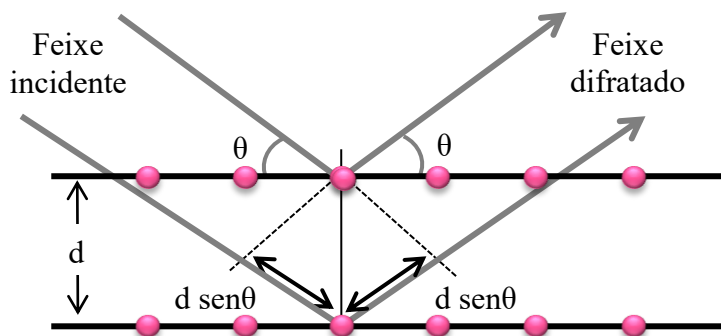


Figura 20: Esquema representando a difração de raios X em dois planos atômicos consecutivos espaçados de uma distância d com os feixes incidente e difratado com um ângulo θ em relação à superfície.

Para haver uma interferência construtiva, a Lei de Bragg (Equação 4) deve ser satisfeita, sendo assim, o feixe difratado por dois planos consecutivos deve possuir uma diferença de caminho percorrido igual a um número inteiro de comprimento de onda.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Eq. 6}$$

onde, n é um número inteiro e λ é comprimento de onda da radiação incidente.

Assim, como resultado, é obtido um difratograma, cujas interferências construtivas geram picos característicos que são identificadas através dos índices de Miller.

A partir da DRX também é possível calcular o tamanho aproximado dos cristalitos através da equação de Scherrer (Equação 5):

$$D = \frac{B\lambda}{\beta\cos\theta} \quad \text{(Eq. 7)}$$

Onde: D é o tamanho médio dos cristalitos; B é uma constante que depende da forma das partículas (esferas $B = 0,94$); λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética; θ é o ângulo de difração e β é a largura a meia altura (FWHM) do pico de difração em radianos.

As medidas de DRX foram realizadas no substrato de vidro com o filme depositado e seco. O equipamento utilizado foi um Diffraktometer D500 Siemens, usando a linha $K\alpha$ ($\lambda = 1,5406$ nm, 17,5 mA, 40 kV) do Cu. Foi utilizado: um passo de 0,05 °/s, um monocromador de grafite e um conjunto de fendas de divergência 1° e 1°, fenda anti-espalhamento 1° e fenda do detector (receptor) 0,15°. Os Planos cristalinos das amostras foram identificados através da base de dados PCPDFWIN (PCPDFWIN, versão 2.1, 2000). As medidas foram realizadas no Instituto de Física da UFRGS.

4.5. ESPECTROSCOPIA POR ESPALHAMENTO RUTHERFORD - RBS

A técnica de RBS é uma importante ferramenta para a caracterização de filmes e de pequenas profundidades próximas à superfície, fornecendo informações sobre a distribuição da composição química e a profundidade dos elementos na amostra⁴⁰.

Esta técnica é baseada no experimento que deu origem ao modelo atômico de Rutherford e consiste em incidir sobre a amostra um feixe monoenergético de íons de alta energia, geralmente He^+ com energia entre 1 e 3 MeV, e detectar a energia das partículas retroespalhadas. Como as partículas incidentes são conhecidas, podemos identificar qual a massas dos átomos do material e, portanto, qual o elemento químico correspondente e as

concentrações dos elementos versus profundidade abaixo da superfície. A Figura 20 exemplifica um gráfico de RBS onde é possível identificar os sinais dos diferentes componentes na amostra.

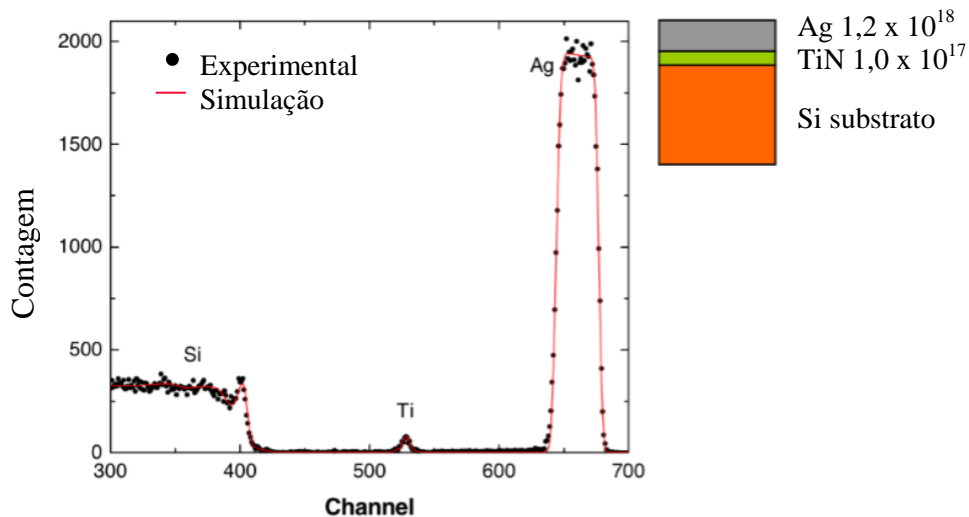


Figura 21: Espectro de RBS mostrando uma camada de Ag em TiN em Si⁴⁰.

A técnica de RBS tem por vantagens não ser destrutiva, medir distribuições de camadas enterradas, obter informação cristalográfica, ter alta sensibilidade para elementos pesados. Entretanto, ela possui desvantagens que a limitam em alguns casos, como baixa sensibilidade para elementos leves, baixa resolução entre massas próximas, baixa sensibilidade para concentrações abaixo de 1×10^{18} átomos/cm².

As medidas de RBS foram feitas na intenção de calcular a espessura do filme. As medidas foram realizadas com íons He⁺ com energia de 2 MeV. Foi medida a energia cinética dos íons retroespalhados em um ângulo de 165°.

A calibração em energia dos espectros foi feita utilizando uma folha de Au. A identificação dos elementos foi feita a partir dos fatores cinemáticos dos elementos, que foram calculados com o pacote SRIM-2008. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da UFRGS.

5. METODOLOGIA

5.1. ETAPAS INICIAIS DE DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

Para determinar a melhor metodologia de preparação das NPs e dos filmes, foram realizados vários estudos iniciais envolvendo os reagentes, substratos e parâmetros da síntese e da produção dos filmes. Testes de deposição com diferentes parâmetros como tempo de deposição e rotação, velocidade de rotação, pressão, número de camadas do filme e calibre da agulha, utilizados na deposição por *spin-coating* e método de secagem dos filmes.

Primeiramente, o vidro foi escolhido como substrato por ser um material barato. Em seguida foram realizados diversos testes para verificar qual polímero seria utilizado durante o estudo. Desta forma, foram variados os polímeros e suas percentagens em meio aquoso, bem como o melhor conjunto de parâmetros utilizados na deposição por *spin-coating*.

Com os parâmetros de deposição pré-estabelecidos, iniciou-se à preparação dos filmes utilizando os seguintes reagentes com grau de pureza P.A. (para análise): poliacrilamida (PAM) da marca Aldrich, polivinilpirrolidona (PVP) da Vetec, hipofosfito de sódio (NaPO_2H_2) da Vetec, nitrato de prata (AgNO_3) da Plat-Lab e água deionizada. Todos os reagentes foram utilizados sem nenhum tratamento prévio.

5.3. LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

As lâminas de vidro de 2 cm^2 foram mergulhadas primeiramente em um Becker contendo uma solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH), que foi colocado em um agitador ultrassônico durante 3 min. Foram enxaguados com água deionizada, e em seguida foram colocadas em outro Becker contendo ácido sulfúrico (H_2SO_4) 50% v/v, ficando sob agitação em ultrassom por mais 3 min, e posterior enxague com água deionizada. Finalmente, os substratos foram secos sob fluxo de nitrogênio gasoso e estavam prontos para serem utilizados na deposição dos filmes.

5.4. PREPARO DA SOLUÇÃO COLOIDAL

A síntese das soluções com NPs de Ag, foi realizada pela adição em um Becker de 5 g de água deionizada e 2,0 g de PAM, após a dissolução foi acrescentado 1,25 g de AgNO_3 e homogeneizado. Nesta etapa, em algumas amostras, foi adicionado 0,1 g de hipofosfito de sódio. Finalmente 1,0 g de PVP foi incorporado e deixado em agitação por 10 min para homogeneização. Os valores descritos na síntese das soluções são referentes a solução utilizada no filme Ag3 e podem ser utilizados como base para os valores dos demais filmes.

5.5. DEPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES POR SPIN-COATING

Os substratos de vidro limpos foram colocados no *spin-coater* e fixados através de vácuo. Em seguida, foi selecionada a rotação e o tempo de rotação no equipamento. No dosador, também foram selecionados o tempo de aplicação da solução e a pressão. A taxa de aceleração da velocidade é fixa no equipamento utilizado.

A composição inicial de PAM, PVP e água foi escolhida a partir da aparência e homogeneidade da mistura após secagem. Isto é, se o polímero não era quebradiço e se possuía aderência ao vidro depois de seco.

Após determinar uma percentagem em massa inicial para o estudo, que foi de 40%_(m.m) de água, 40%_(m.m) de PAM e 20%_(m.m) para o PVP, foram determinados os parâmetros fixos para a deposição dos filmes neste trabalho. Foi escolhido um tempo de rotação de 40 s, onde a solução foi aplicada com uma pressão de 0,3 MPa durante 10 s, através de uma agulha de aproximadamente 0,35 mm de diâmetro interno e sob uma rotação de aproximadamente 4200 RPM para a primeira camada e 5500 RPM para as demais camadas, tendo como total 30 camadas depositadas.

A deposição dos filmes foi realizada em um equipamento da marca Chemat Technology Inc. *spin-coater* modelo KW-4A com um dosador modelo KW-4AD.

5.6. PÓS TRATAMENTO DOS FILMES

Ao final do procedimento de deposição dos filmes os mesmos tiveram três diferentes tipos de pós tratamentos. Os filmes foram colocados durante 10 minutos em uma chapa de aquecimento a 100 °C (I), os filmes foram irradiados sob uma lâmpada germicida UVC ($\lambda = 254$ nm) (II) e irradiados com lâmpada UVA ($\lambda = 365$ nm) (III). As lâmpadas foram adquiridas na empresa Boitton Instrumentos e têm 6 W de potência, não foi utilizado filtro. A distância entre a lâmpada e o filme foi de 10 cm, o tempo de irradiação foi um dos parâmetros variados.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO COLOIDAL DE Ag.

A Figura 21(a) mostra uma imagem de MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão) de uma solução coloidal com NPs de Ag, obtidas por redução química. Nessa imagem podem ser observadas esferas que correspondem às NPs de Ag, cujo diâmetro médio é inferior a 10 nm. A Figura 21(b) apresenta o histograma correspondente a contagem de aproximadamente 240 partículas, a partir do qual foi estimado o diâmetro médio das NPs como sendo $7,8 \text{ nm} \pm 1,5 \text{ nm}$.

As imagens de MET deste trabalho foram obtidas com o Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL – modelo JEM 1200 ExII com uma aceleração de 80kV, no Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise da UFRGS (CMM). A partir das imagens de MET, e utilizando o programa Sigma Scan Pro 5 obteve-se o tamanho médio das NPs.

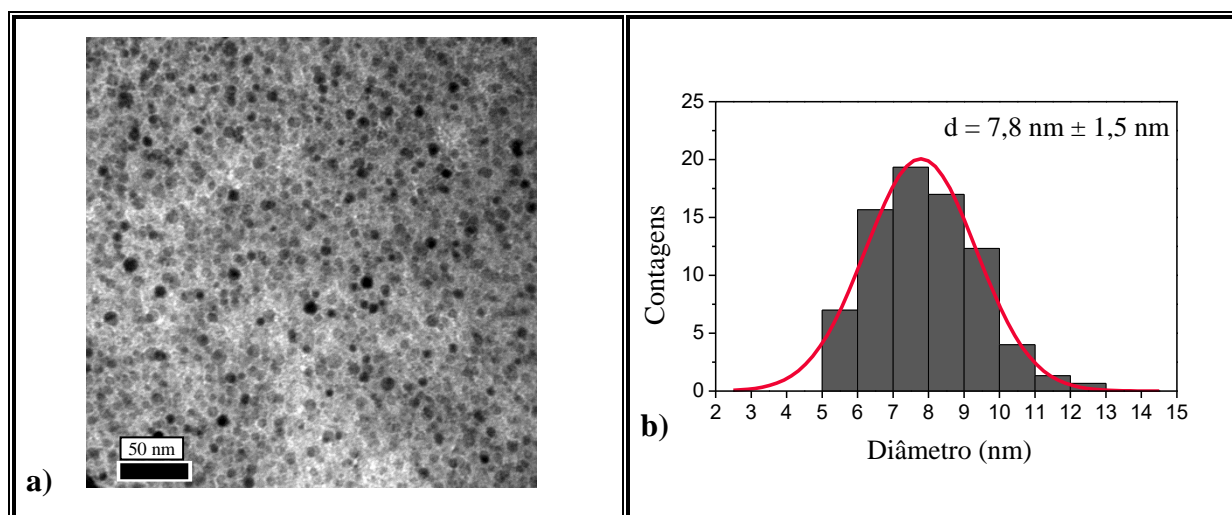


Figura 22: Análise de MET para a solução coloidal PAM/PVP/NaPO₂H₂/Ag. a) Imagem; b) Histograma.

A Figura 22 apresenta o DRX do filme preparado a partir desta solução coloidal.

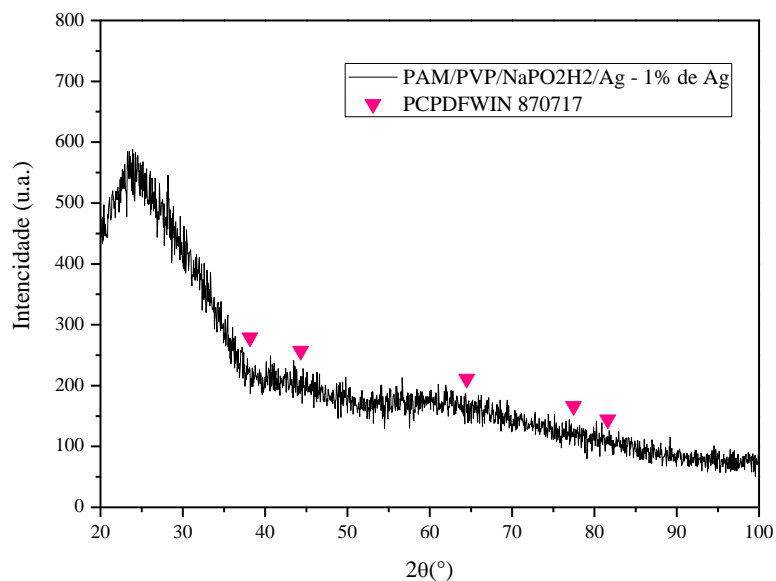


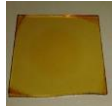












Figura 23: Difratoograma do filme produzido a partir da solução coloidal PAM/PVP/NaPO₂H₂/Ag.

O difratograma possui um pico largo em torno de 21° referente a estrutura amorfa do vidro mas não apresenta nenhum pico característico dos planos cristalinos da Ag metálica que estão indicados na Figura 22 para os diferentes valores de 2θ: 38,15°; 44,34°; 64,51°; 77,48° e 81,63.

6.2. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS COM PRATA

A Tabela 1 apresenta os diferentes filmes que foram preparados neste trabalho onde aparecem o nome do filme, composição em percentagem em relação à massa dos reagentes (%_{m.m}), o pós tratamento realizado e tempo de pós tratamento junto com a imagens dos filmes.

Tabela 1: Nome, composição em termos de percentagem mássica de Ag⁺, PAM, PVP, NaPO₂H₂, pós tratamento, tempo de pós tratamento e imagem dos filmes.

	% _{m.m} de Ag ⁺	% _{m.m} de PAM	% _{m.m} de PVP	% _{m.m} de NaPO ₂ H ₂	Pós tratamento	Tempo (min)	Imagem
Ag1	3	27	0	1	I (100 °C)	10	
Ag2	3	24	10	1	I (100 °C)	10	
Ag3	13	21	11	1	I (100 °C)	10	
Ag4	15	24	0	0	II (254 nm)	120	
Ag5	14	0	17	0	II (254 nm)	120	
Ag6	5	23	11	0	II (254 nm)	120	
Ag7	7	22	11	0	II (254 nm)	120	
Ag8	14	22	11	0	II (254 nm)	120	
Ag9	15	24	0	0	III (365 nm)	120	
Ag10	14	0	17	0	III (365nm)	120	
Ag11	14	23	11	0	III (365 nm)	120	
Ag12	1	16	16	1	I (100 °C)	10	
PAM/ PVP	0	25	13	0	II (254 nm)	120	

As soluções coloidais de prata apresentam cor amarelo claro, a cor depende da concentração de íons Ag^+ utilizados na sua preparação. O aumento na concentração de Ag^+ na solução inicial torna a cor mais intensa⁴¹. Sendo assim, podemos ver que alguns filmes apresentaram essa cor e outros uma variação para o castanho. A cor mais escura pode estar associada a uma oxidação da prata mais aglutinação formando NPs maiores devido ao calor ou geração de O_3 .

Cabe ressaltar que alguns dos filmes, mesmo contendo Ag^+ em sua composição, não apresentaram nenhuma coloração, indicando que nessas condições não foram sintetizadas NPs de prata nos filmes.

A seguir será apresentada a caracterização desses filmes. Desta forma, os resultados dos diferentes sistemas foram divididos conforme o método de preparação das NPs.

6.2.1. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES COM NPS DE Ag OBTIDAS POR REDUÇÃO QUÍMICA

A Figura 23 apresenta os espectros de UV-Vis-NIR do filme polimérico de PAM/PVP sobre vidro junto com os espectros dos filmes de PAM/PVP com prata reduzida com NaPO_2H_2 .

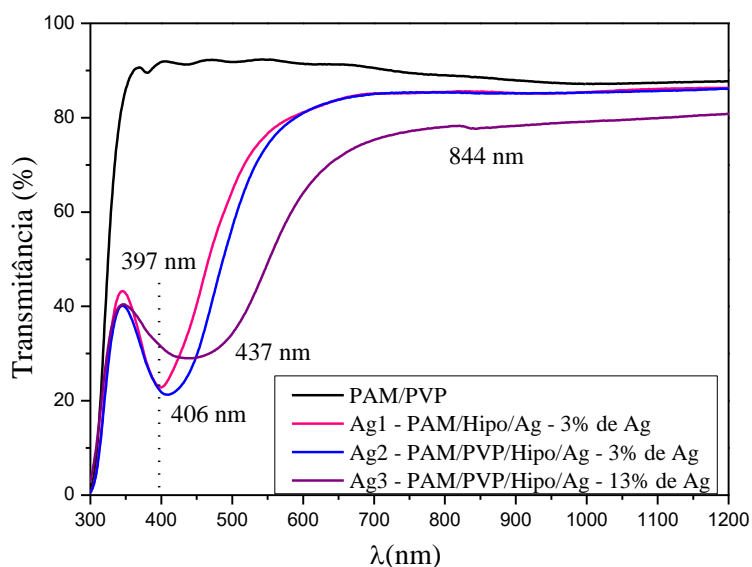


Figura 24: Espectros de UV-Vis-NIR dos filmes de nanocompósitos sintetizados por redução química com NaPO_2H_2 .

O espectro de UV-Vis-NIR do filme polimérico (PAM/PVP), isento de Ag, mostra uma transmittância próxima a 90% entre 350 nm e 800 nm. Em comprimentos de onda

menores do que 350 nm, a transmitância diminui rapidamente devido à absorção do substrato de vidro/polímeros e se torna nula em 300 nm.

O filme Ag1 possui apenas o polímero PAM e Ag em sua composição, e podemos observar que o pico associado à ressonância de plasmon é o mais estreito de todos, em 397 nm, e está associado a presença de NPs esféricas de prata⁴². O filme Ag2 contém PAM e PVP em sua composição e foi preparado com o mesmo teor de prata que o filme Ag1. Notamos que o acréscimo de PVP causa o deslocamento da banda para um comprimento de onda maior (em 406 nm) e alargamento. Quando a concentração de Ag^+ aumenta, no filme Ag3, o pico desloca para 437 nm, ficando mais largo e menos definido.

Estudos realizados com PVP e com a Ag sugerem que o deslocamento e alargamento da banda de plasmons ocorre quando o tamanho das NPs aumenta^{33,43}. Todos os filmes apresentam a banda de ressonância de plasmons característica das NPs de Ag^0 ⁴³ que aparece devido a redução da Ag^+ pelo $NaPO_2H_2$. O aparecimento do pico em 844 nm pode ser um indicativo de formação de NPs com outros formatos como bastão ou triângulos^{42,44}.

A Figura 24 mostra o difratograma obtido para o filme PAM/PVP/ $NaPO_2H_2$ /Ag com 13%_{m/m} de Ag (Ag3). Com o pico largo em torno de 21° atribuído ao vidro e sem os picos característicos referentes à Ag^0 .

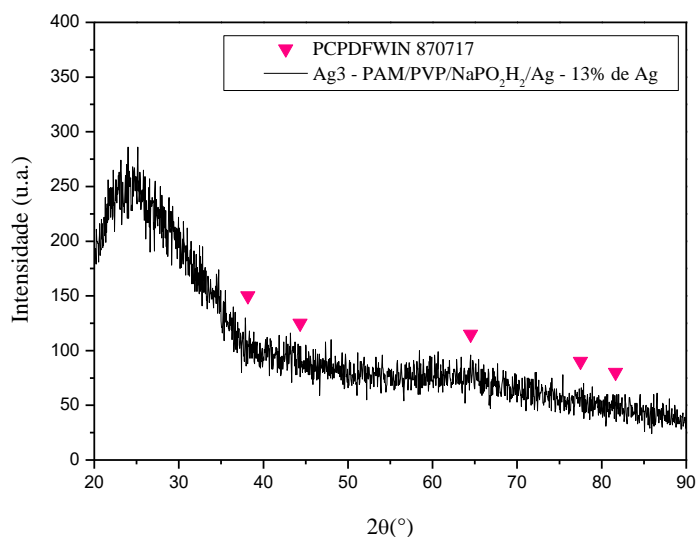


Figura 25: Difratograma do filme Ag3, sintetizados através redução térmica, secos em chapa de aquecimento, com $NaPO_2H_2$ e com 13% de Ag.

A Figura 25 apresenta um espectro típico de XPS de NPs de Ag para a região da Ag 3d.

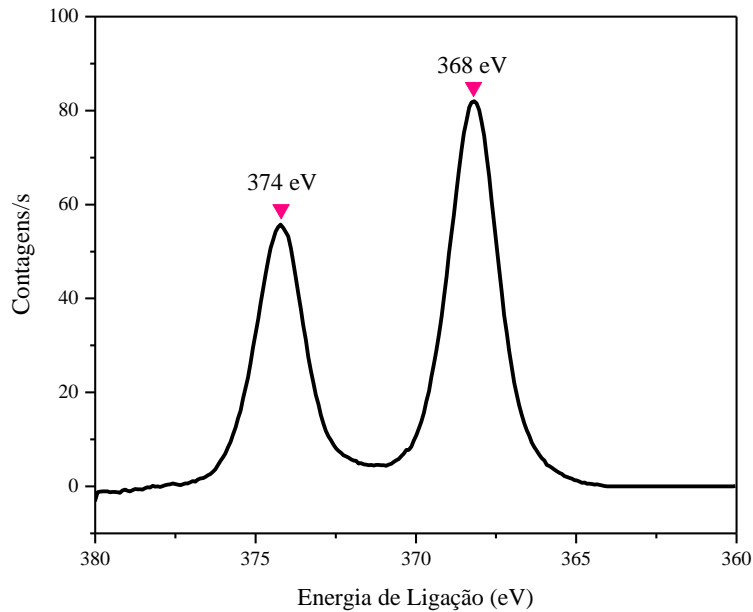


Figura 26: Espectro típico de XPS ilustrando um dubleto da Ag na região 3d para NPs isoladas³².

O espectro 3d da Ag apresenta um dubleto cujas energias de ligação são 368,0 eV e 374,0 eV que correspondem a emissão de fotoelétrons dos níveis da Ag $3d_{5/2}$ e Ag $3d_{3/2}$ respectivamente, que tem uma separação de 6,0 eV. A separação entre os níveis $d_{5/2}$ e $d_{3/2}$ é devida ao acoplamento entre o momento angular e o spin, conhecido como acoplamento spin-orbita. No orbital d, o momento angular é igual a 2, isto é, $l = 2$, e o spin pode ser $\pm 1/2$, assim, no espectro aparecem dois picos designados $d_{5/2}$ ($2 + 1/2$) e $d_{3/2}$ ($2 - 1/2$). Os elétrons do orbital s por possuírem momento angular orbital nulo não apresentam tal efeito³⁸.

Na Figura 26 é mostrada a comparação dos espectros de XPS dos filmes feitos a partir da solução coloidal na região da Ag 3d. No procedimento de ajuste apenas o pico referente à Ag $3d_{5/2}$ foi ajustado por ser o mais intenso.

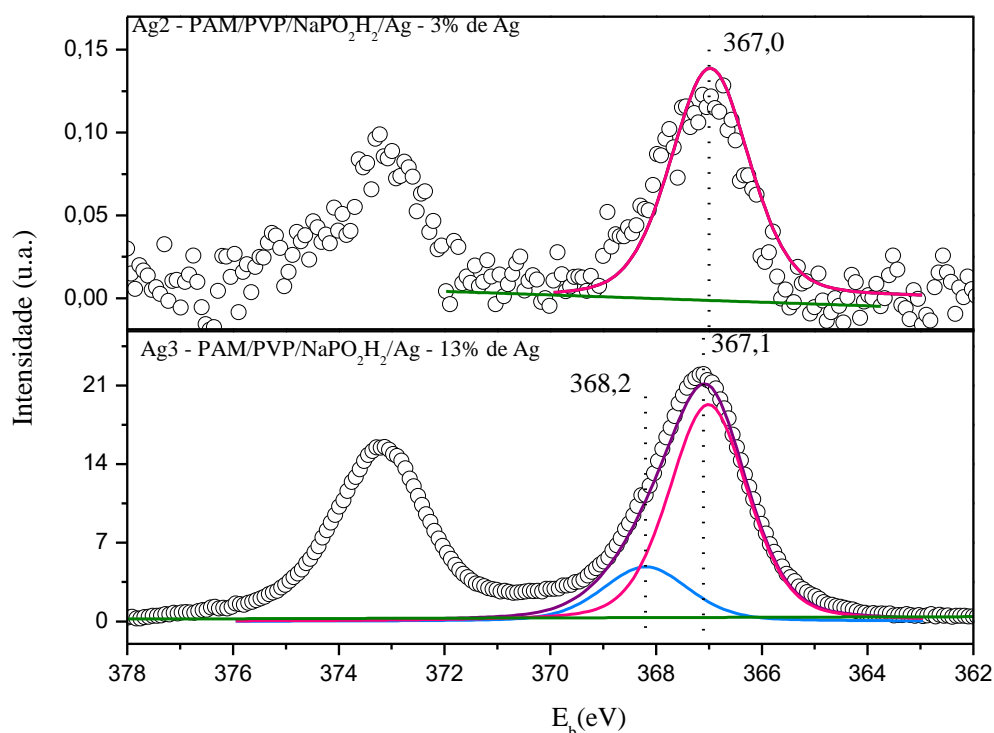


Figura 27: Espectros de XPS na região da Ag 3d dos filmes PAM/PVP/NaPO₂H₂/Ag. Os dados experimentais são representados pelos círculos, as linhas cheias rosa e azul correspondem às curvas de deconvolução e a linha roxa a soma das curvas de deconvolução.

O espectro de XPS do filme Ag2 é bastante ruidoso, possuindo uma componente em 367,0 eV. No caso do filme com maior teor de prata foi possível ajustar com duas componentes, uma com 368,2 eV e outra componente em 367,1 eV.

A componente em 368,2 eV corresponde à Ag⁰ ^{45,46}. A segunda componente de valor 367,1 eV e a componente do filme Ag2 em 367,0 eV característico da espécie Ag⁺² podem corresponder a uma interação da prata com o oxigênio Ag–O^{47,48} em AgO. Cabe ressaltar que a prata apresenta um comportamento atípico e seu óxido possui uma energia mais baixa de ligação do que o metal ^{49,50}.

Os espectros do O 1s dos filmes dos polímeros PAM e PVP puros e do filme da mistura PAM/PVP são mostrados na Figura 27.

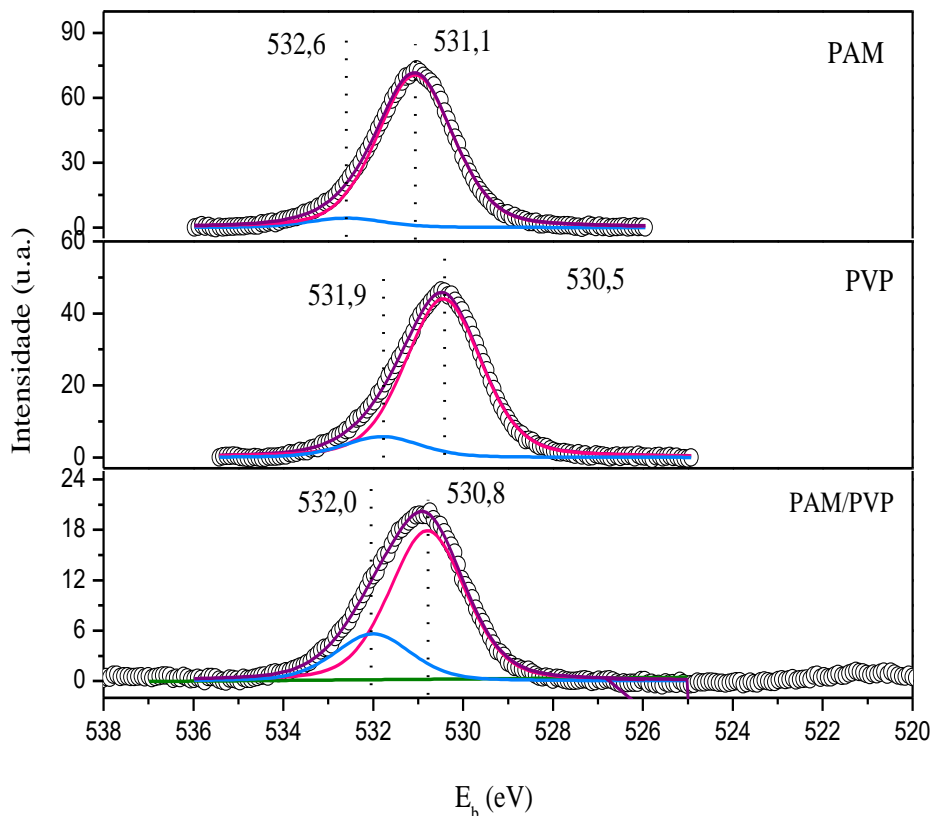


Figura 28: Espectros de XPS na região da O 1s dos filmes do polímero PAM, do polímero PVP e do filme da mistura dos dois polímeros (PAM/PVP). Os dados experimentais são representados pelos círculos, as linhas cheias rosa e azul correspondem às curvas de deconvolução e a linha roxa a soma das curvas de deconvolução.

O número de componentes dos espectros do O 1s dos filmes de PAM e de PVP puros foi definido a partir dos dados da literatura⁵¹ (Tabela 2). Os dois polímeros têm duas componentes, a de mais baixa energia e de maior intensidade é atribuída ao oxigênio da rede do polímero e a de mais alta energia e menor intensidade corresponde ao oxigênio da água retida na rede.

No espectro da PAM pura, a energia de ligação obtida para o oxigênio da rede do polímero foi de 531,1 eV e está ligeiramente abaixo do valor da literatura que é 531,5 eV. A energia de ligação de 532,6 eV corresponde ao oxigênio da H₂O retida na rede. O espectro da PVP foi deconvoluído com energias de ligação 530,5 e 531,9 eV, que são valores bem menores do que os da literatura e que correspondem respectivamente ao oxigênio da rede do polímero e da água retida na rede do polímero.

No caso do espectro do filme da mistura PAM/PVP, a energia de ligação obtida para o oxigênio da rede foi de 530,8 eV, que é um valor intermediário dos valores obtidos para os polímeros puros (PAM e PVP). O oxigênio da H₂O tem energia de ligação de 532,0 eV.

Tabela 2: Valores das Energias de Ligação do O 1s dos polímeros puros, segundo a base de dados de XPS para polímeros PAM e PVP⁵¹.

(OBS: Os valores das energias de ligação têm duas casas decimais, pois os dados da literatura são obtidos em condição de maior resolução em energia do que os dados obtidos neste trabalho).

Polímero	E _L (eV) – O da rede	E _L (eV) – O da H ₂ O retida
PAM	531,54	≈ 533,00
PVP	531,30	≈ 533,00

A Figura 28 apresenta a comparação dos espectros de XPS na região do O 1s dos filmes Ag2, Ag3 e dos polímeros.

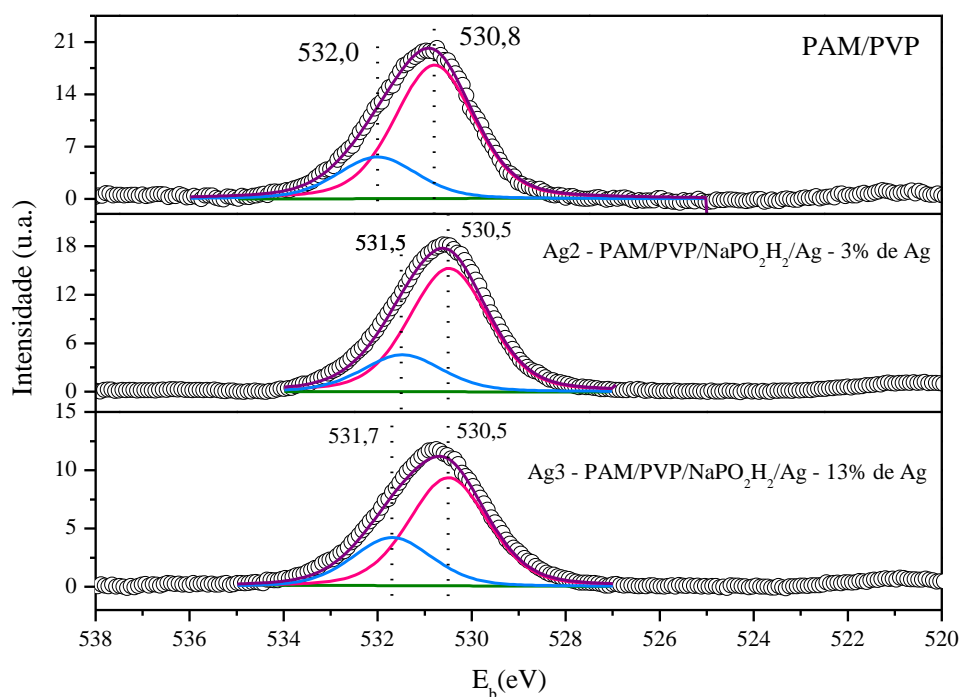


Figura 29: Espectros de XPS na região da O 1s dos filmes PAM/PVP/ NaPO₂H₂/Ag. Os dados experimentais são representados pelos círculos, as linhas cheias, rosa e azul, correspondem às curvas de deconvolução e a linha roxa a soma das curvas de deconvolução.

A comparação dos espectros do O 1s do filme PAM/PVP, com os dos filmes com prata Ag2 e Ag3, mostra que as energias de ligação do O para as duas componentes são ligeiramente menores do que as do filme sem prata. O teor de prata no filme praticamente não altera os valores das energias de ligação. Consideramos que uma variação de $\pm 0,2$ eV nos valores de energia de ligação são desprezíveis. Os valores das duas componentes são 530,5 eV e a outra em 531,5 eV (Ag2) e 531,7 eV (Ag3), respectivamente.

Aparentemente, a prata não interage com o oxigênio da rede polimérica, pois os valores das energias de ligação do oxigênio são muito próximos aos do filme sem prata. Normalmente, os valores referentes à ligação Ag-O no óxido de prata (AgO) ficam em torno de 529 eV^{52,53}. Porém, dependendo da quantidade de oxigênio dissolvido no sistema os valores podem ficar na faixa entre 530 eV a 531 eV⁵⁴. Além disso, podemos encontrar na literatura essa faixa de valores atribuída a ligação Ag-O⁵⁵. A energia de ligação O-Ag para o Ag₂O fica em torno de 528 eV. Como os espectros de XPS para esses dois filmes na região da Ag 3d apresentam uma componente atribuída a ligação Ag-O (367,1 eV), logo, o valor de energia da componente em comum dos dois filmes (530,5 eV) é atribuída a ligação Ag-O. A componente de maior energia pode ser atribuída ao O do substrato ou O referente à H₂O⁵⁶, pois, como os filmes foram crescidos sobre substrato de vidro eles podem não ser contínuos e o sinal do oxigênio pode ser proveniente de uma componente óxido do substrato. Outra possibilidade é a reação com o oxigênio da atmosfera.

O espectro do N 1s dos polímeros puros está mostrado na Figura 29 para os filmes de PAM, de PVP e com os dois polímeros.

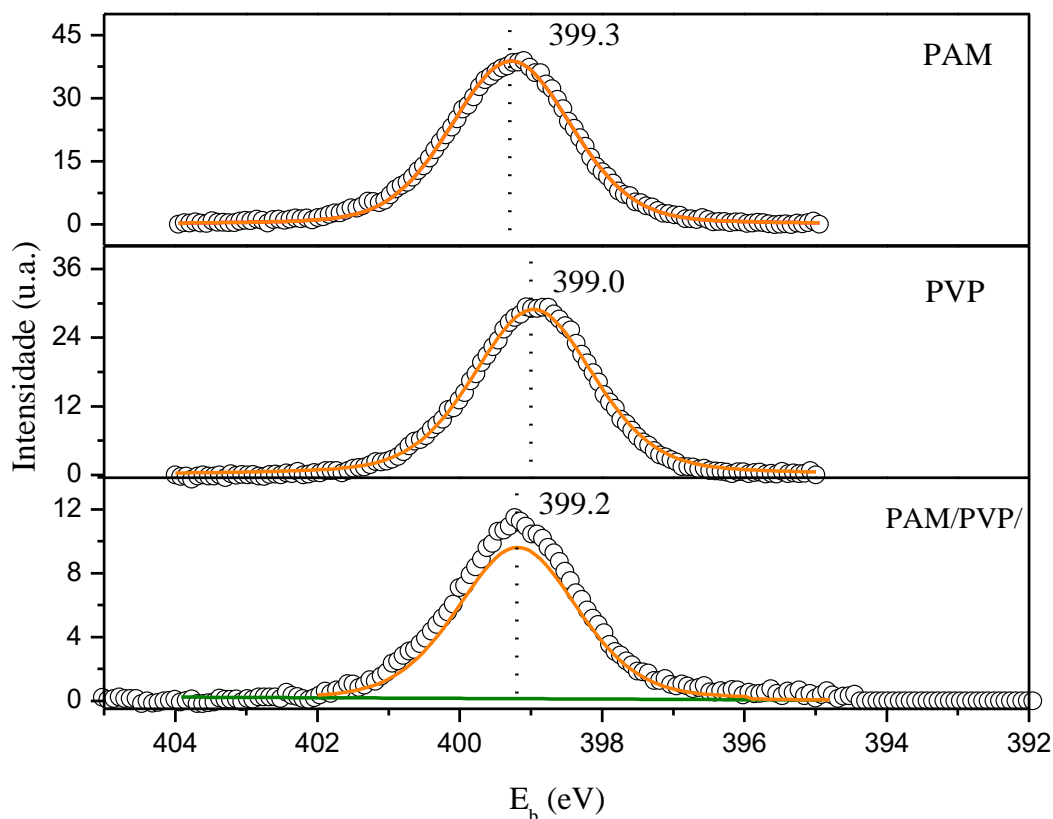


Figura 30: Espectros de XPS na região do N 1s dos filmes puros de PAM, de PVP e dos dois juntos PAM/PVP. Os dados experimentais são os círculos e a linha cheia laranja corresponde à curva de deconvolução.

Os espectros do N 1s dos filmes de PAM e de PVP puros foram ajustados com uma única componente com 2 eV de largura e definida a partir de dados da literatura⁵² (Tabela 3). Pode-se observar a partir da tabela, que os átomos de nitrogênio da rede dos dois polímeros têm ambientes químicos muito similares e cuja energia de ligação é 399,8 eV para a PAM e 399,9 para a PVP.

Tabela 3: Valores das Energias de Ligação do N 1s dos polímeros puros segundo a base de dados de XPS para polímeros PAM e PVP⁵¹.

Polímero	E_L (eV) – N da rede
PAM	399,83
PVP	399,88

Os ajustes obtidos para os filmes dos polímeros forneceram o valor da energia de ligação do N do PAM que é de 399,3 eV no PVP é de 399,0 eV e no PAM/PVP o valor é de 399,2 eV. Os valores das energias de ligação obtidos nos ajustes são mais baixos dos que os valores da literatura.

Na Figura 30 é mostrada a comparação dos espectros de XPS da região do N 1s dos filmes Ag2, Ag3 e dos polímeros.

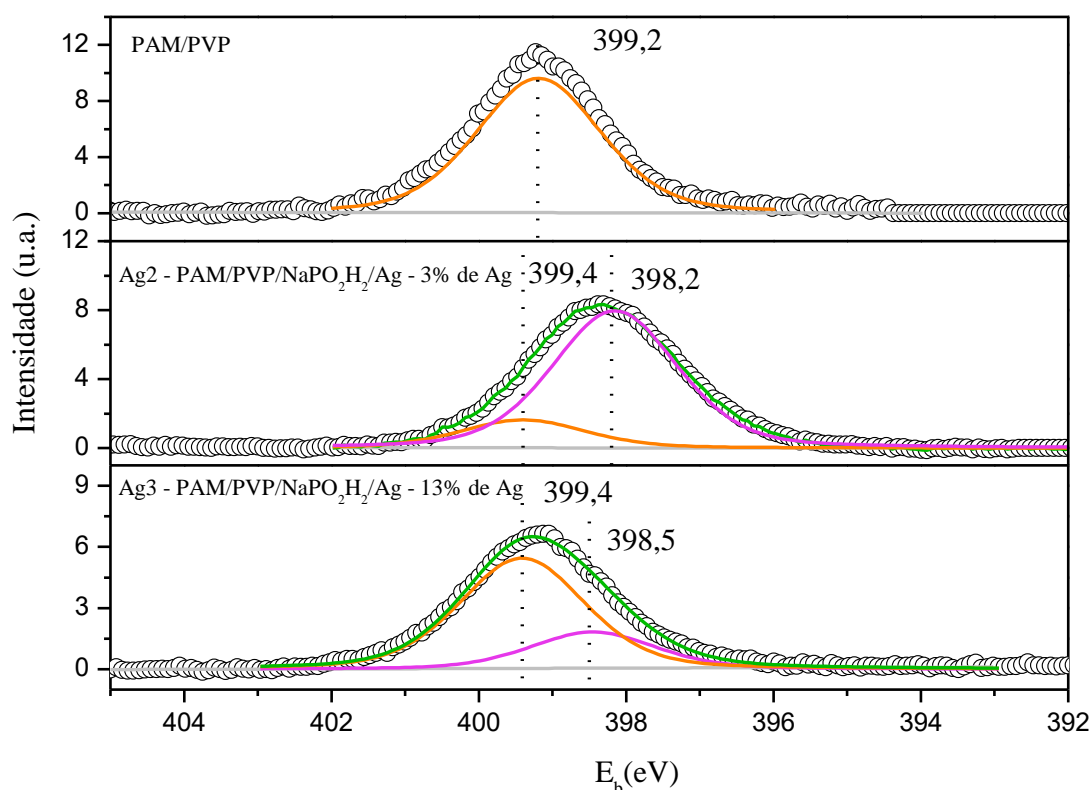


Figura 31: Espectros de XPS na região da N 1s dos filmes PAM/PVP/ NaPO₂H₂/Ag. Os dados experimentais são representados pelos círculos, as linhas cheias, laranja e lilás, correspondem às curvas de deconvolução e as linhas verdes a soma das curvas de deconvolução.

A energia de ligação do N 1s do filme PAM/PVP é 399.2 eV e corresponde ao N da rede polimérica. A presença da prata nesses filmes causa assimetria no espectro, o que sugere a existência de dois ambientes químicos para o N. O espectro do filme Ag2 tem uma componente associada ao nitrogênio da rede polimérica que aparece em 399,4 eV e uma nova componente de mais baixa energia de ligação em 398,2 eV. No filme Ag3, que tem maior teor de prata a componente de mais baixa energia aparece em 398,5 eV.

A mudança observada no ambiente químico do N mostra que a presença da prata causa o aparecimento de uma componente em mais baixa energia que está relacionada à interação do N do polímero com a Ag.

A Tabela 4 mostra dados quantitativos das energias de ligação, a largura a meia altura (eV) e área relativa dos picos de XPS, para a região Ag 3d_{5/2}, O 1s e o N 1s dos filmes com aquecimento térmico a 100 °C, assim com o agente redutor NaPO₂H₂ e para o filme PAM/PVP.

Tabela 4: Dados quantitativos das Energias de Ligação, largura a meia altura e área das componentes obtidas das análises de XPS para os filmes PAM/PVP, Ag2 e Ag3.

Filme		Ag3d _{5/2}	O1s		N1s		
Ag2	Energia (eV)	367,0	530,5	531,5	398,2	399,4	
	Largura (eV)	(1,76)	(2,0)	(2,0)	(2,0)	(2,0)	
	Área (%)	100	[23,1]	[76,9]	[83,0]	[17,0]	
Ag3	Energia (eV)	368,2	367,1	530,5	531,7	398,5	399,4
	Largura (eV)	(1,92)	(1,76)	(2,0)	(2,0)	(2,0)	(2,0)
	Área (%)	[16,6]	[83,4]	[68,9]	[31,1]	[25,1]	[74,9]
PAM/PVP	Energia (eV)		530,8	532,0		399,2	
	Largura (eV)		(2,0)	(2,0)		(2,0)	
	Área (%)		[74,9]	[25,1]		[100]	

Para determinar a espessura dos filmes poliméricos foi utilizada a técnica RBS. A Figura 31 mostra o gráfico de RBS para os filmes Ag2 e Ag3 (PAM/PVP/NaPO₂H₂/Ag com 3%_{m/m} e 13%_{m/m} de Ag).

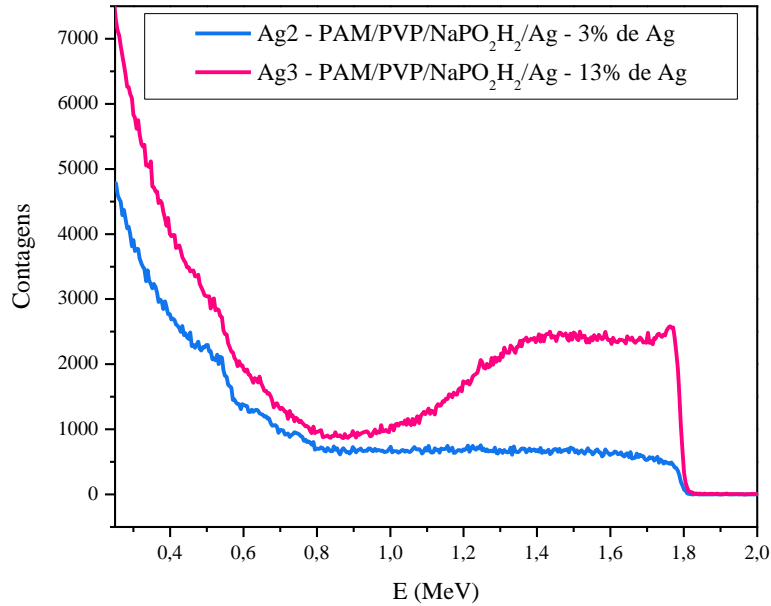


Figura 32: Espectro de RBS para os filmes (PAM/PVP/NaPO₂H₂/Ag) Ag2 e Ag3 obtidos através da redução térmica.

Nessa técnica é utilizada uma fórmula de aproximação de superfícies que converte a profundidade das NPs no filme em espessura. No entanto esse método só é utilizado em filmes finos.

$$\Delta x = \frac{(KE_0 - E_1)}{\left[\frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE_{in}}{dx} + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE_{out}}{dx} \right]} \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde, θ_1 é o ângulo de incidência, θ_2 é o ângulo de retroespalhamento em relação ao ângulo de incidência, E_0 é a energia do feixe incidente, E_1 é a energia do feixe retroespalhado, dE_{in}/dx é a taxa de perda de energia do feixe incidente, dE_{out}/dx é a taxa de perda de energia do feixe retroespalhado e K é o fator cinemático do elemento ou $K = E_1/E_0$.

No filme Ag3, o valor calculado é de aproximadamente 2 micromêtros.

Para o filme Ag2 não foi possível calcular a espessura, pois não é possível identificar no gráfico onde termina o sinal da Ag, já que o sinal da Ag chega a entrar no sinal dos elementos leves, levando a crer que o filme é muito espesso para esta técnica.

6.2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES IRRADIADOS COM LUZ UVC ($\lambda = 254 \text{ nm}$)

Na Figura 32a é apresentada uma comparação dos espectros de UV-Vis-NIR dos filmes que foram preparados com somente um dos polímeros PAM/Ag (Ag4), PVP/Ag (Ag5),

com o filme que foi preparado com os dois polímeros PAM/PVP/Ag (Ag8). Todos esses filmes foram preparados com quantidades similares de prata e foram expostos a um $\lambda = 254$ nm. O espectro do filme polimérico de PAM/PVP sobre vidro também é apresentado para comparação. O espectro do filme Ag4 que apresenta somente PAM na sua composição, mostra um pico alargado e pouco intenso em 475 nm.

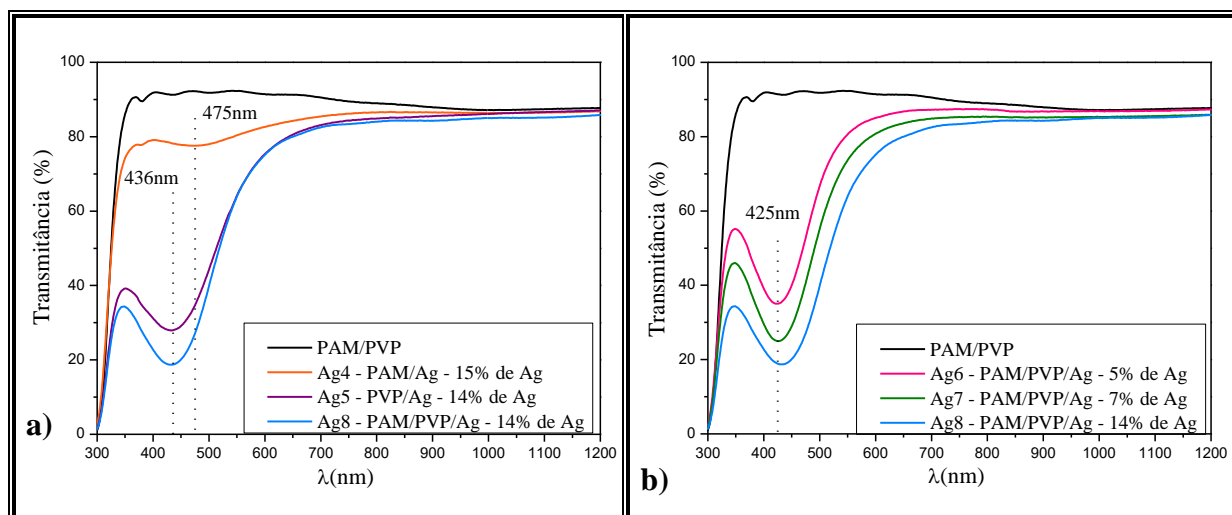


Figura 33: Espectros de UV-Vis-NIR dos filmes de nanocompósitos obtidos através de redução fotoquímica pela irradiação com $\lambda = 254$ nm. Em (a) são mostrados os filmes PAM/Ag (Ag4), PVP/Ag (Ag5) e PAM/PVP/Ag (Ag8), em (b) PAM/PVP/Ag: Ag6, Ag7 e Ag8.

Nos outros dois espectros, PVP/Ag e PAM/PVP/Ag, observa-se o pico associado à ressonância de plasmons características de NPs da Ag^0 ⁵⁷. No caso do filme de PVP/Ag, observa-se claramente uma banda larga com um máximo em 436 nm. O espectro do filme Ag8, que apresenta os dois polímeros na sua composição (PAM/PVP/Ag), tem um pico mais intenso indicando que os dois polímeros contribuem para a redução da prata.

A comparação dos filmes preparados com os dois polímeros (PAM/PVP/Ag), mas com diferentes teores de prata, são apresentados na Figura 32b, onde o aumento na concentração de NPs no filme causa um aumento na intensidade do pico de ressonância de plasmon que aparece em 425 nm para os filmes Ag6 e Ag7 e em 436 nm para o filme Ag8.

A Figura 33 mostra o difratograma de DRX para o filme PAM/PVP/Ag (14% de Ag) e exposto a um $\lambda = 254$ nm por 120 min (Ag8). O pico largo, em torno de 21° , atribuído ao vidro, o pico que aparece em $(38,15^\circ)$, correspondendo ao pico principal da Ag° de acordo com a base de dados PCPDFWIN⁵⁸. Somente o pico (111) da Ag foi claramente observado.

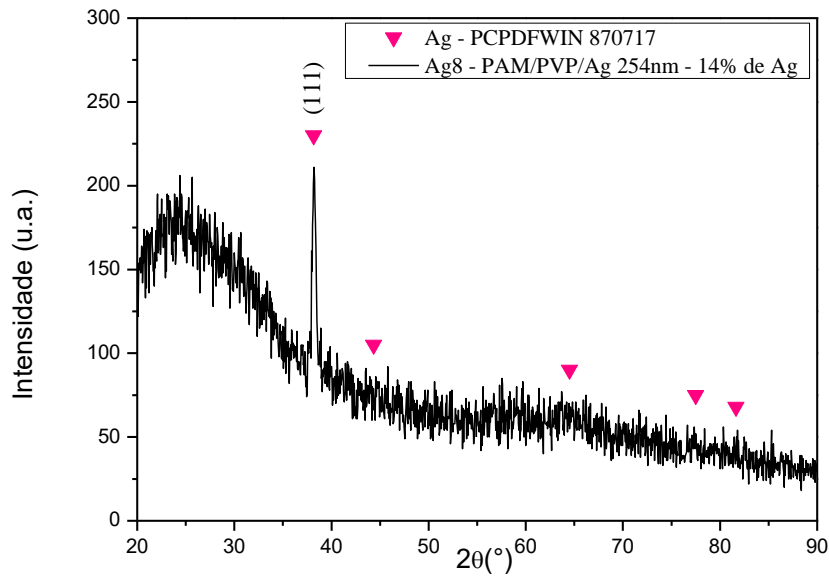


Figura 34: Difratoograma do filme Ag8, sintetizados através redução fotoquímica, irradiação com $\lambda = 254$ nm, e com 14% de Ag.

Através da equação de Scherrer, o valor aproximado dos diâmetros calculado para as NPs a partir do difratograma, foi de 23,8 nm.

Além disso, podemos calcular, também, o valor do parâmetro de rede para a Ag neste caso e comparar com a literatura, utilizando as equações abaixo:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Eq. 9})$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde: λ é o comprimento de onda (1,5406 nm); θ é o ângulo de difração (19,075); d é a distância entre dois planos atômicos; h , k e l são os índices de Miller; e a é o parâmetro de rede.

O valor do parâmetro de rede calculado para o pico (111) foi de 4,08 Å valor próximo ao da literatura (4,09 Å⁵⁹), mostrando que houve a formação de uma fase cristalina. A ausência dos demais picos da fase cúbica da Ag se deve provavelmente a um efeito de orientação preferencial dos cristais.

As Figuras 34 e 35 apresentam a comparação dos espectros de XPS na região da Ag

3d.

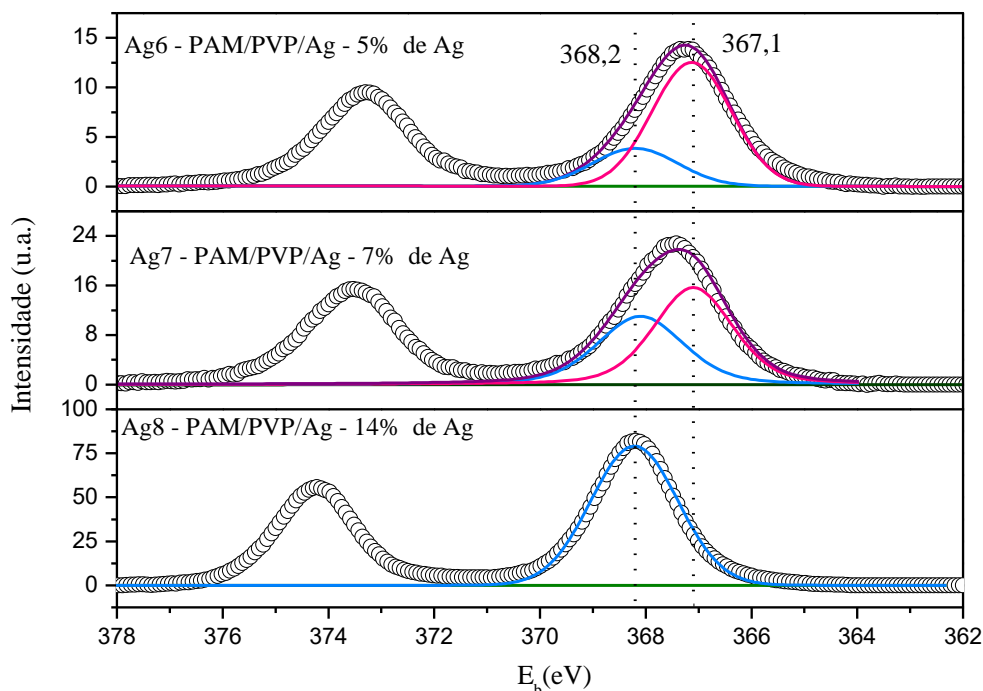


Figura 35: Espectros de XPS na região da Ag 3d_{5/2} dos filmes PAM/PVP/Ag obtidos através de redução fotoquímica e irradiados com $\lambda = 254$ nm. Os dados experimentais são representados pelos círculos, as linhas cheias rosa e azul correspondem às curvas de deconvolução e a linha roxa a soma das curvas de deconvolução.

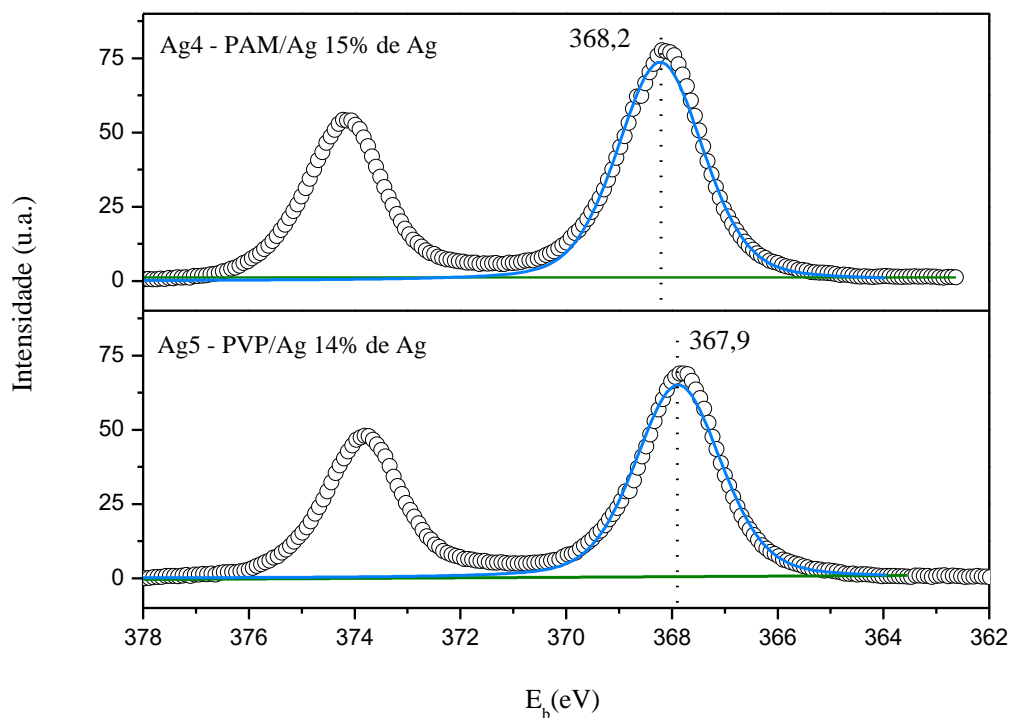


Figura 36: Espectros de XPS na região da Ag 3d_{5/2} dos filmes PAM /Ag e PVP/Ag obtidos através de redução fotoquímica pela irradiação com $\lambda = 254$ nm. Os dados

experimentais são representados pelos círculos, as linhas cheias rosa e azul correspondem às curvas de deconvolução e a linha roxa a soma das curvas de deconvolução.

Na Figura 34, todos os filmes analisados apresentam um pico referente à Ag^0 em 368,2 eV e os filmes com menor teor de prata apresentam um percentual maior da ligação Ag-O (Ag6 e Ag7) em 367,1 eV^{47,48}. Vale ressaltar que a Ag tem um comportamento diferenciado dos demais metais, pois seus óxidos possuem menor energia de ligação que a prata metálica (Ag^0)^{49,50}.

Na Figura 35, podemos ver que no filme PAM/Ag a prata possui apenas um estado químico com energia de ligação de 368,2 eV referente à ligação Ag – Ag. No filme PVP/Ag a energia de ligação é ligeiramente mais baixa de 367,9 eV, também referente à ligação Ag – Ag^{47,48}. A diferença em energia dessas componentes é de 0,3 eV, o que pode estar associada à presença de NPs com diferentes tamanhos.

As Figuras 36 e 37 apresentam a comparação dos espectros de XPS na região do O 1s.

Na Figura 36 o pico do O 1s foi deconvoluído com duas componentes e conforme aumenta a concentração de Ag, essas componentes vão se deslocando para valores de energia de ligação maiores. Para o filme Ag6, que tem o menor teor de prata, as duas componentes do oxigênio têm energias de ligação de 530,5 e 531,7 eV, que são os valores associados ao oxigênio da rede polimérica e ao oxigênio da água. Apesar de ligeiramente deslocado para energias mais altas no filme Ag7, os valores parecem ser a contribuição do oxigênio do polímero O e o da H_2O . No entanto, no filme Ag8 que tem o maior teor de prata, os valores se deslocam para maiores valores de energia de ligação, 531,5 eV e 533,3 eV, indicando que ocorreu alguma modificação na superfície do filme. Na literatura o valor de energia de ligação de 532,4 eV é atribuído a uma ligação O-Si⁶⁰ e pode também estar associado ao grupo funcional -COOH⁵¹. A possibilidade da existência de uma ligação Si-O é uma indicação de que o filme polimérico não é contínuo e está sendo analisado o oxigênio do substrato. A presença do grupo -COOH também é plausível tendo em vista que o processo de irradiação pode ter gerado o grupamento carboxila na superfície do filme polimérico.

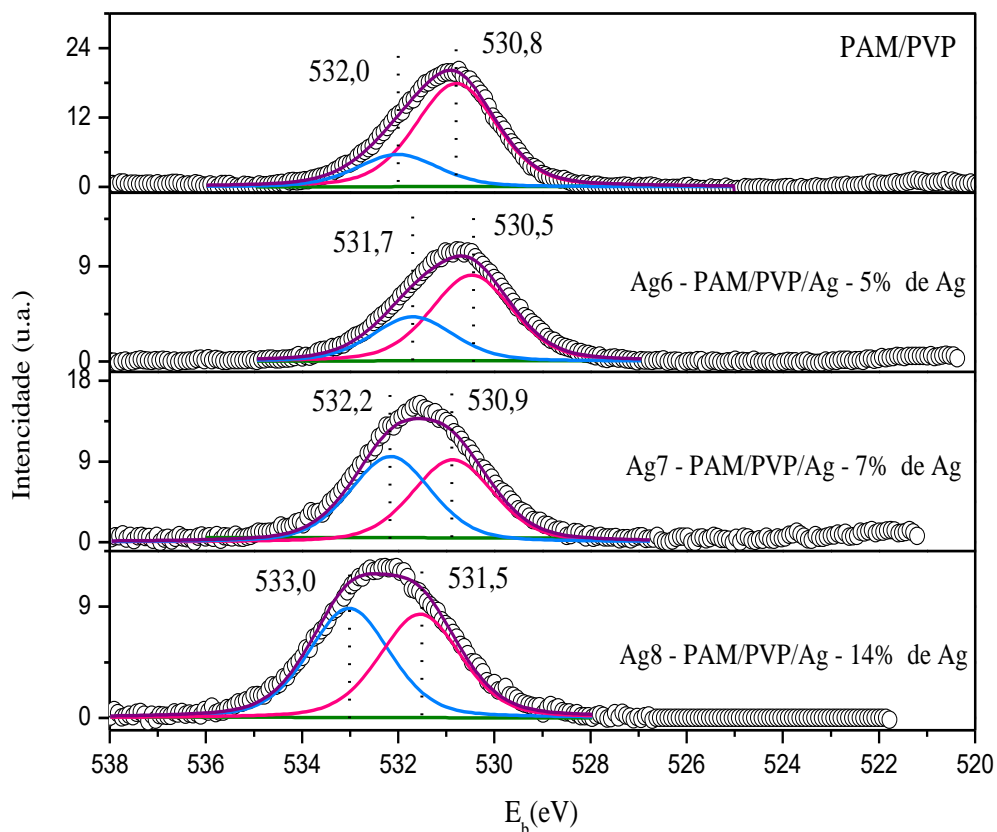


Figura 37: Espectros de XPS na região do O 1s dos filmes PAM/PVP/Ag obtidos através de redução fotoquímica (irradiados com $\lambda = 254$ nm). Os dados experimentais são representados pelos círculos, as linhas cheias rosa e azul correspondem às curvas de deconvolução e a linha roxa a soma das curvas de deconvolução.

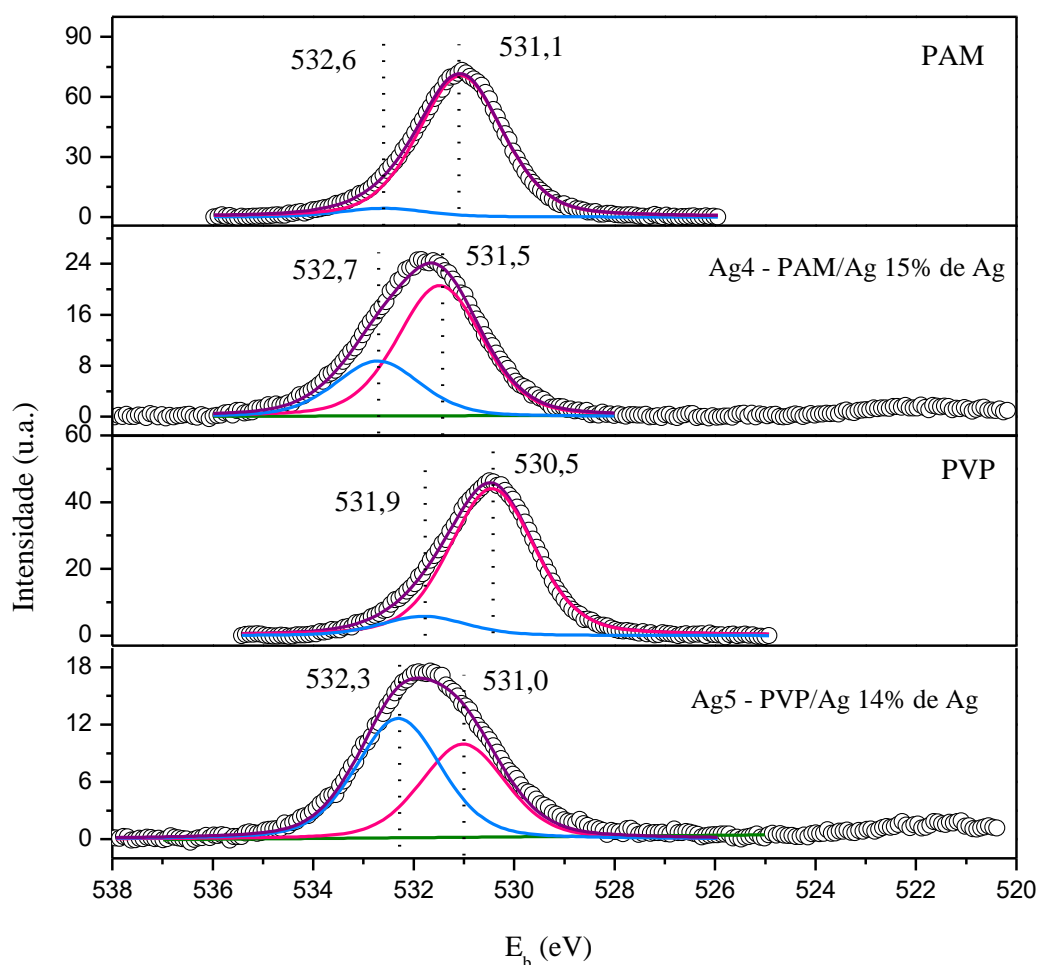


Figura 38: Espectros de XPS na região do O 1s dos filmes PAM/Ag e PVP/Ag obtidos através de redução fotoquímica (irradiados com $\lambda = 254$ nm). Os dados experimentais são representados pelos círculos, as linhas cheias rosa e azul correspondem às curvas de deconvolução e a linha roxa a soma das curvas de deconvolução.

Na Figura 37 percebemos que ambos os filmes com Ag têm seus picos deslocados para maior energia de ligação, quando comparados aos filmes apenas com PAM ou PVP. Os valores das energias das deconvoluções são todas referentes à O do substrato ou H_2O ⁵⁶.

Cabe ressaltar que o deslocamento observado na energia de ligação do oxigênio pode estar associado ao carregamento da amostra, ou seja, apesar de os filmes terem um maior teor de prata eles são mais isolantes. Além disso, foram também observados nas varreduras longas os sinais do Si e do Na indicando que o oxigênio do substrato de vidro tem contribuição no sinal medido.

As Figuras 38 e 39 mostram a comparação dos espectros de XPS na região do N 1s.

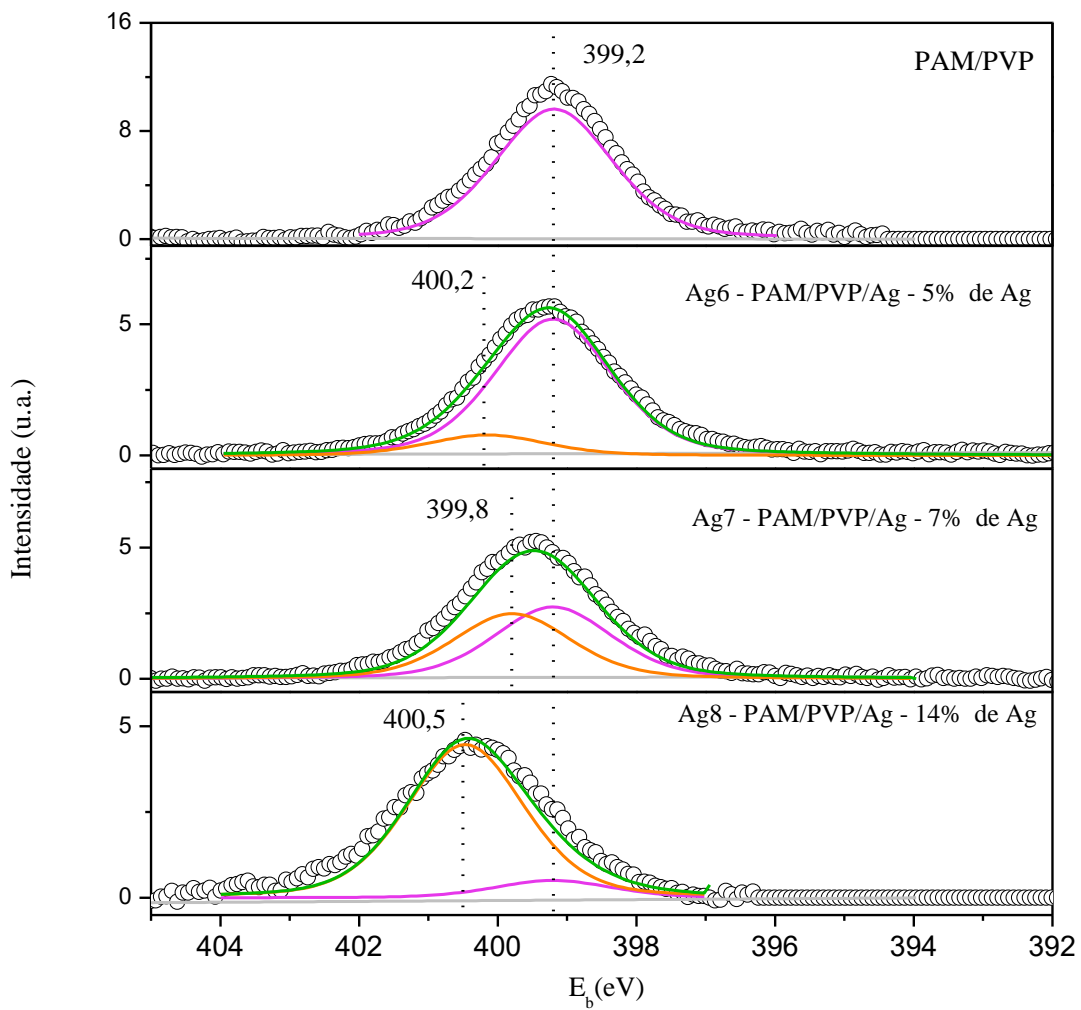


Figura 39: Espectros de XPS na região do N 1s dos filmes PAM/PVP/Ag obtidos através de redução fotoquímica e irradiados com $\lambda = 254$ nm. Os dados experimentais são os círculos e as linhas cheias laranja e lilás correspondem às curvas de deconvolução e as linhas verdes a soma das curvas de deconvolução.

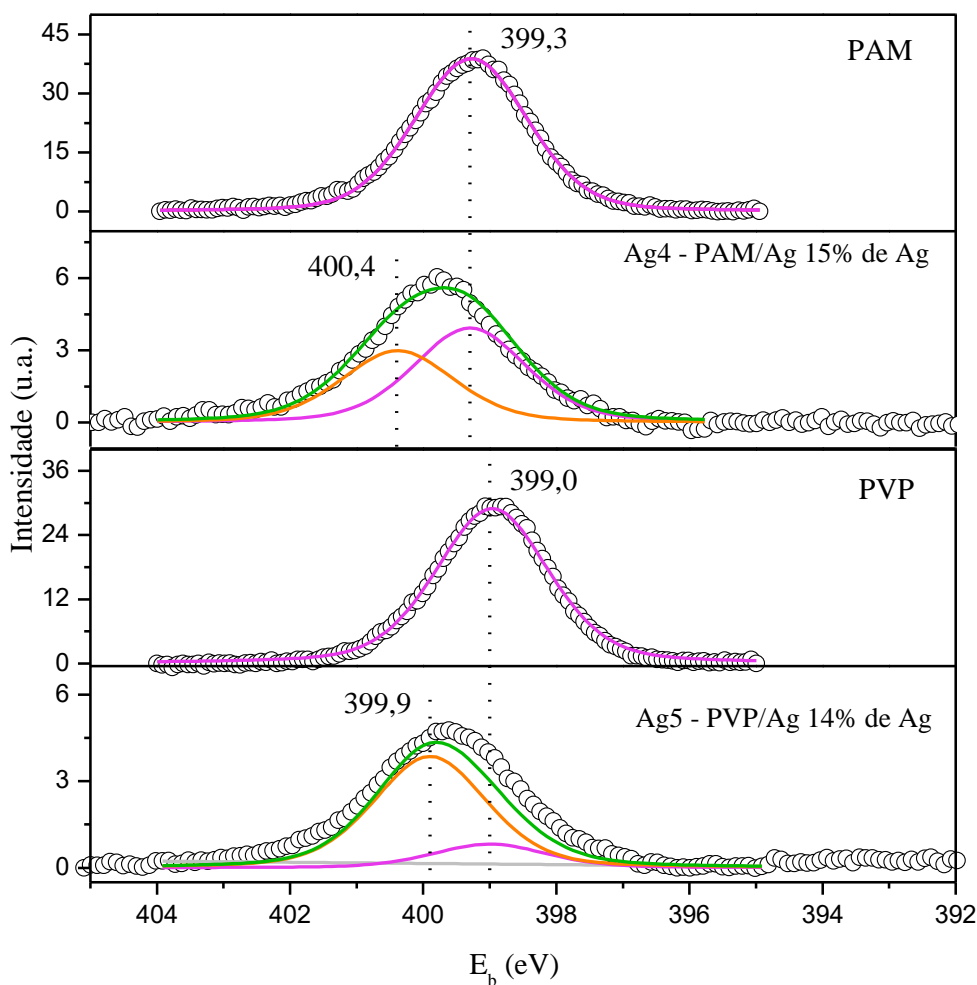


Figura 40: Espectros de XPS na região da N 1s dos filmes PAM/Ag e PVP/Ag obtidos através de redução fotoquímica e irradiados com $\lambda = 254$ nm. Os dados experimentais são os círculos e as linhas cheias laranja e lilás correspondem às curvas de deconvolução e as linhas verdes a soma das curvas de deconvolução.

Na Figura 38 é possível observar que o polímero puro tem uma única componente com energia de ligação em 399,3 eV, que é característico do ambiente químico do N na rede polimérica. A presença da prata no polímero causa alterações no entorno químico do N. No entanto, a modificação observada ocorre no sentido oposto ao dos filmes cuja redução da prata foi realizada com hipofosfito de Na. No caso da irradiação dos filmes com $\lambda = 254$ nm, observa-se que além da componente característica do N do polímero aparece uma segunda componente com mais alta energia de ligação. Efeito similar é observado na Figura 39, onde são apresentados os espectros dos sistemas PAM/Ag, e PVP/Ag. O fato de a energia de ligação ser mais alta indica que esse nitrogênio tem menor densidade eletrônica, o que pode ser atribuído a uma interação da prata com o nitrogênio da rede. Alguns estudos com PVP e

Pd mostraram que uma interação do N do polímero com a superfície do Pd⁰ modifica a energia da componente do N para 401,5 eV. Apesar de o efeito observado na energia de ligação ser menor no presente estudo os valores observados estão na faixa de 400,2-400,5 eV. Sendo assim, essa interação pode estar ocorrendo de maneira semelhante na superfície da Ag⁶¹. A diferença entre os filmes formados por redução térmica dos filmes formados por redução fotoquímica ocorre, devido ao primeiro caso, ocorrer transferência de carga do N para o metal, e no segundo caso, a transferência de carga ocorre do metal para o N.

A Tabela 5 mostra dados das energias de ligação, a largura a meia altura (eV) e área relativa dos picos de XPS, para a regiões Ag 3d_{5/2}, O 1s e o N 1s dos filmes com exposição a um $\lambda = 254$ nm e para o filme PAM/PVP.

Tabela 5: Análises de XPS para o filmes PAM/PVP/Ag, PAM, PVP e PAM/PVP obtidos através de redução fotoquímica e com exposição a $\lambda = 254$ nm.

Filme		Ag3d _{5/2}	O1s		N1s		
Ag4	Energia (eV)	368,2	531,5	532,7	399,3	400,4	
	Largura (eV)	(1,92)	(2,0)	(2,0)	(2,0)	(2,0)	
	Área (%)	[100]	[70,2]	[29,8]	[56,8]	[43,2]	
Ag5	Energia (eV)	367,9	531,0	532,3	399,0	399,9	
	Largura (eV)	(1,92)	(2,0)	(2,0)	(2,0)	(2,0)	
	Área (%)	[100]	[44]	[56]	[82,4]	[17,6]	
Ag6	Energia (eV)	367,1	368,2	530,5	531,7	399,2	400,2
	Largura (eV)	(1,8)	(1,9)	(2,0)	(2,0)	(2,0)	(2,0)
	Área (%)	[77,5]	[22,5]	[66]	[34]	[86,9]	[13,1]
Ag7	Energia (eV)	367,1	368,1	530,9	532,2	399,2	399,8
	Largura (eV)	(1,8)	(1,9)	(2,0)	(2,0)	(2,0)	(2,0)
	Área (%)	[56,6]	[43,4]	[48,9]	[51,1]	[52,4]	[47,6]
Ag8	Energia (eV)	368,2		531,5	533,0	399,2	400,5
	Largura (eV)	(1,9)		(2,0)	(2,0)	(2,0)	(2,0)
	Área (%)	[100]		[48,6]	[51,4]	[10,1]	[89,9]
PAM	Energia (eV)			531,1	532,6	399,3	
	Largura (eV)			(2,0)	(2,0)	(2,0)	
	Área (%)			[94,2]	[5,8]	[100]	

	Energia (eV)	530,5	531,9	399,0
PVP	Largura (eV)	(2,0)	(2,0)	(2,0)
	Área (%)	[88,4]	[11,6]	[100]
	Energia (eV)	530,8	532,0	399,2
PAM/PVP	Largura (eV)	(2,0)	(2,0)	(2,0)
	Área (%)	[74,9]	[25,1]	[100]

6.2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES IRRADIADOS COM LUZ UVA ($\lambda = 365$ NM).

Na Figura 40 estão os espectros de UV-Vis-NIR dos filmes de PAM/PVP com Ag que foram expostos a um $\lambda=365$ nm. Para efeito de comparação também está o filme polimérico de PAM/PVP.

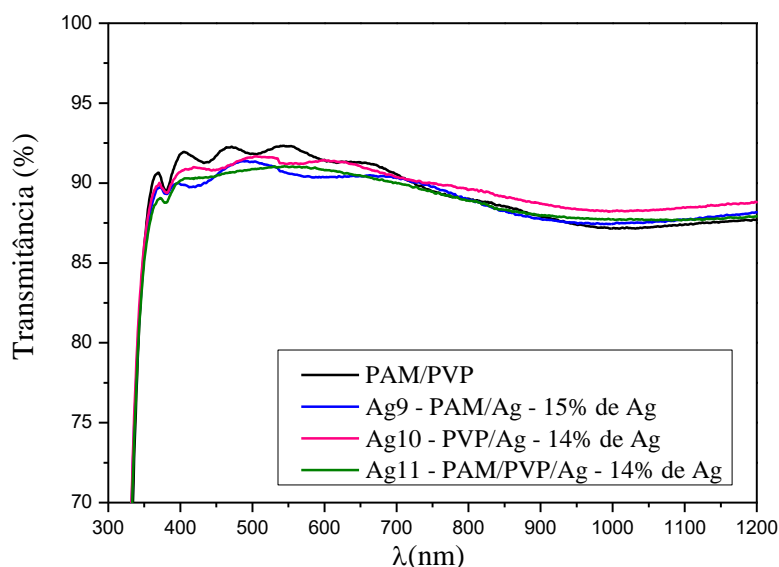


Figura 41: Espectros de UV-Vis-NIR dos filmes PAM/Ag, PVP/Ag e PAM/PVP/Ag, obtidos através de redução fotoquímica e irradiados com $\lambda = 365$.

Podemos ver que a irradiação com um $\lambda = 365$ nm não reduziu a Ag^+ , já que não foi possível notar o aparecimento da banda de ressonância de plasmons e nem uma mudança na transmitância do filme.

O difratograma do filme PAM/PVP/Ag (14% de Ag) com exposição a um $\lambda= 365$ nm por 120 min (Ag11), mostrado na Figura 36, não apresentou nenhum pico característico da prata, apenas o halo amorfo entre 20 e 30 característico do substrato de vidro.

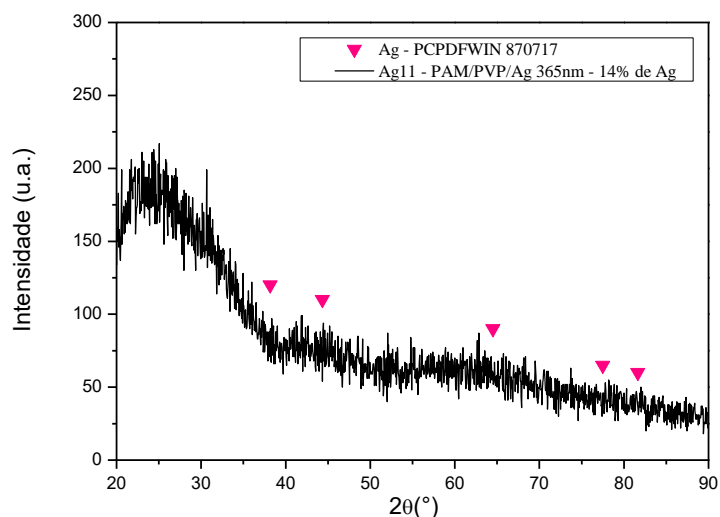


Figura 42: Difratoograma do filme Ag11, sintetizados através redução fotoquímica, irradiação com $\lambda = 365$ nm, e com 14% de Ag.

6.2.4. ESTUDO DA EVOLUÇÃO TEMPORAL DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Foram realizadas medidas de UV-VIS-NIR no filme Ag12 (PAM/PVP/Ag) com 1% de Ag reduzido com NaPO_2H_2 , durante um ano. Alguns dos espectros obtidos estão apresentados na Figura 42.

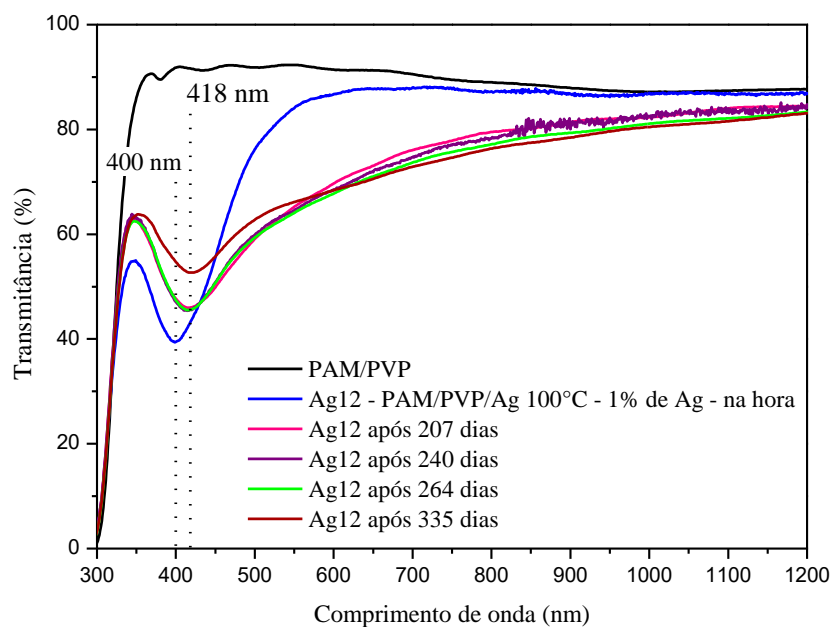


Figura 43: Espectros de evolução temporal de UV-Vis-NIR (%T) do filme PAM/PVP/Ag/ NaPO_2H_2 , com 1% de Ag, obtidos por redução química com NaPO_2H_2 .

O espectro medido inicialmente apresenta um pico característico bem definido em 400 nm e observa-se também alta transmitância na região entre 600 e 800 nm. Com o passar do tempo, o espectro de transmitância se alterou com o deslocamento da banda de plasmon para 418 nm e uma queda na transmitância na região do visível. O comportamento observado sugere que ocorreu aglomeração das NPs de prata que foram produzidas inicialmente e uma posterior formação de óxido de prata, cabe ressaltar que depois desse tempo, a cor dos filmes se alterou para a cor cinza, cor típica de óxido de prata.

A Figura 43 mostra os espectros de UV-Vis-NIR (%T) de um dos filmes (Ag6-PAM/PVP/Ag 5% de Ag) irradiado $\lambda = 254$ nm medido logo que preparado e após 271 dias.

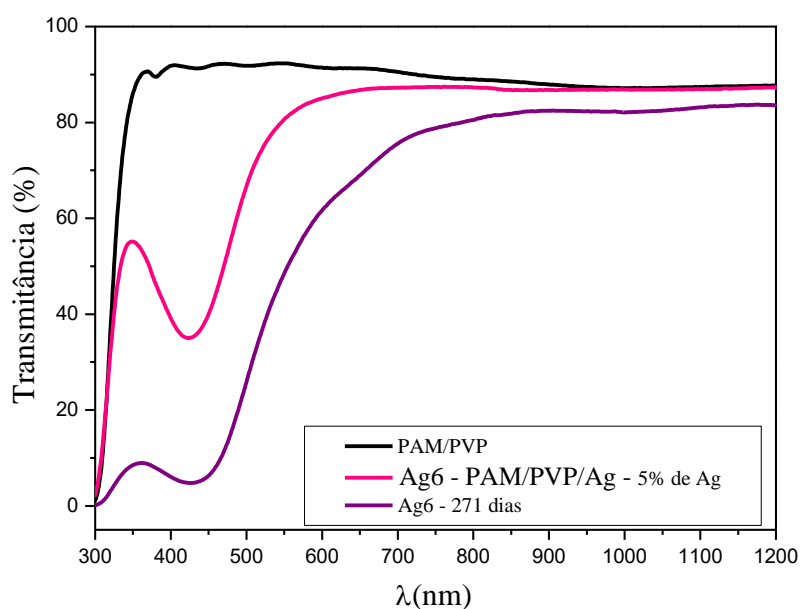


Figura 44: Espectros de evolução temporal de UV-Vis-NIR (%T) do filme PAM/PVP/Ag, com 5 % de Ag, obtidos por redução fotoquímica e irradiação com $\lambda = 254$ nm.

Observa-se um grande aumento na intensidade do pico de plasmons indicando um aumento na concentração de NPs e crescimento das mesmas depois de 271 dias.

Foram também medidos os espectros de UV-Vis-NIR (%T) em filmes com somente um dos polímeros e que foram irradiados com $\lambda = 254$ nm (Figura 44) e que foram medidos novamente em intervalos mais curtos de tempo. A Figura 44a) refere-se aos filmes PAM/Ag (Ag4) e e 44b) aos filmes PVP/Ag (Ag5).

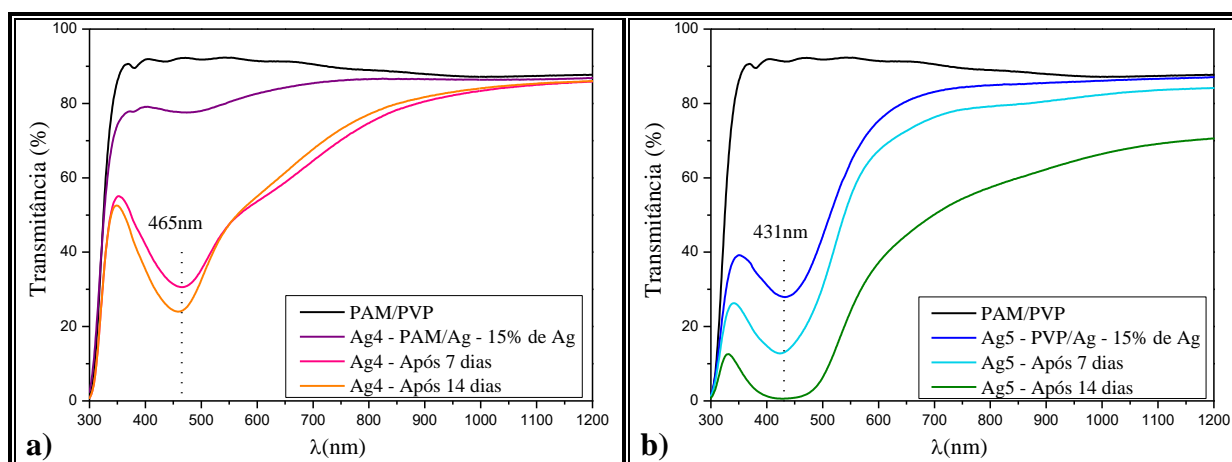


Figura 45: Estudo da estabilidade dos filmes com um único polímero, obtidos por redução fotoquímica, irradiação com $\lambda = 254 \text{ nm}$ e com 15 % de Ag. Em a) Ag4 (PAM/Ag) e em b) Ag5 (PVP/Ag).

O primeiro espectro, coletado para o sistema PAM/Ag (Figura 42a) mostra um pico pouco intenso associado à presença de NPs de prata. Depois de uma semana observa-se que o sistema evoluiu, mesmo tendo sido armazenado no escuro sem interferência de luz externa que poderia auxiliar na redução da prata, indicando que a concentração de NPs aumentou. No final da segunda semana, observa-se uma menor variação na transmitância, sugerindo uma estabilização do sistema. No caso dos filmes preparados somente com PVP a concentração das NPs aumenta com o passar do tempo como observado no aumento da intensidade do pico e alargamento ao passar de 7 dias para 14 dias.

Essas análises apontam que o polímero que contribui mais com a estabilização temporal das NPs de Ag é a PAM, visto que, as NPs não reduziram de imediato, e após reduzirem, suas bandas de ressonância de plasmon não diferem muito no decorrer de mais 7 dias.

A Figura 46 apresenta um esquema que mostra a estabilização de NPs de Pd que interagem com o N e o O do PVP⁶¹. De acordo com as análises de XPS, que mostraram uma interação mais relevante com o N, propomos que ocorre um mecanismo de estabilização semelhante ao estudo realizado com as NPs de Paládio. A estabilização ocorre através de impedimento estérico, uma vez que o N interage com as NPs, ocorre um impedimento na agregação, pois as cadeias carbônicas dificultam a aglutinação das NPs.

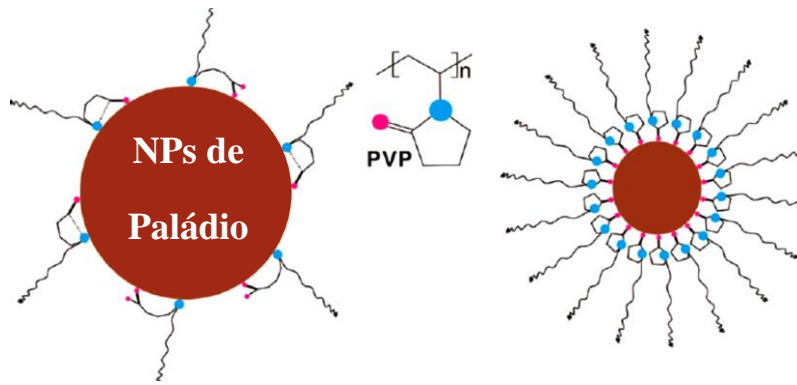


Figura 46: Modelo de interação entre as moléculas da PVP e NPs de Paládio⁶¹.

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados filmes poliméricos a base de PAM e de PVP e foi estudado o efeito da incorporação de NPs de Ag⁰ no ambiente químico dos átomos de N e de O.

As NPs de Ag foram efetivamente produzidas através da redução química com hipofosfito em solução aquosa, e por redução fotoquímica com a lâmpada UVC ($\lambda=254$ nm). Entretanto, o método de irradiação dos filmes com uma lâmpada UVA ($\lambda=365$ nm) não se mostrou eficiente para a preparação das NPs de Ag.

Os estudos comparativos dos diferentes filmes por UV-Vis-NIR permitiram concluir que as NPs de Ag incorporadas nos filmes preparados com PAM são as mais estáveis quimicamente.

Observou-se que os átomos de Ag da superfície das NPs interagem com o nitrogênio dos polímeros no processo de redução fotoquímica da Ag. Por outro lado, nos compósitos preparados via redução química com hipofosfito, os resultados de XPS também mostraram uma interação com o nitrogênio, porém com um deslocamento químico distinto. Concluímos que no primeiro caso ocorre transferência de carga do N para o metal, e no outro, a transferência de carga ocorre do metal para o N.

Os experimentos de DRX não foram realizados nas condições ideais que permitem estudar filmes. Devido a baixa concentração, o sinal da Ag não foi observado na maioria dos filmes.

Este trabalho demonstrou ser possível produzir um nanocompósito com NPs de Ag metálicas imersas em uma matriz polimérica. O método de obtenção por redução fotoquímica se mostrou ser mais bem sucedido, por este produzir uma maior quantidade de NPs metálicas, com menor tendência de formação de óxido na superfície.

8. TRABALHOS FUTUROS

Os seguintes estudos deverão ser realizados futuramente:

Obtenção da espessura dos filmes através dos espectros de UV-Vis.

Entendimento da origem das diferenças observadas nos mecanismos de transferência de carga e consequência nas propriedades finais desses materiais.

Estudos das propriedades bactericidas dos filmes compósitos contendo Ag⁰

9. PRODUÇÃO DO AUTOR DURANTE O MESTRADO

Artigo Publicado:

CASTEGNARO, M. V.; ALEXANDRE, J.; BAIBICH, I. M ALVES, M. C. M.; MORAIS, J. Green synthesis of Pt and Ag nanoparticles and their use towards nitric oxide abatement. *Materials Research Express*, v. 1, p. 044001, 2014.

Resumo Publicado nos Anais da Reunião Anual dos Usuários do LNLS (RAU):

CASTEGNARO, MARCUS VINICIUS; ALEXANDRE, J. ; ALVES, M. C. M. ; BAIBICH, IONE ; MORAIS, J. . SILVER AND PLATINUM NANOPARTICLES SUPPORTED ON CARBON: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC ACTIVITY TOWARDS NO REDUCTION. In: 24ª RAU do LNLS, 2014, Campinas. Resumo de trabalhos científicos, 2014.

Resumos publicados em anais de Conferencia Internacional:

ALEXANDRE, JÉSSICA ; CASTEGNARO, MARCUS V ; MORAIS, J. ; MARTINS ALVES, MARIA C. . Development of polymer composite films doped with silver nanoparticles. In: 17th International Conference on Solid Films and Surfaces, 2014, Rio de Janeiro. ICSFS 17 book of abstracts, 2014.

10.REFERÊNCIAS

- (1) Selin, C. *Sci. Technol. Hum. Values* **2007**, 32 (2), 196–220.
- (2) Gleiter, H. *NANOSTRUCTURED MATERIALS : BASIC CONCEPTS AND*; 2010.
- (3) El-Sheikh, M. a.; El-Rafie, S. M.; Abdel-Halim, E. S.; El-Rafie, M. H. *J. Polym.* **2013**, 2013.
- (4) Pileni, M. P.; Srsi, L.; Cnrs, U. R. A.; Universite, P.; Ba, M. C. *Supramol. Sci.* **1998**, 5 (98), 321–329.
- (5) Heights, Y. *Annu. Rev. Master. Sci.* **2000**, 30, 545–610.
- (6) Hu, L.; Pfirman, A.; Chumanov, G. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 357, 1587–1592.
- (7) Sun, Y.; Mayers, B.; Herricks, T.; Xia, Y. *Nano Lett.* **2003**, 3 (7), 1–6.
- (8) Leng, J.; Lau, A. K.-T. *Multifunctional Polymer Nanocomposites*; CRC Press, 2011.
- (9) CHUNG, D. D. L. *Composite Materials Science and Applications*; Springer, 2ed, 2010.
- (10) Zare, Y.; Shabani, I. *Mater. Sci. Eng. C* **2016**, 60 (28), 195–203.
- (11) Kim, T. Y.; Song, E. H.; Kang, B. H.; Kim, S. J. *Nanotechnology* **2017**, 28, 12LT01.
- (12) Luiz, W.; Fernandes, D.; Gustavo, L.; Komatsu, H.; Lincopan, N.; Kumar, V.; Benevolo, A. *Mater. Sci. Eng. C* **2017**, 75, 845–853.
- (13) Zhou, Y.; Luo, Z.; Zhuang, X.; Liu, F. *Mater. Lett.* **2016**, 182, 323–327.
- (14) Sen, T.; Mishra, S.; Shimpi, N. G. *RSC Adv.* **2016**, 6 (48), 42196–42222.
- (15) Mai, Y.; Yu, Z. *Polymer nanocomposites*; Woodhead Publishing in Materials, 2006.
- (16) Jorio, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Topics in Applied Physics Volume 111 - ThermalNanosystems andNanomaterials*; Volz, S., Ed.; 2008; Vol. 111.
- (17) ATKINS, P.; DE PAULA, J. *Físico-Química V.2*, 7^a ed.; LTC: Rio de Janeiro, 2004.
- (18) KUMAR, C. S. S. R. *Biofunctionalization of nanomaterials*, v. 1.; WILEY-VCH,: Weinheim, 2005.
- (19) TOSHIMA, N. *Nanoscale Materials*; LizMarzán, L. M. e Kamat, P. V., Ed.; Springer, 2004.
- (20) Work, W. J.; Horie, K.; Hess, M.; Stepto, R. F. T.; Work, W. J. *Pure Appl. Chem.* **2004**, 76 (11), 1985–2007.
- (21) Zhang, Z.; Zhao, B.; Hu, L. *J. Solids State Chemitry* **1996**, 121, 105–110.
- (22) Mdluli, P. S.; Sosibo, N. M.; Mashazi, P. N.; Nyokong, T.; Tshikhudo, R. T.; Skepu, A.; Lingen, E. Van Der. *J. Mol. Struct.* **2011**, 1004, 131–137.
- (23) Bai, J.; Li, Y.; Du, J.; Wang, S.; Zheng, J.; Yang, Q.; Chen, X. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, 106, 412–415.

- (24) Brenner, B. A.; Riddell, G. E. *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934)*. **1946**, *37*, 31–34.
- (25) Wei, Y.; Jaag, G.-W.; Chan, C.-C.; Hsueh, K. F.; Hariharan, R.; Patel, S. A.; Whitecar, C. K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (19), 7716–7721.
- (26) Zepp, R. G.; Holgnd, J.; Bader, H. *Environ. Sci. technol.* **1987**, *21* (5), 443–450.
- (27) Mack, J.; Bolton, J. R. *Journual Photochem. Photobiol. A Chem.* **1999**, *128*, 1–13.
- (28) Mekki, A.; Joshi, N.; Singh, A.; Salmi, Z.; Jha, P.; Decorse, P.; Lau-truong, S.; Mahmoud, R.; Chehimi, M. M.; Aswal, D. K.; Gupta, S. K. *Org. Electron.* **2014**, *15* (1), 71–81.
- (29) Huang, H. H., Ni, X.P., Loy, G.L., Chew, C.H., Tan, K.L., Loh, F. C., Deng, J. F., Xu, G. Q. *Langmuir* **1996**, *12* (4), 909–912.
- (30) Stalmashonak, A.; Seifert, G.; Abdolvand, A. In *Ultra-Short Pulsed Laser Enginneered Metal-Glass Nanocomposite*; Springer, 2013; pp 5–16.
- (31) Pillai, S.; Catchpole, K. R.; Trupke, T.; Green, M. A. *J. Appl. Phys.* **2007**, *93105* (101).
- (32) Castegnaro, M. V; Alexandre, J.; Baibich, I. M. *Mater. Res. Express* **2015**, *1* (4), 44001.
- (33) Nanodots, S.; Link, S.; El-sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (40), 8410–8426.
- (34) Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. *Advanded Mater.* **2001**, *13* (18), 1389–1393.
- (35) Parija, B.; Panigrahi, S. *Indian J. Phys.* **2009**, *83* (4), 493–502.
- (36) Emslie, A. G.; Bonner, F. T.; Peck, L. G. *J. Appl. Phys.* **1958**, *29* (5), 858–862.
- (37) Skoog, Douglas A., Holler, F. James, West, D. M. *Fundamentos de Química Analítica*; 2014.
- (38) Hollas, J. M. *Modern Spectroscopy*, 4th ed.; Wiley, 2004.
- (39) Cullity, B. D.; Stock, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*, 3th ed.; Prentice Hal: New Jersey, 2001.
- (40) Mayer, J. W.; Nicolet, M. *Backscattering Spectrometry*; Academic Press: New York, 1978.
- (41) Wang, W.; Efrima, S.; Regev, O.; Sheva, B. *Langmuir* **1998**, *14* (3), 602–610.
- (42) Jin, R., Cao, Y., Mirkin, C. A., Kelly, K.L., Schatz, G. C., Zheng, J. G. *Science (80-.)*. **2001**, *294*, 1901–1903.
- (43) Atta, A. M.; Allohedan, H. A.; Ezzat, A. O.; Issa, Z. A. *Polym. Sci. Ser. B* **2014**, *56* (6), 762–769.
- (44) Link, S., Mohamed, M. B., El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (16), 3073–3077.
- (45) Kaspar, T. C.; Droubay, T.; Chambers, S. A.; Bagus, P. S. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*

- (I49), 21562–21571.
- (46) Biosensing, S.; Gamez, R. C.; Castellana, E. T.; Russell, D. H. *Langmuir* **2013**, *29*, 6502–6507.
- (47) Fu, T.; Shen, Y. G.; Alajmi, Z.; Yang, S. Y.; Sun, J. M.; Zhang, H. M. *Mater. Sci. Technol.* **2015**, *31* (4), 501–505.
- (48) Kim, K.; Lee, D.; Lee, S. Y.; Jang, G.; Kim, J. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7* (1), 1.
- (49) Huang, H. H.; Ni, X. P.; Loy, G. L.; Chew, C. H.; Tan, K. L.; Loh, F. C.; Deng, J. F.; Xu, G. Q. *Langmuir* **1996**, *12* (4), 909–912.
- (50) Gao, X.; Wang, S.; Li, J.; Zheng, Y.; Zhang, R.; Zhou, P.; Yang, M.; Chen, L. *Thin Solid Films* **2004**, *456*, 438–442.
- (51) Beamson, G.; Briggs, D. *High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database*; John Wiley e Sons: Chichestrs, 1992.
- (52) Piccinin, S. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5846–5850.
- (53) Kaichev, V. V.; Mayer, R. W.; Schlo, R. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 235422.
- (54) Rocca, M.; Savio, L.; Vattuone, L.; Burghaus, U.; Palomba, V.; Novelli, N.; Mongeot, F. B. De; Valbusa, U. *Phys. Rev. B* **2000**, *61* (1), 213–227.
- (55) Rocha, T. C. R.; Oestereich, A.; Demidov, D. V.; Zafeiratos, S.; Weinberg, G.; Bukhtiyarov, V. I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 4554–4564.
- (56) NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2012); <http://srdata.nist.gov/xps/> acessado em 17/02/2016 às 22:10.
- (57) Zhu, J.; Zhu, Y. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (17), 8593–8597.
- (58) *PCPDFWIN; versão 2.1 (2000); JCPDS (The International Centre for Diffraction Data)*.
- (59) Ashcroft, N. W.; David, Mermin, N. *Solid State Physics*; Harcourt College Publishers, 1976.
- (60) Canevari, T. C.; Raymundo-pereira, P. A.; Landers, R.; Machado, S. A. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013* (33), 5746–5754.
- (61) Xian, J.; Hua, Q.; Jiang, Z.; Huang, W. *Langmuir* **2012**, *28*, 6736–6741.