UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PPGQ

TESE DE DOUTORADO:

ESTRUTURA E MULTIFUNCIONALIDADES DO SILSESQUIOXANO IÔNICO CONTENDO O GRUPO CATIÔNICO 1,4-DIAZONIABICICLO[2.2.2]OCTANO

ANDRESSA DA CRUZ SCHNEID

Porto Alegre, março de 2018.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PPGQ

ANDRESSA DA CRUZ SCHNEID

ESTRUTURA E MULTIFUNCIONALIDADES DO SILSESQUIOXANO IÔNICO CONTENDO O GRUPO CATIÔNICO 1,4-DIAZONIABICICLO[2.2.2]OCTANO

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção de grau de Doutor(a) em Química

Prof° Dr. Edilson Valmir Benvenutti

Orientador

Porto Alegre, março de 2018.

A presente tese foi realizada inteiramente pela autora Andressa da Cruz Schneid, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março/2014 e março/2018, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Prof° Doutor Edilson Valmir Benvenutti. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutora em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Otávio Bianchi

Profª. Drª. Daniela Bianchini

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos

Prof. Dr. Rafael Stieler

Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenutti

Andressa da Cruz Schneid

A ciência permanecerá sempre a satisfação do desejo mais alto da nossa natureza, a curiosidade; fornecerá sempre ao homem o único meio que ele possui de melhorar a própria sorte.

Joseph Ernest Renan

Dedico este trabalho aos meus pais Marcos e Ceres,
à minha irmã Bruna,
e ao meu namorado Samuel,
à vocês todo amor, carinho e gratidão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por ter me dado forças para seguir em frente mesmo nos momentos difíceis e de falta de fé. Obrigada por estar sempre ao meu lado.

Agradeço ao meu orientador Prof° Edison V. Benvenutti pela paciência e sabedoria com que me guiastes durante esta etapa. Obrigada por confiar à mim responsabilidades que auxiliaram no meu desenvolvimento com profissional. Gostaria de agradecer também por me preparar para as dificuldades enfrentadas na vida acadêmica.

Agradeço à Prof° Tania M. H. Costa por estar sempre disponível em todos os momentos que precisei. Obrigada pelo apoio, pela amizade e pelo carinho, a senhora é muito especial. A senhora tem o título de minha “mãe científica”, será para mim sempre um exemplo de mulher e profissional a ser seguido! Obrigada por tudo!

Agradeço à Prof° Eliana W. de Menezes pelo apoio e a confiança nesses anos de LSS. Aprendi muito sobre os desafios acadêmicos com você.

Agradeço à Prof° Leliz T Arenas pelo apoio e disponibilidade. O seu otimismo pelo trabalho é contagiante!

Agradeço ao Prof° Marcelo B. Pereira por toda a ajuda (a qualquer hora, diga-se de passagem). Obrigada por sempre estar disposto para discutir os meus eternos dilemas, sendo eles acadêmicos ou não. A sua amizade foi/é muito importante.

Agradeço à Prof° Giovanna Machado, ao Prof° Paulo F. B. Gonçalves e ao Prof° Plinio F. Hertz pelo apoio e trabalho duro visando sempre o desenvolvimento de trabalhos de qualidade.

Agradeço ao Prof° Paul O’Brien, por ter me recebido em seu grupo, e garantido que eu realizasse o meu trabalho da melhor forma possível.

Agradeço aos meus colegas de laboratório (que foram muitos ao longo destes anos de LSS), cada um de vocês contribuiu com um pedacinho no meu desenvolvimento. O trabalho em grupo sempre nos traz grandes aprendizagens.

Agradeço aos alunos de Iniciação Científica que trabalharam comigo: Júlia S., Raíssa, Bruna, Antônio, Dani, Júlia T. e Giulia. Obrigada pela paciência durante o meu desenvolvimento e por permitirem a aprender como delegar parte do meu trabalho. Vocês foram ótimos. Gostaria também de agradecer ao Cezar não só pela parceria no nosso trabalho, mas também fora dele. Obrigada por acreditar em mim, nós crescemos muito juntos esse ano! Você pode contar comigo sempre.

Agradeço às minhas amigas e parceiras Dani e Fran, vocês garantiram grandes emoções para o meu coração nesse tempo que convivemos. Obrigada pelas longas conversas sobre a vida e discussões sobre química (até pelo menos 4h da manhã né Fran?!). Vocês são demais. À minha colega e amiga Karine pelo companheirismo e amizade que me dedicou nestes 2 anos que nos conhecemos.

Agradeço às minhas amigas Elisangela e Monique, vocês são muito mais do que colegas de trabalho. Obrigada por estarem por perto em todos os momentos em que mais

precisei, não existem palavras que descrevam a gratidão que sinto. Vocês duas ofereceram-me palavras de sabedoria quando eu mais precisei. Obrigada pela amizade!

Agradeço à Lara e Vanize pela amizade que sempre me dedicaram desde o tempo da graduação na UFPel, vocês sempre estarão comigo no meu coração.

Agradeço às minhas amigas Asma, Kejie e Gracie pela amizade e cuidado que tiveram comigo durante meu período em Manchester. Obrigada Kejie, minha “mãe chinesa”, por cuidar de mim com todo o seu amor. Obrigada Asma, minha irmã de coração, por me acolher e me fazer parte da sua família. Obrigada Gracie pela paciência e pelas palavras sábias que me ajudaram muito para encarar o desafio. Vocês são inesquecíveis!

Agradeço a todos os meus amigos de Manchester, pelos momentos de descontração e apoio. Sem vocês o desafio teria sido mais difícil.

Agradeço a minha família. Aos meus pais, Marcos e Ceres, por serem essas pessoas incríveis. Vocês são os responsáveis por toda e qualquer conquista minha. Todo o amor que vocês têm por mim me deu força para encarar todas as minhas dificuldades, sem vocês eu não teria coragem de sonhar tão alto. E à minha irmã Bruna por estar sempre do meu lado, em todos os momentos. Você é a pessoa chave na minha vida, a única capaz de me proteger de mim mesma. Obrigada por vocês estarem sempre do meu lado vibrando por cada vitória minha. Eu amo vocês!

Agradeço ao meu namorado Samuel pelo apoio incondicional. Obrigada por estar lá sempre que eu preciso, e me acompanhar em todos os desafios que eu me proponho. Obrigada por ser um exemplo de resiliência, por sua causa eu nunca desisto. Obrigada por tudo, sem você tudo seria mais difícil.

Agradeço à UFRGS e a Universidade de Manchester pela estrutura oferecida, que permitiu o desenvolvimento do meu trabalho. Por fim, agradeço à CAPES e ao CNPq pelas bolsas autorgadas.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

Artigos Publicados

http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20150066

J. Braz. Chem. Soc., Vol. 26, No. 5, 1004-1012, 2015.
Printed in Brazil - ©2015 Sociedade Brasileira de Química
0103 - 5053 $6.00+0.00

Article

Silver Nanoparticle Thin Films Deposited on Glass Surface Using an Ionic Silsesquioxane as Stabilizer and as Crosslinking Agent

Andressa C. Schneid,[a] Marcelo B. Pereira,[b] Flavio Horowitz,[b] Raquel S. Mauler,[a] Carla R. Matte,[c] Manuela P. Klein,[c] Plinho F. Hertz,[c] Tania M. H. Costa,[a] Eliana W. de Menezes[,a] and Edilson V. Benvenutti*[,a]*

[a]*Instituto de Química, UFRGS, CP 15003, 91501-970 Porto Alegre-RS, Brazil*

[b]*Instituto de Física, UFRGS, CP15015, 91501-970 Porto Alegre-RS, Brazil*

[c]*Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, UFRGS, CP 15095, 91501-970 Porto Alegre-RS, Brazil*

Artigos Submetidos

Andressa C. Schneid, Silvio Buchner, Paulo F. B. Gonçalves, Leliz T. Arenas, Eliana W. de Menezes, Tania M. H. Costa, Paul O'Brien, Edilson V. Benvenutti. **Revealing hexagonal self-organized POSS structure for polycondensed bridged silsesquioxane**. Submetido para: *Composites Science and Technology*, em março de 2018.

Trabalhos em Congresso Internacionais

Apresentações Orais

2014*:* Optical characterization of silver nanoparticle films on glass surface. XIII Brazilian MRS Meeting, João Pessoa – Brasil.
2017*:* Supramolecular structure of a bridged ionic polyhedral oligomeric silsesquioxane. 46th IUPAC World Chemistry Congress, São Paulo – Brasil. (Prêmio *Benhard Gross* por melhor apresentação oral do Simpósio *Frontiers in sol-gel materials*)

2017: Antibacterial activity of thermal stable of silver nanoparticles thin films. XVI Brazilian MRS Meeting, Gramado – Brasil.

Trabalhos Publicados em Eventos Internacionais

Muniz, B. S., Schneid, A. C., Costa, T. M. H., Moro, C. C. Catalisadores de Nanotubos de TiO_2 dopados com nanopartículas de Au. In: XIX Congreso Argentino de Catálisis e VIII Congreso de Catálisis del Mercosul, 2015, Bahia Blanca.

Schneid, A. C., Becker, R. G., De Menezes, E. W.; Costa, T. M. H., Moro, C. C., Benvenutti, E. V., Arenas, L. T. Synthesis of anatase doped with gold nanoparticles with high surface area. In: XIV Brazilian MRS Meeting, 2015, Rio de Janeiro.

Schneid, A. C., Pereira, M. B., Horowitz, F., Matte, C. R., Klein, M. P., Costa, T. M. H., Benvenutti, E. V., De Menezes, E. W. Thin films containing silver nanoparticles stabilized by silica-based hybrid material used as antibacterial coatings. In: Fourth International Conference on Multifuntional, Hybrid and Nanomaterials, 2015, Sitges.

Costa, T. M. H., Schneid, A. C., Roesch, E. W., Sperb, F., Matte, U. S., Silveira, N. P., De Menezes, E. W., Benvenutti, E. V. Antibacterial activity and cytotoxicity of the ionic silsesquioxane containing the quaternary ammonium group. In: XIII Brazilian MRS Meeting, 2014, João Pessoa.

SUMÁRIO

RESUMO xxi

ABSTRACT xxii

1. Introdução 24

2. Objetivos 27

2.1. Objetivos Gerais 27

2.2. Objetivos Específicos 27

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 29

3.1. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos 29

3.2. Método Sol-Gel de Síntese 32

3.3. Silsesquioxanos 34

3.3.1. Silsesquixanos em ponte 37

3.3.1.1. Silsesquioxano Poliédrico Oligomérico (POSS) 38

3.3.1.2. Estrutura Auto-Organizada de POSS 42

3.4. Nanotecnologia 44

3.5. Nanopartículas Metálicas (MNP) 45

3.5.1. Propriedades de nanopartículas de prata e ouro 47

3.5.1.1. Propriedades ópticas de AgNP e AuNP 48

3.5.1.2. Propriedades antibacterianas de AgNP e AuNP 50

3.5.1.3. Filmes de Nanopartículas de Prata e Ouro 51

3.6. Nanoestruturas de TiO_2 como fotocatalisadores 52

3.6.1. Nanotubos de Titanato ($NTTiO_x$) 56

3.6.2. Matrizes de TiO_2 recobertas por compostos à base de silica 57

3.7. Silsesquioxanos como precursores de silicatos metálicos 58

3.7.1. Silicatos e óxidos de zinco 59

4. CAPÍTULO 1: Determinação da Estrutura do Silsesquioxano Iônico contendo o Grupo Catiônico 1,4-diazoniabiciclo[2.2.2]octano em Ponte 63

4.1. Parte Experimental 63

4.1.1. Preparação do Silsesquioxano Cloreto de 1,4-bis-(3-propilsilil)diazoniabiciclo[2.2.2]octano ($SiDbCl_2$) 63

4.1.2. Síntese do silsesquioxano iônico nitrato de 1,4-bis-(3-propilsilil)diazoniabiciclo[2.2.2]octano ($SiDb(NO_3)_2$) 64
4.1.3. Caracterização 64
4.1.3.1. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (IV) 64
4.1.3.2. Análise Elementar 64
4.1.3.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{29}Si no estado sólido 65
4.1.3.4. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{1}H em solução 65
4.1.3.5. Difração de Raios X em pó (DRX) 65
4.1.3.6. Difração de Raios X por Radiação Síncrotron 65
4.1.3.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) 66
4.1.3.8. Procedimento Computacional 66
4.2. Resultados e Discussão 68
5. CAPÍTULO 2 – Parte 1: $SiDb(NO_3)_2$ como agente estabilizante e de adesão de nanopartículas de prata em filmes finos termicamente estáveis 83
5.1. Parte Experimental 83
5.1.1. Preparação das Dispersões de AgNP 83
5.1.2. Produção dos Filmes de AgNP/$SiDb(NO_3)_2$ 83
5.1.2.1. Limpeza e ativação do substrato 83
5.1.2.2. Preparação de filmes finos por *dip-coating* 84
5.1.3. Caracterização 84
5.1.3.1. Espectroscopia na Região do UV-Vis nos filmes finos 84
5.1.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão 84
5.1.3.3. Elipsometria 85
5.1.3.4. Microscopia de Força Atômica (AFM) 85
5.1.3.5. Análise Termogravimétrica (TGA) 85
5.1.4. Teste de Atividade Antimicrobiana dos Filmes Finos 85
5.2. Resultados e Discussão 88
6. CAPÍTULO 2 – PARTE 2: $SiDbCl_2$ como agente estabilizante de AuNP e anti-sinterizante de materizes de anatásio 99
6.1. Parte Experimental 99
6.1.1. Preparação das Dispersões de Nanopartículas de Ouro 99
6.1.2. Síntese do Trititanato de Sódio 99

6.1.2.1. Síntese das amostras de Nanotubos de Titânia contendo AuNP 99
6.1.2.1.1. Nanotubos de Titânia 99
6.1.2.1.2. Síntese de nanotubos de TiO_2 impregnados com AuNP 100
6.1.3. Caracterização 101
6.1.3.1. Difração de Raios X 101
6.1.3.2. Espectroscopia na região do UV-Visível no estado sólido 101
6.1.3.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier 102
6.1.3.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão 102
6.1.3.5. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 102
6.1.4. Atividade fotocatalítica 103
6.1.4.1. Testes fotocatalíticos: degradação de Rodamina B 103
6.1.4.2. Testes fotocatalíticos: produção de H_2 103
6.2. Resultados e Discussão 105
6.2.1. Estudo das propriedades microestruturais e ópticas das amostras $NTTiO_2/SiDbCl_2/AuNP$ 106
6.2.2. Degradação fotocatalítica do corante Rodamina B 118
6.2.3. Produção de H_2 119
7. CAPÍTULO 2 – PARTE 3: Desenvolvimento de compostos de zinco cristalinos a partir de precursores contendo silsesquioxano iônico (SIZn) 124
7.1. Parte Experimental 124
7.1.1. Síntese de compostos de zinco contendo silsesquioxanos iônicos 124
7.1.2. Produção de silicato e óxido de zinco utilizando compostos de zinco contendo silsesquioxanos iônicos como precursores 124
7.1.3. Caracterização 124
7.1.3.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{1}H em solução 125
7.1.3.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{29}Si no estado sólido 125
7.1.3.3. Análise Elementar 125
7.1.3.4. Difração de Raios X (DRX) 125
7.1.3.5. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) 125
7.1.3.6. Análise Termogravimétrica 125
7.1.3.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão 126
7.1.3.8. Espectroscopia de Fotoluminescência 126

7.2. Resultados e Discussão 128
7.2.1. Síntese de silsesquioxanos iônicos contend zinco (SiDbX2/ZnOAc) 128
7.2.2. Síntese de óxido e silicato de zinco utilizando os $SiDbX_2$/ZnOAc como precursores . 138
8. CONCLUSÃO 147
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 148

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação das classes de materiais híbridos orgânico-inorgânicos..... 30
Figura 2. Representação de materiais híbridos de classe II (a) pendente e (b) em ponte..... 30
Figura 3. Representação da formação de poros em matrizes de sílica a partir de materiais híbridos orgânico-inorgânicos de (a) classe I e (b) classe II..... 31
Figura 4. Reações de hidrólise e condensação de um alcóxido metálico em um processo sol-gel..... 32
Figura 5. Representação das reações de hidrólise e condensação com a utilização de catalisadores ácidos e básicos..... 34
Figura 6. Organização estrutural dos silsesquioxanos.. 36
Figura 7. Representação da estrutura completamente reticulada de silsesquioxanos em ponte e suas fórmulas mínimas.. 37
Figura 8. Representação das primeiras estruturas propostas para POSS..... 39
Figura 9. Representação das estruturas de POSS T^8, T^{10} e T^{12}. 39
Figura 10. Representação das formas de síntese do cubo T^8..... 40
Figura 11. Representação da estrutura de POMS..... 41
Figura 12. Representação dos tipos de interação entre os grupos silanóis de um silsesquioxano e a superfície de um óxido metálico, neste caso o TiO_2.. 42
Figura 13. Representação das celas cristalinas hexagonal, cúbica de face centrada (CFC) e romboédrica..... 42
Figura 14. Esquema representativo de um empacotamento hexagonal de espécies de POSS.43
Figura 15. Exemplos de nanomateriais..... 45
Figura 16. Representação dos métodos físico (top down) e químico (bottom up) para síntese de nanopartículas. 46
Figura 17. Mecanismos de estabilização (a) estérica e (b) eletrostática.. 47
Figura 18. Representação dos fenômenos (a) ressonância de plasmon de superfície localizado e (b) propagação do plasmon de superfície..... 49
Figura 19. Representação das propostas de mecanismos da ação antibacteriana das AgNP e AuNP. 51
Figura 20. Representação das estruturas do TiO_2 nas fases (a) rutilo, (b) anatásio e (c) brookita..... 53
Figura 21. Relação entre os níveis absolutos das bandas de condução e valência de semicondutores em relação ao NHE e ao vácuo. 54
Figura 22. Representação do mecanismo de transferência no sistema TiO_2/MNP sob irradiação (a) visível e (b) ultravioleta.). 55
Figura 23. Representação das propostas de mecanismo de produção de $NTTiO_x$ a partir do método hidrotérmico (a) com tratamento ácido e formação do $H_2Ti_3O_7$ e (b) sem tratamento para o enrolamento das folhas de $Na_2Ti_3O_7$. 57
Figura 24. Composição de equilíbrio entre os compostos H_2O–ZnO–SiO_2..... 59

Figura 25. Representação da síntese dos precursores organossilanos. 63
Figura 26. Espectro no infravermelho das amostras $SiDbCl_2$ e $SiDb(NO_3)_2$. 69
Figura 27. (a) Espectro de RMN de ^1H, (b) espectro COSY da amostra $SiDbCl_2$. 70
Figura 28. Representação da reação de síntese do silsesquioxano iônico $SiDbCl_2$. 71
Figura 29. Espectro de RMN MAS de estado sólido de ^{29}Si da amostra $SiDbCl_2$. 72
Figura 30. Representação da estrutura mínima do $SiDbCl_2$. 73
Figura 31. Representação da contribuição dos átomos de oxigênio em grupos T^2 e T^3. 74
Figura 32. (a) Distribuição da função total de par G(r) para o $SiDbCl_2$; (b) representação de uma estrutura básica de POSS contendo grupos metil com grupos laterais, os átomos de Si, O, C e H estão nas cores bege, vermelho, cinza e branco, respectivamente. 75
Figura 33. Difratogramas de raios X das amostras $SiDbCl_2$ e $SiDb(NO_3)_2$. 76
Figura 34. Micrografia de TEM da amostra $SiDbCl_2$. 76
Figura 35. Representação da cela hexagonal, mostrando os vetores a e c e a distância interplanar do plano (100). 77
Figura 36. Simulação da distância entre átomos de silício em posição equivalente em dois cubos de Si-O-Si separados por grupos biciclos dissubstituídos (DD). 78
Figura 37. Representação da macroestrutura do $SiDbX_2$. 79
Figura 38. Termogramas das amostras de $SiDb(NO_3)_2$ e $AgNP/SiDb(NO_3)_2$. 88
Figura 39. Espectros de absorbância no UV-Vis da dispersão e dos filmes finos AgNP estabilizadas por $SiDb(NO_3)_2$. 89
Figura 40. Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão e histogramas de distribuição de tamanho das amostras (a) dispersão aquosa de $AgNP/SiDb(NO_3)_2$; (b) filmes de $AgNP/SiDb(NO_3)_2$ à temperatura ambiente, (c) à 170 °C e (d) à 200 °C. 90
Figura 41. Imagens de contraste de fase obtidas por AFM das amostras na temperatura ambiente (a) filme branco, (b) filme $AgNP/SiDb(NO_3)_2$; e tratados na temperatura de 200 °C (c) filme branco, (d) filme de $AgNP/SiDb(NO_3)_2$. 91
Figura 42. Imagens de topografia dos filmes de $AgNP/SiDb(NO_3)_2$ (a) na temperatura ambiente e (b) tratado na temperatura de 200 °C. 92
Figura 43. Evolução da espessura dos filmes de $AgNP/SiDb(NO_3)_2$ com a temperatura. 93
Figura 44. Espectro de XPS dos filmes de $AgNP/SiDb(NO_3)_2$ (a) na temperatura ambiente e (b) 200 °C. 94
Figura 45. Representação de mecanismo de ação das AgNP sobre uma bactéria gram-positiva, e a tendência de aumento da camada de AgO na superfície das AgNP após o processo de esterilização. 95
Figura 46. Representação da dupla função do $SiDb(NO_3)_2$ na formação de filmes de AgNP sobre vidro. 96
Figura 47. Fluxograma da obtenção das amostras de nanotubos de titânia impregnados com AuNP. 100
Figura 48. Micrografias de TEM das amostras (a) $NTTiO_x$ e (b) anatásio-NT. 106

Figura 49. Micrografias de TEM das amostras (a) A-1x, (b) AC-1x, (c) D-1x, (d) DC-1x, (e) AD-2x, (f) ADC-2x, (g) A-3x, (h) AC-3x, (i) AD-4x e (j) ADC-4x. 107
Figura 50. Difratogramas normalizados das amostras (a) não calcinadas e (b) calcinadas. ... 108
Figura 52. Espectros na região do IV das amostras calcinadas. 112
Figura 53. Representação das interfaces e interações presentes nos materiais não calcinados e calcinados. 113
Figura 54. Representação do processo de formação das amostras AC-1x, DC-1x e ADC-2x proposto. 114
Figura 55. Espectro de absorção das amostras (a) A-1x e AC-1x, (b) D-1x e DC-1x, (c) AD-2x e ADC-2x, (d) A-3x e AC-3x, (e) AD-4x e ADC-4x. 116
Figura 56. Gráfico de Tauc e valores de band gap das amostras (a) A-1x e AC-1x, (b) D-1x e DC-1x, (c) AD-2x e ADC-2x, (d) A-3x e AC-3x, (e) AD-4x e ADC-4x. 117
Figura 57. Degradação do corante Rodamina B promovido pelas amostras AC-1x, DC-1x, ADC-2x e P-25. 119
Figura 58. Produção de H_2 utilizando as amostras anatásio-NT, DC-1x, AC-3x e ADC-4x nas regiões de radiação (a) UV, (b) visível e (c) UV-Vis. 120
Figura 59. (a) Representação da proposta de mecanismo de transferência de cargas para as amostras contendo AuNP, (b) representação dos níveis de energia e potenciais de redução envolvidos no processo de produção de H_2 em um sistema de anatásio/AuNP sob a irradiação do comprimento de onda em 254 nm. 121
Figura 60. (a) Representação do $SiDbX_2$/ZnOAc, e espectros de RMN de ^1H das amostras (b) $SiDbCl_2$ / ZnOAc (c) $SiDb(NO_3)_2$ / ZnOAc. 129
Figura 61. Espectro na região do infravermelho das amostras $SiDbX_2$/ZnOAc. 130
Figura 62. Exemplos de arranjos que o grupo acetato pode assumir na interação com metal 131
Figura 63. Espectro de RMN-MAS de ^{29}Si das amostras (a) $SiDbCl_2$/ZnOAc e (b) $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc. 132
Figura 64. Proposta de estrutura local das amostras $SiDbX_2$/ZnOAc. 133
Figura 65. Espectros de XPS da amostra $SiDbCl_2$/ZnOAc (a) N 1s, (b) Cl 2p, (c) Si 2p e (d) Zn 2p. 135
Figura 66. Espectros de XPS da amostra $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc (a) N 1s, (b) Cl 2p, (c) Si 2p e (d) Zn 2p. 135
Figura 67. Difratogramas das amostras (a) $SiDbCl_2$, $SiDbCl_2$/ZnOAc e $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc, (b) Acetato de zinco dihidratado. 137
Figura 68. Curvas de TGA das amostras $SiDbCl_2$/ZnOAc e $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc. 138
Figura 69. Espectros de XPS da amostra $SiDbCl_2$/ZnOAc calcinada (a) N 1s, (b) Cl 2p, (c) Si 2p e (d) Zn 2p. 140
Figura 70. Espectros de XPS da amostra $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc calcinada (a) N 1s, (b) Cl 2p, (c) Si 2p e (d) Zn 2p. 140

Figura 71. Difratogramas das amostras (a) $SiDbCl_2$/ZnOAc na temperatura ambiente e 300 °C, e (b) $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc na temperatura ambiente e 300 °C, juntamente com os padrões de ZnO (JCPDS 00-036-1451) e hemimorfita (JCPDS 00-002-0562). 142
Figura 72. Micrografias de TEM da amostra $SiDbCl_2$ / ZnOAc calcinada (a) uma visão geral mostrando um material policristalino, e (b) a medida de espaçamento interplanar 143
Figura 73. Micrografias de TEM da amostra $SiDb(NO_3)_2$ / ZnOAc calcinada a 300 °C mostrando (a) espaçamento interplanar, e (b) estrutura hexagonal do ZnO, vista perpendicular ao plano (101). 143
Figura 74. Espectro de fotoluminescência da amostra $SiDbCl_2$ / ZnOAc (a) na temperatura ambiente e (b) 300 °C. 144
Figura 75 Espectro de fotoluminescência da amostra $SiDb(NO_3)_2$ / ZnOAc (a) na temperatura ambiente e (b) 300 °C. 144
Figura 76. Imagens de dispersões aquosas de partículas de $SiDbCl_2$/ZnOAc e $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc não calcinada e calcinada, sob luz (a)(c) natural, e (b)(d) ultravioleta. 145

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Resultados de análise de C, H, N e Cl das amostras $SiDbCl_2$ e $SiDb(NO_3)_2$. 74

Tabela 2. Valores de energia de ligação obtidos por XPS para as amostras de filmes de $AgNP/SiDb(NO_3)_2$ na temperatura ambiente e tratado a 200 °C. 93

Tabela 3. Atividade bactericida dos filmes branco e de $AgNP/SiDb(NO_3)_2$ contra a bacteria S. aureus, antes e depois de processos de esterilização a seco, a 170 °C por 1 h. 95

Tabela 4. Valores de área superficial, volume de poro e tamanho de grão de anatásio das amostras não calcinadas e calcinadas. 111

Tabela 5. Valores de áreas superficiais de sistemas à base de anatásio. 115

Tabela 6. Resultados de análise de C, H, N, Cl e Zn para as amostras $SiDbCl_2$/ZnOAc e $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc. 136

ABREVIATURAS

(%)Abs	Porcentagem de luz absorvida
(%)R	Porcentagem de luz total refletida
(%)T	Porcentagem de luz transmitida
(%)$\Delta Abs_{(AgNPs)}$	Porcentagem de luz absorvida pelas nanopartículas de prata
A-1x	Amostra com adição de um volume (1x) de dispersão de AuNP antes (A) do enrolamento dos nanotubos de trititanato.
A-3x	Amostra com adição de três volumes (3x) de dispersão de AuNP antes (A) do enrolamento dos nanotubos de trititanato.
AC-1x	Amostra A-1x calcinada
AC-3x	Amostra A-3x calcinada
AD-2x	Amostra com adição de dois volumes (2x) de dispersão de AuNP, um antes e outro depois (AD) do enrolamento dos nanotubos de trititanato.
AD-4x	Amostra com adição de quatro volumes (4x) de dispersão de AuNP, três antes e um depois (AD) do enrolamento dos nanotubos de trititanato.
ADC-2x	Amostra AD-2x calcinada
ADC-4x	Amostra AD-4x calcinada
AgNPs	Nanopartículas de Prata
AQ	Amônio Quaternário
ATP	Adenosina Trisfosfato
AuNPs	Nanopartículas de Ouro
CFU	*Colony-Forming Unit*
CP/MAS	*Cross Polarization Magic Angle Spinning*
CPTMS	3-cloropropiltrimetoxisilano
D-1x	Amostra com adição de um volume (1x) de dispersão de AuNP depois (D) do enrolamento dos nanotubos de trititanato.
DABCO	1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano
DC-1x	Amostra D-1x calcinada
DD	Grupo DABCO dissubstituído

DM	Grupo DABCO monossubstituído
DRX	Difração de Raios X
FAC	*Film Applicator Coating*
IV	*Espectroscopia na Região do Infravermelho*
MNP	Nanopartículas metálicas
NHE	*Normal Hydrogen Electrode*
$NSTiO_x$	Nanofolhas de trititanato (do inglês nanosheets)
$NTTiO_x$	Nanotubo de trititanato
PMO	*Periodic Mesoporous Organosilane*
POMS	*Polyhedral Oligomeric Metal Silsesquioxane*
POSS	*Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane*
PTFE	Politetrafluoretileno
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
S. aureus	*Staphylococcus aureus*
$SiDb(NO_3)_2$	Nitrato de 1,4-bis-(3-propilsilil)diazoniabiciclo[2.2.2]octano silsesquioxano
$SiDbCl_2$	Cloreto de 1,4-bis(3-propilsilil)diazoniabiciclo[2.2.2]octano silsesquioxano
$SiDbX_2$	X = cloreto ou nitrato, logo Cloreto/Nitrato de 1,4-bis-(3-propilsilil)diazoniabiciclo[2.2.2]octano
SIZn	Silsesquioxano Iônico contendo Zinco
TEM	*Transmission Electron Microscopy*
TSA	*Trypticase Soy Agar*
TSB	*Tryptic Soy Broth*
UV-Vis	Ultravioleta Visível
XPS	*X-ray Photoelectron Spectroscopy*
ZnAcO	Acetato de Zinco
ZnSiO	Silicatos de Zinco

RESUMO

No presente trabalho foram estudadas a estrutura local e a macroestrutura do silsesquioxano iônico contendo o grupo catiônico 1,4-diazoniabiciclo[2.2.2]octano ($SiDbX_2$, onde X = Cl^- ou NO_3^-), e suas múltiplas funcionalidades. Primeiramente, mostrou-se que a síntese deste silsesquioxano iônico em ponte pelo método sol-gel produz uma mistura de dois organossilanos, os quais formam uma estrutura poliédrica tipo POSS. A estrutura poliédrica formada é constituída por siloxanos (Si–O–Si) conectada pelo grupo orgânico em ponte. Por sua vez, essa estrutura poliédrica se autoorganiza para produzir empacotamento hexagonal ABCA. Este é o primeiro relato de uma estrutura de POSS para silsesquioxanos em ponte obtidos diretamente pela condensação de organossilanos em ponte. As propriedades inerentes à este tipo de silsesquioxano iônico permitiram seu uso no recobrimento de lâminas de vidro e de nanotubos de trititanato, na estabilização de nanopartículas metálicas e na produção de silsesquioxanos de zinco. Quando utilizado na formação de filmes sobre superfície de vidro plano, o $SiDb(NO_3)_2$ atuou como agente estabilizante e de adesão de nanopartículas de prata (AgNP). Os filmes contendo AgNP apresentaram estabilidade térmica até temperaturas próximas a 200 °C, visto que não houve alterações na espessura dos filmes. Estes filmes também mostraram excelente atividade bactericida contra *S. aureus*, mesmo após ciclos de esterilização a 170 °C. Quando usado no revestimento de nanotubos de trititanato, o $SiDbCl_2$ atuou como agente de estabilização e adesão de nanopartículas de ouro (AuNP), e também como agente anti-sinterizante da titânia. Dessa forma, a titânia resultante manteve as propriedades microstruturais dos nanotubos de trititanato e teve suas propriedades ópticas melhoradas, possibilitando um desempenho fotocatalítico melhor que anatase P-25. Quando usado na produção de compostos de zinco contendo silsesquioxanos iônicos (SIZn), o $SiDbX_2$ possibilitou a obtenção de precursores se Zn para síntese, em baixa temperatura, de cristais de óxido de zinco ou silicato de zinco. A identidade do cristal obtido apresentou-se dependente do contra-íon utilizado. Os materiais resultantes apresentaram propriedades fotoluminescentes, com emissão no visível.

ABSTRACT

Herein, the local and macrostructure of the ionic silsesquioxane containing the group 1,4-diazoniabycicle[2.2.2]octane ($SiDbX_2$, X = Cl^- or NO_3^-) was elucidate, and its role in different systems was also studied. Firstly, it was shown that the synthesis of $SiDbX_2$ by sol-gel method led to a mixture of two organosilanes. This silsesquioxane presented cages of POSS structure as its local organization. It was also proposed that these cages of Si–O–Si were linked to each other by the bridged organic component. These POSS structures showed a self-assembly of presenting a hexagonal packing (ABCA). This is the first report of a POSS structure for a bridged silsesquioxane obtained by direct condensation of bridged organosilanes. The inherent properties of the $SiDbX_2$ allowed it to be able to produce films onto flat glass surface, to coat trititanate nanotubes, to stabilize metal nanoparticles and to originate new zinc silsesquioxanes. Thus, it was possible to evaluate the $SiDbX_2$ influence in different kind of systems. In this way, when the $SiDb(NO_3)_2$ was applied to form films onto glass, it acted as stabilizer and adhesion agent of silver nanoparticles (AgNP) on glass surface. The AgNP films presented thermal stability under temperatures up to 200 °C, considering the unchanged film thickness. These films also showed excellent antibacterial activity against *S. aureus* due to a sinergetical mechanism produced by AgNP and quaternary ammonium groups presented in $SiDb(NO_3)_2$ structure. This antibacterial activity of AgNP films kept high even after cycles of sterilization at 170 °C. In the second study, the $SiDbCl_2$ was used as stabilizer and adhesion agent of gold nanoparticles (AuNP) onto trititanate nanotubes surface. It also assumed the role of anti-sintering agent of titania matrix. The presence of $SiDbCl_2$ led to titania materials keep the microstructural properties of trititanate nanotubes. The final titania materials presented an increased optical property, making these materials more efficient photocatalytically than P-25. At last, the $SiDbX_2$ were used as precursor to synthesize new zinc compounds containing ionic silsesquioxanes (SIZn). These SIZn originate, at low temperature, crystals of zinc silicate and zinc oxide, the identity os the crystal obtained depended on the SIZn counterion. The final materials presented photoluminescence with emission in visible region.

Introdução

1. Introdução

Os silsesquioxanos são materiais híbridos a base de sílica que apresentam a fórmula geral R-$SiO_{1,5}$, onde R é uma cadeia orgânica lateral.[1,2] Estes compostos podem ser obtidos pelas reações de hidrólise e condensação de grupos alcoxissilano altamente reativos presentes nos precursores organossilanos (RSiO-R'), ou na reação de haletos de silício com alcoxisilanos ou dialquil éter em presença de um ácido de Lewis como catalisador.[3,4] Os silsesquioxanos vem sendo utilizados na otimização de propriedades térmicas, químicas e mecânicas de polímeros devido a presença das ligações estáveis Si-O-Si na sua estrutura.[5–7] A interação de grupos SiO-H presentes nos silsesquioxanos com matrizes inorgânicas, como sílica, alumina e titânia, permite que os mesmos recubram a superfície de tais matrizes, fornecendo à essas, propriedades inerentes dos grupos orgânicos (R) presentes na estrutura dos silsesquioxanos.[8,9] Desta forma, a combinação das propriedades dos componentes orgânico e inorgânico dos silsesquioxanos permite que os mesmos possam ser utilizados na estabilização de nanopartículas metálicas (MNP),[10–12] na produção filmes sobre superfícies inorgânicas,[8,13–15] na dispersão de nanotubos de carbono em matrizes cerâmicas e polímeros,[16,17] na síntese de novos compostos como silsesquioxanos metálicos,[18–20] e também que possam ser aplicados como catalisadores heterogêneos,[21,22] adsorventes de contaminantes de efluentes,[23] agentes antimicrobianos,[10,24] e em sistemas para liberação de fármacos. [25–27]

A capacidade de recobrimento de matrizes inorgânicas aliadas com a possibilidade de estabilização de MNPs pode ampliar o campo de aplicações dos silsesquioxanos na área de novos materiais. Alguns exemplos seriam a produção de filmes de nanopartículas de prata (AgNP) sobre superfícies de vidro e o recobrimento de matrizes porosas de TiO_2 com o sistema silsesquioxano/MNP.

Outras vantagens também poderiam ser percebidas com a utilização de silsesquioxanos no recobrimento de matrizes porosas de TiO_2. O TiO_2 é um semicondutor que na forma cristalina anatásio é muito utilizado como fotocatalisador, visto que seu *band gap* é de 3,2 eV.[28,29] Entretanto, a produção de matrizes de anatásio com elevada área superficial é difícil, visto que o processo de cristalização do TiO_2 conduz ao fechamento dos poros, e a redução drástica da área superficial.[30–32] Desta forma, sabe-se que a adição de compostos contendo Si-O na síntese destas matrizes de anatásio dificulta o processo de cristalização, e consequentemente, torna a diminuição da área superficial mais sutil.[33–35] Assim, a utilização de silsesquioxano possibilitaria a inserção de AgNP e AuNP neste tipo sistema, o que poderia ampliar a região em que o fotocatalisador atuaria no espectro eletromagnético.

A basicidade de Lewis dos átomos de oxigênio presentes nos grupos silanóis contidos na estrutura dos silsesquioxanos,[3] não somente permite a reação dos mesmos com superfícies de óxidos metálicos e SiO_2, mas também possibilita a reação dos silsesquioxanos com precursores organometálicos.[18,19] Existem na literatura relatos de sínteses de complexos de silsesquioxanos de titânio, zinco, boro, lítio, gálio, alumínio, dentre outros.[18,19,36] Grande parte destes compostos vem sendo utilizados na catálise homogênea, como na polimerização de

rac-lactídeo.[18,19] No entanto, são poucos os trabalhos que produzem silsesquoxanos metálicos visando a obtenção de nanopartículas cristalinas, as quais podem apresentar propriedades óticas e eletrônicas diferenciadas.

Considerando as diversas áreas de atuação apresentadas pelos silsesquioxanos, o Laboratório de Sólidos e Superfícies vem explorando novas aplicações para estes compostos, bem como, desenvolvendo novas espécies carregadas. Dentre esses compostos, destaca-se o silsesquioxano iônico 1,4-bis-(3-propilsilil)diazoniabiciclo[2.2.2]octano ($SiDbCl_2$). O $SiDbCl_2$ foi sintetizado pela primeira vez no ano de 2006,[37] e desde então o mesmo vem sendo utilizado na estabilização de MNP,[10,38] na formação de filmes sobre superfície de vidro [8,39] e na adsorção de espécies aniônicas, como corantes.[40,41] Entretanto, a estrutura do $SiDbCl_2$ e seus derivados ($SiDbX_2$, $X=NO_3^-$) não foi elucidada até o presente momento. Portanto, neste trabalho pretende-se desvendar a estrutura do $SiDbX_2$ e apresentar como novas aplicações para o mesmo a produção de filmes finos de AgNP estabilizadas por $SiDb(NO_3)_2$ termicamente estáveis, a obtenção de matrizes de anatásio de elevada área superficial na presença do sistema $SiDbCl_2$/AuNP, e a síntese de um silsesquioxano iônico de zinco visando a produção de nanopartículas cristalinas de silicato de zinco.

Objetivos

2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais

Determinar a estrutura do silsesquioxano iônico contendo o grupo diazoniabiciclo[2.2.2]octano bem como explorar possibilidades de seu uso no desenvolvimento de novos materiais com propriedades diferenciadas.

2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Elucidar a estrutura do silsesquioxano 1,4-bis-(3-propilsilil)diazoniabiciclo[2.2.2]octano.
- Utilizar o silsesquioxano iônico como agente de estabilização e de adesão de nanopartículas para obtenção de filmes finos contendo AgNP em superfície plana de vidro.
- Avaliar a estabilidade térmica dos filmes contendo AgNP.
- Avaliar as propriedades antibacterianas de filmes finos AgNP aderidas na superfície de vidro.
- Utilizar silsesquioxano iônico como agente de estabilização e adesão de nanopartículas de ouro na superfície de nanotubos de trititanato.
- Utilizar silsesquioxano iônico como agente inibidor de sinterização de anatásio, visando a obtenção titânia com alta área específica.
- Avaliar as propriedades fotocatalíticas de anatásio contendo AuNP, na decomposição de rodamina B e na produção de H_2.
- Desenvolver precursores de zinco contendo silsesquioxano iônico para serem aplicados na síntese de compostos cristalinos de zinco, em baixas temperaturas.

Revisão Bibliográfica

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos

A busca pelo desenvolvimento de materiais com propriedades físico-químicas únicas é um desafio que se perpetua desde o início da ciência dos materiais. Um dos meios que os cientistas encontraram de alcançar esse objetivo foi a combinação de compostos orgânico e inorgânico, nos quais os materiais obtidos apresentavam não uma soma de propriedades, mas sim um material com propriedades novas e diferentes dos seus precursores.[3,4,42] A combinação de compostos orgânico e inorgânico começou no início da Era Industrial, onde eram misturados compostos como o TiO_2 a solventes e surfactantes, na produção de tintas.[4,42] Com o desenvolvimento da indústria de polímeros, compostos inorgânicos como argilas e minerais eram adicionados aos polímeros para melhorar as propriedades destes compostos orgânicos.[42] Entretanto, estas misturas ocorriam geralmente em um nível micrométrico, onde são chamados de compósitos. O termo “material híbrido” somente começou a ser utilizado na década de 1990,[43] onde definiu-se que materiais híbridos orgânico-inorgânico são aqueles nos quais os precursores utilizados estão dispersos em um nível nanométrico ou molecular.[3,43] O método mais utilizado para a obtenção de materiais com esse nível de dispersão de seus componentes é o método sol-gel. Este método vem sendo escolhido devido tratar-se de um método simples, pois o mesmo pode ser realizado em condições brandas de temperatura e pressão, possibilitando a inserção de biomoléculas como componentes orgânicos, por exemplo.[3,44] O método sol-gel é baseado nas reações de hidrólise e condensação de precursores de alcóxidos metálicos ou de silício, ou também halogenetos de metais.[45,46] Este método será melhor discutido no próximo tópico

Os componentes orgânico e inorgânico podem estar dispersos em arranjos com diferentes natureza de interface. Desta forma, os materiais híbridos orgânico-inorgânicos são distribuídos nas classes I, II e III, como representado na Figura 1.[4,43] As classes são definidas como: (a) Classe I: nesta classe os componentes orgânico e inorgânico estão ligados por interações como forças de van der Waals, ligação iônica e ligação de hidrogênio (Figura 1a). Como exemplos são conhecidos: o aprisionamento de moléculas de corante dentro da rede inorgânica, a dispersão de partículas inorgânicas em cadeias poliméricas, e a formação de cadeias poliméricas orgânica e inorgânica interpenetrável; (b) Classe II: nesta classe os compostos orgânico e inorgânico estão ligados covalentemente ou por ligações iônico-covalentes (Figura 1b). Podem-se citar como exemplo os materiais de alcóxidos de silício organofuncionalizados. (c) Classe III: nesta classe há uma mistura de interações fracas, como na classe I, e ligações fortes, como na classe II, um exemplo desta classe é o material obtido a partir de um polímero que contém alcoxissilanos em sua estrutura (Figura 1c).[3,4,42,43]

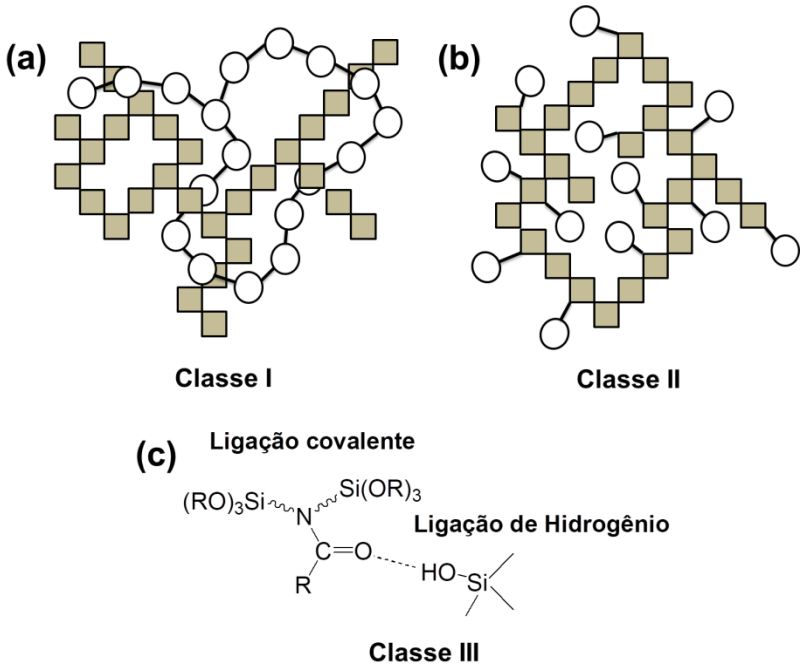

Figura 1. Representação das classes de materiais híbridos orgânico-inorgânicos. (Figura adaptada das referências 3 e 43).

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos da classe II podem ser subdivididos em mais dois tipos: pendente e em ponte, como representado na Figura 2. Os materiais pendentes são aqueles nos quais o precursor orgânico possui somente um ponto de polimerização, assim, o mesmo se liga à matriz inorgânica de forma pendente (Figura 2a). Já nos materiais em ponte são utilizados precursores orgânicos que apresentam dois ou mais pontos de polimerização, consequentemente formando uma ponte entre os precursores inorgânicos (Figura 2b).[3] Os materiais do tipo pendente e em ponte possuem características distintas, onde os materiais em ponte, por exemplo, geralmente possuem uma maior organização que os materiais pendentes. Esta organização pode ser causada por interações π -π e ligações de hidrogênio entre os grupos orgânicos, bem como, pela utilização de grupos orgânicos rígidos, que podem impor sua organização ao material final.[1,3,47]

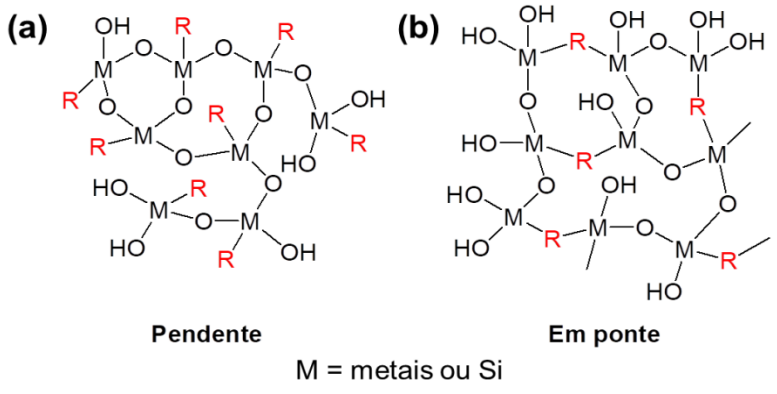

Figura 2. Representação de materiais híbridos de classe II (a) pendente e (b) em ponte. (Figura adaptada da referência 3).

A síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos também pode ter o propósito de arquitetar a porosidade de matrizes inorgânicas, onde os grupos orgânicos são inseridos com o objetivo de servir como molde para o tamanho de poro. Assim, quando macromoléculas são utilizadas como componentes orgânicos no material híbrido de classe I,[48] o mesmo pode levar à formação de poros após sua eliminação por calcinação. O tamanho dos poros varia com a natureza da macromolécula. O sucesso desta estratégia somente é alcançado quando há uma alta dispersão dos componentes orgânico e inorgânicos, caso contrário, se houver a separação das fases o material resultante provavelmente não apresentará porosidade uniforme. Em materiais híbridos de classe II, como os componentes orgânico e inorgânico estão ligados covalentemente, ambos compõem a estrutura do sólido como um todo. Desta forma, visando obter uma estrutura de poros homogênea, os componentes orgânicos devem ser eliminados da estrutura de forma branda, pois a estrutura da matriz inorgânica sofre um rearranjo com a saída das cadeias orgânicas.[49] Por fim, o material resultante apresenta microporos ou mesoporos e elevada área superficial.[48–51] A Figura 3 traz uma representação destes processos, apresentando a sílica como base da matriz inorgânica.

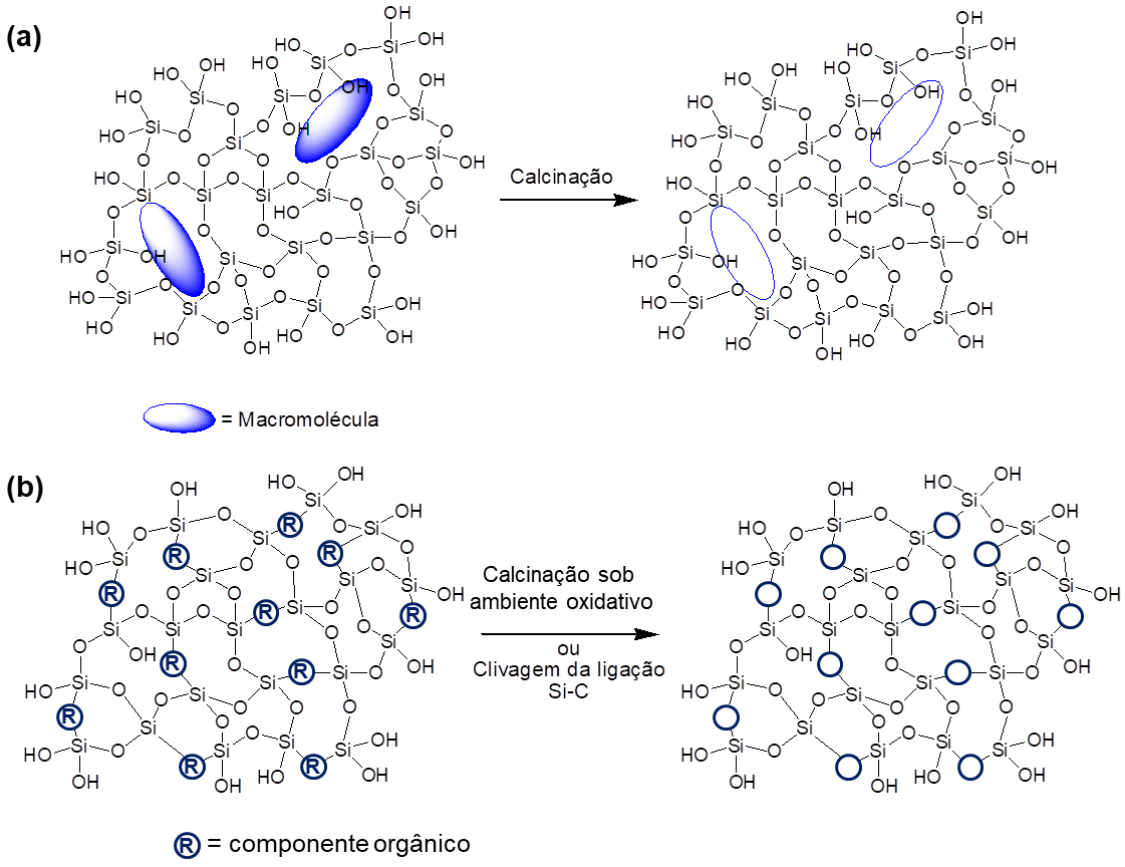

Figura 3. Representação da formação de poros em matrizes de sílica a partir de materiais híbridos orgânico-inorgânicos de (a) classe I e (b) classe II.
(Figura adaptada da referência 49).

3.2. Método Sol-Gel de Síntese

O método sol-gel de síntese, assim como citado no item acima, é um dos métodos mais utilizados na obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos.[3,4] Porém, muito antes do início do desenvolvimento de materiais híbridos o método sol-gel já era utilizado na produção de matrizes inorgânicas puras ou dopadas, como a sílica, por exemplo. O termo "sol-gel" surgiu em meados do século XIX, no trabalho de Graham sobre sílica coloidal.[52,53] Desde então, inúmeros avanços foram realizados com a utilização do método sol-gel para obtenção de matrizes inorgânicas. Um destes avanços ocorreu em 1866, quando Nobel descobriu que a nitroglicerina tornava-se quimicamente estável quando adsorvida em diatomito (um minério de SiO_2), permitindo seu transporte de forma mais segura.[53] Na atualidade, sílicas porosas obtidas por sol-gel são amplamente aplicadas em sistemas de liberação de fármacos, sensores de gás, na catálise heterogênea, entre outros.[54–56]

No método sol-gel são obtidas dispersões de partículas coloidais com dimensões entre 1 e 100 nm, constituindo o sol. Para a formação do gel ocorre a ligação entre as partículas coloidais ou espécies moleculares, conduzindo à formação de uma rede tridimensional a qual retém a fase líquida em seus interstícios.[4,57] A formação do sol envolve as reações de hidrólise e condensação dos precursores, enquanto o crescimento da rede, e a consequente formação da fase gel, ocorre devido às reações de condensação, estas duas etapas juntas compõem o processo conhecido como gelificação do material. Em geral, utiliza-se no método sol-gel precursores de alcóxidos metálicos, M(OR), onde M é um íon metálico, como alumínio, metais de transição e silício, enquanto R trata-se de um grupo alquila. A etapa de hidrólise do processo sol-gel envolve a transformação dos grupos alcóxidos em grupos hidroxila (M–OH). Já a etapa de condensação consiste na reação entre os grupos M–OH, ou entre M–OH e M(OR) para a formação de espécies M–O–M, e subprodutos água ou álcool.[3,4,45] A representação das reações do processo sol-gel partindo de alcóxidos metálicos é mostrada na Figura 4.

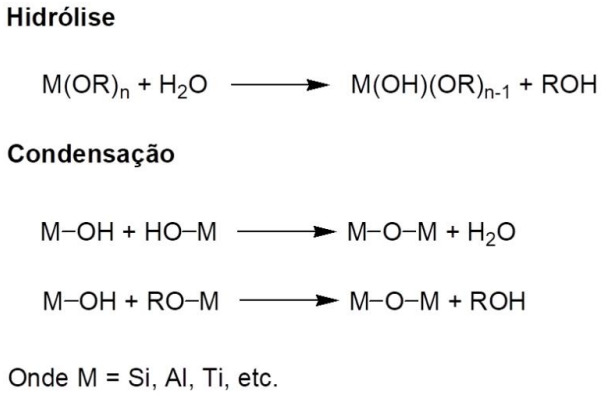

Figura 4. Reações de hidrólise e condensação de um alcóxido metálico em um processo sol-gel. (Figura adaptada da referência 3).

A cinética do processo sol-gel para precursores de silício é mais lenta se comparada com a cinética de precursores metálicos, como o titânio e o alumínio. Por este motivo a descrição das reações constituintes deste processo são melhor relatadas para precursores à base de silício.[3,4,45,49] Essa característica permite que a estrutura do material final de sílica possa ser planejada e modificada, possibilitando a inserção de outros componentes, como compostos orgânicos e nanopartículas metálicas.[36,44] Por outro lado, apesar da cinética de reação lenta propiciar modificações desejadas na estrutura do material, a mesma torna o processo de obtenção desse material muito demorada, podendo levar semanas para o seu término. Por este motivo são utilizados catalisadores, os quais podem ter caráter ácido ou básico. A escolha do catalisador a ser utilizado deve ser realizada com cautela, pois a estrutura do material é alterada dependendo da identidade do catalisador.[3,45,58]

Os catalisadores ácidos e básicos catalisam as reações de hidrólise e condensação de formas diferentes (Figura 5), conduzindo à produção de materiais com estruturas distintas.[3,45,58] Considera-se que na catálise ácida ocorra um ataque nucleofílico do átomo de oxigênio do alcóxido metálico ao próton presente no meio, e então uma molécula de água ataca o átomo de silício. Enquanto, em um catalisador básico, há um ataque nucleofílico do grupo OH^- ao silício, levando à eliminação de um grupo alcóxido.[3,58] Já em relação às reações de condensação, acredita-se que com a utilização de um catalisador ácido estas reações ocorram devido à um ataque nucleofílico de um grupo silanol a um silício que apresenta grupos hidroxila protonados.[58] Quanto maior a basicidade de um grupo silanol, maior será a tendência do mesmo ser protonado. Desta forma, visto que a basicidade dos grupos silanóis cresce com o aumento no número de grupos hidroxila ligados ao átomo de silício, a reação de condensação ocorrerá entre grupos hidroxila de posições terminais de uma cadeia ou com um monômero $Si(OH)_4$.[58] Por esta razão, a utilização de catalisadores ácidos levam à formação de um gel polimérico, que após a secagem origina uma matriz compacta contendo microporos.[3] Por outro lado, com a utilização de um catalisador básico os grupo OH^- desprotonam os grupos silanóis, formando espécies SiO^-. Então, as espécies SiO^- atacam outros átomos de silício que compõe o grupo Si–OH, fazendo com que diminua a densidade eletrônica nos átomos de silício, e aumentando a acidez dos prótons dos demais grupos hidroxila ligados à tais átomos de silício. Assim, serão formados grupos SiO^- mais facilmente em espécies mais condensadas, e como consequência a condensação predominantemente ocorrerá entre espécies pequenas com poucas ramificações e espécies volumosas e altamente condensadas.[58] Então, os materiais obtidos por catálise básca apresentarão partículas primárias esféricas, as quais originarão materiais mesoporosos.[3]

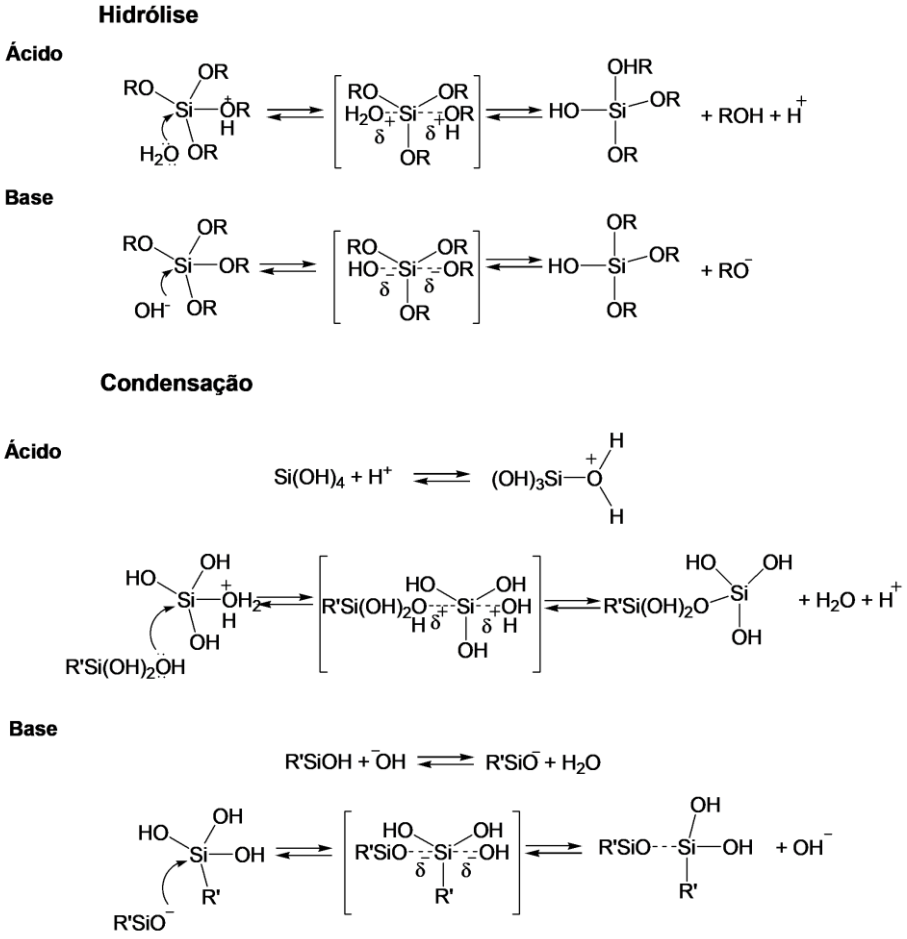

Figura 5. Representação das reações de hidrólise e condensação com a utilização de catalisadores ácidos e básicos. (Figura adaptada da referência 58).

3.3. Silsesquioxanos

Os silsesquioxanos são uma família de materiais híbridos orgânico-inorgânico de classe II obtidos pelo método sol-gel, nestes materiais são utilizados organossilanos como precursores.[3] O termo silsesquioxano está relacionado ao prefixo grego "*sesqui*", que refere-se a um e meio, visto que estes materiais apresentam a fórmula geral R–$SiO_{1,5}$, para a forma pendente, e $_{1,5}$OSi–R–$SiO_{1,5}$, para a forma em ponte, onde R é uma cadeia orgânica.[1,2] Os silsesquioxanos vem sendo utilizados na otimização de propriedades térmicas, químicas e mecânicas de polímeros devido à presença das ligações estáveis Si-O-Si na sua estrutura.[5,59,60] Assim, para serem inseridos nas estruturas dos polímeros os silsesquioxanos devem apresentar grupos orgânicos passíveis de funcionalização,[59] onde os mesmos podem diretamente ligar-se ao polímero ou servirem de pontos que reagem com estruturas capazes fazê-lo.[13,61,62] Por outro lado, a porção inorgânica do silsesquioxano possibilita outras funcionalidades a este material, como por exemplo, a formação de recobrimentos de matrizes inorgânicas. A interação de grupos SiO-H presentes nos silsesquioxanos com matrizes

inorgânicas, como sílica, alumina e titânia, permite que os mesmos recubram a superfície de tais matrizes, fornecendo à tais materiais as propriedades inerentes aos grupos orgânicos (R) contidos na estrutura do silsesquioxano.[8,9] Desta forma, a combinação das propriedades dos componentes orgânico e inorgânico dos silsesquioxanos permitem que os mesmos possam ser utilizados na estabilização de nanopartículas metálicas (MNP),[10–12] produção filmes,[8,13–15] na dispersão de nanotubos de carbono em matrizes cerâmicas e polímeros,[16,17] na síntese de silsesquioxanos metálicos,[18–20] bem como, possam ser aplicados como catalisadores heterogêneos,[21,22] adsorventes de contaminantes de efluentes,[23] agentes antimicrobianos,[10,24] e em sistemas para liberação de fármacos,[25–27] entre outros.

A família dos silsesquioxanos é grande devido ao elevado número de cadeias orgânicas que podem ser incorporadas à estrutura do organossilano, bem como, às estruturas que estes materiais podem assumir. Assim, considerando somente algumas características estruturais os silsesquioxanos podem ser classificados: (i) quanto a carga: (a) neutro – não possui carga no grupo orgânico; (b) iônico – a cadeia orgânica apresenta-se carregada; (ii) quanto ao número de átomos de silício ligados ao mesmo grupo orgânico (como mostrado para materiais híbridos de classe II na Figura 2): (a) pendente – somente um átomo de silício está ligado a cada grupo orgânico; (b) em ponte – dois ou mais átomos de silício estão ligados à mesma cadeia orgânica;[1,3] (iii) quanto à organização estrutural (Figura 6):[5,63] (a) amorfo – não há organização a longa distância; (b) escada– os grupos Si-O-Si estão organizados na forma de escada, porém existem leves defeitos na cadeia principal de Si-O-Si;[64,65] (c) multicamadas – o componente inorgânico (Si-O-Si) do silsesquioxano produz camadas, as quais são separadas pelas cadeias orgânicas;[5,66,67] (d) oligômeros poliédricos (POSS) – as porções inorgânicas Si-O-Si assumem um formato poliédrico, sendo o mais comum o cubo $(RSiO_{1,5})_8$ também conhecido como T^8.[68,69]

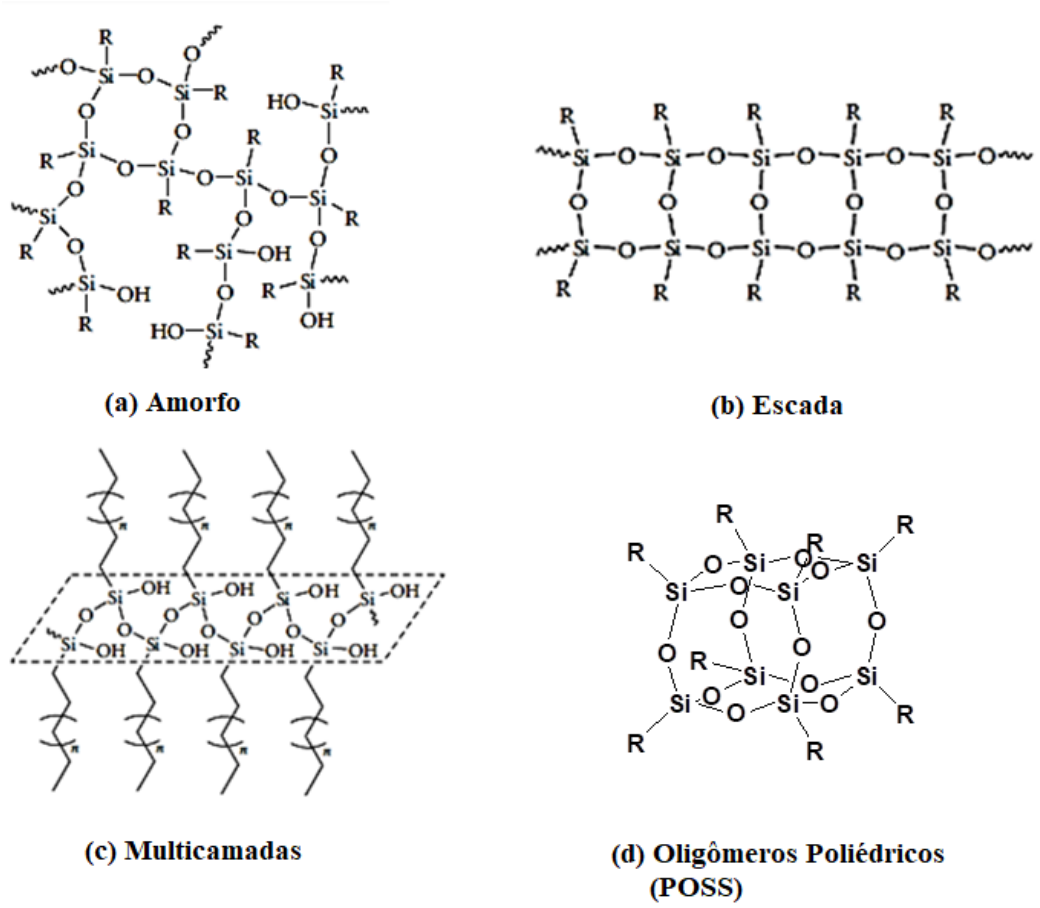

Figura 6. Organização estrutural dos silsesquioxanos. (Figura adaptada da referência 5).

A identidade da porção orgânica do silsesquioxano, em geral, define a finalidade do material. Componentes orgânicos que apresentam cargas iônicas, que em sua maioria é proveniente de grupos amônio quaternário,[10,70] usualmente são utilizadas na adsorção de espécies aniônicas e como agentes antibacterianos.[71–73] A presença de cargas iônicas também auxilia a dispersão destes silsesquioxanos iônicos em solventes com constantes dielétrica elevadas, como água,[10,74] tornando possível a utilização de tais sistemas em meios biológicos e em reações realizadas em tais solventes.[10,74] Silsesquioxanos em ponte contendo grupos orgânicos rígidos vem sendo utilizados na produção de organosílicas mesoporosas organizadas,[75] e no direcionamento de poros de matrizes inorgânicas.[76] Espécies orgânicas com propriedades luminescentes também vêm ganhando espaço na família dos silsesquioxanos, pois as mesmas são muito utilizadas na obtenção de sólidos luminescentes, bem como no monitoramento da liberação de fármacos.[77,78]

Assim como a identidade do componente orgânico do silsesquioxano é importante para a definição das propriedades do material, a porção à base de sílica também exerce influência nas propriedades do silsesquioxano. Além de atribuir maior estabilidade mecânica e térmica para o silsesquioxano, a rede de Si–O–Si dá origem a organização de curto alcance destes materiais. As estruturas do tipo escada possuem uma estrutura de folha, a qual leva o material a apresentar anisotropia em sua estrutura, visto que o mesmo possui uma rede unidimensional

de Si–O–Si.[5] Dentre as formas auto-organizadas da rede Si–O–Si, os silsesquioxanos com organização poliédrica, conhecidos como POSS (do inglês – *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane*), são os mais estudados. Estas estruturas são consideradas as menores partículas de sílica suscetíveis à funcionalização.[59] Por esta razão, os POSS são muito utilizados como blocos na composição de polímeros mais resistentes mecânica e termicamente.[59,60,79] Organizações de longo alcance, em geral, são impostas pelo componente orgânico do silsesquioxano.[47,64,78]

3.3.1.Silsesquixanos em ponte

Os silsesquioxanos em ponte, como mencionado acima, são materiais híbridos à base de sílica da classe II. Nestes materiais os componentes orgânicos conectam dois ou mais átomos de silício, formando pontes.[1,3] As fórmulas mínimas de silsesquioxanos em ponte estão representadas na Figura 7, onde foi considerada a reticulação total dos grupos silanóis. Enquanto os silsesquioxanos de forma pendente apresentam uma razão R/S igual a 1, os silsesquioxanos em ponte possuem uma razão R/Si >1, sendo que esta diminui com o aumento do número de átomos de silício ligados ao mesmo grupo orgânico. No entanto, sabe-se que em grande parte dos casos estes materiais apresentam espécies de silício que não estão completamente reticuladas. Por esta razão, a fórmula mínima de silsesquioxanos em ponte parcialmente reticulados deve considerar o número de grupos silanóis presentes nas suas estruturas, os quais irão influenciar na proporção de átomos de oxigênio e hidrogênio em relação aos átomos de silício. Desta forma, a fórmula mínima destes materiais passa a ser $RSiO_{1,5+n}H_{2n}$.[3]

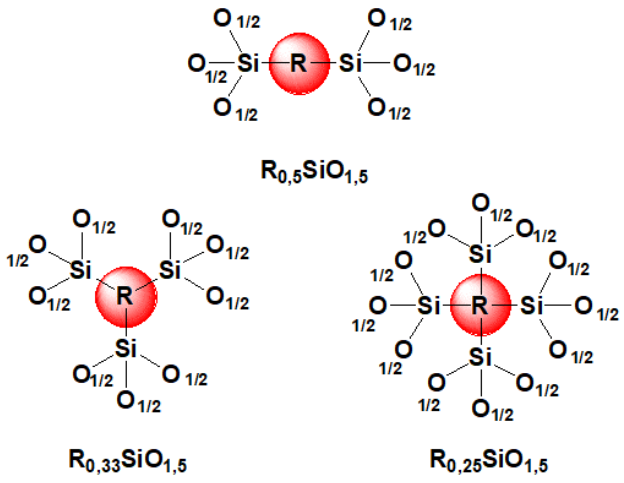

Figura 7. Representação da estrutura completamente reticulada de silsesquioxanos em ponte e suas fórmulas mínimas. (Figura adaptada da referência 3).

Os silsesquioxanos em ponte podem assumir diferentes organizações dependendo da forma em que foram sintetizados. As organizações lamelar e do tipo escada são observadas para silsesquioxanos em ponte quando os mesmos são obtidos pelo método sol-gel.[65,80] Por outro lado, a estrutura poliédrica de POSS é alcançada por um silsesquioxano em ponte quando é realizada funcionalização de cubos utilizando a mesma cadeia orgânica para conectá-los.[23,70,81] Entretanto, alguns estudos sobre a organização assumida pelos silsesquioxanos em ponte obtidos por sol-gel não mostram resultados suficientes para suportar a proposta de estrutura, ou simplesmente não é abordada.[64,82] Por esta razão, a realização de estudos mais detalhados sobre este tema ainda são necessários.

No entanto, apesar de ainda existirem algumas lacunas nos conhecimentos sobre a identificação estrutural de um silsesquioxano em ponte, os mesmos não deixam de ser utilizados nas mais diversas áreas. Na nanomedicina, por exemplo, os silsesquioxanos em ponte são amplamente aplicados na síntese de matrizes mesoporosas à base de sílica visando propriedades como a biodegradabilidade.[83,84] A biodegradabilidade de uma matriz à base de sílica pode ser alcançada através da utilização de um silsesquioxano em ponte que possua um componente orgânico que possa ser degradado por algum agente do meio em que o material será aplicado.[83,84] Já no desenvolvimento de dispositivos óptico-eletrônicos os silsesquioxanos em ponte destacam-se frente aos seus análogos pendentes, devido a utilização de moléculas aromáticas que podem ser colocadas entre átomos de silício, assim, ganhando maior estabilidade.[1,85] Na área de catálise, os silsesquioxanos em ponte podem dar origem a organossílicas mesoporosas periódicas (PMO do inglês *Periodic Mesoporous Organosilica*),[1] as quais são amplamente utilizadas como catalisadores heterogêneos, visto a elevada dispersão dos grupos modificadores ao longo da estrutura do material.[75]

3.3.1.1. Silsesquioxano Poliédrico Oligomérico (POSS)

As pesquisas envolvendo a síntese e utilização de POSS vêm crescendo expressivamente nos últimos 10 anos. Segundo dados obtidos no *Web of Science* em janeiro de 2018, este aumento foi de quase 150% entre os anos de 2007 e 2017. Estes resultados indicam a necessidade que existe de obter cada vez mais novas composições para estrutura dos POSS que permitam a utilização dos mesmos nos mais variados meios. O primeiro relato de silsesquioxanos oligoméricos foi realizado em 1946 por Donald Scot,[86] e somente em 1965 foram descritas por Brown e Vogt, as primeiras estruturas poliédricas de silsesquioxanos oligoméricos.[87] As estruturas poliédricas propostas por Brown e Vogt em seu artigo são compostas por 6 e 7 átomos de silício em seus vértices, como mostrado na Figura 8. As espécies de silício possuem uma nomenclatura própria, onde o fator decisivo é o número de átomos de oxigênio ligados diretamente ao silício. Assim, as espécie silício que estão ligadas a um, dois ou três átomos de oxigênio são conhecidas como espécies M (SiR_3OR'), D ($SiR_2(OR')_2$) e T ($SiR(OR')_3$), respectivamente. Assim, a nomenclatura utilizada para definir o

tipo de poliedro formado por um silsesquioxano utiliza-se T^n, onde *n* é o número de átomos de silício que compõem a estrutura.[88]

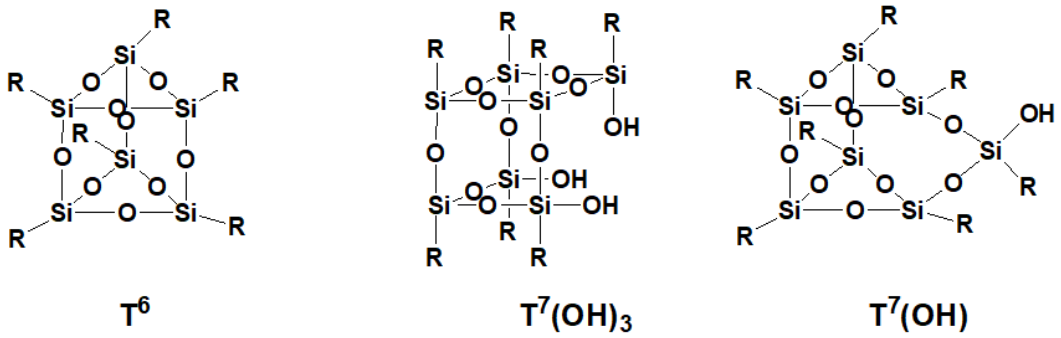

Figura 8. Representação das primeiras estruturas propostas para POSS. (Figura adaptada da referência 87).

As estruturas T^8, T^{10} e T^{12} também já foram relatadas para POSS, e são mostrados na Figura 9. Porém as estruturas mais utilizadas são T^8 ou $T^7(OH)_3$, estes cubos são preferencialmente obtidos durante as sínteses devido à maior estabilidade dos anéis S_4O_4.[89] Estas duas estruturas são consideradas um núcleo de sílica de "diâmetro" de 0,5 nm, a qual apresenta uma camada externa de grupos R, os quais podem ser hidrogênio ou os mais diversos grupos funcionais orgânicos.[68,90] Assim, devido a estes cubos serem partículas nanométricas de sílica facilmente funcionalizadas os mesmos são altamente utilizados como nanoblocos na composição de polímeros, provendo a tais macromoléculas aumento da estabilidade térmica, mecânica e química, redução da inflamabilidade e viscosidade.[91]

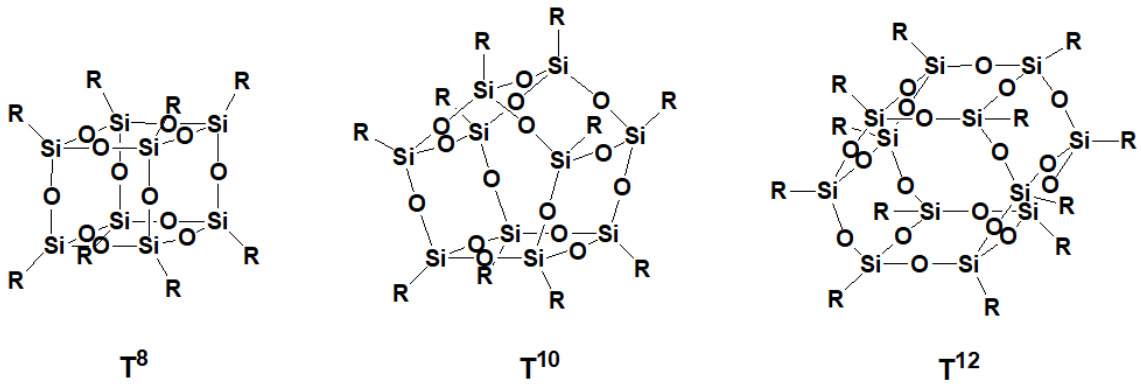

Figura 9. Representação das estruturas de POSS T^8, T^{10} e T^{12}.
(Figura adaptada da referência 88).

A síntese de POSS (T^8) pode ser realizada de três principais formas, através das reações de hidrólise e condensação (método sol-gel) de precursores clorossilanos e alcoxissilanos, a partir da modificação dos grupos R de um cubo T^8, originando novos derivados, e por fim, o fechamento do cubo $T^7(OH)_3$ (Figura 10).[89] A síntese dos cubos geralmente é realizada utilizando-se o método sol-gel, no entanto, existe desvantagens

inerentes ao método, como a morosidade do processo, baixo rendimento na formação dos cubos (< 50%) e a formação de subprodutos que são dificilmente separáveis. A fim de elevar o rendimento da obtenção de espécies T^8, mudanças no processo de síntese já foram relatadas, como, por exemplo, a inserção de sais como $FeCl_3$ e $ZnCl_2$, e a adição de fluoreto de tetra—*n*–butilamônio na presença de solventes orgânicos, alcançando-se rendimentos superiores a 80%.[89] Somente em alguns casos foi possível separar por HPLC os componentes das misturas de silsesquioxanos obtidas pelo método sol-gel. Os compostos separados com sucesso foram aqueles com fórmula $T^8R_{(8-n)}R'_n$, onde n pode ser igual a 0, 1 e 2, e quando R é igual ao grupo propila, R' deve ser igual a $(CH_2)_3Cl$, $(CH_2)_3I$, $(CH_2)_3SH$ ou $CH_2CH=CH$, já quando R é igual ao grupo etila, então R' deve ser igual a $CH=CH_2$. Em geral estes são os grupos iniciais utilizados para a obtenção de cubos funcionalizados. Assim como mencionado acima, os POSS T^8 podem ser obtidos a partir do fechamento de um cubo $T^7(OH)_3$ (cubo condensado parcialmente) através da inserção de um grupo alcoxissilano ou clorossilano.[158] Estas reações são realizadas em meio básico, e geralmente leva a um rendimento alto de espécies T^8. Neste tipo de síntese é adicionado um grupo orgânico R' reativo, o qual é diferente do grupo orgânico R estável. O arranjo formado leva a estabilização do grupo R', mas ainda a espécie T^8R_7R' é mais reativa que o seu análogo T^8R_8. Desta forma, as espécies T^8R_7R' são mais utilizadas para a modificação de macromoléculas. Por fim, um dos métodos mais utilizados na obtenção de estruturas POSS é a modificação dos grupos R pendentes nos vértices do cubo. Este é o método que é capaz de produzir a maior variedade de espécies de POSS, pois a modificação dos grupos orgânicos é realizada segundo a propriedade desejada para o material.[68,89]

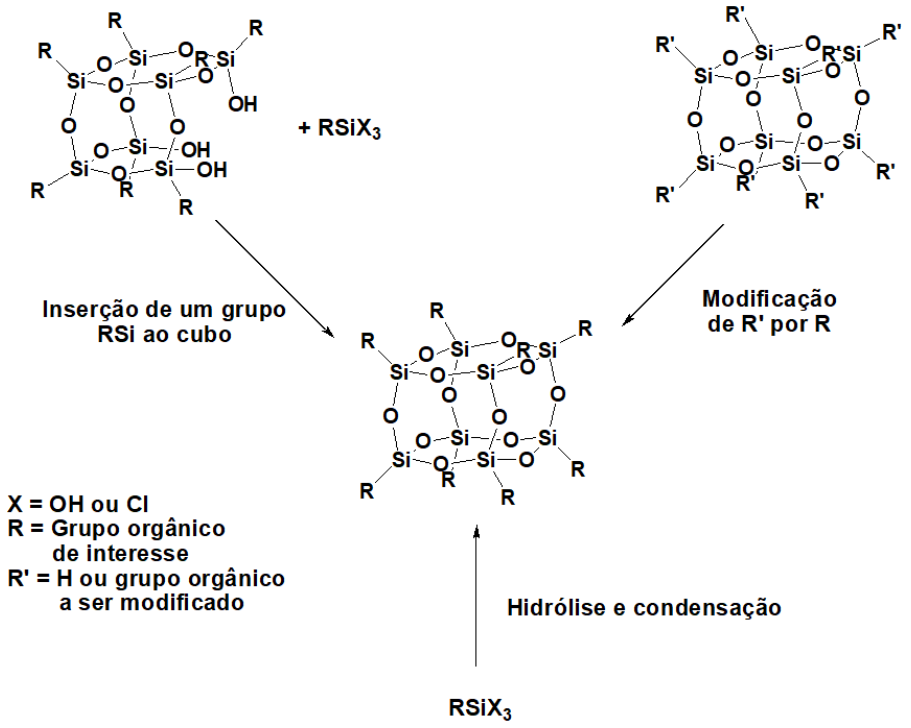

Figura 10. Representação das formas de síntese do cubo T^8.
(Figura adaptada da referência 89).

Além do intuito de produzir POSS T^8, as espécies $T^7(OH)_3$ também são utilizadas para a obtenção de catalisadores heterogêneos, a partir da inserção de alcóxidos metálicos neste cubo parcialmente condensado (Figura 11). Nestes materiais a estrutura do POSS atua como um suporte para os agentes metálicos, os quais agem como catalisadores.[92,93] Estes novos compostos metálicos não apresentam uma denominação padrão, os quais podem ser encontrados na literatura como silsesquioxano oligomérico poliédrico metálico (POMS do inglês – *Polyhedral Oligomeric Metal Silsesquioxane*) e também como complexos metálicos de POSS.[94,95] Nas últimas décadas vêm sendo relatados diversos estudos sobre a síntese e aplicação destes POMS como catalisadores, onde os metais inseridos na forma de alcóxido são: Ti, Al, Zn, Zr, Sn, V entre outros.[96,97] Estes POMS são utilizados como catalisadores em reações como: epoxidação (Ti–POSS e Zr–POSS), polimerização (Zr–POSS, Zn–POSS, V–POSS, Al–POSS e Ti–POSS), e isomerização de hidrogenação de porfirinas (Zr–POSS).[18,97–99]

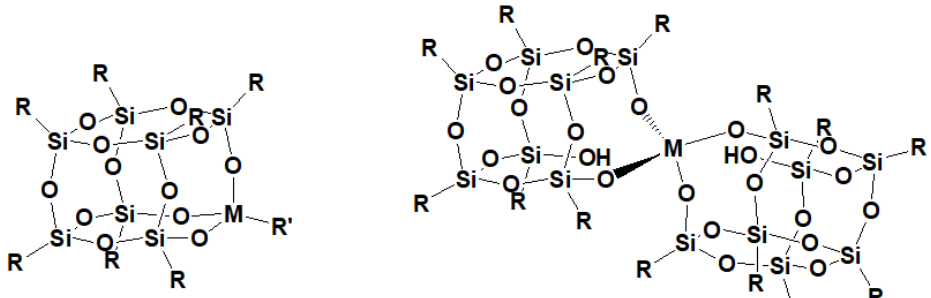

Figura 11. Representação da estrutura de POMS.

Assim como os grupos orgânicos reativos dispostos nos vértices dos POSS, os grupos silanóis presentes nas espécies de POSS T^7, também possuem um importante papel para a aplicação destes materiais. A presença de grupos silanóis livres na estrutura parcialmente condensada do POSS T^7 e de outras estruturas de silsesquioxanos, são responsáveis por interagir com superfícies de óxidos inorgânicos, como TiO_2 e SiO_2,[8,100] e íons metálicos, como na formação de POMS.[39,100,101] Estas interações com as superfícies de óxidos pode ocorrer eletrostaticamente, a partir de ligações de hidrogênio e/ou coordenação dos átomos de oxigênio dos grupos silanóis com os átomos de metal dos óxidos, como representado para a titânia na Figura 12.[100] Desta forma, estes compostos podem ser utilizados na estabilização de nanopartículas de óxidos metálicos,[100] no recobrimento de superfícies hidrofóbicas,[102] na estabilização de nanopartículas metálicas e na adesão das mesmas em superfícies de sílica,[103] na adesão de íons metálicos em cerâmica,[101] entre outros.

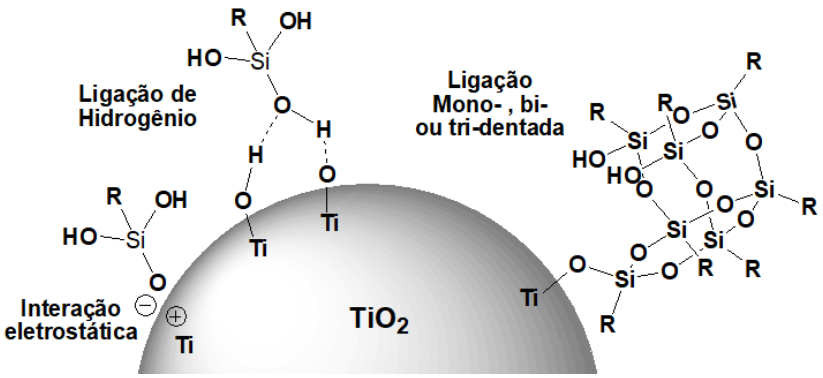

Figura 12. Representação dos tipos de interação entre os grupos silanóis de um silsesquioxano e a superfície de um óxido metálico, neste caso o TiO_2. (Figura adaptada da referência 100).

3.3.1.2. Estrutura Auto-Organizada de POSS

Nos últimos anos, estudos sobre a organização das estruturas de POSS vêm ganhando espaço no cenário científico e tecnológico, visto que sistemas auto-organizados são de grande interesse na engenharia de materiais. Em seu trabalho em 2003, Waddon e Coughlin, propuseram que as estruturas cúbicas de POSS poderiam compor um empacotamento hexagonal/romboédrico (Figura 13).[68] Desde então outros autores mencionam indícios deste tipo de organização para as mais diversas espécies de POSS.[7,62,104,105] Apesar de dados cristalográficos conduzirem a estruturas hexagonal ou romboédrica, o empacotamento hexagonal é geralmente utilizado visto que os parâmetros cristalográficos de uma estrutura hexagonal são obtidos mais facilmente. Assim, o empacotamento hexagonal foi o escolhido por Waddon e Coughlin para descrever a organização dos POSS em camadas.[68]

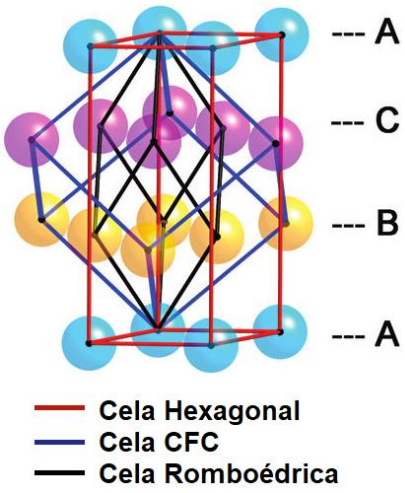

Figura 13. Representação das celas cristalinas hexagonal, cúbica de face centrada (CFC) e romboédrica. (Figura adaptada da referência 106).

A organização hexagonal seria resultado de um empacotamento de cubos POSS empilhados em três camadas diferentes (A, B e C), como mostrado na Figura 14. Diferentemente do empacotamento de esferas rígidas e átomos, o empacotamento hexagonal para POSS não é denso, visto que as unidades estruturais (os cubos) estão separadas pelos componentes orgânicos do silsesquioxano, e os cubos acomodam-se nas lacunas entre os cubos das camadas adjacentes. Em termos de parâmetros de cela, considera-se que o parâmetro a_{hex} está relacionado com a proximidade das unidades estruturais no plano basal, e que o parâmetro c_{hex} é relativo ao quão próximo estão os planos basais (planos A).[68] Assim, este tipo de empacotamento apresentado pelos POSS tornam os valores da razão c/a muito inferiores (entre 1 e 1,5) ao valor obtido para o empacotamento de esferas rígidas (2,45).[62,68]

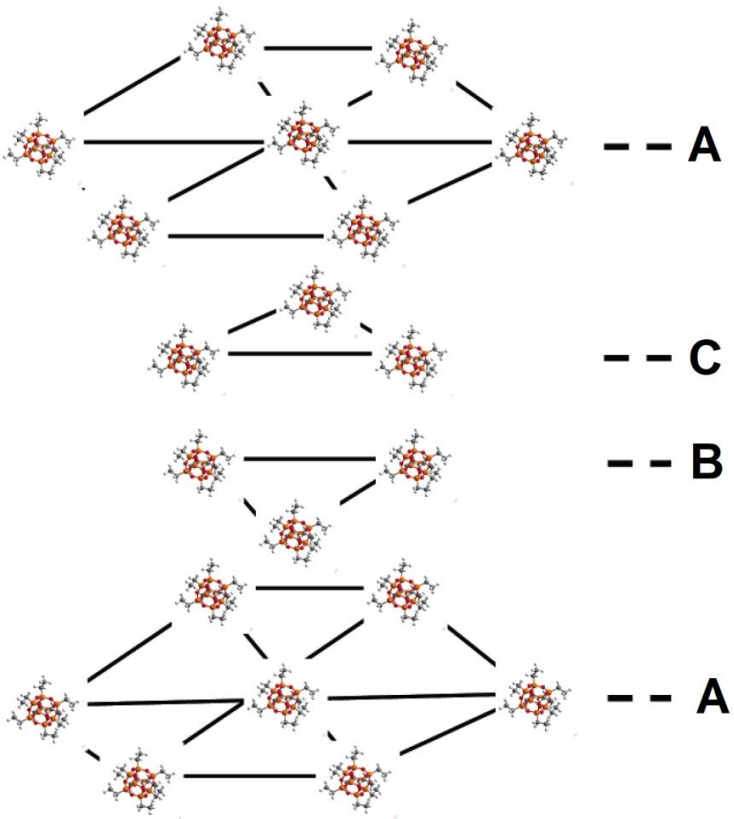

Figura 14. Esquema representativo de um empacotamento hexagonal de espécies de POSS. (Figura extraída da referência 68).

Por fim, visto que as propriedades e estruturas de silsesquioxanos levam a obtenção de sistemas estáveis, os mesmos vêm sendo amplamente utilizados em sistemas na escala nanométrica, como na estabilização de nanopartículas metálicas, no melhoramento de propriedades ópticas de fotocatalisadores, dentre outros. [10,107] Desta forma, faz-se necessário compreender como são obtidos sistemas nanoestruturados e as suas propriedades, para que assim os silsesquioxanos possam ser utilizados na modificação destes sistemas buscando aperfeiçoar propriedades desejadas.

3.4. Nanotecnologia

A nanotecnologia vem sendo uma das áreas de maior avanço no século XXI, a qual trata da tecnologia usada para controlar a estrutura de materiais nanométricos. O termo nanotecnologia foi pela primeira vez citado pelo físico Richard Feynman, em 1959, enquanto ele reportava as possibilidades de sintetizar nanomateriais pela manipulação direta de átomos.[108–110] Desde então, os estudos sobre síntese e propriedades de materiais na escala nanométrica ganhou cada vez mais espaço no meio acadêmico e industrial. Nos anos 2000 o setor de nanotecnologia envolvia um mercado multibilionário e a expectativa de alcançar marcas na casa dos trilhões estava prevista para o ano de 2015.[111] Existe ainda muitas possibilidades de aplicação de nanomateriais no mundo atual, visto que cada vez mais os mesmos fazem parte do cotidiano da população mundial, desde a medicina até a agricultura e indústria de construção civil.[112–115]

Os nanomateriais são definidos como aqueles que apresentam pelo menos uma de suas dimensões inferior a 100 nm, porém em áreas como a nanomedicina são considerados ainda como nanomateriais estruturas com até 1000 nm.[108,109,116] Os nanomateriais podem ser classificados como: 0D, 1D, 2D e 3D. As partículas 0D são aquelas que apresentam as suas três dimensões na escala manométrica e que possum uma baixa anisotropia em sua estrutura, são conhecidas como nanopartículas 0D os pontos quânticos e nanopartículas esféricas. Os materiais 1D são aqueles que apresentam uma de suas dimensões nanométrica, alguns exemplos são os nanotubos e nanofios. As partículas 2D possuem duas dimensões na escala nanométrica, e são exemplos destes materiais as nanoplacas e nanofolhas. Por fim, os nanomateriais 3D, assim como os 0D, apresentam as suas três dimensões nanométricas, porém as partículas 3D podem apresentar maior anisotropia em sua estrutura.[117] A Figura 15 traz alguns exemplos de materiais 0D, 1D, 2D e 3D.

As funcionalidades destes nanomateriais são arquitetadas considerando as propriedades diferenciadas inerentes aos materiais nesta escala, como a elevada razão superfície/volume, plasmon de superfície em nanopartículas metálicas, efeitos quânticos em nanopartículas metálicas e semicondutores, ação antimicrobiana, entre outras.[117–119] A razão superfície/volume elevada torna a partícula mais reativa que um material *bulk* composto pelo mesmo elemento. Isto porque o número de átomos expostos na superfície da partícula aumenta com o inverso do seu raio, ou seja, quanto menor a partícula maior é o número de átomos que compõem a superfície da mesma.[117] Assim, sabendo-se que os átomos presentes na superfície de um material apresentam maior energia que átomos no interior do mesmo, pode-se afirmar que a energia de uma superfície de uma nanopartícula é maior que de um material com a mesma composição na forma *bulk*. Por este motivo, as nanopartículas possuem maior tendência de interagir com espécies adsorvidas em sua superfície.[117] O plasmon de superfície em nanopartículas metálicas nada mais é do que a oscilação coletiva dos elétrons da partícula metálica promovida pelas ondas eletromagnéticas. Esta oscilação dos elétrons ocorre pois o campo eletromagnético é capaz de polarizar a nuvem eletrônica da partícula, e assim,

um determinado comprimento de onda é “aprisionado” e propagado pela superfície da nanopartícula metálica.[120] As dimensões nanométricas em partículas de semicondutores levam a modificações na energia do *band gap*. Nestes materiais, quanto menor o número de átomos componentes da partícula mais estreita são as bandas de valência e condução, e por consequência, maior é a energia de *band gap*. Desta forma, é possível modular o comprimento de onda a ser absorvido pelo material somente alterando seu tamanho.[117]

Figura 15. Exemplos de nanomateriais. (Figura adaptada da referência 121).

3.5. Nanopartículas Metálicas (MNP)

Atualmente, nanopatículas metálicas (MNP) são encontradas nos mais diversos materiais, os quais são utilizados principalmente na catálise e na nanomedicina.[36,122,123] Estas nanopartículas podem ser obtidas por métodos químicos ou físicos, os quais são conhecidos como *bottom up* e *top down*, respectivamente (Figura 16).[124,125] Enquanto os métodos *top down* são produzidas através da destruição de um sólido macroscópico, os métodos *bottom up* estão baseados na obtenção de nanopartículas a partir de seus átomos (metais) ou moléculas (óxidos e materiais orgânicos).[125] Como exemplos de métodos *top down* para síntese de MNP são conhecidas as técnicas de moagem (do inglês *milling*), *machining* e métodos litográficos como o FIB (Focoused Ion Bean).[125] Já a síntese de nanopartículas por métodos químicos são realizados em meio líquido ou gasoso, devido a maior difusão do material. Desta forma, os

métodos usualmente utilizados são a eletrodeposição, deposição da fase vapor, deposição assistida por plasma e pelo método coloidal.[125]

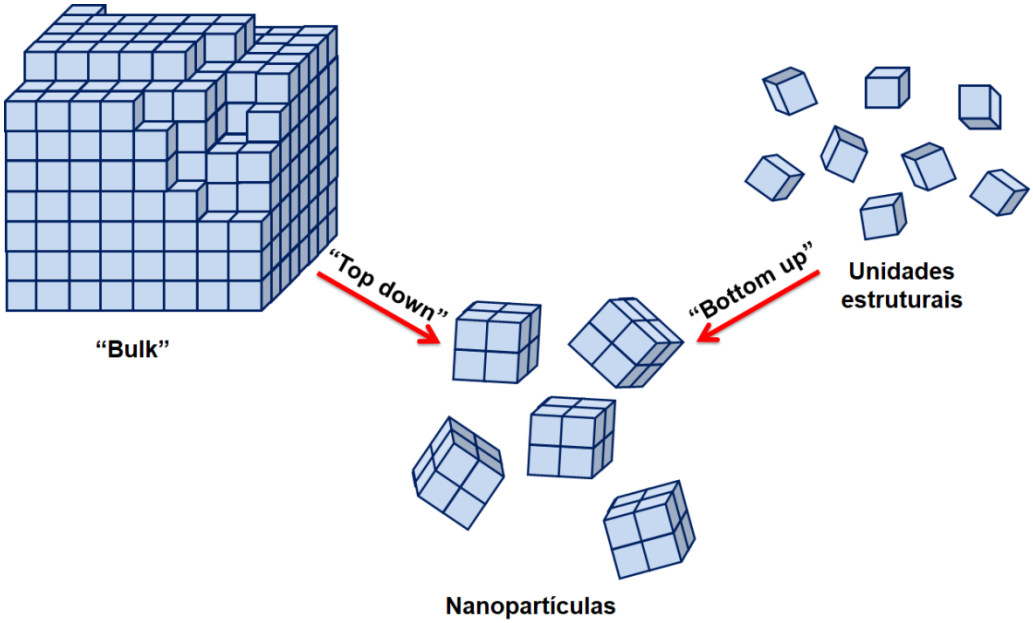

Figura 16. Representação dos métodos físico (*top down*) e químico (*bottom up*) para síntese de nanopartículas. (Figura adaptada da referência 124).

O método coloidal de síntese é a maneira mais difundida para a obtenção de MNP, pois não é necessária a utilização de equipamentos de custo elevado para a deposição das unidades estruturais da nanopartícula. A síntese de MNP a partir deste método é realizada com base na redução de íons metálicos em meio líquido, onde ocorre os processos de nucleação, com a geração de *clusters*, e crescimento, com a agregação de pequenas partículas.[126,127] O processo de nucleação promove a formação de uma superfície sólida, a qual conduz a mudanças na energia livre do sistema. O aumento da área superficial das MNP conduzem a elevação na energia livre do sistema.[126,127] Por esta razão, visando a diminuição da energia livre do sistema as partículas tendem a crescer, este crescimento ocorre através da fusão de partículas, processo também conhecido como coalescência. Portanto, com a finalidade de manter as dimensões nanométricas das partículas metálicas, e garantir uma boa dispersão no solvente de interesse são utilizados agentes estabilizantes.[126,128]

Os agentes estabilizantes podem atuar através de dois mecanismos: estérico e/ou eletrostático (Figura 17). O mecanismo estérico é baseado no recobrimento das MNP com cadeias orgânicas como polímeros, dendrímeros, líquidos iônicos, entre outros.[60,129–131] Nestes sistemas as cadeias orgânicas impedem por efeito estérico a aproximação das nanopartículas.[128,132] Quando são utilizados agentes estabilizantes compostos por cadeias de hidrocarbonetos, o solvente mais adequado para a dispersão das nanopartículas são os apolares, como tolueno e hexano, e alguns polares, como etanol, acetona e acetonitrila. No entanto, neste tipo de sistema quando são utilizados solventes com constante dielétrica elevada, como a água, as cadeias do agente estabilizante tenderão a diminuir a sua superfície

de contato com o solvente, conduzindo à aglomeração das nanopartículas.[128] Por outro lado, o mecanismo de estabilização eletrostática conta com a repulsão coulombiana das MNP devido à presença de cargas iônicas na estrutura do agente estabilizante.[116,128,132] Então, neste processo, as cargas na superfície das MNP são balanceadas com contraíons localizados na área de difusão ao redor da nanopartícula. Para este tipo de sistema o solvente ótimo é aquele que possui uma constate dielétrica elevada, como a formamida e a água. Nestes solventes a aproximação das nanopartículas é evitada devido à manutenção de espécies de contraíons nas camadas próximas às MNP. Assim, quando nanopartículas estabilizadas puramente por cargas iônicas são colocadas em solventes com baixa constante dielétrica, ocorre o colapso da dupla camada elétrica causando o coalescimento das nanopartículas.[128]

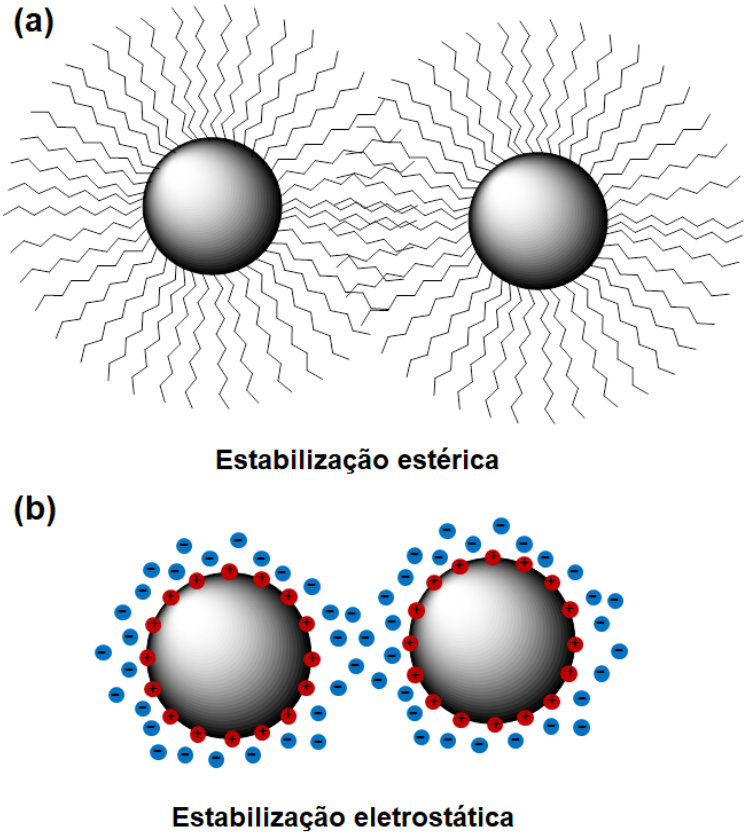

Figura 17. Mecanismos de estabilização (a) estérica e (b) eletrostática.(Figura adaptada da referência 128).

3.5.1.Propriedades de nanopartículas de prata e ouro

As MNP apresentam propriedades únicas devido às suas dimensões nanométricas, dentre elas destaca-se as propriedades ópticas. O comportamento óptico diferenciado das nanopartículas metálicas, em especial de prata (AgNP) e ouro (AuNP), permite que as mesmas sejam amplamente utilizadas como marcadores de células, amplificadores de sinal em análise de SERS (do inglês *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*), e também em dispositivos

ópticos, como guias de onda.[133–135] Assim como o comportamento óptico das AgNP e AuNP, a propriedade antimicrobiana apresentada por estas nanopartículas também se destaca no meio científico e tecnológico. As AgNP e AuNP são amplamente utilizadas na composição de filmes antibacterianos e em sistemas de liberação de fármacos, com o intuito de ampliar os efeitos antimicrobianos.[123,136,137]

3.5.1.1. Propriedades ópticas de AgNP e AuNP

Em geral, quando as propriedades ópticas de AgNP e AuNP, assim como para outros metais, são mencionadas em trabalhos científicos, as mesmas se referem ao fenômeno de plasmon de superfície destas partículas. Este fenômeno ocorre em metais, pois os mesmos apresentam elétrons "livres" em sua superfície capazes de oscilar coletivamente sob a inscidência de uma onda eletromagnética.[138] Existem dois tipos de modos plasmônicos: o plasmon de superfície localizado (LSPs do inglês *Localized Surface Plasmons*) e a propagação do plasmon de superfície (PSPs do inglês *Propagating Surface Plasmons*) (Figura 18). No PSP há o acoplamento da nuvem eletrônica do metal com a luz incidida, onde a mesma é propagada pela rede metálica.[138,139] Esse fenômeno ocorre quando a partícula metálica apresenta pelo menos uma de suas dimensões na mesma ordem de grandeza do comprimento de onda. Por outro lado, o LSP ocorre quando as partículas metálicas apresentam dimensões muito menores que o comprimento de onda de luz incidente.[138–140] Neste processo, a onda eletromagnética exerce uma força de repulsão aos elétrons da banda de condução do metal, formando um dipolo induzido,[119] em contrapartida, para restaurar o equilíbrio, as cargas positivas dos núcleos metálicos exercem uma força de atração, fazendo com que os elétrons entrem em um processo de ressonância. Por esta razão este fenômeno é mais conhecido como ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR do inglês *Localized Surface Plasmon Resonance*).[119,127,138,139]

O LSPR induz a partícula a absorver e espalhar parte da luz incidida, ou seja, conduz à extinção de luz (extinção = absorção + espalhamento). Em 1908, Gustav Mie apresentou soluções para equações de Maxwell sobre o eletromagnetismo. A partir das soluções que descrevem as componentes de extinção (σ_{ext}) e espalhamento (σ_{esp}) para esferas homogêneas (Equação 1 e 2, respectivamente) percebe-se que a extinção de luz alcança seu máximo quando $\varepsilon_1=-2\varepsilon_m$.[119,139] Nesta condição, onde $\varepsilon_1=-2\varepsilon_m$, grande parte dos metais como as Pb, In, Hg, Sn, e Cd apresentam o máximo de extinção de luz na região do ultravioleta, somente no ouro, na prata e no cobre este fenômeno ocorre na região no visível.[139,141]

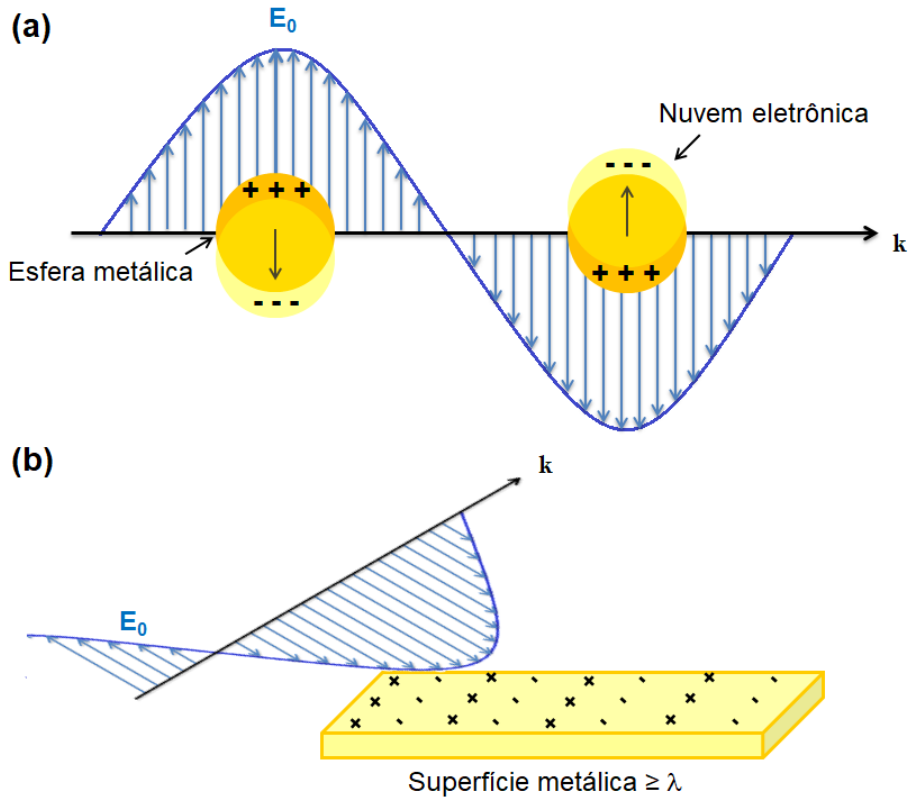

Figura 18. Representação dos fenômenos (a) ressonância de plasmon de superfície localizado e (b) propagação do plasmon de superfície. (Figura adaptada das referências 138 e 140).

$$\sigma_{ext} = \frac{18\pi\varepsilon_m^{3/2}V}{\lambda}\frac{\varepsilon_2(\lambda)}{[\varepsilon_1(\lambda)+2\varepsilon_m]^2+\varepsilon_2(\lambda)^2}$$

Equação 1

$$\sigma_{esp} = \frac{32\pi^4\varepsilon_m^2V^2}{\lambda^4}\frac{(\varepsilon_1-\varepsilon_m)^2+(\varepsilon_2)^2}{(\varepsilon_1+2\varepsilon_m)^2+(\varepsilon_2)^2}$$

Equação 2

Onde, ε_m é a constante dielétrica do material, ε_1 e ε_2 são as constantes dielétricas real e imaginária da partícula, respectivamente, e V é o volume da partícula. A Equação 1 mostra que a extinção de luz apresenta grande dependência da constante dielétrica do meio e do volume da partícula, o qual é associado ao raio R da partícula.[138,139] A partir das Equações 1 e 2 pode-se afirmar que a magnitude da componente de extinção é proporcional a R^3, enquanto a magnitude da componente de espalhamento é proporcional a R^6. Desta forma, para partículas muito pequenas a extinção de luz é majoritariamente composta pela absorção de luz. Para partículas de AuNP, a componente de espalhamento começa a ser representativa quando estas partículas apresentam tamanhos a partir de 80 nm.[139]

Existem três fatores que, além do meio, influenciam nas propriedades do LSPR, eles são o tamanho, a forma e a identidade do material da nanopartícula.[127,138,139] Assim, em relação

ao tamanho, observa-se que o aumento do tamanho das partículas conduz a um deslocamento da banda plasmônica para comprimentos de onda maiores (*redshift*). Este fenômeno ocorre, pois em partículas com um número maior de átomos há também uma maior densidade de cargas, ocasionando uma inércia oscilatória, e consequentemente modificando a frequência de oscilação para energias menores.[119] O formato das partículas influencia de maneira mais complexa, pois dependendo da forma podem ser observados diferentes modos plasmônicos. A simetria da forma geométrica, e a presença de vértices e arestas alteram a polarização na superfície, o que leva a uma mudança nas bandas observadas nos espectros de absorção.[127,139]

As posições de vértice e aresta apresentam maior acumulação de carga, o que resulta no aumento da separação de carga na partícula, e consequentemente em uma menor força de restauração da oscilação dos elétrons. Assim, nanopartículas com formatos truncados apresentam um *redshift* na banda plasmônica de absorção. Já a simetria da geometria da partícula também influencia o perfil do espectro de absorção das AgNP e AuNP, pois quanto menor é a simetria da forma, maior é o número de bandas observadas. Isto acontece porque partículas com menor simetria apresentam maiores possibilidades de polarização das cargas na superfície.[127] A influência exercida pela identidade do metal (Au e Ag) está relacionada à constante dielétrica destes metais. A porção imaginária da função dielétrica ($\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$) das AgNP é menor que nas AuNP na região do visível, resultando em um menor espalhamento de luz e uma banda de absorção plasmônica mais estreita.[139]

Por fim, as AgNP e AuNP são as partículas metálicas mais utilizadas para fins plasmônicos, visto que as mesmas apresentam suas bandas de absorção na região do visível. Além disso, estes metais também são extensamente utilizados devido a estabilidade química do ouro e a maior definição das bandas plasmônicas das AgNP.[138,139]

3.5.1.2. Propriedades antibacterianas de AgNP e AuNP

Nos últimos anos a procura por novos agentes antibacterianos vêm crescendo, pois as bactérias vêm desenvolvendo resistência aos antibióticos extensamente conhecidos como a amoxicilina e a penicilina.[118,142] Neste contexto, o desenvolvimento de materiais contendo AgNP e/ou AuNP estão se destacando como alternativas para o controle e erradicação de bactérias.[118] Entretanto, visto que o uso dessas nanopartículas como agentes antibacterianos é recente dentro da história da medicina e farmácia, estudos sobre os mecanismos de ação das AgNP e AuNP, seus impactos no meio biológico e no meio ambiente vêm recebendo atenção da comunidade científica.[118,143,144]

O mecanismo de ação antibacteriana dessas partículas ainda não é bem compreendidos porém existem propostas de mecanismos que são aceitos pela comunidade científica. Para as AgNP existem dois mecanismos básicos: (i) íons de Ag^+ livres e os presentes na superfície das AgNP interagem eletrostaticamente com a membrana celular causando o rompimento da mesma. Desta forma, há o aumento da permeabilidade dos íons

Ag^+ e AgNP pela membrana celular permitindo que tais espécies interajam com grupos tióis de enzimas e proteínas próximas à membrana celular, o que consequentemente leva ao colapso da cadeia de produção da ATP; (ii) as AgNP induzem a formação de espécies reativas de oxigênio (ROS do inglês *Reactive Oxygen Species*), os quais provocam a ruptura da membrana celular devido ao processo de estresse oxidativo. Os ROS também causam danos permanentes na replicação do DNA afetando o processo metabólico de divisão celular.[118,143] Os mecanismos de atuação das AuNP contra bactérias estão baseados na interação das nanopartículas com a membrana celular deste micro-organismo. As AuNP podem alterar o potencial da membrana celular, impedindo as atividades da ATP e causando o enfraquecimento do processo metabólico. A presença das AuNP inibe a ligação de subunidades de ribossomos com tRNA levando ao colapso dos processos biológicos da bactéria.[118] A Figura 19 mostra uma representação dos mecanismos propostos na literatura sobre a ação antibacteriana das AgNP e AuNP.

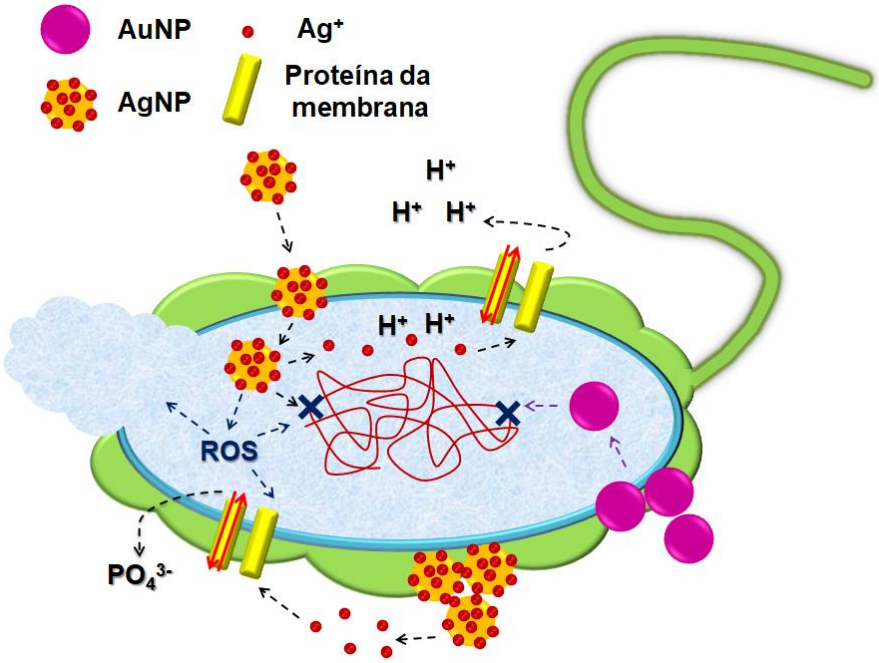

Figura 19. Representação das propostas de mecanismos da ação antibacteriana das AgNP e AuNP. (Figura adaptada da referência 118).

3.5.1.3. Filmes de Nanopartículas de Prata e Ouro

Filmes de AgNP e AuNP podem ser obtidos a partir de diversas técnicas, como *sputtering*, deposição por vapor químico (CVD do inglês *Chemical Vapour Deposition*), troca iônica, deposição em camadas atômicas (ALD do inglês *Atomic Layer Deposition*), e por métodos sol-gel (*dip-coating*, *spin-coating* e *casting*).[145–147] A obtenção de filmes por métodos sol-gel são extensamente utilizados, pois os mesmos são de baixo custo e de fácil processamento em relação aos demais métodos.[145]

Na produção de filmes de AgNP e AuNP por métodos sol-gel são utilizadas dispersões de tais nanopartículas para o recobrimento do substrato de interesse. Em alguns casos, as nanopartículas são aderidas na superfície de substratos como o vidro, a partir de processos de aquecimento. Estes processos de aquecimento podem levar ao amolecimento da matriz, e consequentemente podem conduzir ao abaulamento de sua superfície no local onde se encontram as nanopartículas. Desta forma, com o esfriamento do sistema as nanopartículas permanecem fixas no substrato.[148,149] Entretanto, a utilização de tratamentos térmicos para este fim podem ocasionar o crescimento das AgNP e AuNP. Assim, não há o controle da morfologia das partículas contidas nos filmes, interferindo diretamente nas propriedades catalíticas, ópticas e bactericidas das nanopartículas.[148,149]

Em geral, visando garantir a uniformidade morfológica das AgNP e AuNP utiliza-se a modificação da superfície do substrato com agentes de adesão como alcóxidos metálicos e organossilanos. Os agentes de adesão são responsáveis por realizar a "ponte" entre o substrato inorgânico e as nanopartículas de Au e Ag, onde os mesmos podem atuar de duas formas: (i) imobilizando as mesmas em uma rede inorgânica polimérica ou,(ii) no caso de organossilanos, ligando-se com grupos funcionais presentes na estrutura dos agentes estabilizantes das nanopartículas.[148,150,151] Uma nova estratégia surgiu nos últimos anos, a qual propõe a utilização de uma única espécie que atue como agente estabilizante e de adesão de nanopartículas.[12,152] Para esta finalinade vêm sendo utilizados híbridos à base de sílica conhecidos como silsesquioxanos, onde tanto o componente orgânico quanto o componente inorgânico destas espécies são responsáveis pela estabilização das nanopartículas.[12,103] O processo de adesão pode ocorrer a partir da reação dos grupos silanóis presentes na estrutura do material híbrido com a matriz inorgânica, ou através de interações entre o componente orgânico do silsesquioxano com os grupos funcionais contidos em substratos poliméricos.[12,103,152] Esta alternativa torna a obtenção dos filmes pelo método sol-gel ainda mais simples, pois não exige a etapa de funcionalização prévia da superfície.

Os diversos métodos de produção de recobrimentos e filmes de AgNP e AuNP permitem que uma grande diversidade de matrizes adquiram as propriedades inerentes a estas nanopartículas metálicas.[12,36] Além da vasta utilização de tais sistemas como agentes antimicrobianos, o recobrimento de superfícies inorgânicas com AgNP e AuNP vem viabilizando a produção de catalisadores heterogêneos e de fotocatalisadores mais eficientes.[36,119] Visto que no momento atual existe uma grande necessidade de desenvolvimento de sistemas voltados para a produção de energia e tratamento de água, é de suma importância compreender o papel de recobrimentos de AgNP e AuNP sobre matrizes de fotocatalisadores como o TiO_2.[119,144]

3.6. Nanoestruturas de TiO_2 como fotocatalisadores

A titânia é um óxido metálico que pode ser encontrado em três formas polimorfas cristalinas naturais: anatásio, rutilo, brookita.[28,153] O anatásio e o rutilo são as fases da titânia

mais utilizadas em aplicações industriais devido a sua estabilidade química, baixa toxicidade ao meio ambiente e baixo custo.[28] Existem poucos dados experimentais sobre a fase brookita, pois a mesma é raramente encontrada no meio ambiente e é dificilmente produzida em laboratório.[28] As estruturas das três fases são bem definidas, a representação mais comum é pela utilização de redes de espécies octaédricas compostas por TiO_6. Esses octaedros distorcidos estão ligados através das arestas e/ou através dos vértices, como representado na Figura 20. Nas estruturas do rutilo e brookita os octaedros de TiO_6 compartilham arestas, enquanto na estrutura do anatásio os octaedros compartilham os vértices.[28]

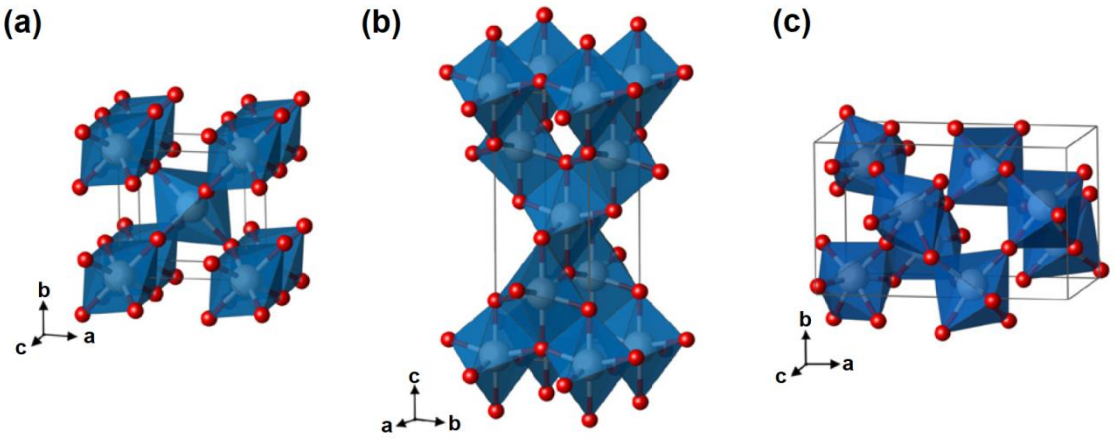

Figura 20. Representação das estruturas do TiO_2 nas fases (a) rutilo, (b) anatásio e (c) brookita. (Figura adaptada da referência 28).

Nas últimas décadas nanoestruturas de titânia vem sendo vastamente utilizadas como fotocatalisadores para a degradação de moléculas orgânicas e produção de H_2.[154,155] Para esta finalidade a escala nanométrica dos materiais amplia a resposta fotocatalítica devido a uma área superficial elevada e uma baixa reflectividade.[156] A titânia é um dos materiais mais escolhidos como agente fotocatalisador visto que, mesmo na escala nanométrica, o valor do seu *band gap* (entre 3,0 e 3,5 eV) não é muito elevado.[28,29] Este valor de *band gap* permite que a luz do espectro ultravioleta seja capaz de excitar um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando assim uma espécie com carga positiva na BV, conhecida como buraco (h^+), e um elétron na BC (e^-), que juntos formam o par buraco/elétron (h^+/e^-).[156]

O processo de fotocatálise é dependente da formação dos pares h^+/e^-, pois na BV serão promovidas reações de oxidação de espécies adsorvidas, devido a presença de buracos, e na BC acontecerão reações de redução de espécies adsorvidas, as quais ocorrerão devido ao excesso de e^- na BC. Assim, quanto menor for a recombinação deste par h^+/e^-, mais eficiente será o fotocatalisador.[156] Esta é a razão pela qual o anatásio é mais utilizado como fotocatalisador do que as demais fases da titânia. O anatásio apresenta uma estrutura de *band gap* mais complexa que o rutilo e a brookita, fazendo com que a recombinação do par h^+/e^- seja dificultada, esta estrutura de *band gap* é conhecida como permitido indireto.[28]

Além da magnitude da energia de *band gap*, as energias das bandas de valência e condução do semicondutor, em relação ao potencial de oxirredução das espécies a serem oxidadas e reduzidas, também influenciam na escolha do semicondutor a ser utilizado. Para o processo de produção de H_2, por exemplo, são selecionados semicondutores que apresentam BC com energia superior ao potencial de redução do H^+ para H_2, e a BV com energia inferior ao potencial de redução do O_2 para H_2O. Dentre os compostos mostrados na Figura 21, a titânia na forma anatásio e rutilo apresentam tais características, logo, o uso de tais materiais é apropriado para a produção de H_2.[156,157]

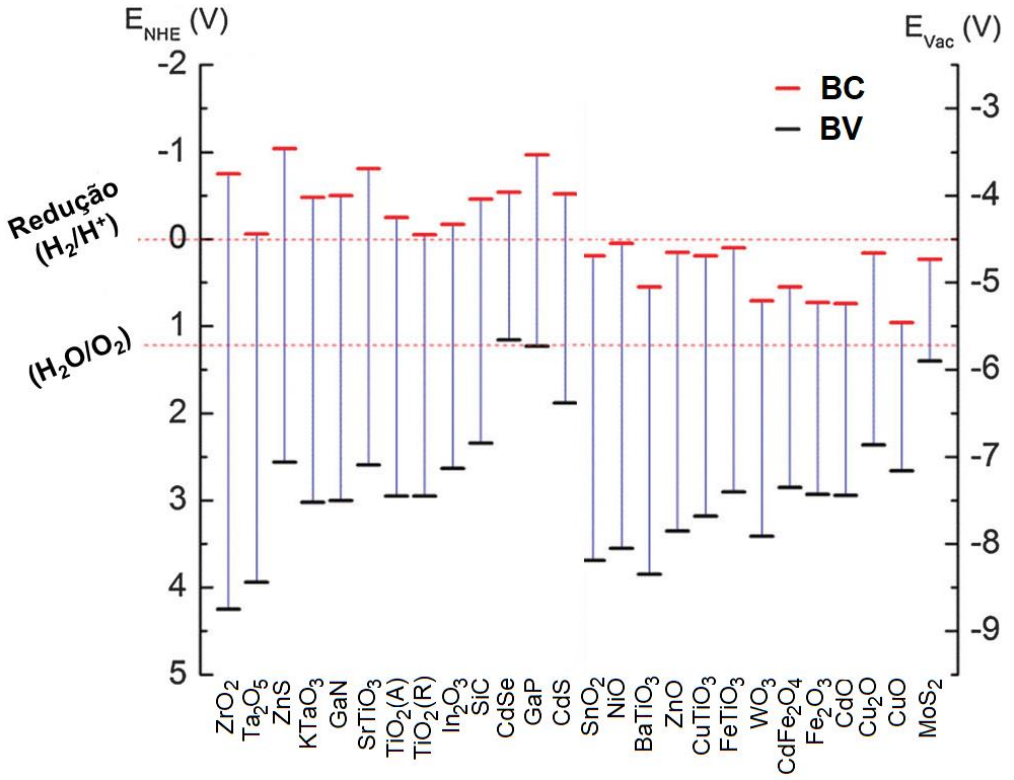

Figura 21. Relação entre os níveis absolutos das bandas de condução e valência de semicondutores em relação ao NHE e ao vácuo. (Figura adaptada das referências 156 e 158).

No entanto, a utilização da titânia como fotocatalisador apresenta algumas desvantagens, dentre elas está o fato da mesma ser ativa somente na região do ultravioleta do espectro eletromagnético, o qual é referente a somente 4% do espectro solar.[159] Por este motivo, algumas estratégias vêm sendo desenvolvidas para ampliar a região de atuação do fotocatalisador até a região do visível, como exemplo pode ser citada a inserção das nanopartículas plasmônicas de ouro e prata.[36,159] A presença de AgNP e AuNP na superfície da titânia exerce influência nos mecanismos de transferência de carga que ocorrem sob irradiação ultravioleta e irradiação visível. Tais mecanismos ainda não são completamente elucidados, porém a proposta de mecanismo melhor aceita na literatura envolve a participação de AgNP e AuNP nas reações de oxirredução das espécies adsorvidas. A representação deste mecanismo está apresentada na Figura 22.[159–161]

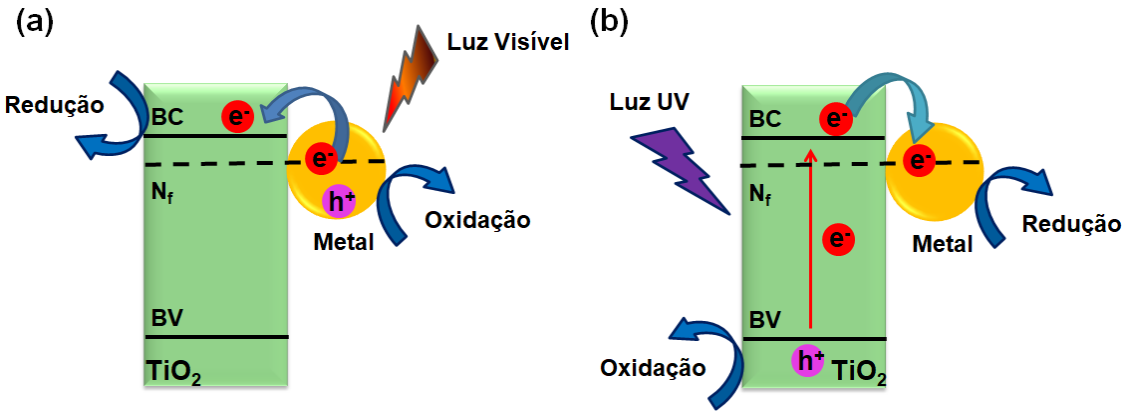

Figura 22. Representação do mecanismo de transferência no sistema TiO_2/MNP sob irradiação (a) visível e (b) ultravioleta. (Figura adaptada da referência 159).

O mecanismo de transferência de carga apresentado na Figura 22 mostra que sob a luz visível (Figura 22a) a ressonância de plasmon de superfície da MNP (AuNP ou AgNP) induz a injeção de elétrons do seu nível de Fermi para a banda de condução do TiO_2, formando h^+ na estrutura da MNP. Desta forma, as reações de oxidação e redução ocorrem na superfície da MNP e na BC do TiO_2, respectivamente. Por outro lado, sob a irradiação ultravioleta (Figura 22b), há a formação do par e^-/h^+ pela excitação do elétron da BV para a BC do TiO_2, e a injeção de elétrons da BC do TiO_2 para a MNP. Assim, a reação de oxidação se dá na BV do TiO_2 e a reação de redução ocorre na superfície da MNP.[159] Existe outros trabalhos que propõem que sob a irradiação ultravioleta, o elétron da BV do TiO_2 é excitado até o nível de Fermi da MNP, e o mesmo estaria impedido de retornar e recombinar com o h^+. Então, esses elétrons acumulados no nível de Fermi da MNP são injetados para a BC do TiO_2. Assim, a reação de redução ocorre na BC e não na superfície da MNP,[158,160,161] pois como a energia do nível de Fermi das MNP são sempre inferiores à energia da BC do TiO_2, as MNP não seriam capazes de reduzir as espécies adsorvidas em sua superfície.[162]

O obstáculo do baixo aproveitamento do espectro eletromagnético pelo TiO_2 é superado com a insersão de MNP (AgNP e AuNP) na superfície de TiO_2. No entanto, a difilcultade de obter um material de titânia com área superficial elevada é outro desafio a ser ultrapassado. O processo de cristalização da titânia ocorre juntamente com a sinterização da matriz. Por esta razão, meios para a produção de uma matriz cristalina de anatásio com alta área superficial vêm sendo desenvolvidos. Como exemplo dessas novas alternativas são: a utilização de nanotubos de trititanato como precursor de matriz de anatásio, e a adição de espécies à base de sílica na superfície da titânia para dificultar a sinterização da mesma.[31,34,163]

3.6.1.Nanotubos de Titanato ($NTTiO_x$)

Nanotubos de trititanato são estruturas geralmente obtidas pelo método hidrotérmico a partir da dissolução de partículas de titânia, em geral de anatásio, em meio altamente básico, e em uma autoclave sob temperaturas acima de 100 °C.[32,164,165] Nesta síntese são produzidas nanofolhas de titanato ($NSTiO_x$ do inglês *Nanosheets*) as quais são separadas pelo íons metálicos provenientes da base utilizada na síntese. A reação das partículas tridimensionais de titânia com NaOH leva à quebra da ligação TiO–Ti e produção de espécies Ti–O–Na em uma estrutura bidimensional.[30,164,166] As $NSTiO_x$ formadas são estruturas flexíveis separadas pela repulsão entre os átomos de sódio.[166] Para a formação das estruturas nanotubulares, as $NSTiO_x$ são lavadas com ácido até alcançarem valores de pH inferiores a 7.[167] A lavagem com ácido conduz à troca dos íons Na^+ por H^+, diminuindo a interação entre as folhas e levando a um enrolamento gradual das mesmas.[30,167,168] Entretanto, existem divergências quanto ao mecanismo de enrolamento das $NSTiO_x$, há na literatura estudos que mostram o enrolamento das folhas como resultado direto do tratamento alcalino sob aquecimento. Nesta proposta, a quebra das ligações TiO–Ti e a formação das espécies Ti–O–Na, induzem ao aumento da energia do sistema devido aos grupos Ti–O–Na pendentes na superfície da estrutura. Assim, buscando a minimização da energia do sistema ocorre o enrolamento das folhas.[30,167,169] Estas propostas estão representadas na Figura 23.

Os $NTTiO_x$ (ácidos titânicos e titanatos de sódio) são materiais com elevada área superficial (> 400 $m^2\ g^{-1}$), os quais são utilizados para a obtenção de matrizes de anatásio. A produção do material de anatásio é realizada através da calcinação dos $NTTiO_x$, e a área superficial resultante depende diretamente da temperatura de calcinação.[30–32] Tratamentos térmicos sob a temperaturas superiores que 350 °C conduzem ao colapso da estrutura tubular devido a formação de cristais de anatásio.[163,170] Apesar disso, as matrizes de anatásio obtidos a partir dos $NTTiO_x$ ainda apresentam valores de área superficial elevados, entre 100 e 200 $m^2\ g^{-1}$.[31,32,163] Portanto, a utilização de $NTTiO_x$ como precursor na síntese de matrizes de anatásio resulta em materiais com área superficial entre 2 e 4 vezes maior que a área superficial do P-25 (~50 $m^2\ g^{-1}$), o qual é o material de titânia utilizado comercialmente como fotocatalisador.[31,163]

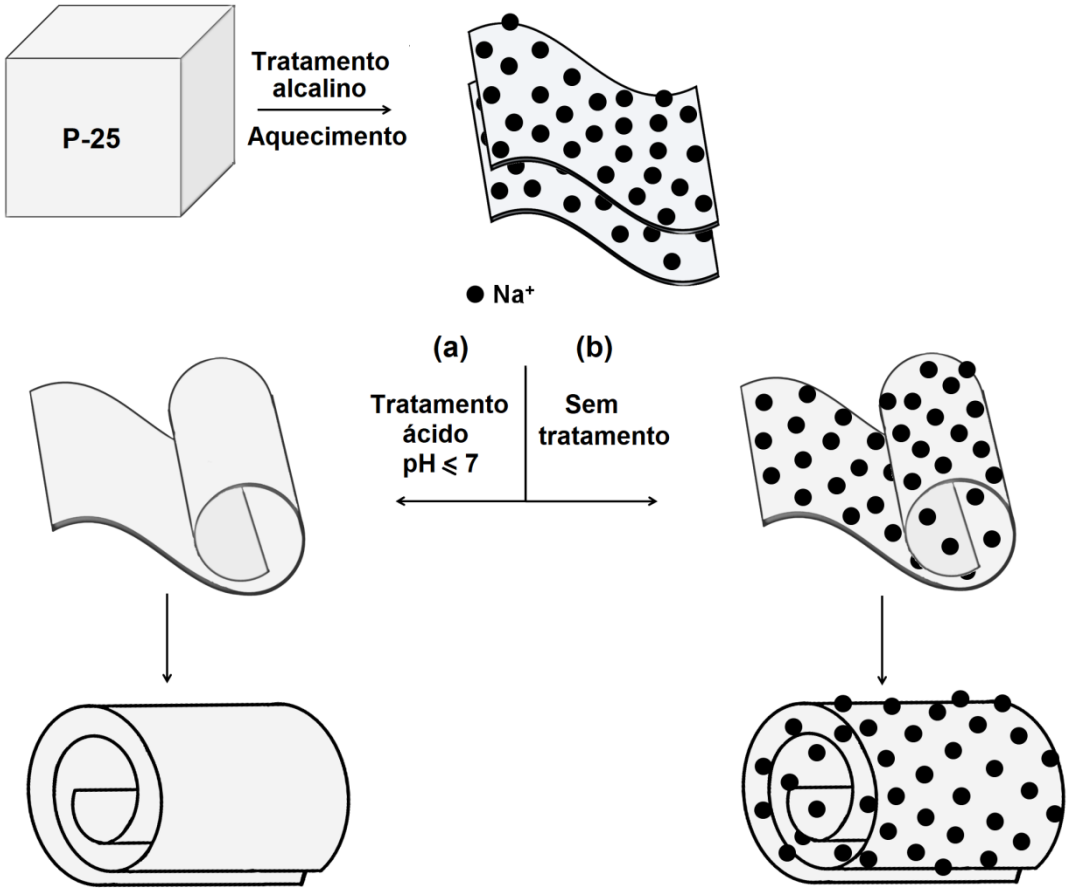

Figura 23. Representação das propostas de mecanismo de produção de $NTTiO_x$ a partir do método hidrotérmico (a) com tratamento ácido e formação do $H_2Ti_3O_7$ e (b) sem tratamento para o enrolamento das folhas de $Na_2Ti_3O_7$. (Figura adaptada da referência 167).

3.6.2.Matrizes de TiO_2 recobertas por compostos à base de silica

Como mencionado anteriormente, o processo de calcinação da titânia leva ao fechamento de poros e à agregação de partículas através da sinterização da matriz, e consequentemente à diminuição da área superficial.[31] Assim, buscando dificultar a evolução da sinterização da titânia, compostos à base de sílica vem sendo adicionados à titânia durante ou depois da síntese da matriz, pelo método sol-gel ou pela funcionalização da superfície.[107,171] A mistura destes dois componente pode dar origem a um óxido misto de SiO_2-TiO_2, que geralmente apresenta em sua interface espécies Si–O–Ti. Tais espécies são formadas a partir da reação entre grupos silanóis do composto de sílica e grupos titanóis presentes na superfície da titânia.[172] Assim, esta interface siloxano/TiO_2 formada atua como uma barreira para a sinterização e também para a cristalização do material, visto que os grupos siloxanos diminuem os pontos de contato entre os grãos da fase cristalina de TiO_2.[34]

As fases da titânia termodinamicamente mais estáveis da titânia são o rutilo e o anatásio, sendo que o rutilo é mais estável como macro e nanoestrutura e o anatásio para partículas até 10 nm de tamanho.[173–175] Desta forma, é possível obter nanoestruturas de

anatásio utilizando temperaturas baixas, inferiores a 200 °C.[173] No entanto, com a adição de componentes à base de sílica a temperatura necessária para a formação de cristais de anatásio em nanomateriais é elevada, onde os mesmos são obtidos somente em temperaturas acima de 400 °C.[34,107,171] Desta forma, visto que quanto maior é a cristalização do TiO_2 menor é a sua área superficial (e vice-versa),[33,34,107,171] o aumento da temperatura exigida para cristalizar o TiO_2 torna mais fácil modular a relação área superficial/cristalinidade.

Neste sentido, vários grupos de pesquisa pelo mundo vêm estudando a influência da quantidade de componentes à base de sílica nas propriedades microsestruturais das matrizes de titânia. Como resultado, tais estudos mostram que a área superficial da matriz de TiO_2 "aumenta" com a inserção de sílica em sua estrutura.[33–35] Na realidade, esta observação indica que o componente à base de sílica previne a diminuição da área após o processo de calcinação.[107] Assim, como mostrado em alguns destes estudos, em materiais de sílica-titânia compostos por 10% em mol de componente de sílica, e calcinados em temperaturas entre 500 e 550 °C, a redução da área superficial fica entre 30% e 60%.[107,171] Este fato mostra que o método de adição de componentes à base de sílica na estrutura do TiO_2 é eficiente na obtenção de matrizes de anatásio com área superficial elevada.

Além de garantir a produção de materais de anatásio de alta área, a inserção de componentes à base de sílica pode atribuir outras propriedades. Quando o precursor à base de sílica trata-se de um organossilano, o componente orgânico pode atuar como um direcionador de poros. Neste caso, são produzidos materiais híbridos orgânico-inorgânicos, onde o componente inorgânico é a titânia e o orgânico é o organossilano.[107] Desta forma, a utilização destes componentes organossilanos abrem novas portas para o desenvolvimento de matrizes de anatásio mesoporoso.

3.7. Silsesquioxanos como precursores de silicatos metálicos

Os silsesquioxanos são materiais com multifuncionalidades, pois além de serem capazes de formar filmes em superfícies inorgânicas e poliméricas, estabilizar nanopartículas metálicas e atribuir propriedades luminescentes para as matrizes que os suportam, os mesmos ainda podem ser utilizados na produção de silicatos metálicos.[12,78,103,176] No entanto, são poucos os trabalhos que mostram a síntese de silicatos metálicos a partir de silsesquioxanos de metais. Em 1999, Boury et. al. relatou a produção de silicato de sódio (Na_2SiO_3) pela calcinação a 400 °C de um silsesquioxano de sódio. Neste mesmo trabalho, Boury e coautores também sintetizaram silsesquioxanos de alumínio, cálcio, európio e zinco,[176] possivelmente a calcinação de tais compostos levaria a produção dos seus respectivos silicatos.

Em geral, os silicatos de sódio, cálcio e alumínio são utilizados na composição de vidros, cerâmicas, adsorventes e cosméticos, visto que os mesmos são química, mecânica e termicamente estáveis.[177,178] Já os silicatos de zinco vêm sendo utilizados no desenvolvimento de dispositivos ópticos, pois os mesmos apresentam bandas de emissão na região do UV-Vis.[179,180] Estas bandas são provenientes de transferências eletrônicas que ocorrem em

partículas de óxido de zinco formadas dentro da estrutura do silicato, e também de defeitos de cristal. Por esta razão, as espécies de silicato de zinco se destacam dentre os demais silicatos metálicos.

3.7.1.Silicatos e óxidos de zinco

Nas últimas décadas espécies de zinco, como ZnO e silicatos de zinco (ZnSiO) vêm atraindo a atenção do meio científico devido as suas propriedades óticas e eletrônicas.[179,180] Os ZnSiO representam uma das maiores famílias de compostos de zinco, sendo que alguns deles são comumente encontrados como minerais, como por exemplo, a willemita (α- Zn_2SiO_4) e a hemimorfita ($Zn_4Si_2O_7\ (OH)_2\ .\ 2\ H_2O$).[180] A Figura 24 mostra o diagrama de composição ternária das fases cristalinas estáveis da família dos silicatos de zinco. Estas estruturas são compostas basicamente por tetraedros isolados de SiO_4^{4-} e ZnO_4^{6-}, podendo se arranjar de diferentes formas. Devido a presença destes octaedros, é possível a obtenção de cristais de óxido de zinco na estrutura dos silicatos de zinco.[181]

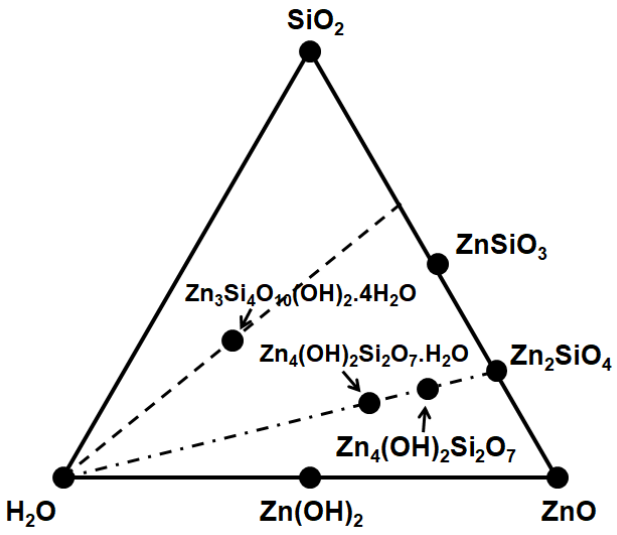

Figura 24. Composição de equilíbrio entre os compostos H_2O–ZnO–SiO_2. (Figura extraída da referência 180).

Esses compostos são extensamente utilizados em materiais luminescentes, pois os ZnSiO são conhecidos por sua luminescência na região do UV-Vis.[180,181] Desta forma, estes materiais, quando dopados com manganês são extensamente utilizados em lâmpadas fluorescentes e em televisores.[180] Além das suas propriedades ópticas, tais compostos também apresentam elevada dureza, estabilidade térmica, resistência a abrasão, inércia química frente a óleos e solventes orgânicos e resistência a radiação, sendo assim, muito utilizados na construção civil.[178] Entretanto, ainda a maior desvantagem da utilização de ZnSiO é a sua obtenção, pois a maior parte destes compostos necessita de condições com alta temperatura e pressão para ocasionar a reação dos sais de Zn e compostos de Si. Pelo método sol-gel, a

obtenção de silicato de zinco amorfo necessita de temperaturas próximas a 1000 °C para se obter fases cristalinas.[180] Desta forma, novas metodologias para a obtenção de silicatos de zinco cristalinos em condições brandas de temperatura e pressão vêm sendo desenvolvidas.[181]

CAPÍTULO 1

Determinação da Estrutura do Silsesquioxano Iônico contendo o Grupo Catiônico 1,4-diazoniabiciclo[2.2.2]octano em Ponte

Parte Experimental

Capítulo 1

4. CAPÍTULO 1: Determinação da Estrutura do Silsesquioxano Iônico contendo o Grupo Catiônico 1,4-diazoniabiciclo[2.2.2]octano em Ponte

Considerando a potencialidade apresentada por uma diversidade de silsesquioxanos em ponte o grupo do Laboratório de Sólidos e Superfícies desenvolveu, em 2006, um silsesquioxano iônico em ponte, o qual possui como componente orgânico o grupo catiônico 1,4-diazoniabiciclo[2.2.2]octano.[37] Durante esta última década, este material vem sendo bastante utilizado, principalmente na estabilização de nanopartículas metálicas,[10,38,182] na formação de filmes sobre superfície de vidro,[8,39] e na adsorção de espécies aniônicas, como corantes.[40,103] Entretanto, a sua estrutura e seus derivados não foi elucidada até o presente momento. Portanto, visto que para compreender as propriedades de um material se faz necessário conhecer sua estrutura, no presente estudo pretende-se elucidar a estrutura local e a macroestrutura de silsesquioxano iônico em ponte.

4.1. Parte Experimental

O silsesquioxano iônico que será descrito a seguir foi utilizado em três diferentes aplicações. Portanto, nesta sessão será apresentada a síntese e caracterização dos silsesquioxanos iônicos utilizados como base, e posteriormente serão relatadas as partes experimentais e métodos de caracterização das três aplicações separadamente.

4.1.1. Preparação do Silsesquioxano Cloreto de 1,4-bis-(3-propilsilil)diazoniabiciclo[2.2.2]octano ($SiDbCl_2$)

Inicialmente a síntese do organossilano precursor do silsesquioxano cloreto de 1,4-bis-3-(propiltrimetoxisil)diazoniabiciclo[2.2.2]octano foi realizada utilizando-se 30 mmol (3,365g) de 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano (DABCO) o qual foi dissolvido em 40 mL de N,N-dimetilformamida, sob atmosfera de argônio. Posteriormente, foram adicionados 60 mmol (11,4 mL) de 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS). Essa mistura foi aquecida na temperatura de 75 ºC, em agitação por 72 horas e sob atmosfera de nitrogênio até a formação de um sólido branco. Esse sólido foi lavado com metanol e seco por 2 horas na temperatura de 70 ºC. O sólido obtido é organossilanos precursores do material híbrido (Figura 25).

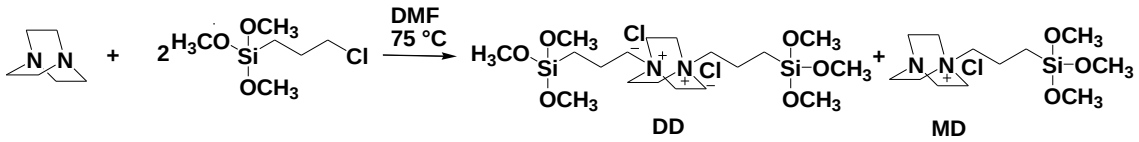

Figura 25. Representação da síntese dos precursores organossilanos.

Na síntese do silsesquioxano, 4,0 g do organossilano precursor cloreto de di-3-(propiltrimetoxisilano)1,4-diazoniabiciclo[2.2.2]octano foram dissolvidos em 40 mL de formamida, sob constante agitação. Então, adicionou-se 0,8 mL de água e cinco gotas de ácido fluorídrico, sob agitação e aquecimento a 70 ºC. Após total homogeneização do sistema, este foi colocado em repouso sob a temperatura de 40 °C até a total evaporação do solvente, nesta etapa ocorreu o processo de gelificação do silsesquioxano. O sólido resultante aqui é o silsesquioxano cloreto de 1,4-bis-(3-propilsilil)diazoniabiciclo[2.2.2]octano, aqui designado de $SiDbCl_2$.

4.1.2. Síntese do silsesquioxano iônico nitrato de 1,4-bis-(3-propilsilil)diazoniabiciclo[2.2.2]octano ($SiDb(NO_3)_2$)

O nitrato de 1,4-bis-(3-propilsilil)diazoniabiciclo[2.2.2]octano ($SiDb(NO_3)_2$) foi obtido a partir da troca iônica dos íons cloreto do $SiDbCl_2$ por nitrato. A troca iônica foi realizada através da lavagem do sólido $SiDbCl_2$ com uma solução 1 mol L^{-1} resfriada de $NaNO_3$. O filtrado obtido foi denominado $SiDb(NO_3)_2$. A troca foi avaliada por titulação potenciométrica de cloreto.

Devido a este trabalho apresentar dois silsesquioxano iônicos que possuem a mesma base estrutural diferindo somente na identidade do contra íon, os mesmos serão genericamente denominados $SiDbX_2$, onde X será o íon cloreto ou nitrato.

4.1.3. Caracterização

4.1.3.1. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (IV)

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada em um Espectrômetro Shimadzu FTIR Prestige-21. As amostras em pó foram analisadas utilizando-se a técnica de KBr, na qual as amostras foram misturadas com KBr anidro na proporção de 10% (m/m). A mistura foi prensada na forma de disco transparente. Os espectros foram obtidos no modo de absorbância, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras cumulativas.

4.1.3.2. Análise Elementar

A análise elementar para das amostras foi realizada no equipamento Thermo Scientific Flash 2000 Organic Elemental Analyser. As análises para determinação de haletos foram realizadas pelo equipamento Metrohm 888 Titrando Auto Titrator.

4.1.3.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{29}Si no estado sólido

Os espectros de RMN de ^{29}Si no estado sólido foram obtidos por RMN MAS (rotação em torno do ângulo mágico) utilizando-se um espectrômetro Agilent 500 MHz. Foi utilizada uma sonda CP/MAS de 4 mm e taxa de rotação de 10 kHz. Utilizou-se um pulso único de 90 ° com atraso de relaxação de 300 seg. Na obtenção dos espectros de RMN de ^{29}Si foram utilizados como referência primária o TMS e secundária o adamanteno.

4.1.3.4. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{1}H em solução

Os espectros de RMN de ^{1}H (1D) e COSY (2D) foram obtidos em espectrômetros Bruker operando nas frequências de 400 MHz para hidrogênio. Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação à D_2O (δ = 4,75 ppm). O sinal referente ao solvente utilizado, D_2O, foi omitido dos espectros.

4.1.3.5. Difração de Raios X em pó (DRX)

Na análise de difração de raios X das amostras na forma de pó, foi utilizado um difratômetro Siemens modelo D500 usando como fonte de raios X CuKα (λ=0,15418 nm), e um gerador de tensão e de corrente de 40 kV e 1,75 mA, respectivamente.

4.1.3.6. Difração de Raios X por Radiação Síncrotron

As medidas de difração de raios X por síncrotron foram realizadas na linha de feixe de raios X DB12A (XRD1) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A energia e corrente média do anel de armazenamento foram de 1,37 GeV e 150 mA, respectivamente. A linha de feixe de raios XDB12A é equipada com um monocromador sagital focado duplo cristal Si (111), e um difratômetro Huber. Um analizador Ge (111) foi utilizado em um feixe secundário para suprimir sinais de fluorescência. Entretanto, tal analizador não suprimiu a contribuição da intensidade do espalhamento de luz inelástica. A amostra de $SiDbCl_2$ foi analisada em atmosfera aberta, pois a avaliação da contribuição de espalhamento do ar sobre a intensidade do espalhamento elástico mostrou-se desprezível. As análises de difração de raios X foram realizadas utilizando-se uma reflexão geométrica de θ-2θ em λ = 0,888781 Å, usando um passo fixo de 0,0225 Å^{-1}, e alcançando um valor máximo de $K_{máx}$ = 13,45 Å^{-1}. O tempo de aquisição por ponto, tipicamente 4 seg, foi ajustado para corresponder à uma contagem fixada no controle do detector, o qual estava no feixe incidente.[183]

4.1.3.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) do $SiDbCl_2$ foi capturada utilizando-se o microscópio JEOL JEM-2010 operando em 200 kV. A amostras do material obtido foi dispersada em álcool isopropílico em ultrassom por 5 min. Posteriormente, duas gotas da dispersão foram adicionadas em uma *grid* de cobre revestida com carbono, e seguida da secagem do solvente. A distância entre os planos mostrados na imagem foram medidos utilizando-se o programa ImageJ.

4.1.3.8. Procedimento Computacional

Foi realizada uma análise conformacional de uma estrutura básica do $SiDbCl_2$, que envolveu a otimização geométrica, em fase gasosa, de reagentes, produtos e estados de transição, com o método semi empírico PM6, devido ao seu custo computacional bastante reduzido em comparação ao DFT. As estruturas que obtiveram menores energias foram então submetidas às otimizações geométricas, em fase gasosa, com os funcionais B3LYP, PBE1PBE e CAM-B3LYP utilizando a base 6-311+G(2d,p).

Resultados e Discussão

Capítulo 1

4.2. Resultados e Discussão

A estrutura local dos silsesquioxanos iônicos $SiDbCl_2$ e $SiDb(NO_3)_2$ foram avaliadas a partir das análises de IV, RMN de ^{1}H, RMN de ^{29}Si no estado sólido, análise elementar de C, H, N e Cl, Difração de Raios X por Sincotron e DRX. Primeiramente são apresentados espectros na região do infravermelho das amostras $SiDbCl_2$ e $SiDb(NO_3)_2$. (Figura 26). Como pode ser observado, os espectros das duas amostras apresentam bandas largas com máximo próximo de 3440 cm^{-1}, elas são devidas a sobreposição do estiramento O-H de grupos silanóis e de água adsorvida.[184] Também observa-se no espectro destas amostras uma banda em 1640 cm^{-1}, a qual é atribuída à deformação angular de água adsorvida,[185] e de água de solvatação dos grupos iônicos destes silsesquioxanos. As cadeias orgânicas presentes nos silsesquioxanos avaliados são identificadas a partir das bandas em 3020, 2950 e 2885 cm^{-1} referentes ao estiramento C–H, onde a banda em 3020 cm^{-1} está relacionada a grupos CH diretamente ligados a grupos amônio quaternário.[186,187] As bandas referentes a deformação angular de grupos CH_2 ligados ao silício, carbono e amônio quaternário são observados na região entre 1500 e 1300 cm^{-1}.[37,188] Também se observa uma banda em 1220 cm^{-1}, a qual está relacionada ao estiramento da ligação Si–C.[186] A presença de uma banda próxima a 930 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento de grupos silanóis em presença de água, isso porque a banda de estiramento de silanóis livres localiza-se em torno de 960 cm^{-1}, logo, quando tal grupo interage com moléculas de água ocorre um deslocamento da banda para frequências menores.[185] Bandas nessa região também podem corresponder ao estiramento da ligação Si–F,[185,186] estas espécies podem ter sido formadas no material visto que utilizou-se ácido fluorídrico como catalisador do processo de gelificação do silsesquioxano. A estrutura reticulada do silsesquioxano é confirmada pela presença das bandas em 540, 794 e 1115 cm^{-1}, onde a banda em 540 cm^{-1} está relacionadas a deformações de anéis de grupos siloxanos,[189,190] enquanto as bandas em 794 e 1115 cm^{-1} são referentes ao estiramento Si–O–Si.[189,190] A presença de grupos iônicos no silsesquioxano também é comprovada pelo aparecimento da banda em 1383 cm^{-1} após o processo de troca iônica (Figura 26b), visto que tal banda deve-se ao estiramento do grupo nitrato,[186] presente como contra-íon na amostra $SiDb(NO_3)_2$. Assim, a presença destas bandas mostra a formação bem sucedida de um silsesquioxano iônico a partir da reação dos grupos DABCO com CPTMS, bem como confirma a presença de grupos iônicos passíveis de realizar troca iônica.

Além de informações sobre os grupos formadores dos silsesquioxanos iônicos obtidos, os espectros na região do infravermelho também fornecem alguns indícios sobre a estrutura local destes silsesquioxanos iônicos. A banda larga e intensa centralizada em 1115 cm^{-1} vem sendo atribuída a estruturas de cubos formadas por grupos siloxanos.[89,190–193] A banda em aproximadamente 700 cm^{-1} é comumente observada em trabalhos que relatam estruturas de POSS contendo grupos orgânico laterais grandes.[191,194] Em estudos de simulação computacional apontam a presença de uma banda na região de 750 a 800 cm^{-1} para cubos em que os átomos de Si estão ligados à hidrogênio ou grupos metoxila.[89,190,193] Desta forma,

espera-se que, em POSS que contenham grupos laterais com maior massa e rigidez estrutural, haja um deslocamento desta banda para frequências menores que 750 cm^{-1}, como a banda observada para os silsesquioxanos iônicos apresentados neste trabalho.

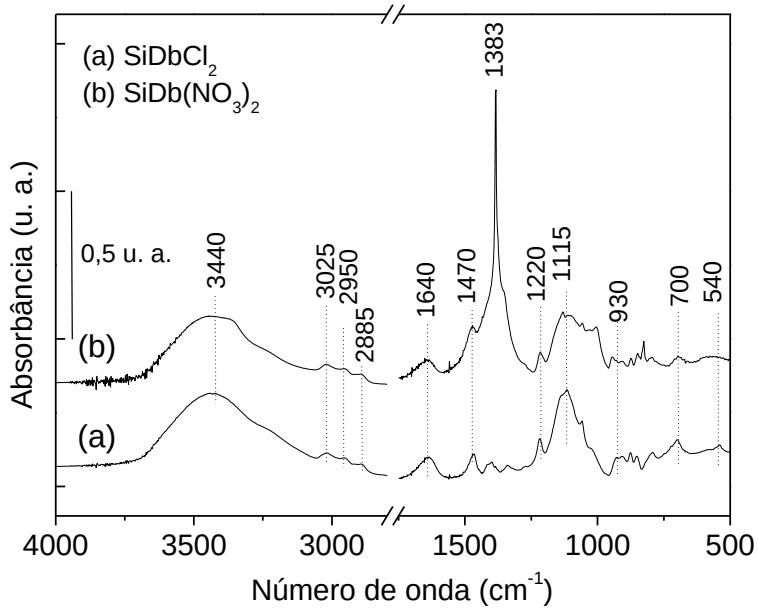

Figura 26. Espectro no infravermelho das amostras $SiDbCl_2$ e $SiDb(NO_3)_2$.

A Figura 27a mostra o espectro de RMN de ^1H da amostra $SiDbCl_2$, que é representativo do espectro obtido para o $SiDb(NO_3)_2$. São observados cinco multipletos com deslocamentos químicos (δ) centralizados em 0,65 (a), 1,92 (b), 3,24 (c)(d), 3,40 (e) e 3,58 ppm (f) e também há a presença de um singleto em 3,97 ppm (g). Primeiramente, visando compreender melhor a composição de sinais deste espectro é necessário saber que a reação entre o DABCO e o CPTMS envolve o ataque nucleofílico do par de elétrons dos átomos de nitrogênio do DABCO ao átomo de carbono diretamente ligado ao cloro. Também é importante salientar se que após a reação de um dos átomos de nitrogênio com o CPTMS a basicidade do par de elétrons do segundo nitrogênio do grupo DABCO é reduzida, assim, faz-se possível a obtenção de uma mistura de precursores organossilanos constituídos de espécies de DABCO monossubstituídos (DM) e DABCO dissubstituídos (DD). Visto isso, a mistura das espécies DM e DD na estrutura final dos silsesquioxanos iônicos é confirmada pela presença dos sinais (g), singleto, (c) e (e), multipletos. A estrutura das espécies DD apresenta planos de simetria, logo existem prótons quimicamente equivalentes, enquanto as espécies DM não apresentam plano de simetria, então cada grupo CH_2 será quimicamente diferente. Portanto, o singleto (g) corresponde aos prótons dos grupos CH_2 constituintes do biciclo das espécies DD e os multipletos (c) e (e) são referentes aos CH_2 do biciclo presente nas espécies DM. O valor da integral do singleto (g) é igual a 24H, enquanto o valor da integral dos multipletos (c) e (e) é 6H para cada um dos sinais. Os sinais (c) e (d) estão sobrepostos, formando um único sinal com integral de 8H, é provável que seis destes prótons sejam provenientes do sinal (c) e dois do

sinal (d). Desta forma, sendo a soma das integrais dos sinais (c) e (e) igual a 12H, então a proporção de espécies DD:DM é de 2:1.

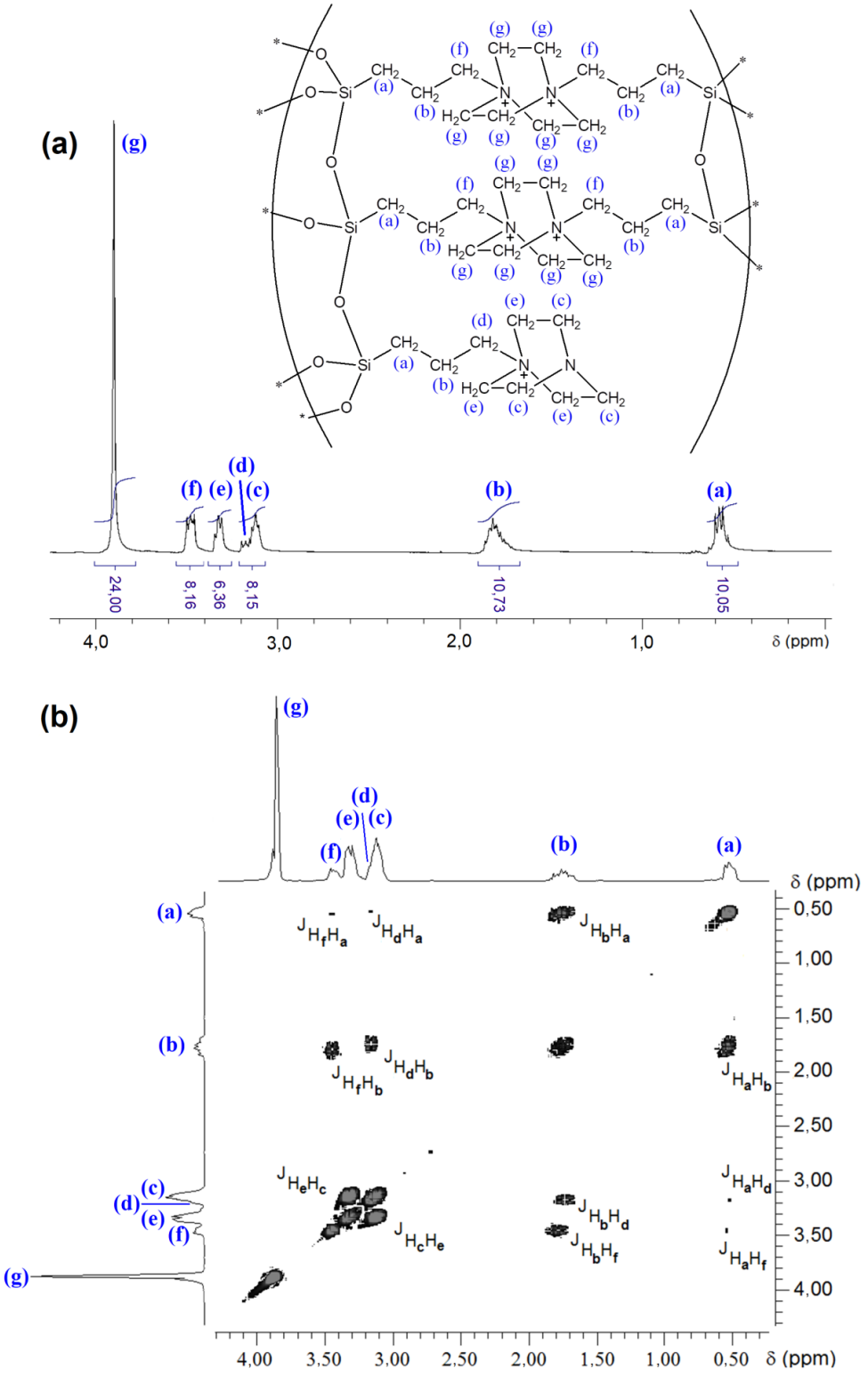

Figura 27. (a) Espectro de RMN de ^{1}H, (b) espectro COSY da amostra $SiDbCl_2$.

Os multipletos (a) e (b) são referentes aos grupos CH_2 ligados diretamente ao átomo de Si e aos CH_2 centrais dos grupos propila, respectivamente. Cada um desses multipletos possui um valor de integral de 10H, sendo que oito prótons são provenientes de dois grupos DD (quatro grupos propila) e dois prótons oriundos de um grupo DM (uma propila). Os prótons deo CH_2 ligado ao N^+ são relacionados aos multipletos (d) e (f). O valor da integral do sinal (d) é igual a 2H, e do sinal (f) é igual a 8H, assim, os sinais (d) e (f) são provenientes das espécies MD e DD, respectivamente. É importante mencionar que não são observados sinais de grupos CH_2 ligados a cloro, indicando que não há resíduo de cloropropila proveniente de CPTMS que não reagiu. O espectro COSY da amostra $SiDbCl_2$, na Figura 27b, confirma as atribuições dos sinais realizadas para o espectro de ^1H RMN. Esse espectro mostra que o H_b acopla (J_{HH}) com o H_a, H_d e H_f, reafirmando que os prótons H_d e H_f são oriundos dos grupos propila. É observado também a existência do acoplamento J_{HH} entre H_e e H_c, confirmando que tais prótons são provenientes de espécies DM. Os subscritos utilizados para identificar os prótons são relacionados ao sinal que eles são correspondentes.

Considerando os resultados de IV e RMN 1D e 2D em solução, é possível afirmar que o $SiDbCl_2$ foi sintetizado com sucesso, porém há uma mistura de produtos. Um esquema representativo dos passos da síntese é apresentado na Figura 28. Inicialmente, ocorre uma reação de substituição nucleofílica ao carbono alfa ao cloro, produzindo um sólido branco constituído de uma mistura dos organossilanos DD e DM. Visando remover o organossilano DM formado e o CPTMS remanescente no sistema reacional, o precipitado obtido é lavado com metanol. Entretanto, apesar dessa lavagem, uma fração de precursores organossilanos DM permanece ligada ao precursor organossilano DD, originando um silsesquioxano formado por uma mistura dos dois produtos. Provavelmente, a ligação entre os produtos DD e DM ocorreu devido à hidrólise de alguns destes dois organossilanos e a condensação dos mesmos antes do processo de gelificação ser realizado (Figura 28c).

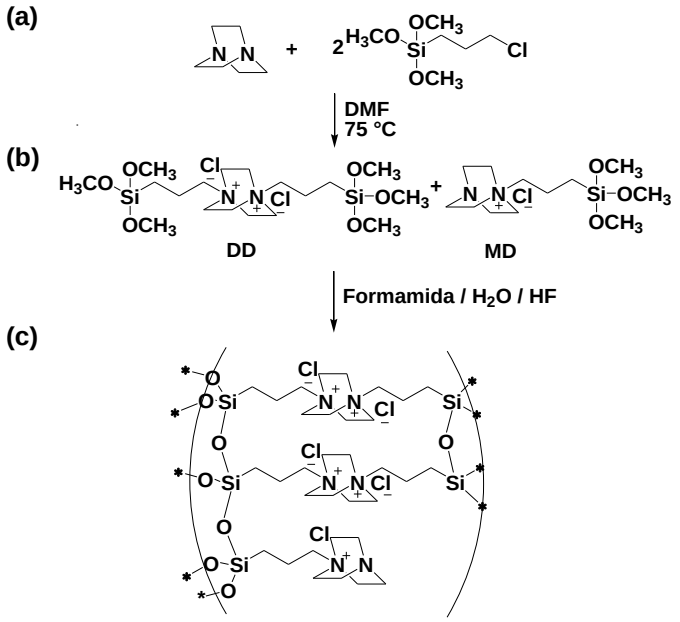

Figura 28. Representação da reação de síntese do silsesquioxano iônico $SiDbCl_2$.

A Figura 29 traz o espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido da amostra $SiDbCl_2$.Neste espectro são observados um pico intenso em -65,7 ppm, correspondente a espécies de silício T^3 ($RSi^*(OSi)_3$), dois picos de intensidade intermediária centralizados em -59,4 e -56,4 ppm, os quais são relacionados a espécies de silício T^2 ($RSi^*(OH)(OSi)_2$) e um ombro pouco intenso na região das espécies T^1 ($RSi^*(OH)_2(OSi)$), estes picos foram obtidos a partir da deconvolução do espectro usando a função gaussiana.[195] Os dois picos observados na região de espécies T^2 podem ser explicados a existência de duas espécies de silício T^2 na amostra, onde uma delas pode ser relacionada a espécie Si-F. As espécies Si-F podem ter sido formada devido à utilização de ácido fluorídrico como agente catalisador do processo sol-gel. Observa-se no espectro que a espécie T^3 é majoritária, a qual corresponde a 63%, enquanto as espécies T^2 somadas constituem 37% da amostra. Estes valores foram obtidos pelo processo de deconvolução dos picos. A partir destes valores foi calculado o grau de condensação da amostra $SiDbCl_2$ utilizando-se a Equação 3.[195]

$$GC = \frac{1}{3}A(T^1) + \frac{2}{3}A(T^2) + A(T^3)$$

Equação 3

.

Onde, $A(T^n)$ é a integral da área da curva obtida pela deconvolução dos picos T^n. Os valores 1/3, 2/3 e 1 referem-se a razão entre grupos siloxanos (reticulados) e grupos silanóis (Si–O–Si/Si–OH). O grau de condensação do $SiDbCl_2$ é de 88%.É interessante ressaltar que outras amostras de $SiDbCl_2$ de sínteses diferentes foram analisadas em diferentes períodos e apresentaram valores de grau de condensação próximos a 90%.

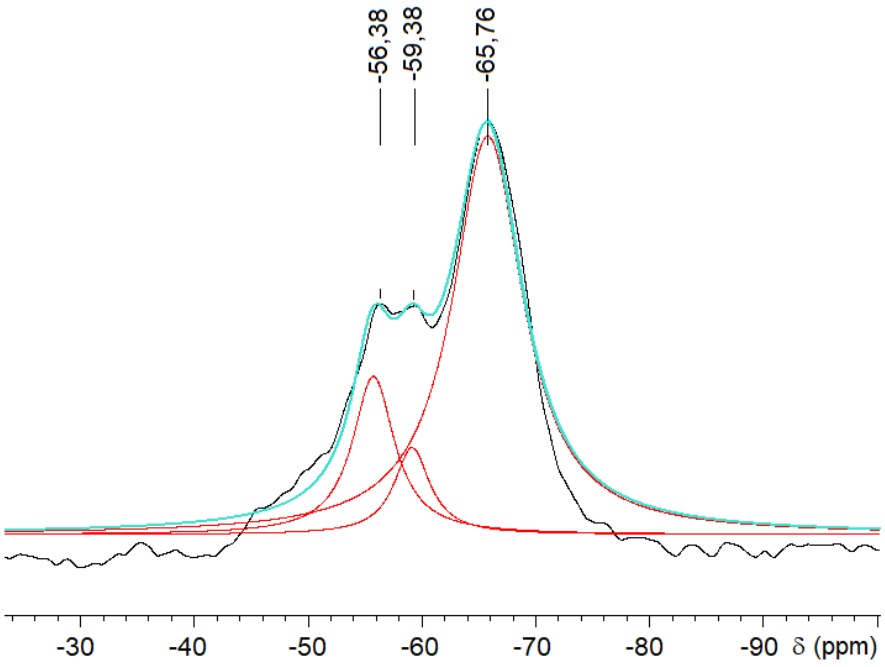

Figura 29. Espectro de RMN MAS de estado sólido de ^{29}Si da amostra $SiDbCl_2$.

Os resultados obtidos a partir dos espectros de RMN de ^{1}H em solução e ^{29}Si em estado sólido permitem determinar a fórmula geral dos silsesquioxanos iônicos $SiDbX_2$. Visto que a proporção de espécies DD:DM é igual a 2:1, deve-se considerar que o $SiDbCl_2$ é composto por dois grupos DD e um grupo DM. Estes grupos juntos apresentam cinco átomos de silício, onde quatro átomos são provenientes dos grupos DD e um Si oriundo de um grupo DM. Os grupos DD possuem estruturas em ponte, enquanto os grupos DM apresentam estrutura pendente. Os silsesquioxanos com estruturas puramente em ponte e completamente reticulados apresentam uma fórmula mínima como $R_{0.5}SiO_{1.5}$, e os silsesquioxanos pendentes e completamente reticulados possuem fórmulas mínimas como $R'SiO_{1.5}$.[1,3] No entanto, a rede de siloxanos normalmente apresenta grupos silanóis em sua estrutura, originando espécies de silício T^1 e T^2. Considerando todas as espécies T (T^1, T^2 e T^3) em um silsesquioxano, as fórmulas gerais para uma estrutura em ponte e pendente são $R_{0.5}SiO_{1.5+n}H^*_{2n}$ e $R'SiO_{1.5+n}H^*_{2n}$, respectivamente, onde H* é proveniente de grupos Si-OH e *n* é um fator relacionado ao grau de condensação. Como o espectro de RMN de ^{29}Si mostrou que 63% dos átomos de silício são T^3 e 37% são T^2, em uma estrutura mínima para o $SiDbCl_2$ que contém cinco átomos de silício, dos quais 3,15 seriam espécies T^3 e 1,85 seriam espécies T^2. Por conveniência estes valores foram arredondados, resultando em uma proporção T^3:T^2 de 3:2 (Figura 30).

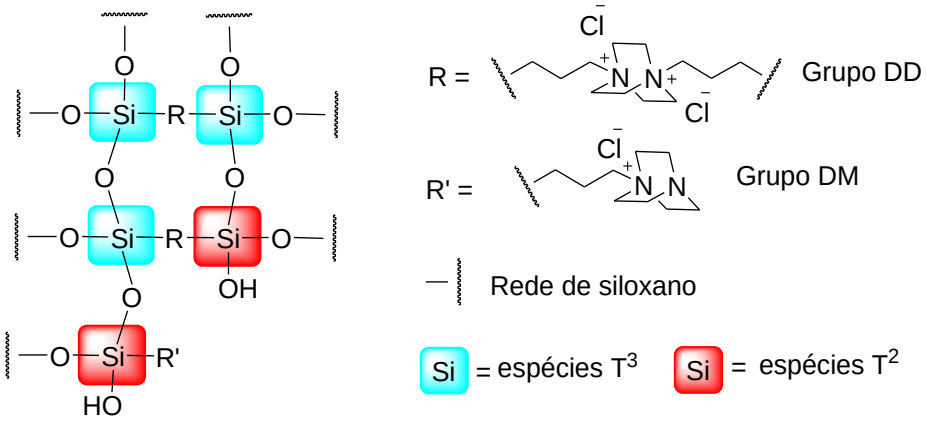

Figura 30. Representação da estrutura mínima do $SiDbCl_2$.

Visando determinar a fórmula molecular do $SiDbCl_2$ considera-se que cada silício T^3 e T^2 contribui com $SiO_{1,5}$ e SiO_2H, respectivamente, na estrutura geral (Figura 31). Desta forma, ao multiplicar-se a contribuição de cada espécie T pelo número de átomos de silício referente a cada espécie na estrutura do $SiDbCl_2$ obtém-se que 3 x T^3 é igual a $Si_3O_{4.5}$ e 2 x T^2 é igual a $Si_2O_4H_2$, considerando somente o componente inorgânico. Agora, em relação às cadeias orgânicas, é sabido que a razão R/Si é igual a 1 e 0,5 em estruturas pendentes e em ponte, respectivamente. Desta forma, estima-se que a estrutura mínima do $SiDbCl_2$ que contém dois grupos DD e um grupo DM deve apresentar uma fórmula molecular de $(DD)_2DMSi_5O_{8,5}H_2$, substituindo pelos componentes das cadeias orgânicas obtém-se $C_{66}H_{136}N_{12}Si_{10}O_{17}Cl_{10}$.

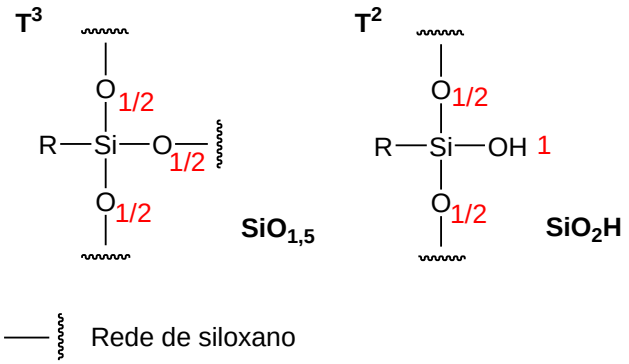

Figura 31. Representação da contribuição dos átomos de oxigênio em grupos T^2 e T^3.

Na Tabela 1 estão os resultados de análise elementar de C, H, N e Cl das amostras $SiDbCl_2$ e $SiDb(NO_3)_2$. Os resultados experimentais obtidos mostraram-se concordantes com os valores estimados a partir das fórmulas moleculares $C_{66}H_{136}N_{12}Si_{10}O_{17}Cl_{10}$ ($SiDbCl_2$) e $C_{66}H_{136}N_{12}Si_{10}O_{17}(NO_3)_{10}$ ($SiDb(NO_3)_2$). Observou-se que o silsesquioxano $SiDbCl_2$ apresentou um valor experimental de porcentagem de carbono menor que o esperado. Tal resultado pode ser devido a solvatação dos íons cloreto com moléculas de água, as quais não foram consideradas na fórmula molecular estimada. Por outro lado, para o silsesquioxano $SiDb(NO_3)_2$, os valores estimado e experimental de porcentagem de carbono são próximos. Esta diferença entre os dois silsesquioxanos pode estar relacionada com a identidade do grupo aniônico, cloreto e nitrato. O íon cloreto possui um maior grau de hidratação que o nitrato, e consequentemente espera-se que o $SiDbCl_2$ apresente mais água de hidratação em sua estrutura que o seu análogo que contém o contra-íon nitrato. Entretanto, mesmo considerando moléculas de água de solvatação na fórmula molecular são esperadas algumas diferenças entre os valores experimentais e estimados, pois os silsesquioxanos são materiais poliméricos.

Tabela 1. Resultados de análise de C, H, N e Cl das amostras $SiDbCl_2$ e $SiDb(NO_3)_2$.

Amostra		**$SiDbCl_2$**		**$SiDb(NO_3)_2$**	
		Estimado (%)	**Experimental (%)**	**Estimado (%)**	**Experimental (%)**
Elementos	**C**	39,53	28,33	34,91	32,74
	H	6,84	7,60	6,04	6,58
	N	8,39	7,07	13,58	12,70
	Cl	17,70	18,12	0,0	Traço

A Figura 32a apresenta o distribuição da função do par total G(r) para o $SiDbCl_2$, este resultado foi obtido através de um método cristalográfico utilizando resultados de difração de

raios X por radiação sincrotron (*inset* na Figura 32a). O gráfico obtido informa sobre as distâncias entre pares de átomos da estrutura do material. No gráfico G(r) são observados picos largos, este perfil pode ser explicado pelo grande número de possibilidades de combinação de pares de átomos que apresentem distância interatômica média similar. Os picos observados apresentam o máximo de intensidade em 0,18; 0,27; 0,37; 0,46 e 0,52 nm. O pico com máximo em 0,18 nm pode ser atribuído à distância Si-O, visto que a distância entre os átomos de Si e O em um tetraedro de sílica é entorno de 0,16 nm.[196] Na Figura 32b é mostrado o resultado de uma simulação de uma estrutura geral de um cubo de POSS obtida por DFT, nesta figura a posição de alguns átomos estão identificadas. As distâncias interatômicas médias 0,27; 0,37; 0,46 e aproximadamente 0,52 nm são correspondentes às distâncias obtidas por DFT referentes à altura da face (O_1–O_3), diagonal da face (Si_a–Si_c), diagonal do cubo (Si_a–Si_d) e a distância O_3–O_5, respectivamente. Além disso, na Figura 32a, também pode-se observar um ombro na distância de 0,32 nm, o qual possivelmente está relacionada à aresta do cubo (Si_a–Si_b). Desta forma, estes resultados sugerem a presença de cubos de Si-O-Si no silsesquioxano iônico $SiDbX_2$, sendo compatível com uma estrutura de POSS.

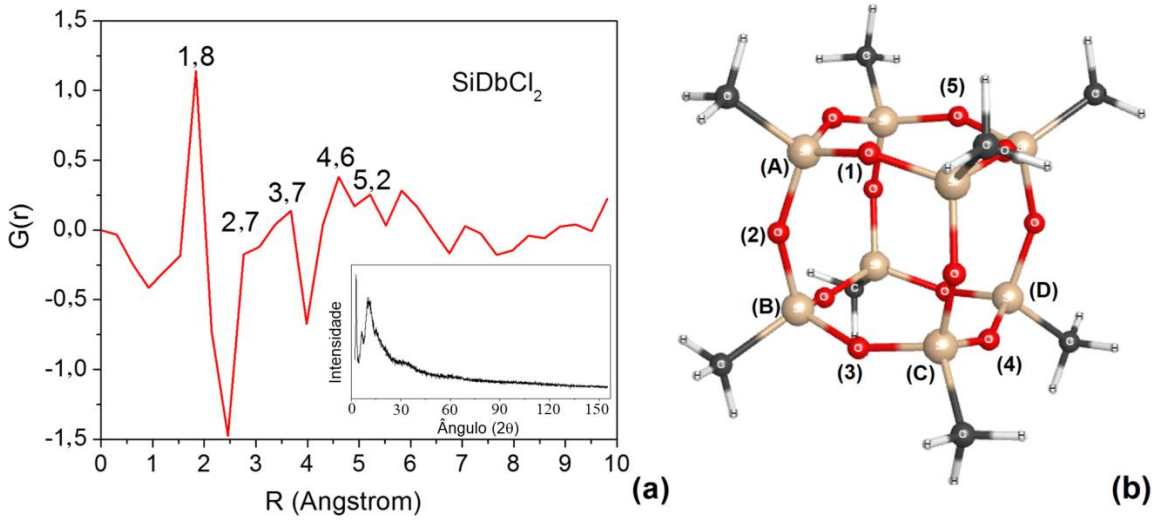

Figura 32. (a) Distribuição da função total de par G(r) para o $SiDbCl_2$; (b) representação de uma estrutura básica de POSS contendo grupos metil com grupos laterais, os átomos de Si, O, C e H estão nas cores bege, vermelho, cinza e branco, respectivamente.

Os difratogramas de raios x das amostras $SiDbCl_2$ e $SiDb(NO_3)_2$ estão apresentados na Figura 33. Os perfis de difração das amostras são iguais, e ambos apresentam picos centralizados em 6,27°, 12,3° e 20°, onde os dois primeiros picos são referentes às distâncias de 1,41 e 0,72 nm, respectivamente, e em 20° observa-se o halo da fração amorfa da rede Si–O–Si. Os picos no difratograma, mesmo que largos, são indicativos que estes silsesquioxanos possuem ordem de longa distância. Observa-se também que mesmo após a troca do contra-íon cloreto por um ânion mais volumoso (NO_3^-) a organização da estrutura do silsesquioxano se

mantém. Visto isso, pode-se afirmar que as conclusões sobre a estrutura o $SiDbCl_2$ também podem ser estendidos para o $SiDb(NO_3)_2$.

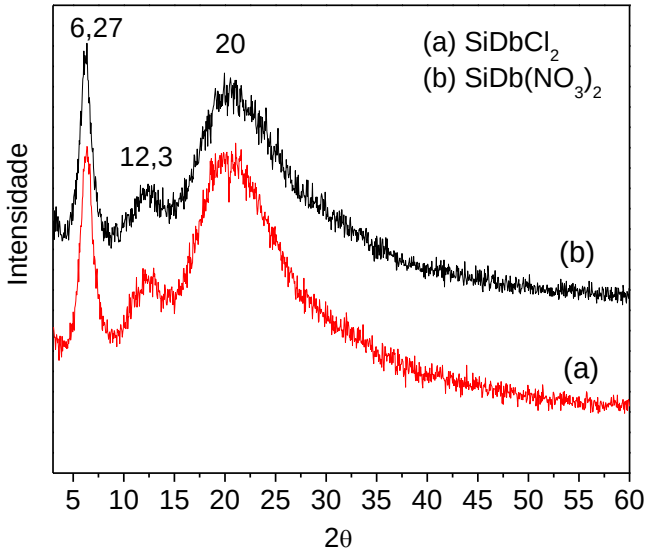

Figura 33. Difratogramas de raios X das amostras $SiDbCl_2$ e $SiDb(NO_3)_2$.

As imagens de TEM do $SiDbCl_2$ apresentadas na Figura 34, mostram que esse silsesquioxano apresenta domínios cristalinos, confirmando a premissa que o mesmo possui organização à longa distância. São observadas as distâncias interplanares de 1,4 nm (Figura 34a) e 0,7 nm (Figura 34b), as quais estão de acordo com os resultados de DRX.

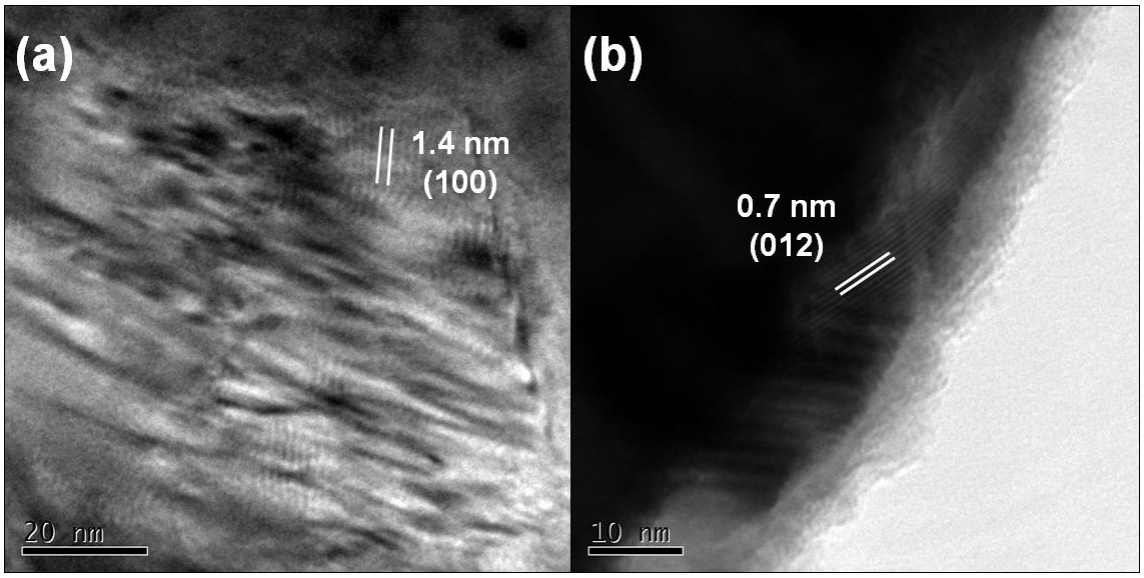

Figura 34. Micrografias de TEM da amostra $SiDbCl_2$.

Foi relatado por Waddon e Coughlin (2003) que os POSS são capazes de se autoorganizar em uma estrutura hexagonal e/ou romboédrica, em um empacotamento ABCA.[68]

Estas estruturas são definidas pelos parâmetros de rede a_{hex} e c_{hex}, para hexagonal, e a_{romb} e c_{romb}, para a romboédrica. Então, assim como nos demais trabalhos reportados, devido a estrutura hexagonal apresentar todos os ângulos bem definidos se faz mais conveniente usá-la na descrição das características físicas destes materiais.[62,68,104] Nesta estrutura, os cubos de Si-O-Si estão nos vértices do hexágono e as cadeias orgânicas, que interligam os cubos, encontram-se sobre as arestas. Desta forma, visando confirmar a obtenção de um arranjo hexagonal para o $SiDbCl_2$, utilizou-se a Equação 4 para relacionar as distâncias interplanares apresentadas nos difratogramas aos índices de Miller.[104]

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2}$$

Equação 4

Onde, *d* é a distância interplanar, *h*, *k* e *l* são os índices de Miller, a e c são parâmetros de cela hexagonal. O valor do parâmetro a é a medida da proximidade em que os cubos estão empacotados no plano basal, enquanto o parâmetro c é a medida da distância basal.[68,106]

A Figura 35 mostra uma representação de uma cela hexagonal. Ao aplicar-se esta cela unitária à estrutura do $SiDbCl_2$ o parâmetro a seria a distância entre os cubos de siloxanos ligados por dois grupos DD, e o parâmetro c seria a distância entre os planos A. Então, visando determinar os valores dos parâmetros a e c para o $SiDbCl_2$ considerou-se que o pico em 2θ igual a 6,27° está relacionado ao plano (100), e o pico em 2θ igual a 12,3° é referente ao plano (012), este último foi relatado por Waddon e Coughlin (2003).[68] Assim, aplicando as distâncias d_{100}=1,41 nm e d_{012}=0,72 nm obteve-se os valores de a e c iguais a 1,63 e 1,68 nm, respectivamente.

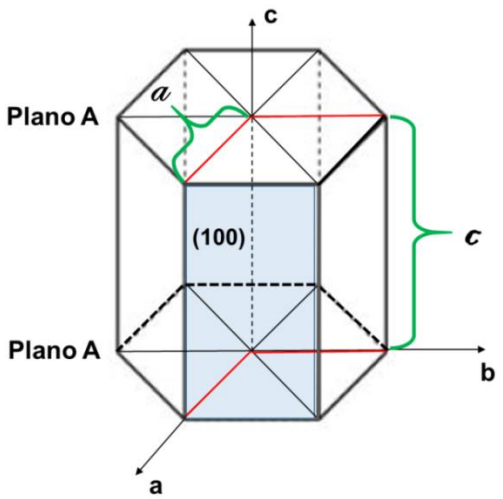

Figura 35. Representação da cela hexagonal, mostrando os vetores a e c e a distância interplanar do plano (100).

Na Figura 36 está o resultado de uma simulação de geometria obtida por DFT para uma estrutura genérica que representa dois cubos de siloxanos ligados por dois grupos DD, ou seja, a medida do parâmetro a. Obsevou-se que a distância entre átomos de silício em posições equivalentes nos cubos é de aproximadamente 1,52 nm. Este valor está de acordo com o valor obtido para o parâmetro a utilizando a Equação 4, indicando que esta estrutura pode estar arranjada em um empacotamento hexagonal. Adicionalmente, assumindo que o "diâmetro" do cubo é de 0,52 nm, como mostrado na Figura 32b, e que o empacotamento hexagonal em estruturas de POSS é composto pelo empilhamento de três camadas de cubos, é razoável sugerir que o valor obtido para o parâmetro c (1,68 nm) está de acordo com tal empacotamento hexagonal.

Outro indício que o $SiDbCl_2$ possui um arranjo hexagonal de cubos de siloxano é que o valor da razão c/a é igual a 1,03, esse valor é próximo aos valores citados em estudos na literatura para POSS que apresentam empacotamento ABCA.[62,68] Os valores da razão c/a para POSS com empacotamento hexagonal são muito inferiores ao apresentado para o empacotamento hexagonal de esferas rígidas (c/a =2,45).[68] Esse comportamento pode ser explicado considerando que o parâmetro a é mais longo em estruturas de POSS devido à presença de grupos orgânicos laterais. A presença destes grupos orgânicos também conduz à formação de sítios mais espaçosos entre os cubos mais espaçosos os quais permitem que as camadas adjacentes tenham uma melhor acomodação e, consequentemente, leva à diminuição do valor do parâmetro c.

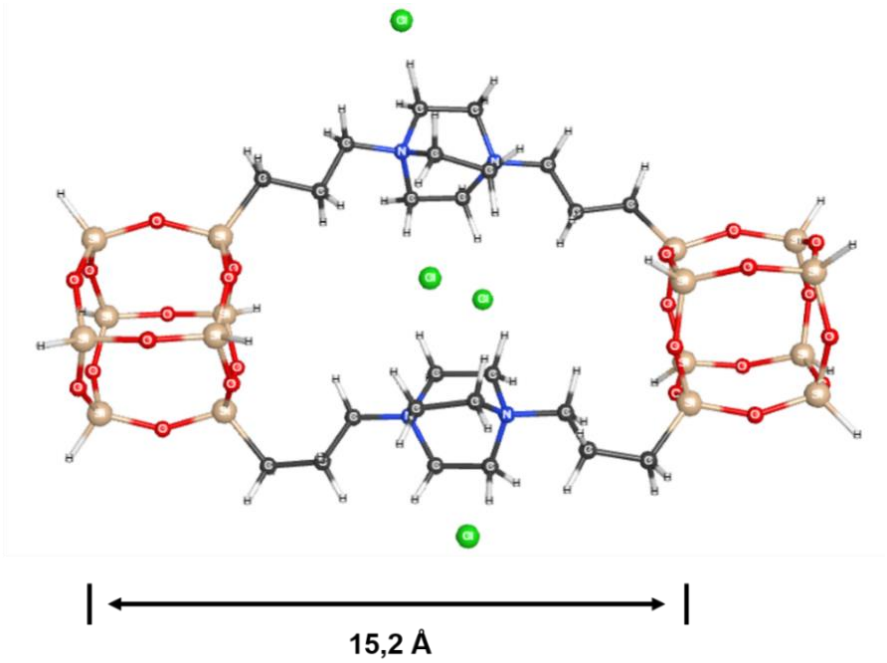

Figura 36. Simulação da distância entre átomos de silício em posição equivalente em dois cubos de Si-O-Si separados por grupos biciclos dissubstituídos (DD).

O conjunto de resultados experimentais e teóricos apresentados até o momento conduziram a informações decisivas como: (i) que a estrutura do $SiDbCl_2$ é formado por uma mistura de precursores (DD e DM) na proporção DD:DM igual a 2:1, (ii) que este silsesquioxano iônico possui cubos de siloxano na estrutura, e (iii) que a partir da determinação dos parâmetros de cela foi possível assumir que o $SiDbCl_2$ apresenta um empacotamento hexagonal. Desta forma, considerando todas estas informações foi possível propor uma macroestrutura para o $SiDbCl_2$, e por extensão para o $SiDb(NO_3)_2$. A Figura 37 mostra a representação detalhada da proposta, onde os cubos estão arranjados em uma estrutura hexagonal formando camadas que, por sua vez, estão empilhadas em uma sequência ABCA.

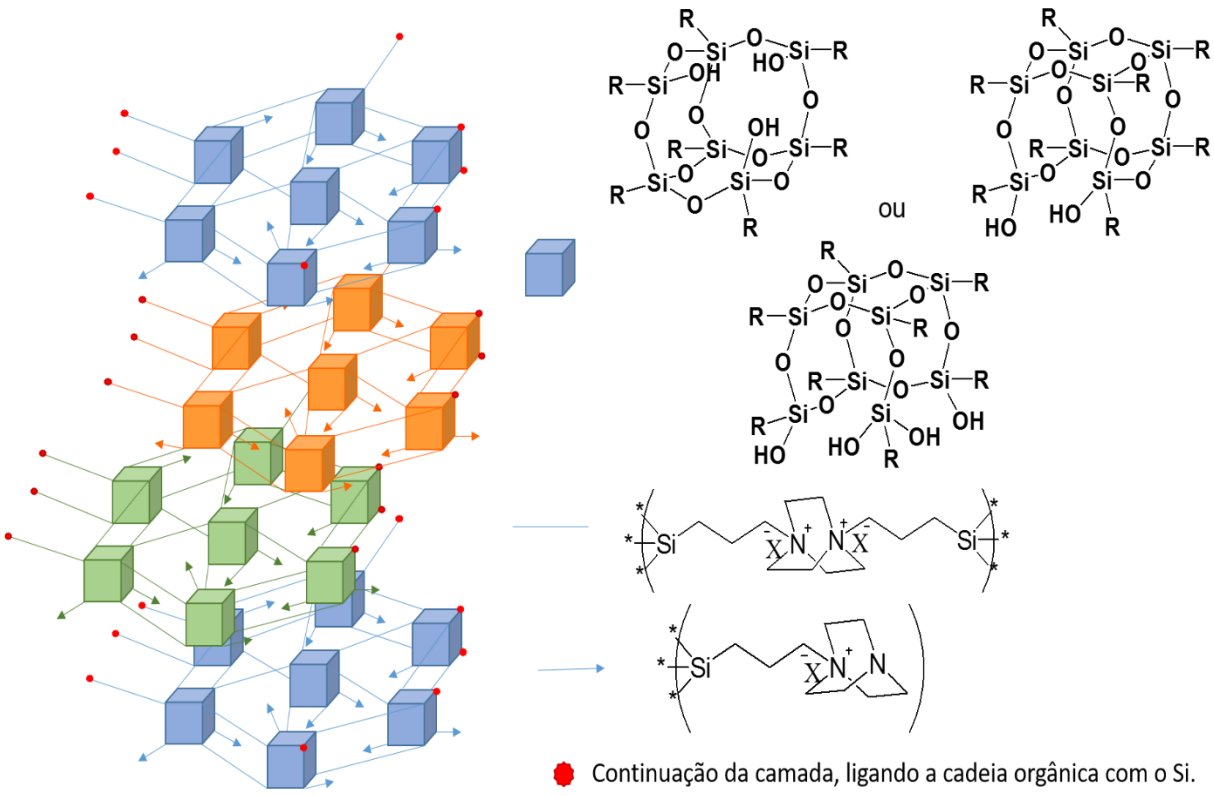

Figura 37. Representação da macroestrutura do $SiDbX_2$.

Por fim, conclui-se que silsesquioxanos iônicos com estrutura majoritariamente em ponte podem apresentar organização hexagonal com empilhamento ABCA, como já reportada para outros silsesquioxanos.[6,68,81,197] Esta organização se mantém mesmo com a mudança do contraíon (X = Cl^- e NO_3^-), e na presença de nanopartículas metálicas, como descrito em *Nunes* et al. (2012).[38]

CAPÍTULO 2

Aplicações do Silsesquioxano Iônico contendo o Grupo Catiônico 1,4-diazoniabiciclo[2.2.2]octano em Ponte

PARTE 1

$SiDb(NO_3)_2$ como agente estabilizante e de adesão de nanopartículas de prata em filmes finos termicamente estáveis

Parte Experimental

Capítulo 2: Parte 1

5. CAPÍTULO 2 – Parte 1: $SiDb(NO_3)_2$ como agente estabilizante e de adesão de nanopartículas de prata em filmes finos termicamente estáveis

A produção de filmes de AgNP vem ganhando visibilidade no campo científico e tecnológico graças aos excelentes resultados apresentados por estes sistemas como agente antibacteriano.[27,137] Desta forma, visto que o silsesquioxano iônico contendo o grupo 1,4-diazoniabiciclo[2.2.2]octano mostrou-se capaz de formar filme sobre matrizes inorgânicas,[39] bem como estabilizar AgNP,[10,38] torna-se interessante a proposta de obter um filme deste silsesquioxano iônico atuando como agente estabilizante e aderente as AuNP na superfície de vidro. Adicionalmente, sabe-se que para garantir a esterilidade da superfície de equipamentos hospitalares processos de esterilização por aquecimento são amplamente utilizados, sendo de grande importância a obtenção de um filme antibacteriano termicamente estável. Com este intuito surge o estudo apresentado no presente item.

5.1. Parte Experimental

5.1.1. Preparação das Dispersões de AgNP

Foram dissolvidos 100 mg do agente estabilizante $SiDb(NO_3)_2$ em 10 mL de água, sob aquecimento a 65 °C e agitação eventual por 1h. Posteriormente, foi adicionado a essa solução 1 mL da solução de $AgNO_3$ 0,003 mol L^{-1}, como precursor metálico. Então, 5 mL de uma solução de borohidreto de sódio ($NaBH_4$) 0,02 mol L^{-1}, recentemente preparado foram adicionados ao sistema. O sistema nanopartículas de prata estabilizadas pelo $SiDb(NO_3)_2$ será chamado de AgNP/$SiDb(NO_3)_2$.

5.1.2. Produção dos Filmes de AgNP/$SiDb(NO_3)_2$

Utilizou-se como substrato lâminas de vidro sinterizado, que foram submetidas a um processo de limpeza e ativação da superfície. Este processo permitiu o posterior recobrimento das lâminas de vidro com dispersões de AgNP/$SiDb(NO_3)_2$.

5.1.2.1. Limpeza e ativação do substrato

Primeiramente, os substratos de lâminas de vidro foram lavados com acetona. Em seguida, as mesmas foram deixadas imersas em uma solução de NaOH 1 mol L^{-1} por 3 h na temperatura de 65 °C. As lâminas de vidro foram lavadas com água e posteriormente foram deixadas no ultrassom (CFU 800A, 25 Hz) por 1 h, na temperatura ambiente e em contato com uma solução de HCl 1 mol L^{-1}. Por fim, os substratos foram secos com jato de nitrogênio para

posterior recobrimento. Este tratamento foi realizado visando a formação de espécies OH na superfície do substrato.

5.1.2.2. Preparação de filmes finos por *dip-coating*

O recobrimento dos substratos de vidro foi realizado a partir de 12 imersões nas dispersões de AgNP/SiDb$(NO_3)_2$ ou solução de SiDb$(NO_3)_2$, na velocidade de 2,7 mm s^{-1}, ocorridas no intervalo de 32 min. para que ocorresse a secagem do solvente. Os filmes de SiDb$(NO_3)_2$, sem AgNP, foram denominados brancos.

Os filmes de AgNP/SiDb$(NO_3)_2$ e branco foram submetidos a tratamentos térmicos nas temperaturas de 80, 120, 170 e 200 °C por 1 h.

5.1.3. Caracterização

5.1.3.1. Espectroscopia na Região do UV-Vis nos filmes finos

Os espectros de refletância total com esfera integradora e transmitância na região do UV-Vis dos filmes com e sem AgNPs foram obtidos utilizando um espectrofotômetro com duplo feixe da VARIAN modelo CARY 5000, onde analisou-se a janela espectral de 350 nm a 800 nm. A porcentagem de luz absorvida pelos filmes sem AgNPs ($\%Abs_{(branco)}$), bem como, pelos filmes com AgNPs ($\%Abs_{(amostra)}$), foram calculados usando a expressão:

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

Equação 5.

As absorbâncias provenientes somente das AgNPs ($(\%)\Delta Abs_{(AgNPs)}$) foram obtidas pela equação abaixo:

$$(\%)\Delta Abs_{(AgNPs)} = (\%)Abs_{(amostra)} - (\%)Abs_{(branco)}$$

Equação 6.

5.1.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) das amostras foram obtidas utilizando-se um microscópio JEOL JEM-1220, operando em 80 kV. As amostras dos filmes finos foram preparadas a partir da raspagem dos mesmos. O material foi disperso em álcool isopropílico em ultrassom por 30 min, então, duas gotas destas amostras foram

adicionadas sobre uma grid de Cu revestido com carbono, seguido da secagem do solvente. As distribuições do tamanho das nanopartículas de prata foram determinadas utilizando o programa de computador Quantikov.

5.1.3.3. Elipsometria

As espessuras dos filmes obtidos por *dip-coating* foram determinadas utilizando um Elipsômetro Espectral SOPRA GES-5E, no qual foi utilizado um polarizador que gira em uma frequência constante de 5 Hz, criando uma polarização circular para a luz incidente, e um analisador que maximiza a refletância de luz. O software Win Elli foi utilizado para modelar o filme e obter as constantes do mesmo com base nos dados obtidos da polarização da luz após esta interagir com o filme.

5.1.3.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)

As imagens de AFM foram obtidas utilizando um SPM Agilent Technologies modelo 5500 em modo acústico. As ponteiras utilizadas eram de silício (10 nm de diâmetro de vértice), com constante nominal de mola de 40 N/m e frequência de ressonância de 142 kHz. A razão entre a amplitude de oscilação livre e a amplitude mantida durante uma varredura foi constante e próximas a 50%, minimizando os efeitos da adesividade e maximizando os efeitos da viscoelasticidade. Foram obtidas imagens de 1 μm × 1 μm, as quais foram analisadas pelo software WSxM. As lâminas de vidro recobertas com os filmes branco (sem AgNPs) e com AgNPs foram colocadas diretamente no porta amostra.

5.1.3.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos filmes obtidos foi realizada sob fluxo de nitrogênio e uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}, da temperatura ambiente até 700 °C. Foi utilizando o equipamento TA modelo TGA Q5000.

5.1.4. Teste de Atividade Antimicrobiana dos Filmes Finos

A atividade antimicrobiana dos filmes de AgNP/SiDb$(NO_3)_2$, bem como do filme branco, foram testadas utilizando os microrganismos *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538, Rockville MD, USA). A avaliação da atividade antimicrobiana foi avaliada pelo ensaio aplicado a revestimento de filmes (*Film Applicator Coating* – FAC), neste ensaio a atividade antimicrobiana é avaliada a partir da incubação direta das células bacterianas sobre os filmes.[198]

As atividades antibacterianas dos filmes de AgNP/SiDb$(NO_3)_2$ e branco foram avaliadas para o mesmo microrganismo acima citado. Para o ensaio de atividade antimicrobiana cada linhagem bacteriana foi ajustada para 5×10^7 unidades formadoras de colônias (CFU mL^{-1}) em

solução salina (0,9%) e em meio TSB (Caldo Tríptico de Soja). Em seguida, 50 mL da suspensão bacteriana foi aplicada aos filmes de AgNPs e o controle (filme branco). Posteriormente foi realizada a incubação a 37 °C destas amostras em um recipiente mantido úmido durante 24 h. Então, a suspensão bacteriana foi transferida separadamente para tubos contendo uma solução salina esterilizada, sob a forma de diluição em série, seguida pela agitação vigorosa. Em um segundo momento, 10 µL de soluções bacterianas das misturas foram espalhadas uniformemente sobre placas de ágar com meio de TSA (Ágar Triptico de Soja). As placas foram incubadas a 37 °C durante 24 h.

As células bacterianas viáveis em cada uma das placas foram contadas por quantificação do número de CFU. Cada um dos grupos foi comparado e cada teste foi executado em duplicata. O efeito antibacteriano em cada grupo foi calculado por percentagem de inibição, conforme a equação descrita abaixo:

$$Razão\ antibacteriana = \frac{(CFU_{controle} - CFU_{agente\ teste})}{CFU_{controle}} \times 100$$

Equação 7.

Visando avaliar a possibilidade de reutilização, os filmes de AgNP/SiDb$(NO_3)_2$ e branco foram submetidos à três testes consecutivos de atividade antibacteriana. Entre cada um dos testes os filmes foram lavados com água destilada e esterilizados a seco, na temperatura de 170 °C por 1 h.

Resultados e Discussão

Capítulo 2: Parte 1

5.2. Resultados e Discussão

Neste estudo foram produzidos filmes finos de AgNP estabilizadas por pelo silsesquioxano iônico $SiDb(NO_3)_2$, bem como, filmes de $SiDb(NO_3)_2$ denominados brancos. Estes filmes foram submetidos à calcinação em diferentes temperaturas visando estudar a influência da temperatura sobre as propriedades ópticas e morfológicas das AgNP contidas nos mesmos. Os processos térmicos também foram realizados com o intuito de simular o efeito de processos de esterilização a seco (promovidas a 170 °C em forno convencional) sobre a atividade antibacteriana dos filmes produzidos.

Na Figura 38 estão apresentados os termogramas de $SiDb(NO_3)_2$ e de uma dispersão de AgNP seca. Observa-se duas faixas de perda de massa, a primeira perda ocorre até 100 °C referente à perda de água,[41] e a segunda perda ocorre na região entre 150 °C e 400 °C. Esta perda de massa está relacionada à decomposição dos componentes orgânicos contidos no $SiDb(NO_3)_2$. Observou-se que os materiais residuais obtidos após o tratamento térmico até 700 °C apresentaram coloração preta, indicando a presença de espécies orgânicas ainda na amostra. As curvas de TGA indicam que o $SiDb(NO_3)_2$ contido nos filmes pode suportar tratamentos térmicos realizados em processos de esterilização a 170 °C.

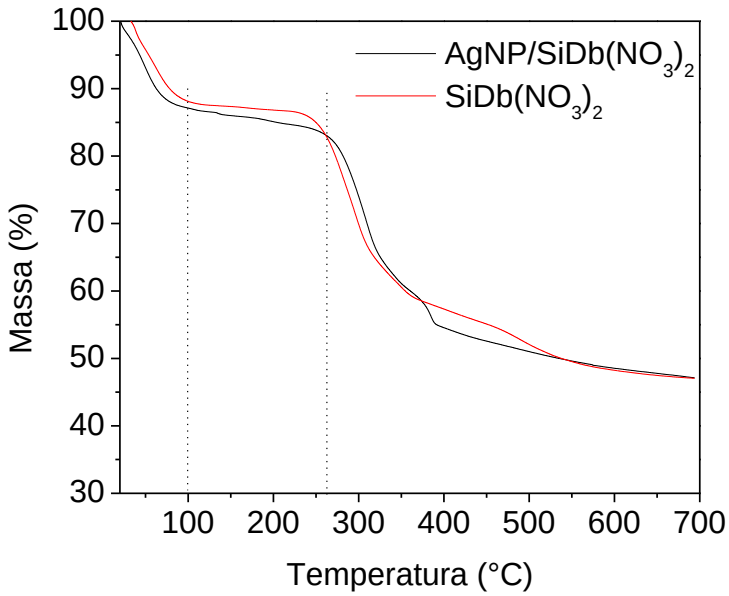

Figura 38. Termogramas das amostras de $SiDb(NO_3)_2$ e $AgNP/SiDb(NO_3)_2$.

Na Figura 39 estão mostrados os espectros de absorção da dispersão aquosa de $AgNP/SiDb(NO_3)_2$ e dos filmes na temperatura ambiente, 80, 140, 170 e 200 °C. No espectro de absorção da dispersão de $AgNP/SiDb(NO_3)_2$ percebe-se uma banda plasmônica com máximo em 408 nm, enquanto as amostras de filme $AgNP/SiDb(NO_3)_2$ apresentam bandas de absorção plasmônica com máximo próximo à 430 nm. O máximo da banda de absorção plasmônica em torno de 400 nm indica a presença de partículas nanométricas de prata na

dispersão aquosa e em todos os filmes obtidos.[10,199] O deslocamento do máximo de absorção para comprimentos de onda maiores dos filmes de AgNP/SiDb$(NO_3)_2$ em relação ao espectro da dispersão, pode ser devido ao índice de refração do filme ser maior que o solvente (água) utilizado na dispersão, onde os índices de refração em questão são de 1,5 e 1,3, respectivamente.[39,200] O deslocamento do máximo da banda de absorção para comprimentos de onda maiores aumenta com a elevação do índice de refração do meio.[201] Observa-se também um deslocamento do máximo de absorção para comprimentos de onda maiores com a elevação da temperatura de tratamento térmico. O máximo da banda de absorção plasmônica no filme à temperatura ambiente é em 427 nm, a qual se desloca até 442 nm no filme tratado à 200 °C. Com o tratamento térmico observa-se o alargamento das bandas e o deslocamento das mesmas para comprimentos de onda maiores, o que pode ser consequência da aglomeração das AgNP causada pelo tratamento térmico.[202–204] É possível notar que nos espectros de absorção dos filmes de AgNP/SiDb$(NO_3)_2$ há uma redução na intensidade das bandas de absorção com o aumento na temperatura de tratamento. Essa diminuição é observada principalmente para os filmes calcinados a 170 e 200 °C. Este comportamento pode estar relacionado com a formação de uma camada de óxido de prata na superfície das nanopartículas.[149]

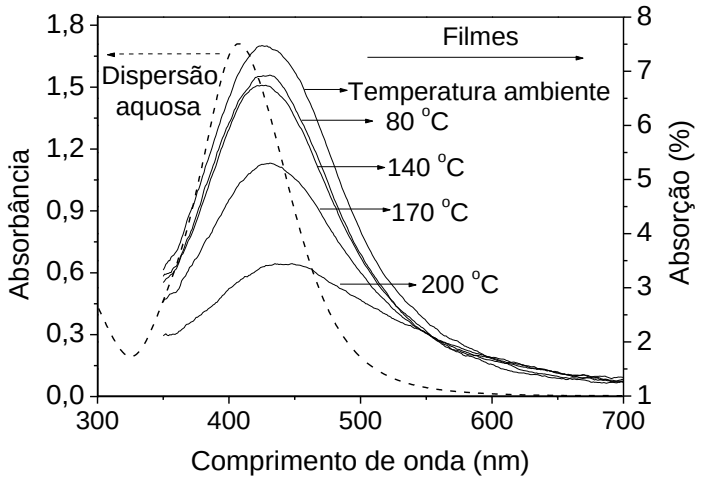

Figura 39. Espectros de absorbância no UV-Vis da dispersão e dos filmes finos AgNP estabilizadas por SiDb$(NO_3)_2$.

A Figura 40 mostra as imagens de TEM da dispersão de AgNP/SiDb$(NO_3)_2$, dos filmes de AgNP/SiDb$(NO_3)_2$ na temperatura ambiente e calcinados a 170 e 200 °C, bem como apresenta os histogramas de distribuição de tamanho das AgNP. As imagens mostram que foram obtidas AgNP esféricas, e que nas amostras de filmes, as mesmas apresentam-se bem dispersas

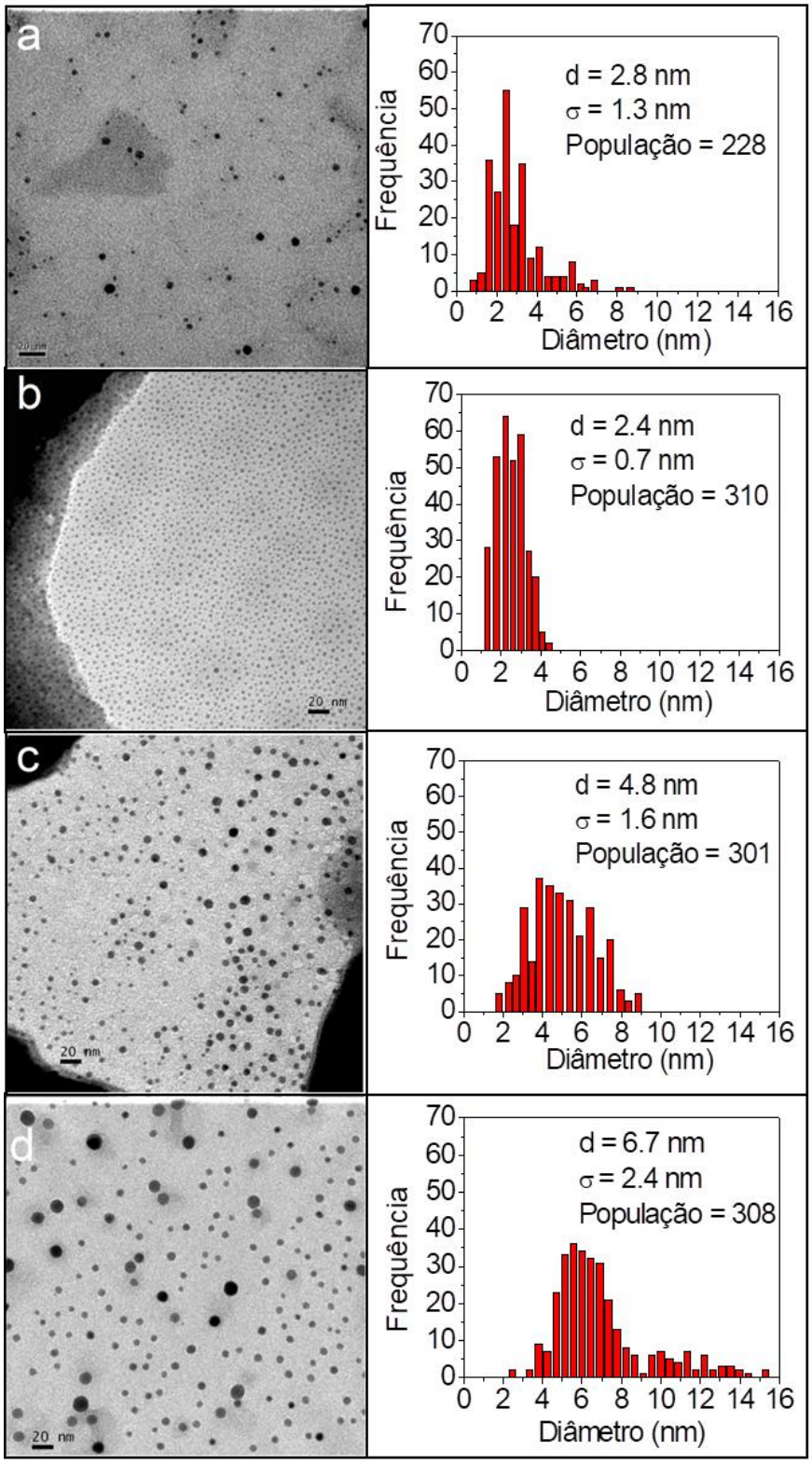

Figura 40. Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão e histogramas de distribuição de tamanho das amostras (a) dispersão aquosa de AgNP/SiDb$(NO_3)_2$; (b) filmes de AgNP/SiDb$(NO_3)_2$ à temperatura ambiente, (c) à 170 °C e (d) à 200 °C.

O diâmetro médio das AgNP na dispersão é de 2,8 nm (σ=1,3 nm), enquanto, no filme à temperatura ambiente, as AgNP apresentaram diâmetro médio de 2,4 (σ=0,7 nm). Percebe-se que tanto o diâmetro médio quanto o desvio padrão das AgNP neste filme são menores em relação aos valores apresentados para a dispersão aquosa. Essa diferença pode ser observada na Figura 40a-b. Este resultado sugere que possivelmente há uma seleção de tamanho durante o processo de deposição do filme, onde as nanopartículas maiores que 5 nm não são incorporadas ao mesmo. Por outro lado, observa-se um aumento no tamanho das AgNP após o tratamento a 170 e 200 °C, onde os diâmetros médios e desvios padrões são iguais a 4,8 nm (σ=1,6 nm) e 6,7 nm (σ=2,4 nm), respectivamente. O crescimento das AgNP possivelmente ocorreram devido à agitação térmica causada pelo aquecimento, que também pode ter causado o amolecimento do corpo do filme e permitindo uma maior mobilidade das AgNP dentro deste. É importante enfatizar que o diâmetro médio das AgNP permanece inferior à 10 nm mesmo após o tratamento térmico a 200 °C, corroborando com os resultados obtidos por espectroscopia na região do UV-Vis.

As imagens de contraste de fase obtidas por AFM dos filmes de AgNP/SiDb$(NO_3)_2$ à temperatura ambiente e tratado à 200 °C, e seus respectivos brancos, estão apresentados na Figura 41.

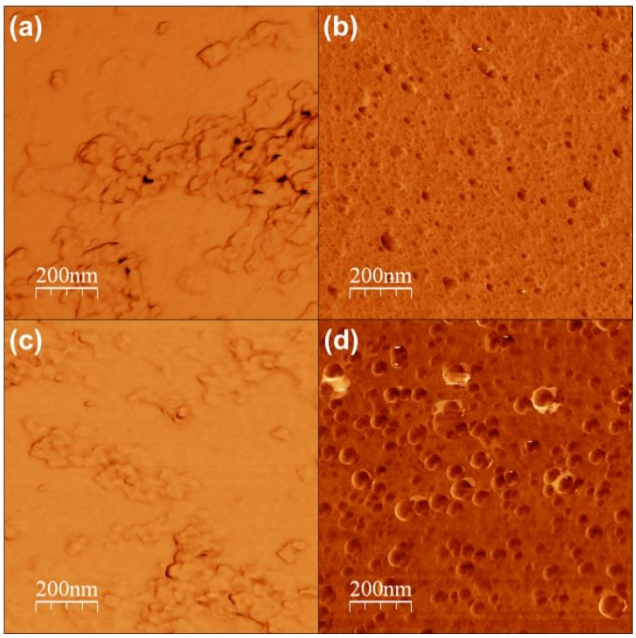

Figura 41. Imagens de contraste de fase obtidas por AFM das amostras na temperatura ambiente (a) filme branco, (b) filme AgNP/SiDb$(NO_3)_2$; e tratados na temperatura de 200 °C (c) filme branco, (d) filme de AgNP/SiDb$(NO_3)_2$.

Nas imagens observam-se regiões claras e escuras, as quais são provenientes da diferença de dureza dos materiais constituintes dos filmes. Nos pontos mais claros estão localizados componentes de menor dureza, enquanto nos pontos mais escuros estão os materiais mais duros da amostra.[205] Os pontos escuros observados na Figura 41b e 41d são referentes às AgNP localizadas próximas à superfície dos filmes, e as regiões claras estão

relacionadas ao $SiDb(NO_3)_2$. Nos filmes de $AgNP/SiDb(NO_3)_2$ os pontos escuros aumentam de tamanho após o tratamento à 200 °C, como observado nas imagens de TEM. A presença das AgNP próximas à superfície dos filmes é uma característica desejável para materiais com enfoque antibacteriano, pois as nanopartículas necessitam ter um contato direto com as bactérias para garantir uma boa atividade antibacteriana do material.

A Figura 42 mostra as imagens de topografia dos filmes de $AgNP/SiDb(NO_3)_2$ na temperatura ambiente e tratado à 200 °C. Observa-se que a rugosidade do filme contendo AgNP tratado à 200 °C é maior que a rugosidade apresentada para o filme sem tratamento térmico. Os valores de rugosidades destes filmes foram estimados pela raiz do valor quadrático médio (RMS- *root mean square*) utilizando o programa WSxM. Os valores encontrados foram de 10 nm para o filme na temperatura ambiente e 20 nm para o filme tratado na temperatura de 200 °C. Estes resultados mostram que o tratamento térmico levou ao crescimento das AgNP próximas à superfície do filme.

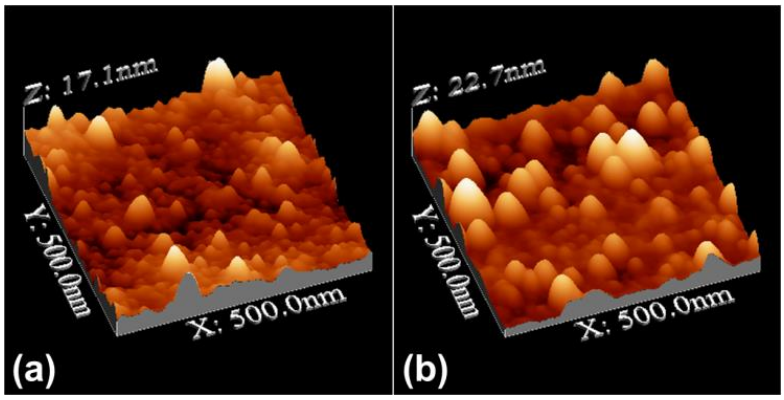

Figura 42. Imagens de topografia dos filmes de $AgNP/SiDb(NO_3)_2$ (a) na temperatura ambiente e (b) tratado na temperatura de 200 °C.

Visto que os filmes obtidos são transparentes foi possível obter valores de espessura física por elipsometria. Assim, o estudo da influência dos processos de tratamento térmico sobre as espessuras está apresentado na Figura 43. Observa-se que a espessura dos filmes permanece constante e próxima a 45 nm mesmo após os tratamentos térmicos realizados. Indicando que o corpo do filme ($SiDb(NO_3)_2$) não se decompõe significativamente mesmo após tratamento à 200 °C.

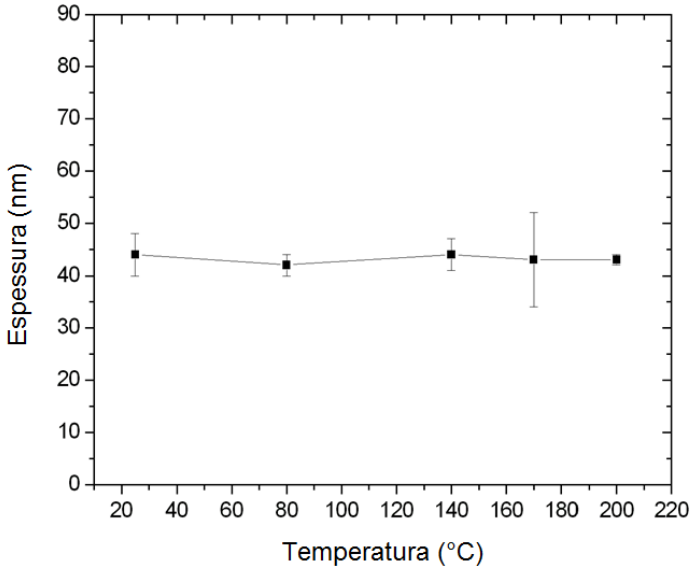

Figura 43. Evolução da espessura dos filmes de AgNP/SiDb(NO_3)$_2$ com a temperatura.

A Figura 44 mostra as áreas selecionadas no espectro XPS, referentes às espécies de prata presentes nos filmes de AgNP/SiDb(NO_3)$_2$ na temperatura ambiente e tratado na temperatura de 200 °C. Os espectros das amostras apresentam dois dubletos referentes aos estados 3d 3/2 e 3d 5/2, de duas espécies de prata. Como apresentado na Tabela 2, os picos referentes ao estado 3d 5/2 foram observados em 368,7 e 367,5 eV na temperatura ambiente, e em 369,1 e 367,6 eV na temperatura de 200 °C. Estes valores de energia de ligação para o estado 3d 5/2 podem ser atribuídos às espécies de Ag^0 (368,7 e 369,1 eV) e Ag^+ de AgO e Ag_2O (367,5 e 367,6 eV).[206–208] A razão entre as áreas relativas dos picos Ag^+/ Ag^0 das amostras na temperatura ambiente e 200 °C foram de 2,7 e 6,2, indicando que há o aumento da concentração de íons Ag^+ com a elevação da temperatura. Este fenômeno pode influenciar na atividade antibacteriana dos filmes visto que os íons Ag^+ apresentam elevada ação bactericida.[209,210]

Tabela 2. Valores de energia de ligação obtidos por XPS para as amostras de filmes de AgNP/SiDb(NO_3)$_2$ na temperatura ambiente e tratado a 200 °C.

Amostra	Ag 3d 5/2 (eV)	Espécie	Referência
Temperatura Ambiente	368,7	Ag^0	206, 207
	367,5	Ag^+	207, 208
200 °C	369,1	Ag^0	206, 207
	367,6	Ag^+	207, 208

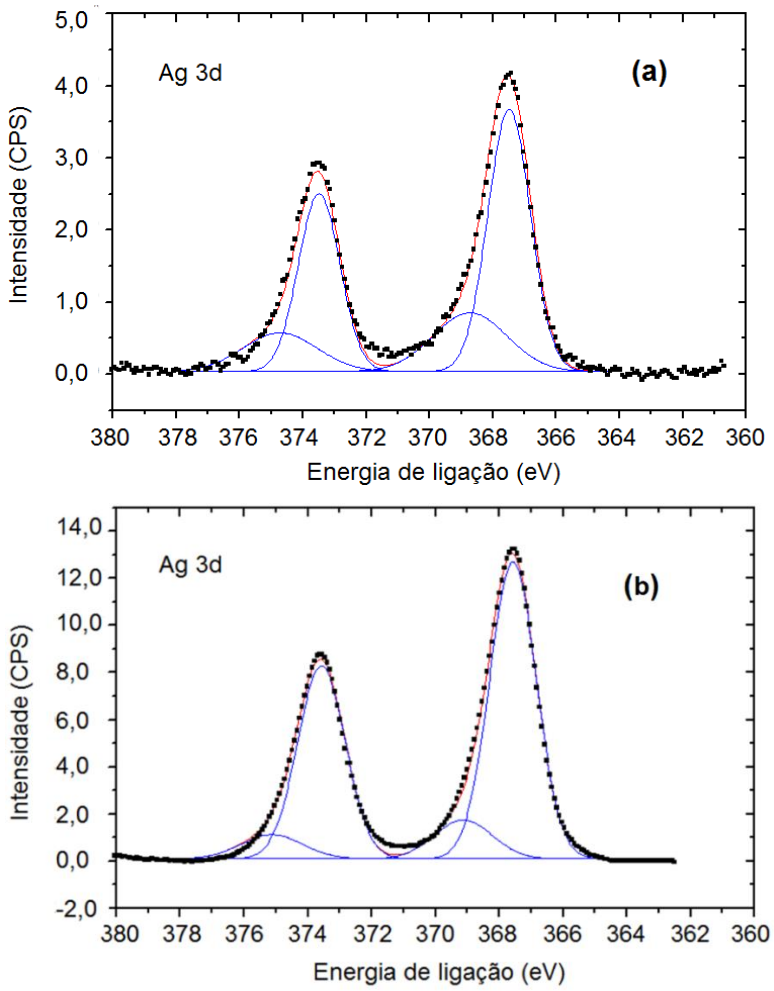

Figura 44. Espectro de XPS dos filmes de AgNP/SiDb$(NO_3)_2$ (a) na temperatura ambiente e (b) 200 °C.

Em um estudo anterior do grupo foi mostrado que a dispersão aquosa de AgNP/SiDb$(NO_3)_2$ possui excelente atividade bactericida contra a bactéria *S. aureus*, devido à um mecanismo de ação sinérgica entre as AgNP e o silsesquioxano iônico.[10] Desta forma, os filmes de AgNP/SiDb$(NO_3)_2$ também foram submetidos à testes de atividade bactericida contra a bactéria *S. aureus*. Os resultados destes testes estão apresentados na Tabela 3. Percebe-se que o filme de AgNP/SiDb$(NO_3)_2$ e branco sem tratamento térmico apresentam excelente atividade bactericida contra a bactéria *S. aureus*. Assim como a dispersão de AgNP/SiDb$(NO_3)_2$, a atividade bactericida do filme branco é atribuída à presença de grupos amônio quaternário na estrutura do silsesquioxano iônico. A ação antibacteriana dos grupos amônio quaternário ocorre devido à interação eletrostática de suas cargas positivas com a sítios aniônicos da membrana celular, causando rupturas em tal estrutura e, consequentemente, levando à morte da celular.[71–73] No entanto, após o segundo ciclo de esterilização a 170 °C o filme branco perdeu totalmente a ação bactericida, possivelmente

devido à decomposição de parte dos grupos amônio quaternário presentes no $SiDb(NO_3)_2$. Por outro lado, os filmes de AgNP mantiveram suas atividades bactericidas próximas a 100% mesmo após três ciclos de esterilização. Estes resultados mostram que possivelmente a perda na atividade bactericida do $SiDb(NO_3)_2$ após a esterilização é compensado pela elevação da concentração de íons Ag^+ nos filmes de AgNP/$SiDb(NO_3)_2$, pois como discutido anteriormente, houve o aumento da razão Ag^+/Ag^0 após o tratamento térmico do filme a 200 °C. Uma representação do mecanismo de ação dos filmes de AgNP/$SiDb(NO_3)_2$ sobre a *S. aureus*, e a tendência da atividade bactericida com o aumento da camada de AgO sobre as AgNP, são mostradas na Figura 45.

Tabela 3. Atividade bactericida dos filmes branco e de AgNP/$SiDb(NO_3)_2$ contra a bacteria S. aureus, antes e depois de processos de esterilização a seco, a 170 °C por 1 h.

Ciclo	Atividade Bactericida (%)[a]	
	Filme de AgNP	Filme Branco
Sem esterilização	100	100
Após esterilização 1	99	78
Após esterilização 2	98	0
Após esterilização 3	99	0

[a] erro menor que 5 %.

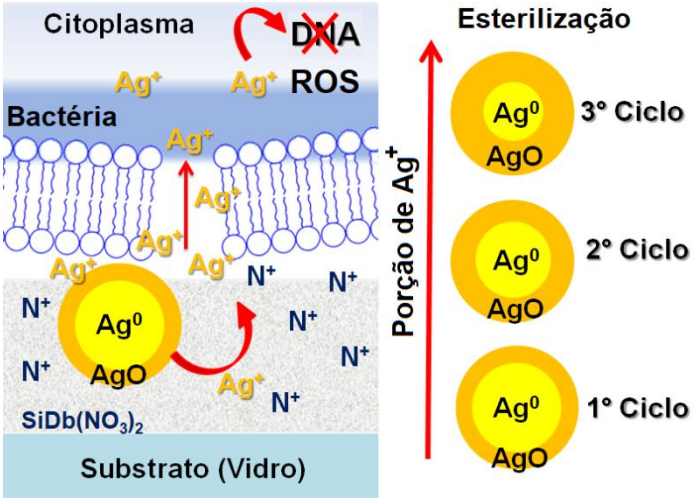

Figura 45. Representação de mecanismo de ação das AgNP sobre uma bactéria gram-positiva, e a tendência de aumento da camada de AgO na superfície das AgNP após o processo de esterilização.

Por fim, este estudo mostra que o $SiDb(NO_3)_2$ foi capaz de exercer de forma eficiente duas funções neste sistema de filme AgNP/$SiDb(NO_3)_2$. Como representado na Figura 46, o $SiDb(NO_3)_2$ atua como agente estabilizante de AgNP no corpo do filme. Além de estabilizar as AgNP, o $SiDb(NO_3)_2$ possibilita a adesão das mesmas na superfície de vidro, visto que a

presença de grupos silanóis na superfície do substrato tratado permite a ligação covalente do $SiDb(NO_3)_2$ entre eles, fomando a interface $SiDb(NO_3)_2$/Substrato. Então, no filme, o $SiDb(NO_3)_2$ assume a forma de uma rede polimérica à base de sílica que aprisiona as AgNP em seu corpo, estabilizando-as. Por esta razão, a estabilizade química e térmica das AgNP dependem da estabilidade térmica do $SiDb(NO_3)_2$ nos processos de aquecimento do filme. Assim, visto que a degradação do $SiDb(NO_3)_2$ ocorre somente em temperaturas próximos a 250 °C, a estrutura do silsesquioxano auxilia na atividade bactericida de filmes de AgNP e garante uma boa estabilidade óptica e morfológica das AgNP mesmo após tratamentos térmicos próximos a 170 °C.

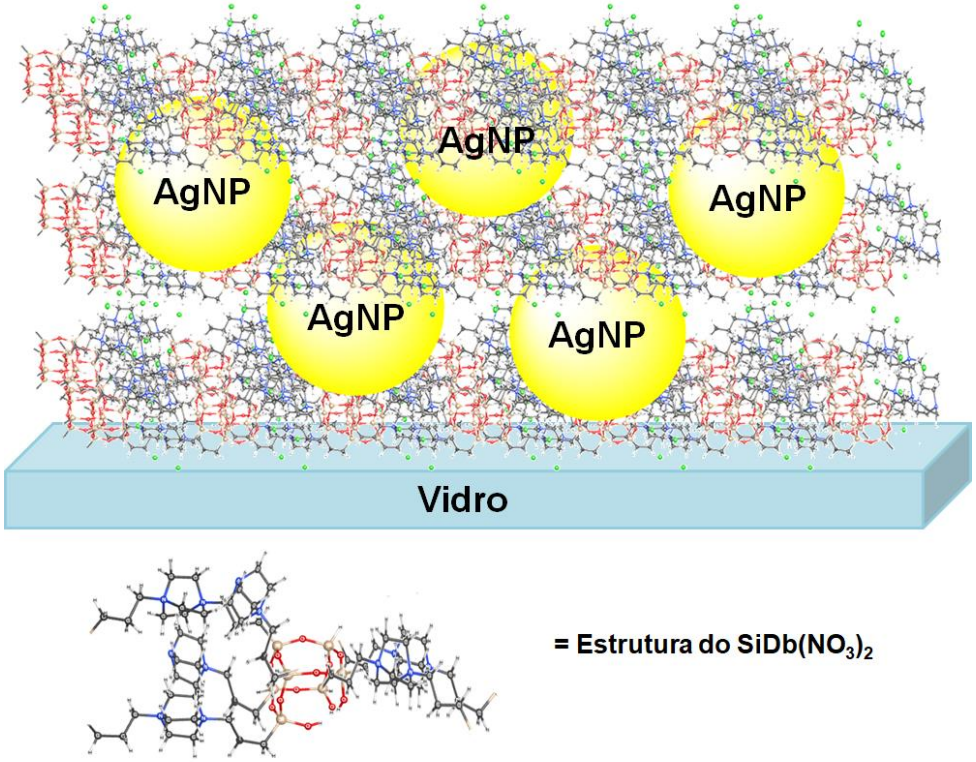

Figura 46. Representação da dupla função do $SiDb(NO_3)_2$ na formação de filmes de AgNP sobre vidro.

PARTE 2

$SiDbCl_2$ como agente estabilizante e aderente de AuNP, e anti-sinterizante de matrizes de anatásio

Parte Experimental

Capítulo 2: Parte 2

6. CAPÍTULO 2 – PARTE 2: $SiDbCl_2$ como agente estabilizante de AuNP e anti-sinterizante de materizes de anatásio

Nanomateriais de anatásio são extensamente utilizados como fotocatalisadores. Entretanto, a obtenção deste material com área superficial elevada ainda é um desafio na ciência de materiais.[31] Algumas estratégias vêm sendo estudadas, como por exemplo, a utilização de nanotubos de titânia como precursores de matrizes de anatásio, e a adição de compostos à base de sílica ao TiO_2 antes da sua cristalização.[32,171,211] Desta forma, este trabalho tem como objetivo estudar a viabilidade do $SiDbCl_2$ como agente anti-sinterizante em nanotubos de titânia. A utilização do $SiDbCl_2$ também tem como intuito a insersão de AuNP na superfície das matrizes de titânia, visto que $SiDbCl_2$ é capaz de atuar como agente estabilizante e de adesão de nanopartículas metálicas.

6.1. Parte Experimental

6.1.1. Preparação das Dispersões de Nanopartículas de Ouro

Primeiramente foram dissolvidos 200 mg do agente estabilizante $SiDbCl_2$ em 10 mL de água, na temperatura de 65 ºC e agitação eventual por 30 min. Após a dissolução do estabilizante, foi adicionado como precursor metálico 1 mL da solução de ácido cloroáurico ($HAuCl_4$) 0,004 mol L^{-1}. Por fim, foram adicionados 5 mL da solução de borohidreto de sódio ($NaBH_4$) 0,02 mol L^{-1}, recentemente preparado, como agente redutor. O sistema de nanopartículas de ouro estabilizadas pelo $SiDbCl_2$ foi designado AuNP.

6.1.2. Síntese do Trititanato de Sódio

Primeiramente, dissolveu-se 6 g de titânia P25 Evonik em 200 mL de solução de NaOH 10 mol L^{-1}, sob agitação e aquecimento a 65 °C por 30 min. Esta mistura foi distribuída em 5 autoclaves de aço inoxidável revestidas com PTFE com volume de 60 mL**,** e colocadas em estufa a 140 °C por 48 h.

6.1.2.1. Síntese das amostras de Nanotubos de Titânia contendo AuNP

6.1.2.1.1. Nanotubos de Titânia

O pH do trititanato de sódio obtido foi fixado em 1 utilizando-se soluções de HNO_3 3 mol L^{-1}. Posteriormente, o material foi filtrado sob vácuo utilizando-se um papel de filtração lenta. Por fim, o sólido branco foi seco em estufa por 2 h na temperatura de 120 °C. A amostra foi denominada $NTTiO_x$.

Uma porção desta amostra foi submetida à calcinação na temperatura de 450 °C por 4 h, o material obtido foi chamada de Anatásio-NT.

6.1.2.1.2. Síntese de nanotubos de TiO_2 impregnados com AuNP

Neste trabalho foram produzidas amostras de nanotubos de titânia (nanotubos de trititanato calcinados) impregnados com AuNP. Visto que as estruturas tubulares são provenientes do enrolamento de nanofolhas de trititanato ($NSTiO_x$), as dispersões de AuNP foram adicionadas em momentos diferentes do enrolamento das $NSTiO_x$. Os momentos foram: antes do enrolamento das nanofolhas (notação A = Antes), depois do enrolamento das nanofolhas (notação D = Depois) e antes/depois do enrolamento das nanofolhas. Na Figura 47 está apresentado um fluxograma que sumariza o processo de obtenção destes materiais.

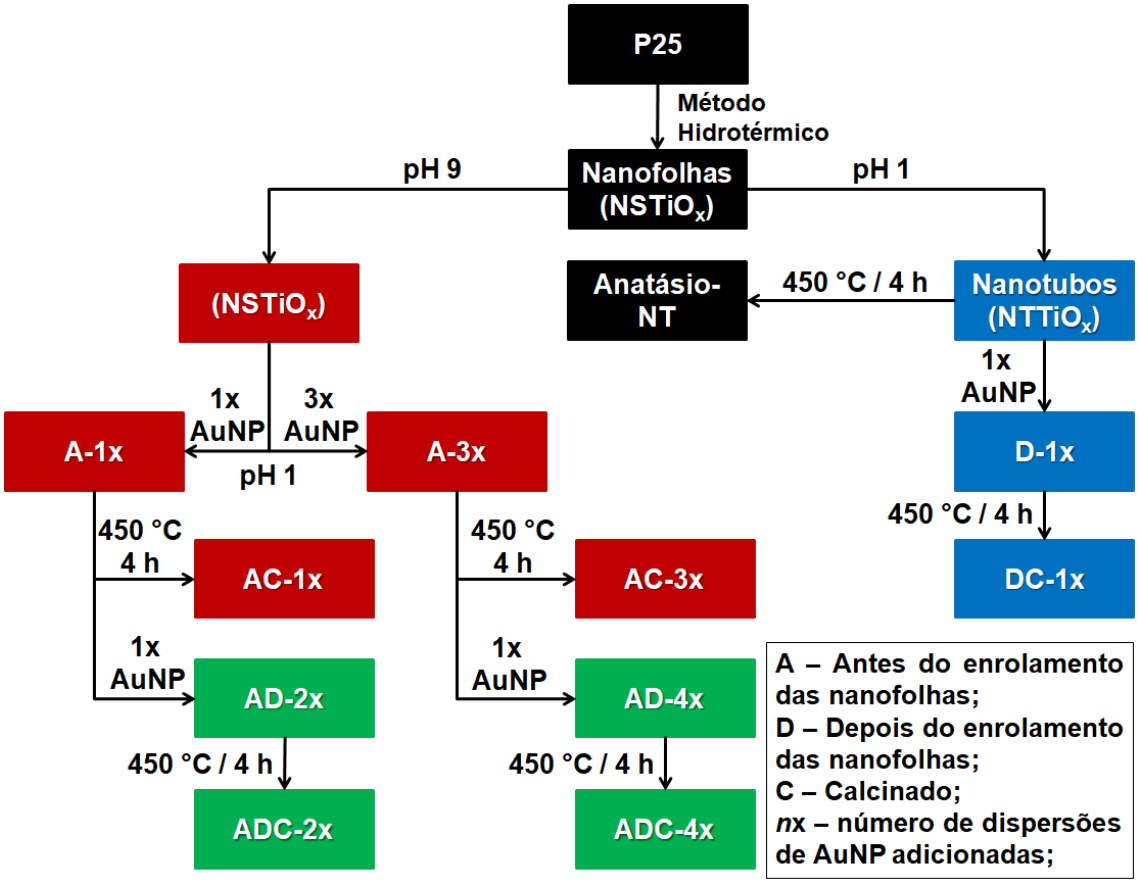

Figura 47. Fluxograma da obtenção das amostras de nanotubos de titânia impregnados com AuNP.

Abaixo segue uma descrição do procedimento de obtenção das amostras de nanotubos de titânia impregnados com AuNP.

A-1x: 3 g de nanofolhas de trititanato de sódio foram acidificados do pH incial 14 até o pH 9, utilizando-se uma solução de HNO_3 1 mol L^{-1} e 3 mol L^{-1}. O material foi armazenado em

uma placa de petri. Posteriormente, o volume de três dispersão de AuNP (48 mL) foi adicionada às nanofolhas de trititanato de sódio, ou seja, foi adicionado o volume de uma dispersão de AuNP por grama de nanofolhas de trititanato. Após 24 h, o sobrenadante encontrava-se límpido e incolor, e o sólido apresentava coloração rósea. O sobrenadante foi retirado e o material foi lavado com água por 5 vezes. O pH do material foi fixado em 1 utilizando-se uma solução de HNO_3 3 mol L^{-1} e posteriormente filtrado sob vácuo utilizando-se um papel de filtração lenta. Por fim o material foi seco em estufa por 2 h na temperatura de 120 °C.

D-1x: 16 mL da dispersão de AuNPs foram adicionados a 1 g de $NTTiO_x$ puro (pH 1). O material foi armazenado em uma placa de petri. Quando o sobrenadante mostrou-se incolor (após 24 h) o mesmo foi retirado e o material foi lavado com água por 5 vezes. Por fim, obteve-se um material rosado o qual foi seco em estufa por 2 h na temperatura de 120 °C.

AD-2x: A massa de 1 g da amostra A-1x foi impregnada novamente com um volume (16 mL) da dispersão de AuNPs. A amostra foi lavada com água por 5 vezes e após a mesma seca em estufa por 2 h na temperatura de 120 °C. Desta forma, a amostra somou dois volumes (2x) de dispersão de AuNP por grama de $NTTiO_x$.

A-3x: esta amostra foi obtida como descrito para a amostra A-1x, porém aqui foi adicionado o volume de três dispersões de AuNP (48 mL) por grama de nanofolhas de trititanato de sódio antes do processo de enrolamento das folhas (pH 9).

AD-4x: esta amostra foi obtida segundo descrito para a amostra AD-2x, no entanto nesta amostra adicionou-se o volume de uma dispersão de AuNP (16 mL) à 1 g da amostra A-3x. Desta forma, somou-se quatro volumes (4x) de dispersão de AuNP por grama de $NTTiO_x$.

As amostras desta série foram calcinadas na temperatura de 450 °C por 4 h. As amostras obtidas foram denominadas AC-1x, DC-1x, ADC-2x, AC-3x e ADC-4x.

6.1.3.Caracterização

6.1.3.1. Difração de Raios X

Na análise de difração de raios X das amostras na forma de pó, foi utilizado um difratômetro Siemens modelo D500 usando como fonte de raios X CuKα (λ=0.154056 nm), e um gerador de tensão e de corrente de 40 kV e 1,75 mA, respectivamente.

6.1.3.2. Espectroscopia na região do UV-Visível no estado sólido

Os espectros de refletância difusa com esfera integradora e transmitância na região do UV-Visível, com e sem AuNP, foram obtidos utilizando um espectrofotômetro com duplo feixe da VARIAN modelo CARY 5000, onde foi analisada a janela espectral entre 200 nm e 800 nm. Os valores de *bad gap* foram obtidos utilizando-se as equações de Kubelka-Munk (Equação 8) e Tauc (Equação 9).

$$\alpha = \frac{\left(1 - \frac{R}{100}\right)^2}{2\frac{R}{100}}$$

Equação 8.

Onde α é o coeficiente de absorção e R a refletância difusa do material.

$$\alpha h\nu \propto \left(h\nu - E_g\right)^n$$

Equação 9.

Onde α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Plank, ν é a frequência, Eg é o *gap* óptico e o expoente n pode assumir o valor de 1/2, 2, 3/2 e 3 correspondendo a permitido direto, permitido indireto, proibido direto e proibido indireto, respectivamente.[28] O valor do *band gap* foi determinado pela extrapolação no eixo x (energia, hν) da faixa linear da curva obtida pelo gráfico de Tauc ($(\alpha h\nu)^n$ *vs* hν)).[212]

6.1.3.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada em um Espectrômetro Shimadzu FTIR Prestige-21. As amostras em pó foram analisadas utilizando-se a técnica de KBr, na qual as amostras foram misturadas com KBr anidro na porção de 10% (m/m). Após as amostras foram prensadas até a forma de disco transparente. Os espectros foram obtidos no modo de absorbância, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras cumulativas.

6.1.3.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) para as amostras foram obtidas utilizando-se um microscópio JEOL JEM-1220, operando em 80 kV. As amostras foram preparadas a partir da dispersão do material em álcool isopropílico em ultrassom por 5 min, então duas gotas destas amostras foram adicionadas sobre uma *grid* de Cu revestido com carbono, seguido da remoção do solvente.

6.1.3.5. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 foram obtidas na temperatura do nitrogênio líquido utilizando um equipamento Tristar II Krypton 3020 Micromeritics. A partir das curvas de adsorção e dessorção de N_2 foram obtidas as curvas de distribuição de tamanho de

poros dos materiais aplicando-se o método BJH (Barret, Joyner e Halenda). A área superficial dos materiais foi obtida usando-se o método de BET (Brunauer, Emmett e Teller).[213]

6.1.4. Atividade fotocatalítica

As amostras foram submetidas a testes fotocatalíticos, onde as amostras AC-1x, DC-1x e ADC-2x foram testadas na degradação do corante Rodamina B, e a atividade fotocatalítica das amostras AC-3x, DC-1x e ADC-4x foi avaliada a partir de testes de produção de H_2. Os procedimentos utilizados estão descritos abaixo.

6.1.4.1. Testes fotocatalíticos: degradação de Rodamina B

Visando avaliar a atividade fotocatalítica das amostras calcinadas da série A determinou-se a degradação do corante Rodamina B na presença das amostras a serem testadas sob a irradiação visível, utilizando-se um filtro para bloquear a irradiação ultravioleta, e sob a irradiação do espectro UV-Vis, sem a utilização de filtros. Nestas análises foram utilizados 25 mL de soluções de Rodamina B 40 mg L^{-1}, em seu pH natural (4,3). As amostras AC-1x, DC-1x e ADC-2x foram adicionadas à solução de Rodamina B na concentração de 0,55 g L^{-1}. Os testes foram realizados em um reator com volume de 50 mL, na temperatura ambiente, e utilizando como fonte de irradiação UV-Vis uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W. No teste realizado somente sob a irradiação visível foi utilizado um filtro de policarbonato que bloqueia comprimentos de onda inferiores a 385 nm. Primeiramente, a dispersão de catalisador foi deixada no escuro por 60 min visando alcançar-se o equilíbrio de adsorção do analito na superfície do catalisador. Posteriormente, o sistema foi exposto à irradiação desejada por 60 min, então alíquotas de dispersão foram retiradas do reator para análise nos tempos de 5, 15, 30 e 60 min. As dispersões foram centrifugadas a 5000 rpm por 20 min para remover os catalisadores das mesmas. A solução remanescente foi diluída 10 vezes e analisada no comprimento de onda 553 nm utilizando-se um espectrofotômetro Varian Cary 100.[32] As medidas foram realizadas em duplicata.

6.1.4.2. Testes fotocatalíticos: produção de H_2

A fotogeração de hidrogênio foi realizada em um reator de quartzo de paredes duplas, composto por um sistema de engate rápido para água e uma válvula com septo para a coleta de gases. O reator foi carregado com 15 mL de uma solução aquosa contendo 5% de Glicerol e 15 mg do catalisador. As fotogerações de H_2 foram realizadas sem e com filtro (deixando passar as radiações UV e Visível). Os filtros (FSQ-GG400) e (FSQ-UG5) foram utilizados para bloquear a radiação no UV e Visível, respectivamente, ambos da marca Newport. A distância necessária para obter a potência do sol foi determinado utilizando uma célula fotovoltaica padrão de silício cristalino. Uma vez estabelecida a distância, o sistema foi exposto a um

simulador solar, Power Supply 69911 da marca Newport com potência aplicada de 140 W e uma lâmpada Xe de 300 W da marca Ushio. Visando manter a temperatura constante no sistema foi utilizado um sistema de refrigeração com controle de temperatura fixado em 25ºC. Os gases gerados durante a fotogeração foram acumulados no *headspace* do reator. Alíquotas de 450 µl dos gases acumulados no *headpsace* foram coletadas em intervalos de 30 min até completar 3 h, os mesmos foram quantificados por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo gasoso Agilent modelo 7820A equipado com colunas capilares HP-Plot/Q (30m x 0,53mm, 40u) e HP-Molesieve (30m x 0,53mm, 0,25u) com detector de condutividade térmica (DCT) utilizando argônio como gás de arraste.

Resultados e Discussão

Capítulo 2: Parte 2

6.2. Resultados e Discussão

6.2.1. Estudo das propriedades microestruturais e ópticas das amostras $NTTiO_2/SiDbCl_2/AuNP$

A série de amostras $NTTiO_2/SiDbCl_2/AuNP$ foi caracterizada por DRX, Isotermas de Adsorção-Dessorção de N_2, TEM, espectroscopia na região do UV-Vis e espectroscopia na região do IV. Inicialmente, usando-se DRX, foi avaliada e comparada a cristalinidade das amostras. A Figura 48 mostra as imagens de TEM das amostras $NTTiO_x$ (Figura 48a) e anatásio-NT (Figura 48b). Observa-se que a amostra $NTTiO_x$ apresenta formato tubular, enquanto após sua calcinação, há a alteração na forma das partículas. Na amostra anatásio-NT são observadas partículas cúbicas arredondadas e alongadas, as quais estão misturadas com estruturas tubulares. A mudança na morfologia das partículas causada pela calcinação é explicada pela sinterização de nanotubos e a formação de cristais de anatásio de pelo menos19 nm (tamanho de grão).

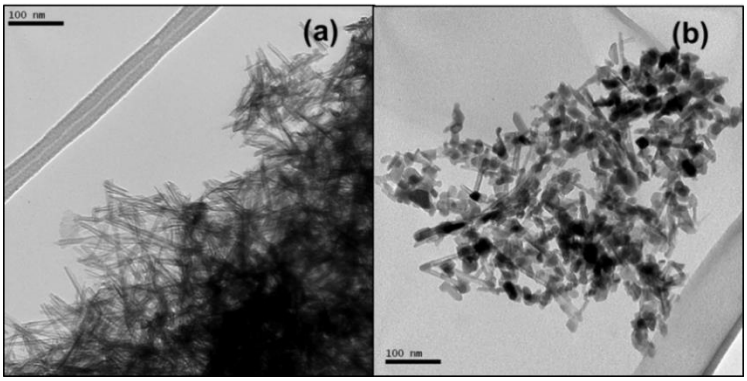

Figura 48. Micrografias de TEM das amostras (a) $NTTiO_x$ e (b) anatásio-NT.

A Figura 49 traz as imagens de TEM das amostras não calcinadas e calcinadas que contêm dispersões de $AuNP/SiDbCl_2$. Primeiramente, percebe-se que a adição de dispersão de $AuNP/SiDbCl_2$ não promoveu alterações na morfologia das partículas tubulares nas amostras não calcinadas (Figura 49 a, c, e, g, i). Em contraste, nota-se que a amostra AC-1x apresenta algumas partículas cúbicas referentes aos cristais de anatásio, assim como foi observado na amostra anatásio-NT, porém em menor extensão. No entanto, a mudança de morfologia com o processo de calcinação é pouco observada na amostra DC-1x e não observada nas amostras ADC-2x, AC-3x e ADC-4x.

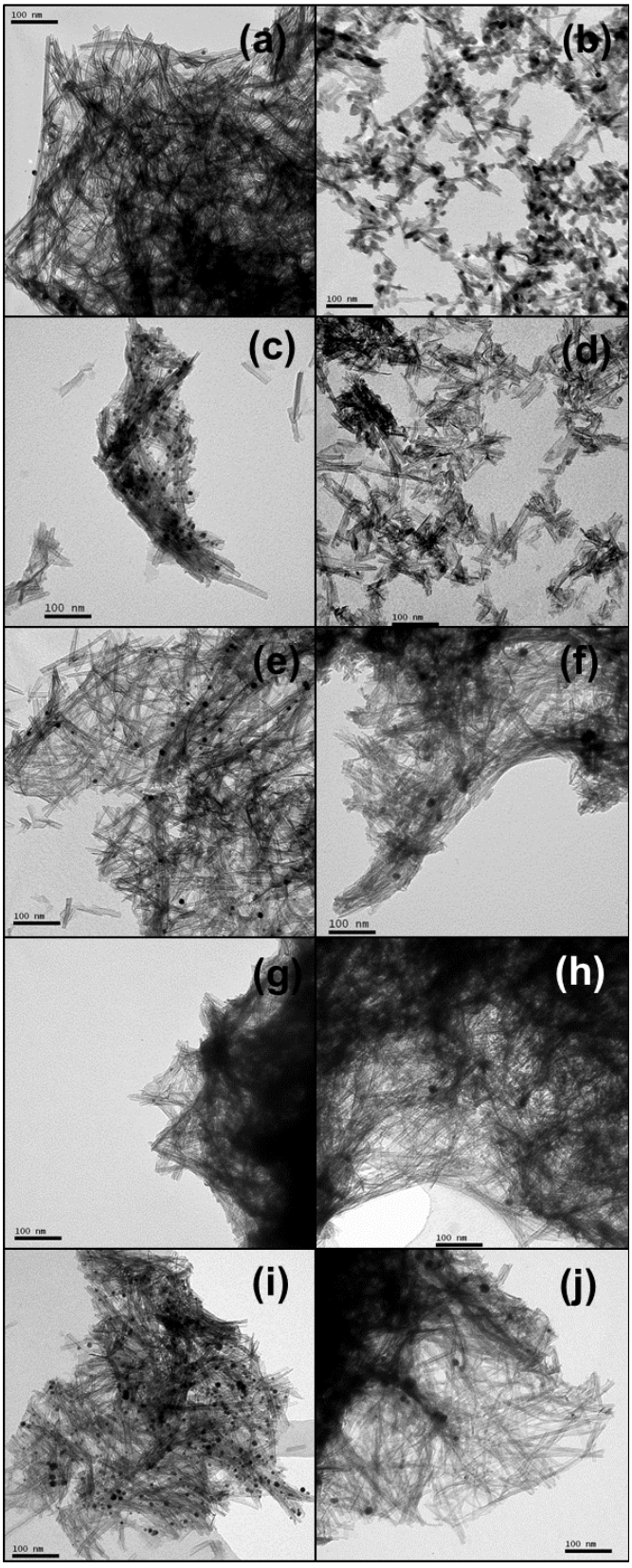

Figura 49. Micrografias de TEM das amostras (a) A-1x, (b) AC-1x, (c) D-1x, (d) DC-1x, (e) AD-2x, (f) ADC-2x, (g) A-3x, (h) AC-3x, (i) AD-4x e (j) ADC-4x. (As barras de escala são de 100 nm).

Assim como a presença do $SiDbCl_2$ modificou as propriedades morfológicas das amostras calcinadas, as quais mantiveram a forma tubular mesmo após a calcinação. Assim, percebeu-se que há uma tendência na manutenção da morfologia, onde o formato das partículas se mantém majoritariamente tubulares na seguinte sequência: anatásio-NT < AC-1x < DC-1x < ADC-2x ≡ AC-3x ≡ ADC-4x. As imagens apresentadas na Figura 49 também mostra a presença de AuNP de formato esférico com diâmetro médio inferior a 15 nm.

Os difratogramas das amostras não calcinadas e calcinadas estão mostrados na Figura 50. As amostras não calcinadas apresentam picos em 2θ igual a 24,3°, 28,2° e 48,3°, relacionados aos planos cristalinos (110), (003) e (020) de ácido trititânico,[214,215] enquanto as amostras calcinadas mostram picos em 2θ igual a 25,3°, 37,9° e 48,3°, referentes aos planos cristalinos (101), (004) e (200) de anatásio (JCPDS N°. 21-1272), respectivamente.

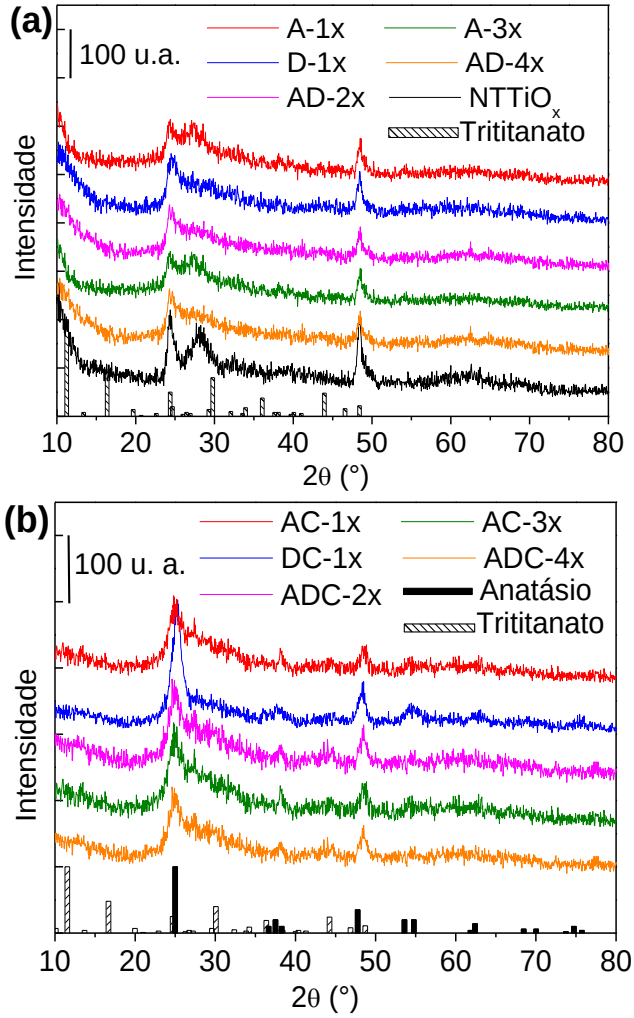

Figura 50. Difratogramas normalizados das amostras (a) não calcinadas e (b) calcinadas.

Os difratogramas das amostras calcinadas também apresentam um pico próximo a 29°, indicando que estas amostras, mesmo após o processo de calcinação, ainda possuem cristais de trititanato remanescentes em sua rede. Este resultado pode ser explicado pela presença do silsesquioxano iônico na superfície dos tubos de trititanato, pois, compostos à base de sílica

são capazes de dificultar a mudança de fase cristalina de matrizes de titânia.[34] A obtenção de cristais de anatásio nas amostras são confirmadas pelo pico na região de 2θ igual a 36°. Os cristais de anatásio formados após a calcinação nas amostras contendo $SiDbCl_2$ apresentaram tamanhos de grão reduzidos em relação ao observado para a amostra sem o silsesquioxano iônico (anatásio-NT). Os valores de tamanho de grão de anatásio foram obtidos a partir da equação de Scherrer, utilizando-se o pico próximo a 25° dos difratogramas normalizados. Os valores obtidos foram: 19 nm (anatásio-NT), 7 nm (AC-1x), 5 nm (DC-1x) e 4 nm (ADC-2x, AC-3x e ADC-4x), estes valores podem ter variação de ± 1 nm. A presença do $SiDbCl_2$ nas amostras causou a diminuição do tamanho de grão de anatásio, possivelmente, devido a este silsesquioxano bloquear pontos de contato entre os grãos de anatásio, impedindo-os de crescer.[34]

A influência da presença do $SiDbCl_2$ nas propriedades texturais das amostras não calcinadas e calcinadas foi estudada a partir de isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (Figura 51) e distribuição de tamanho de poros (Figura 51 *inset*). Os perfis de isotermas observadas em todas as amostras são típicos de materiais mesoporosos, visto que as isotermas apresentam aumento na adsorção de N_2 em pressões relativas superiores a 0,7.[216] Observa-se nas Figuras 51a-b que a quantidade de N_2 adsorvido diminuiu das amostras $NTTiO_x$ e A-1x para as amostras anatásio-NT e AC-1x, respectivamente. Esta redução é devida ao fechamento de mesoporos na região de 3 e 15 nm, estes poros são referentes às aberturas dos tubos e aos interstícios entre os aglomerados de nanotubos, respectivamente (Figuras 51a-b *inset*). Tal comportamento concorda com estudos da literatura, visto que tratamentos térmicos normalmente conduzem à cristalização do anatásio a partir da sinterização da matriz de TiO_2, a qual é acompanhada pelo crescimento do tamanho de grão o fechamento de poros.[23,166,217] Entretanto, percebe-se que a extensão deste processo foi menor em A-1x que na amostra $NTTiO_x$, isto ocorreu porque a presença do $SiDbCl_2$ impediu o crescimento do cristal de anatásio entre os tubos. Um comportamento diferente foi identificado nas amostras D-1x e AD-2x (Figura 51c-d). Nestas amostras não são observadas alterações na quantidade de N_2 adsorvido entre os materiais não calcinados e calcinados, ou seja, o processo de calcinação não causou modificações na porosidade destas amostras. Desta forma, este fenômeno sugere que a adição das dispersões de $AuNP/SiDbCl_2$ depois da formação dos nanotubos leva à manutenção das propriedades texturais dos nanotubos de trititanato nas amostras calcinadas. Nas Figuras 51e-f, nota-se que as amostras A-3x e AD-4x também se distinguem dentre as amostras da série. Para estes materiais há um aumento da quantidade de N_2 adsorvido após o processo de calcinação, assim como, percebe-se um crescimento do número de poros referentes às aberturas dos tubos e aos interstícios entre os mesmos. Este comportamento possivelmente a calcinação conduz à decomposição do componente orgânico do $SiDbCl_2$ acumulado nos poros das amostras, e a consequente desoclusão dos referidos poros.

Visto que o fechamento de poros é consequência do crescimento de grão de anatásio, pode-se afirmar que estes resultados estão de acordo com os valores de tamanho de grão

obtidos para as amostras. Portanto, as amostras que apresentaram maior manutenção das propriedades texturais foram aquelas que possuem valores de tamanho de grão menores.

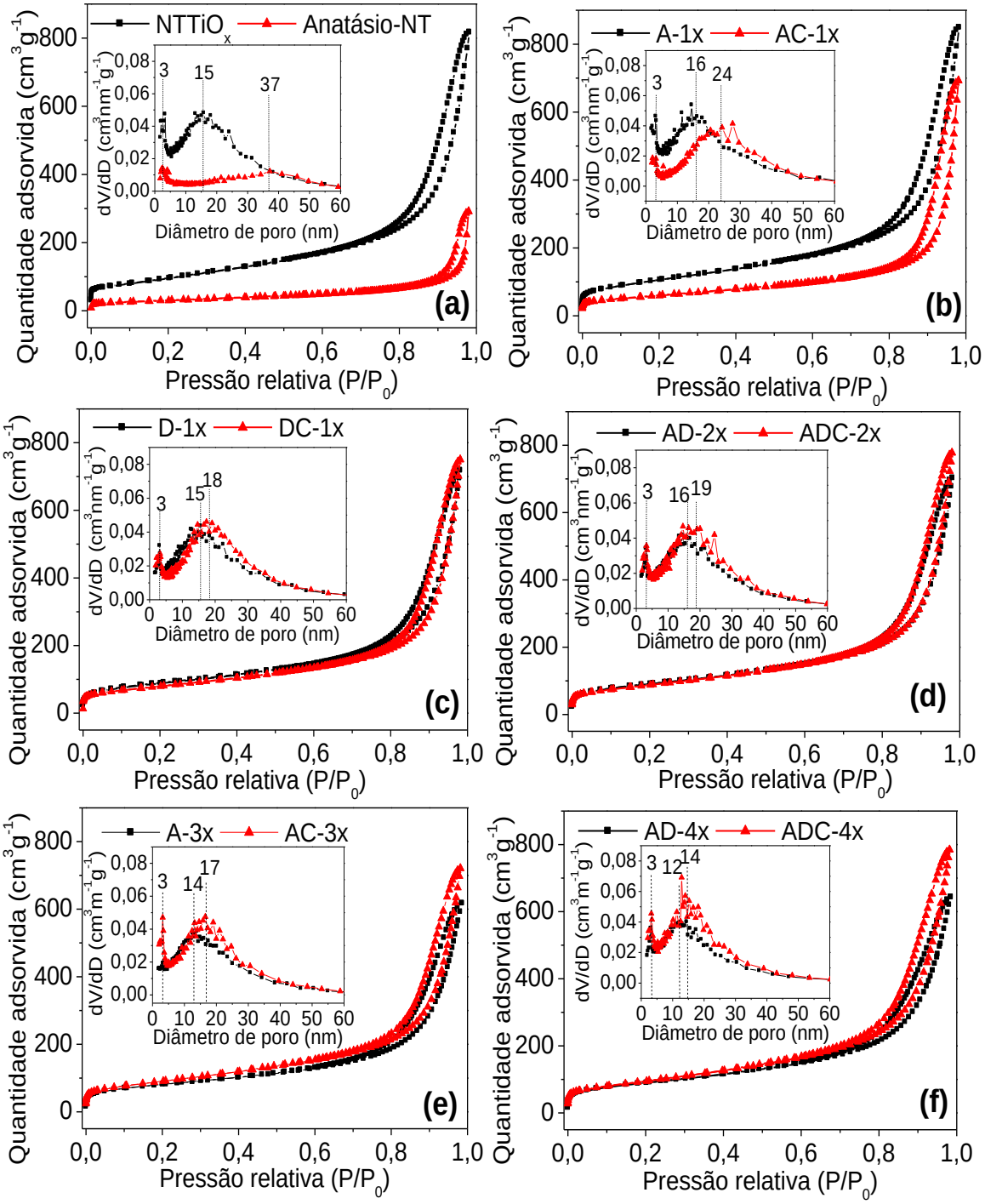

Figura 51. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 e distribuição de tamanho de *poros (inset)* das amostras (a) $NTTiO_x$ e anatásio-NT, (b) A-1x e AC-1x; (c) D-1x e DC-1x, (d) AD-2x e ADC-2x, (e) A-3x e AC-3x e (f) AD-4x e ADC-4x.

Os valores de área superficial e volume de poro das amostras não calcinadas e calcinadas estão apresentados na Tabela 4. Observa-se que houve uma redução nas áreas

superficiais das amostras $NTTiO_x$, A-1x, D-1x e AD-2x após o processo de calcinação, esta diminuição foi de 69%, 43%, 10% e 2%, respectivamente. Visto que o $SiDbCl_2$ dificultou o crescimento dos grãos de anatásio, e os fechamento dos mesoporos nestas amostras, a presença deste silsesquioxano iônico, por consequência, também conduziu à manutenção da área superficial destas matrizes de titânia após a calcinação.

Tabela 4. Valores de área superficial, volume de poro e tamanho de grão de anatásio das amostras não calcinadas e calcinadas.

Amostra	**A_{BET} ($m^2\ g^{-1}$) (± 5 $m^2 g^{-1}$)**	**Volume de Poro ($cm^3\ g^{-1}$) (± 0.01 $cm^3\ g^{-1}$)**	**Redução de área superficial (%)**	**Tamanho de grão de anatásio (nm) (± 1 nm)**
$NTTiO_x$	350	1,27	69	-
Anatásio-NT	109	0,45		19
A-1x	379	1,30	43	-
AC-1x	216	1,07		7
D-1x	315	1,07	10	-
DC-1x	285	1,16		5
AD-2x	321	1,05	2	-
ADC-2x	314	1,20		4
A-3x	281	0,92	–[a]	-
AC-3x	325	1,10		4
AD-4x	316	0,95	–[a]	-
ADC-4x	343	1,21		4

[a]= não é possível determinar a perda de área superficial.

Como mencionado acima, o momento da síntese no qual se adiciona a dispersão de AuNP é um dos fatores que influencia na manutenção das propriedades texturais. A distribuição do silsesquioxano iônico sobre a superfície do trititanato é diferente quando a dispersão é adicionada ao material na forma de nanofolhas (A-1x) e quando é adicionada ao trititanato na forma de nanotubos (D-1x). A interação dos componentes da dispersão, AuNP/$SiDbCl_2$, com o trititanato inibe o crescimento do grão de anatásio e o fechamento de mesoporos de forma mais eficiente na quando adicionado depois da formação dos nanotubos. A soma dos processos de adição, antes e depois da formação dos nanotubos, bem como a maior quantidade de AuNP/$SiDbCl_2$ adicionados, levou a amostra AD-2x a apresentar a menor redução de área (2%), ou seja, tal amostra teve a maior manutenção de área após a

calcinação. A quantidade elevada de $SiDbCl_2$ na amostra AD-2x pode ter originado uma barreira maior entre as paredes dos tubos, fazendo com que o impedimento do processo de sinterização do TiO_2 fosse mais eficiente. Este comportamento concorda com estudos já publicados, os quais mostram que quanto maior a quantidade de componentes a base de sílica na superfície da titânia maior será a área superficial remanescente após a calcinação.[34,171] Por outro lado, a área superficial das amostras A-3x e AD-4x aumentaram com a calcinação. Assim como mencionado acima, a carga de silsesquioxano iônico adicionada nestas amostras foi alta, e o excesso de $SiDbCl_2$ levou à oclusão dos poros destes materiais. Desta forma, o processo de calcinação causou a degradação do silsesquioxano iônico, resultando na abertura dos poros e elevação da área do material. Ao se comparar as amostras AC-1x e AC-3x nota-se novamente que a quantidade de $AuNP/SiDbCl_2$ adicionada na síntese leva à uma maior manutenção de área superficial.

Visando avaliar a efetividade do recobrimento da superfície dos nanotubos de titânia e $AuNP/SiDbCl_2$, foram obtidos espectros na região do IV das amostras calcinadas (Figura 52). Pode-se observar que os espectros das amostras AC-1x, DC-1x, ADC-2x, AC-3x e ADC-4x apresentam uma banda em 1050 cm^{-1}, a qual está ausente no espectro da amostra anatásio-NT. Esta banda é referente ao estiramento de grupos siloxanos (Si-O-Si),[218] confirmando a presença do $SiDbCl_2$ nas amostras. A Figura 53 é uma representação das interfaces dos materiais antes e depois do processo de calcinação, considerando que houve formação de ligações Si-O-Ti, embora a interação entre os grupos siloxanos e Ti também possa ocorrer eletrostaticamente ou por ligações de hidrogênio.[100]

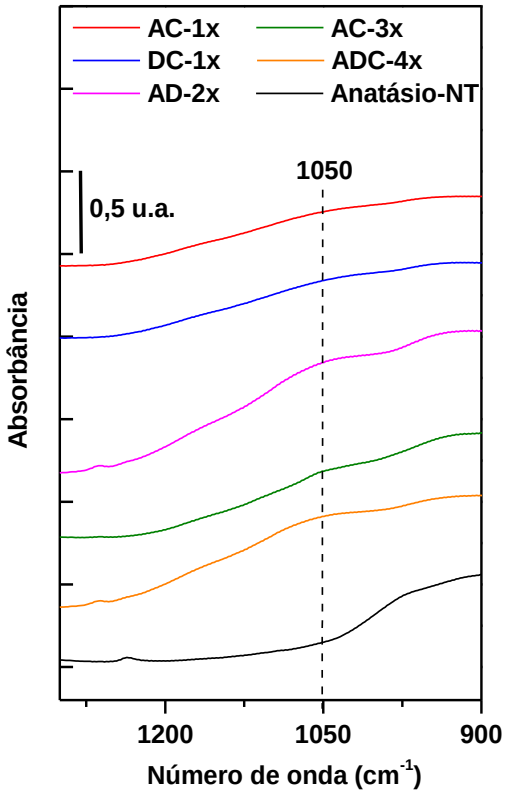

Figura 52. Espectros na região do IV das amostras calcinadas.

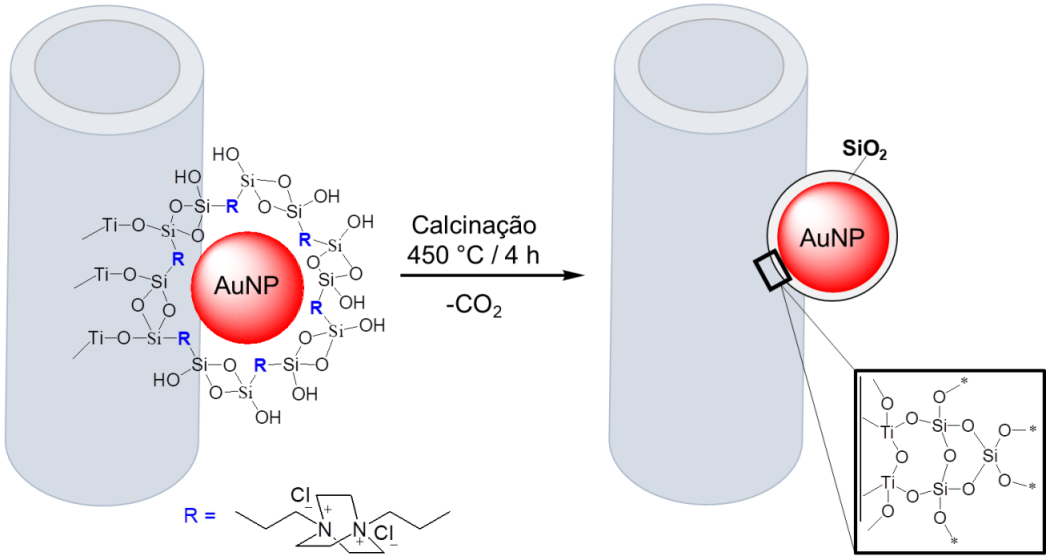

Figura 53. Representação das interfaces e interações presentes nos materiais não calcinados e calcinados.

Considerando-se que a influência da presença do $SiDbCl_2$ sobre as propriedades microestruturais dos nanotubos de titânia é mais evidente nas amostras AC-1x, DC-1x e ADC-2x, foi desenvolvida uma proposta para explicar os fenômenos observados em tais amostras (Figura 54). A proposta segue: (i) AC-1x: nesta amostra a dispersão de $AuNP/SiDbCl_2$ foi adicionada ao trititanato quando o mesmo estava na forma de nanofolha. Assim, visto que a nanofolha de trititanato tem disponíveis suas duas faces para funcionalização, os grupos siloxanos, provenientes do $SiDbCl_2$, distribuíram-se ao longo das duas faces das folhas. Após o enrolamento da nanofolha, os grupos siloxanos, responsáveis pela inibição da sinterização do TiO_2, mantêm-se majoritariamente entre as múltiplas camadas que formam as paredes dos nanotubos. Desta forma, durante o processo de calcinação a quantidade de grupos siloxanos na parte interna (orifício) e externa da parede do nanotubo não é suficiente para impedir o crescimento dos cristais de anatásio nestas direções. (ii) DC-1x: nesta amostra a dispersão de $AuNP/SiDbCl_2$ foi adicionada ao trititanato já na forma de nanotubo. Assim, os grupos siloxanos mativeram-se concentrados na parte de fora da estrutura tubular, dificultando a aproximação dos tubos e consequentemente inibindo o crescimento dos cristais de anatásio e o fechamento dos poros entre os tubos. (iii) ADC-2x: nesta amostra foram adicionadas dispersões de $AuNP/SiDbCl_2$ em dois momentos da síntese (antes e depois). Assim, esta amostra apresenta maior quantidade de grupos siloxano que as amostras AC-1x e DC-1x. Desta forma, ocorre um sinergismo dos processos das propostas (i) e (ii), juntamente com o aumento da barreira de grupos siloxano que impede modificações microestruturais. Vale lembrar que as AuNP estabilizadas pelo $SiDbCl_2$ estão localizadas em regiões onde este silsesquioxano iônico se liga à superfície da titânia.

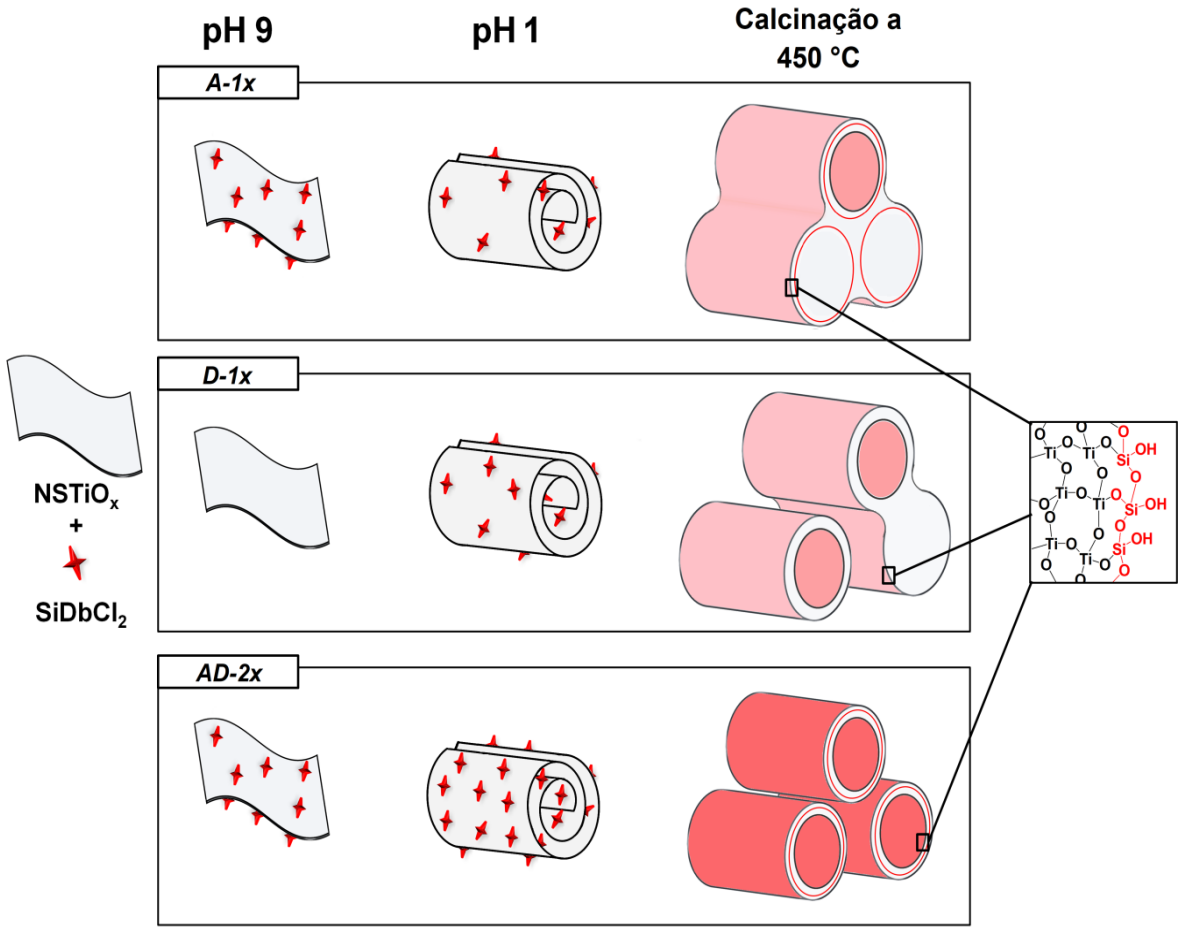

Figura 54. Representação do processo de formação das amostras AC-1x, DC-1x e ADC-2x proposto.

No presente estudo foram obtidos nanotubos de titânia na fase anatásio com áreas superficiais elevadas. Normalmente, para a obtenção de materiais de anatásio com área superior a 300 $m^2 g^{-1}$ são utilizados direcionadores de estrutura.[219,220] Nesse contexto, a Tabela 5 mostra que os valores de área superficial obtidos para as amostras ADC-2x, AC-3x e ADC-4x são maiores que as áreas apresentadas pela maioria de outros sistemas de anatásio obtidos sem a utilização de direcionadores de estrutura.

Tabela 5. Valores de áreas superficiais de sistemas à base de anatásio.

Sistemas de anatásio	A_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	Método de Síntese	Referência
Esferas de TiO_2	187	Solvotérmico	221
Microesferas ocas deTiO_2	184	Hidrotérmico	222
Nanocones de TiO_2	331	Solvotérmico	153
Nanofolhas de TiO_2	170	Solvotérmico	223
Nanotubos de TiO_2	219	Hidrotérmico	170
Nanofibras de TiO_2	118	*Electrospinning*	102
Naotubos de TiO_2	74	Sol-gel	211
$NTTiO_2$/$SiDbCl_2$/AuNP (ADC-2x)	326	Hidrotérmico	Presente trabalho
$NTTiO_2$/$SiDbCl_2$/AuNP (AC-3x)	325	Hidrotérmico	Presente trabalho
$NTTiO_2$/$SiDbCl_2$/AuNP (ADC-4x)	343	Hidrotérmico	Presente trabalho

Além de exercer o papel de anti-sinterizante da matriz de anatásio, o $SiDbCl_2$ também foi responsável por estabilizar e aderir as AuNP na superfície dos nanotubos de trititanato. A inserção destas AuNP em nanotubos de titânia tem como objetivo ampliar a eficiência dos nanotubos de titânia como fotocatalisadores. Por esta razão é interessante a caracterização óptica das AuNP. Assim, primeiramente foram obtidos espectros no UV-Vis da função de k/s, onde s e k são constantes fenomenológicas de espalhamento e absorção, respectivamente, descritas pela teoria de Kubelka-Munk. A razãos k/s são obtidas a partir de medidas de refletância difusa, onde a refletância (R) obtida experimentalmente se relaciona com k/s como segue na Equação 10.[224]

$$\frac{k}{s} = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

Equação 10.

Ao interagir com sistemas particulados a luz é absorvida e espalhada pelas partículas, caracterizando assim o processo de extinção de luz. Quando se trata de partículas na escala nanométrica a componente majoritária e relevante no processo de extinção é a absorção de luz.[182] Nesta condição, pode-se assumir que o espalhamento de luz se torna aproximadamente constante no intervalo espectral correspondente à região do UV-Vis e, consequentemente,

quaisquer bandas observadas no espectro k/s estão diretamente associadas a bandas de absorção de luz. Assim, a Figura 55 traz os espectros da função de Kubelka-Munk das amostras não calcinadas e calcinadas. Todas as amostras apresentaram uma banda de absorção na região entre 500 e 600 nm, confirmando a presença de AuNP. Observou-se um deslocamento do máximo da banda de absorção para comprimentos maiores em todas as amostras após a calcinação, mesmo na amostra AC-3x que apresentou um deslocamento de 538 para 541 nm. Os deslocamentos observados possivelmente estão relacionados à coalescência das AuNP, a qual deve ter ocorrido devido a agitação térmica promovida pelo processo de calcinação.

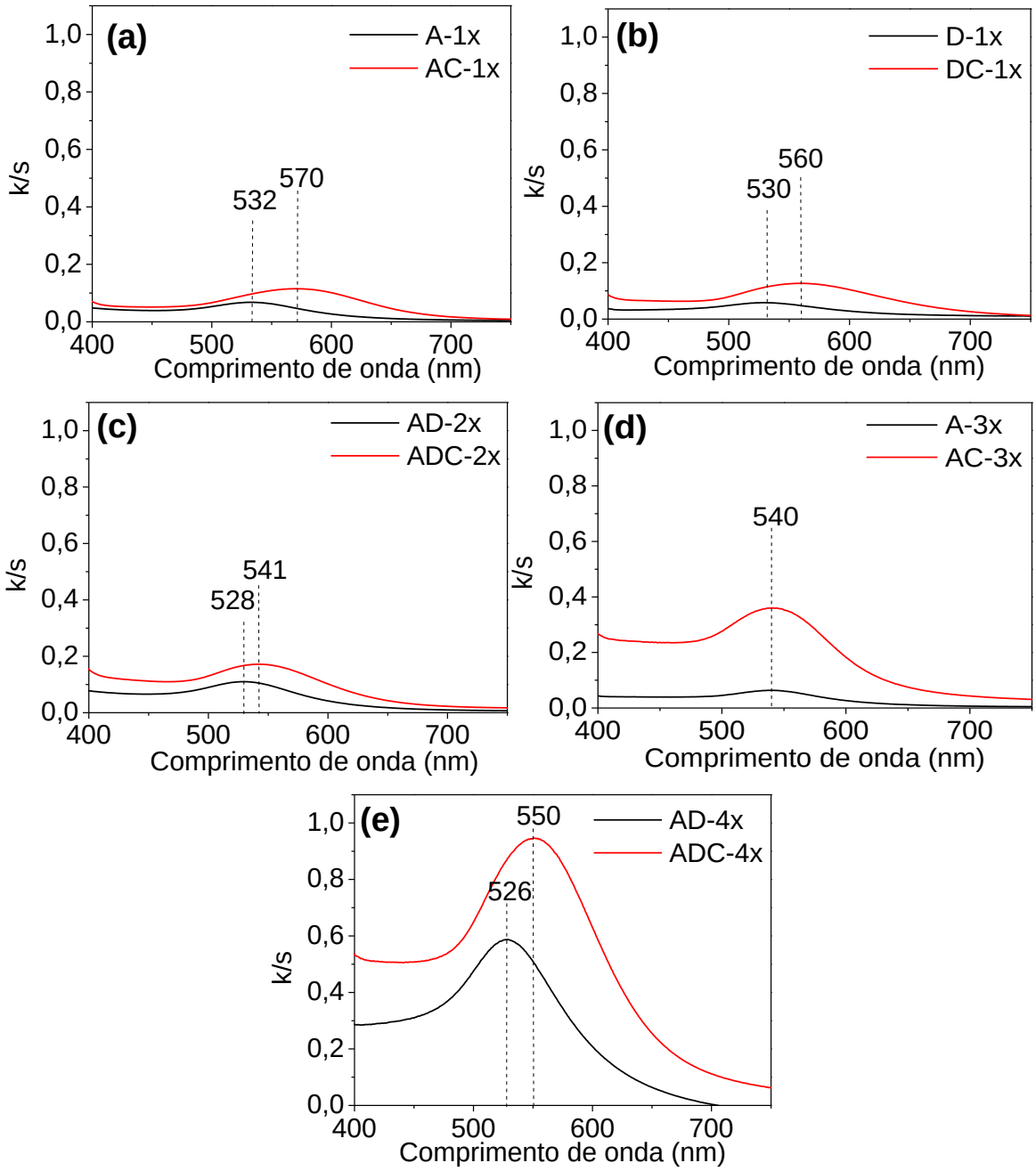

Figura 55. Espectro de absorção das amostras (a) A-1x e AC-1x, (b) D-1x e DC-1x, (c) AD-2x e ADC-2x, (d) A-3x e AC-3x, (e) AD-4x e ADC-4x.

Os gráficos de Tauc fornecem informações para a obtenção dos valores de *band gap*, os quais são obtidos através da extrapolação à zero da equação da reta obtida para a fração linear da curva (Figura 56).

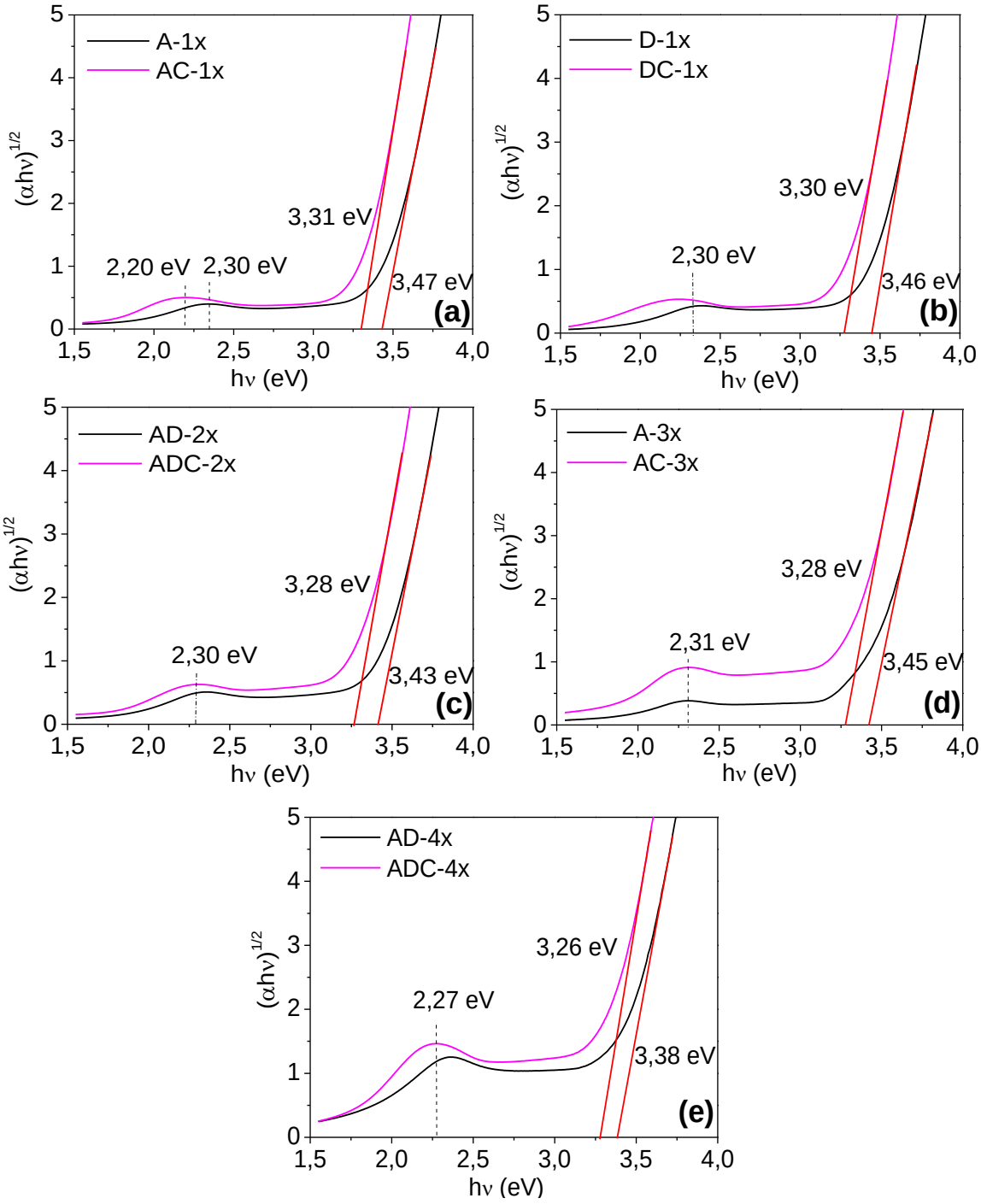

Figura 56. Gráfico de Tauc e valores de *band gap* das amostras (a) A-1x e AC-1x, (b) D-1x e DC-1x, (c) AD-2x e ADC-2x, (d) A-3x e AC-3x, (e) AD-4x e ADC-4x.

Considerando que tanto o trititanato quanto o anatásio apresentam *band gap* do tipo permitido indireto,[28,225] foi utilizado *n* = 2 na Equação 9 (item 6.1.4.2). Os valores de *band gap* calculados para as amostras A-1x, D-1x, AD-2x, A-3x e AD-4x foram 3,47, 3,46, 3,43, 3,45 e

3,38 eV, respectivamente. Os valores de *band gap* obtidos para as amostras calcinadas, AC-1x, DC-1x, ADC-2x, AC-3x e ADC-4x foram 3,31, 3,30, 3,28, 3,28 e 3,26 eV, respectivamente. Os valores de *band gap* obtidos para as amostras não calcinadas são relacionados a cristais de trititanato, enquanto as amostras calcinadas apresentaram valores de *band gap* atribuídos a cristais de anatásio.[28,29,217,226] Os gráficos também mostram as bandas de absorção plasmônica das AuNP, as quais estão entre 2,20 e 2,30 eV. Assim, visto quanto menor o valor da energia de *band gap* mais facilmente os elétrons da BV são excitados para a BC do TiO_2, as amostras calcinadas foram testadas como fotocatalisadores.

6.2.2.Degradação fotocatalítica do corante Rodamina B

Os testes de fotodegradação da Rodamina B foram realizados utilizando como catalisadores as amostras AC-1x, DC-1x, ADC-2x, e o P-25 como padrão. Foram realizados testes sob a irradiação no espectro UV-Vis e também somente na região do visível, no qual se utilizou um filtro para bloquear a radiação UV. A Figura 57 mostra os resultados da degradação da Rodamina B. Sob a irradiação UV-Vis a degradação do corante promovida pelas amostras testadas após 1 h de reação foi: 106 µmol g^{-1} (AC-1x), 111 µmol g^{-1} (DC-1x) e 117 µmol g^{-1} (ADC-2x). Estes valores são um pouco inferiores ao obtido para o P-25, o qual degradou 130 µmol g^{-1} de Rodamina B. Entretanto, visto que os pares e^-/h^+ se concentram na superfície da titânia,[227,228] a camada de sílica formada na superfície da matriz, apesar de ajudar a garantir uma elevada área superficial para as amostras, pode também prejudicar o contato das espécies adsorvidas com o TiO_2.[155] Também existe a possibilidade da camada de sílica ter aprisionado parte dos elétrons e buracos provenientes da titânia em algum possível defeito em sua estrutura. Em outras palavras, o recobrimento da superfície do TiO_2 com a camada de sílica pode também ter inibido a produção de radicais superperóxidos e hidróxidos, os quais são responsáveis pela degradação do corante.

Os resultados dos testes sob a irradiação visível mostraram que as amostras AC-1x, DC-1x e ADC-2x promoveram a degradação de 5, 12 e 14 µmol g^{-1} de Rodamina B, enquanto o P-25 degradou 8 µmol g^{-1} do corante. A diminuição da atividade fotocatalítica sob a irradiação visível era esperada, visto que na ausência da irradiação ultravioleta não há a produção de pares e^-/h^+ na estrutura da titânia. Assim, como os pares e^-/h^+ do TiO_2 são os componentes mais abundantes neste tipo de sistema, a não produção dos mesmos leva à uma menor degradação do corante. O valor de degradação obtido para o P-25 na região do visível pode estar relacionada à sub-*band gaps* existentes na estrutura da titânia.[157] Esta explicação também pode ser extendida às amostras AC-1x, DC-1X e ADC-2x. No entanto, a presença das AuNP nestas amostras também podem ter contribuído para a degradação do corante, visto que a amostra com maior quantidade de AuNP (ADC-2x) apresentou melhor atividade fotocatalítica dentre as demais. Sob a irradiação visível as AuNP podem injetar elétrons para a banda de condução da titânia, e consequentemente, formam buracos em sua própria estrutura, o que possibilita a oxidação espécies adsorvidas na superfície das AuNP.[160,229]

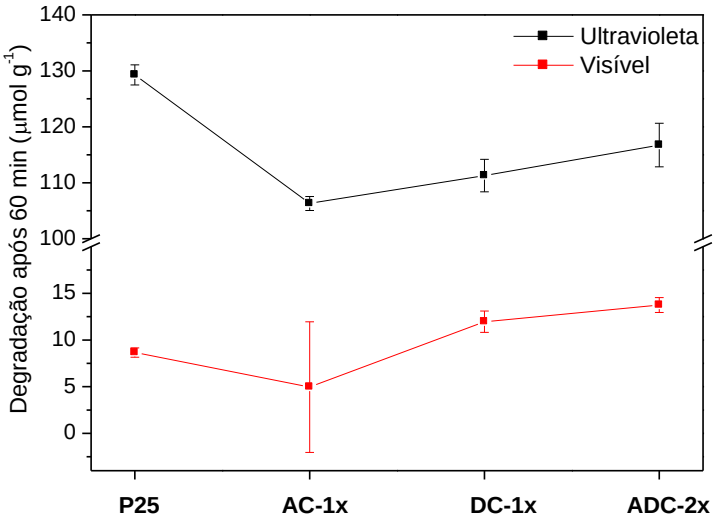

Figura 57. Degradação do corante Rodamina B promovido pelas amostras AC-1x, DC-1x, ADC-2x e P-25.

6.2.3.Produção de H_2

As amostras anatásio-NT, DC-1x, AC-3x e ADC-4x foram testadas como fotocatalisadores na produção de H_2 a partir da hidrólise da água sob irradiação UV-Vis, ultravioleta e visível. Na Figura 58a observa-se que a quantidade de H_2 produzida sob a irradiação ultravioleta pelas amostras contendo AuNP foi maior que a quantidade obtida utilizando-se a amostra anatásio-NT. As AuNP agem nesse sistema como co-catalisadores, pois as mesmas ampliam a atividade catalítica do TiO_2. A irradiação ultravioleta leva os elétrons fotogerados a migrarem da banda de valência do TiO_2 para nível de Fermi das AuNP, onde são aprisionados. Isto ocorre, pois o nível de Fermi das AuNP sempre apresenta menor energia que a banda de condução da titânia. Assim, a recombinação do par e^-/h^+ é inibida, deixando os h^+ e e^- disponíveis na banda de valência e na banda de condução do TiO_2, respectivamente (Figura 58a).[161] A Figura 58b apresenta os testes realizados sob a irradiação visível, os resultados mostram que a produção de H_2 que a presença das AuNP não amplia a produção de H_2, possivelmente devido a camada de sílica formada entorno da partícula impede a transferência de carga das AuNP para a BC do TiO_2 (Figura 59b).

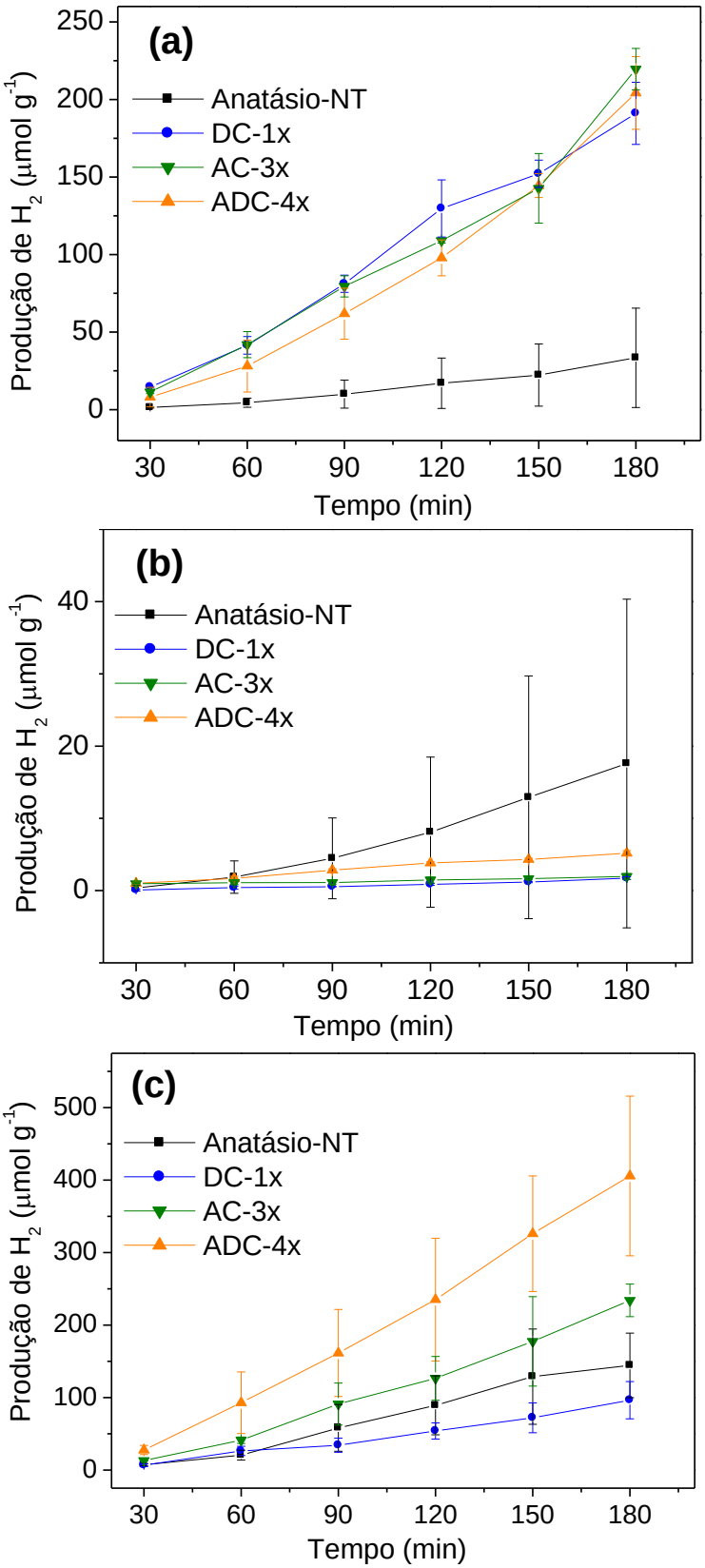

Figura 58. Produção de H_2 utilizando as amostras anatásio-NT, DC-1x, AC-3x e ADC-4x nas regiões de radiação (a) UV, (b) visível e (c) UV-Vis.

As amostras que continham maior quantidade de AuNP promoveram uma maior produção de H_2 no UV-Vis (Figura 58c). Observou-se que a amostra ADC-4x, que possui a

maior quantidade de AuNP, apresentou a melhor produção de H_2 dentre as amostras testadas tanto sob a irradiação do espectro UV-Vis. Este resultado pode estar relacionado com uma maior exposição das AuNP contidas nesta amostra, além da quantidade superior de AuNP, fazendo com que tais nanoparticulas sejam mais eficazes na oxidação das espécies adsorvidas, como H_2O. Os mecanismos descritos acima separadamente para sistemas sob a irradiação ultravioleta ou visível ocorrem simultaneamente nesta situação, onde se utiliza a irradiação UV-Vis. Além disso, o aumento da produção de H_2 com a concentração de AuNP pode ser também explicado considerando que existe a possibilidade de comprimentos de onda inferiores que 254 nm (UV) excitarem elétrons da banda *d* das AuNP e elevá-los para a banda *sp* vazia das AuNP. Esta banda *sp* é mais energética que a banda de condução do TiO_2 (Figura 59b), desta forma, os elétrons contidos na banda *sp* migram para a banda de condução da titânia, formando pares e^-/h^+ capazes de realizar reações de oxirredução.[157]

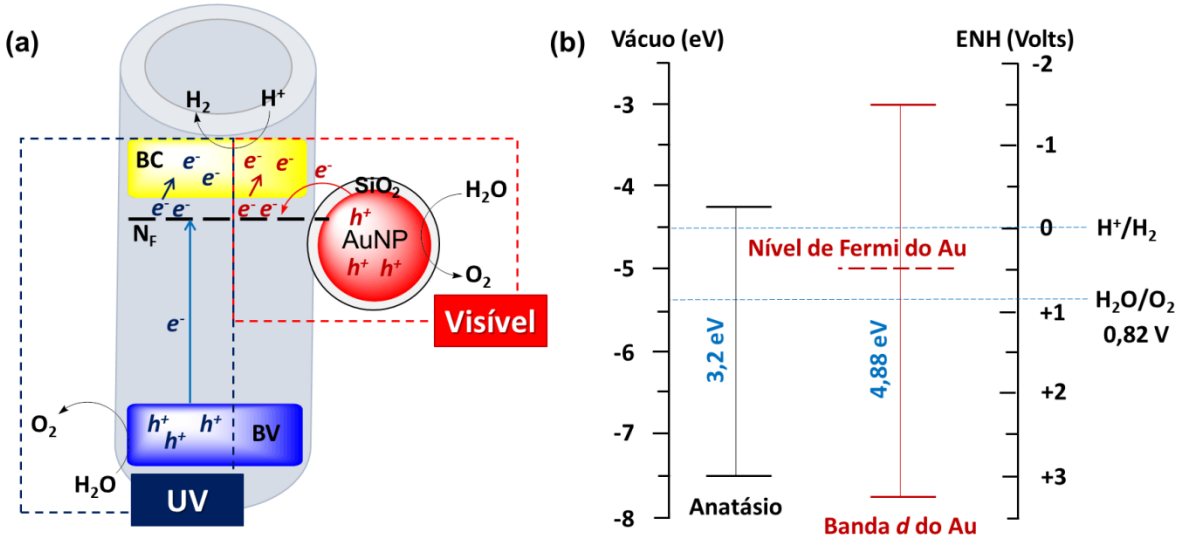

Figura 59. (a) Representação da proposta de mecanismo de transferência de cargas para as amostras contendo AuNP, (b) representação dos níveis de energia e potenciais de redução envolvidos no processo de produção de H_2 em um sistema de anatásio/AuNP sob a irradiação do comprimento de onda em 254 nm.(Figura adaptada da referência 157).

PARTE 3

Desenvolvimento de compostos de zinco cristalinos a partir de precurosores contendo silsesquioxano iônico (SIZn)

Parte Experimental

Capítulo 2: Parte 3

7. CAPÍTULO 2 – PARTE 3: Desenvolvimento de compostos de zinco cristalinos a partir de precursores contendo silsesquioxano iônico (SIZn)

íntese de silsesquioxanos de zinco é bem compreendida, visto que os grupos silanóis do silsesquioxano são capazes de se ligar ao zinco. No entanto, os compostos conhecidos até o momento são provenientes de silsesquioxanos neutros e pendentes,[18,19,94] não há relato da síntese de um silsesquioxano iônico em ponte de zinco (SIZn). Assim, com o intuito de sintetizar um novo material híbrido, neste trabalho serão utilizados os silsesquioxanos $SiDbX_2$ para a produção de silsesquioxanos iônicos de zinco.**Parte Experimental**

7.1.1. Síntese de compostos de zinco contendo silsesquioxanos iônicos

Os silsesquioxanos iônicos de zinco foram obtidos a partir do $SiDbX_2$ ($SiDbCl_2$ ou $SiDb(NO_3)_2$) como fonte do silsesquioxano iônico, e acetato de zinco dihidratado, como precursor de zinco. As amostras foram sintetizadas utilizando a proporção entre grupos silanóis para zinco (Si-OH:Zn) igual a 1:2. Primeiramente, dispersou-se 100 mg de $SiDbX_2$ em 10 mL de água na temperatura de 70 °C por 1 h. O pH das dispersões de $SiDbX_2$ foi igual a 4. Tal pH foi mantido para a amostra em que se utilizou o silsesquioxano $SiDb(NO_3)_2$. Enquanto, para a obtenção da amostra contendo o $SiDbCl_2$ o pH foi fixado em 7 com o auxilio de uma solução de NH_4OH 0,1 mol L^{-1}. Posteriormente, foi adicionado acetato de zinco (ZnOAc) às dispersões de $SiDbCl_2$ e $SiDb(NO_3)_2$ na proporção Si-OH:Zn 1:2. Então, as misturas foram deixadas sob agitação e temperatura ambiente por 2 h. Por fim, o solvente foi evaporado sob vácuo a 50 °C, e então foram obtidos sólidos brancos, os quais foram lavados com água e acetona e novamente secos. Os materiais obtidos foram denominados $SiDbCl_2$/ZnOAc e $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc.

7.1.2. Produção de silicato e óxido de zinco utilizando compostos de zinco contendo silsesquioxanos iônicos como precursores

As amostras $SiDbCl_2$/ZnOAc e $SiDb(NO_3)_2$/ ZnOAc foram calcinadas sob atmosfera de nitrogênio na temperatura de 300 °C.

7.1.3. Caracterização

7.1.3.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{1}H em solução

Os espectros de RMN de ^{1}H (1D) foram obtidos em espectrômetros Bruker operando nas frequências de 400 MHz para o hidrogênio. Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação à D_2O (δ = 4,75 ppm). O sinal referente ao solvente utilizado D_2O foi omitido dos espectros.

7.1.3.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{29}Si no estado sólido

Os espectros de RMN de ^{29}Si no estado sólido foram obtidos por RMN MAS (rotação em torno do ângulo mágico) utilizando-se um espectrômetro Agilent 500 MHz. Foi utilizada uma sonda CP/MAS de 4 mm e taxa de rotação de 10 KHz. Um pulso único de 90° com atraso de relaxação de 300 seg. Na obtenção dos espectros de RMN de ^{29}Si foram utilizados como referência primária o TMS e secundária o adamanteno.

7.1.3.3. Análise Elementar

As análises de C, H, N para as amostras foram realizadas no equipamento Thermo Scientific Flash 2000 Organic Elemental Analyser. As análises de zinco foram obtidas pelo equipamento Thermo Scientific iCAP 6000 series, e análise de haletos foi realizada pelo equipamento Metrohm 888 Titrando Auto Titrator.

7.1.3.4. Difração de Raios X (DRX)

Na análise de difração de raios X das amostras na forma de pó foi utilizado um difratômetro 'X'Pert Pro' Pw 3040/60 usando como fonte de raios X CuKα (λ=0,15418 nm), e um gerador de tensão e de corrente de 40 kV e 1,75 mA, respectivamente.

7.1.3.5. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas utilizando o espectrômetro Kratos Axis Ultra DLD, usando uma fonte monocromática de Al Kα (1486,6 eV, 10 mA e 15 kV) e um neutralizador de carga para remover os efeitos de diferença de cargas. As dimensões do feixe de raios X foi de 300 × 700 μm. O experimento foi realizado sob a pressão de 1×10^{-8} mbar. Os espectros foram corrigidos assumindo os valores 284,8 eV para energia de ligação do C 1s.

7.1.3.6. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas dos materiais foram realizadas sob fluxo de nitrogênio utilizando Mettler Toledo TGA/DSA1 Star System, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}, partindo da temperatura ambiente até 600 °C.

7.1.3.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) foram obtidas utilizando-se um microscópio Tecnai G2 20, operando em 120 kV com resolução de 0,2 nm. As amostras dos materiais obtidos foram dispersas em álcool isopropílico em ultrassom por 5 min. Posteriormente, duas gotas da dispersão foram adicionadas em grid de cobre revestida com carbono, e seguida da secagem do solvente.

7.1.3.8. Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência foram coletados utilizando o espectrofluorímetro GILDEN Photonics fluoroSENS, usando o comprimento de onda de excitação de 300 nm em temperatura ambiente.

Resultados e Discussão

Capítulo 2: Parte 3

7.2. Resultados e Discussão

7.2.1. Síntese de silsesquioxanos iônicos contend zinco (SiDbX2/ZnOAc)

As estruturas das amostras $SiDbX_2$/ZnOAc foram avaliadas utilizando-se os resultados de RMN ^1H em solução, ^{29}Si em estado sólido, IV, XPS, DRX, análise elementar de CHN e Zn, e por TGA. Na Figura 60 são mostrados os espectros de RMN de ^1H das amostras $SiDbCl_2$/ZnOAc e $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc. Observa-se em ambas amostras a presença de seis multipletos (sinais (a)-(f)) e um singleto (sinal (g)). Os sinais nos dois espectros apresentam o mesmo deslocamento químico (δ), os quais são: 0,65 (a), 1,87 (b), 3,15 (c), 3,23 (d), 3,87 (e), 3,60 (f) e 3,95 ppm (g). Visto que os espectros apresentam perfis similares ao espectro do $SiDbCl_2$ (Figura 26), logo as atribuições dos sinais realizadas para o silsesquioxano iônico precursor foram consideradas para os espectros da Figura 60. Assim, os sinais (a) são referentes aos prótons dos grupos CH_2 da propila ligados aos átomos de Si, os sinais (d) e (f) são atribuídos aos prótons dos grupos CH_2 da propila ligados a N^+ das espécies DM e DD, respectivamente. O multipleto (b) é claramente a sobreposição dos sinais relativos aos prótons dos grupos CH_2 centrais das propilas, e ao sinal referente aos prótons do grupo CH_3 proveniente de grupos acetato. Então, para inferir um valor de número de hidrogênios do sinal (b) foram considerados os valores de integrais dos sinais (a), (d), e (f). Desta forma, o espectro do $SiDbCl_2$/ZnOAc (Figura 60b) mostra que os valores de integral para os sinais (a), (d) e (f) são iguais a 7H, 3H e 4H, respectivamente. Enquanto os valores de integral destes mesmos sinais para a amostra $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc (Figura 60c) são iguais a 6H (a), 2H (d) e 4H (f). Estes valores referem-se a grupos CH_2 de aproximadamente três grupos propila, sendo que um é proveniente de espécies DABCO Monosubstituído (DM) e dois oriundos de espécies DABCO Dissubstituído (DD). Assim, pode-se admitir que a proporção de espécies DM e DD é de aproximadamente 1:1 nas duas amostras. Portanto, os prótons dos grupos CH_2 centrais das propilas devem contribuir em um valor próximo às 6H no valor total da integral. Assim, visto que os valores de integral obtidos para o sinal (b) para as amostras $SiDbCl_2$/ZnOAc e $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc são de 13H e 12H, respectivamente, pode-se afirmar que os demais prótons representados pelo sinal (b) são referentes de dois grupos CH_3 de dois grupos acetato, os quais são provenientes do acetato de zinco utilizado como precursor de Zn. Desta forma, para cada grupo DM e DD existem dois grupos acetato. Como já descrito no item 4.2 os singletos (g) são referentes aos prótons dos grupos CH_2 das espécies DD, enquanto os sinais (c) e (e) nos dois espectros são provenientes dos prótons dos grupos CH_2 das espécies DM. Os valores de integral dos sinais (g) nas duas amostras são igual a 12H e a soma dos sinais (c) e (e) é igual a 16H ($SiDbCl_2$/ZnOAc) e 12H ($SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc), logo, a proporção DM:DD é de 1:1,3 para o $SiDbCl_2$/ZnOAc e 1:1 para o $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc.

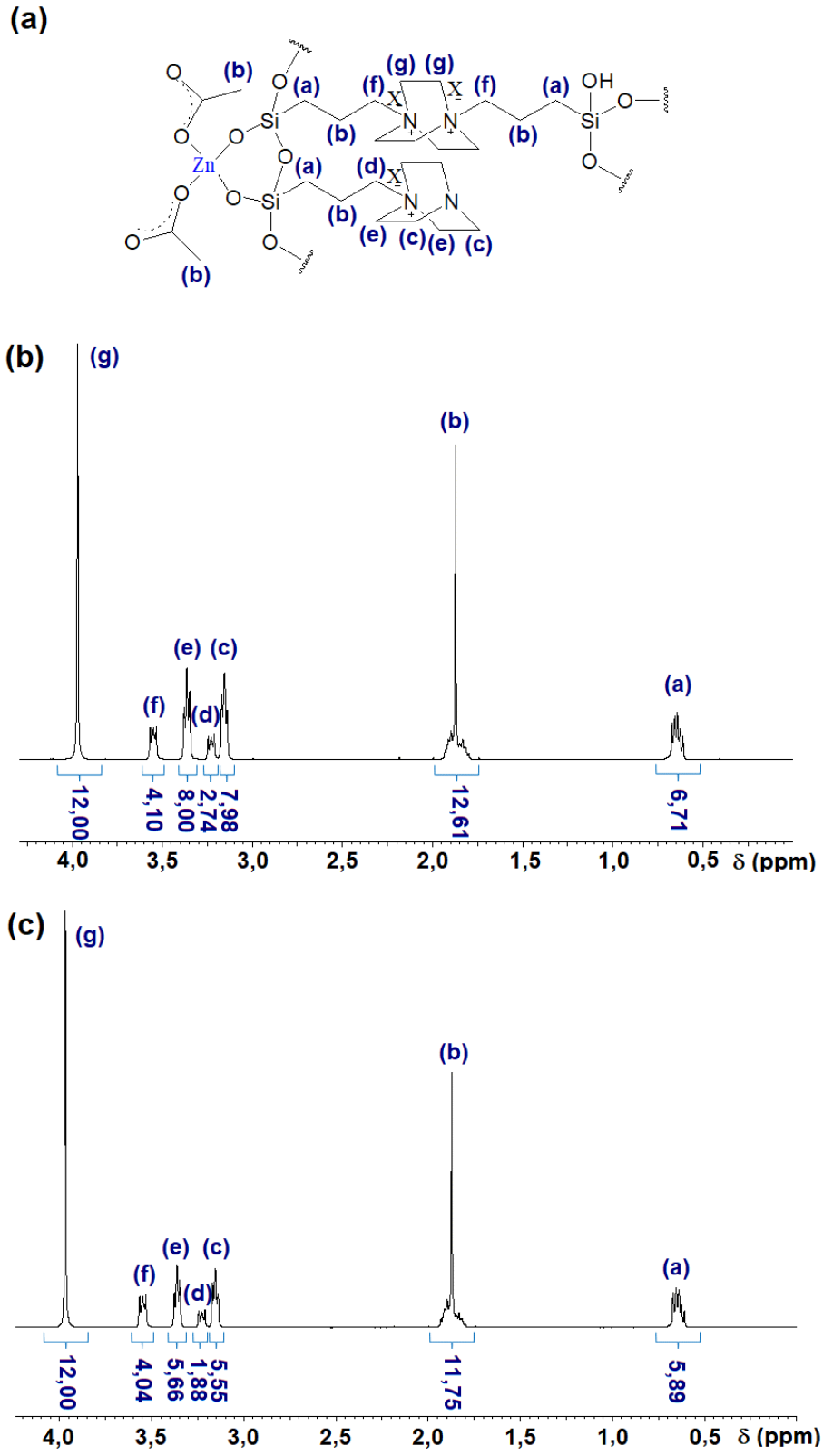

Figura 60. (a) Representação do $SiDbX_2$/ZnOAc, e espectros de RMN de ^1H das amostras (b) $SiDbCl_2$ / ZnOAc (c) $SiDb(NO_3)_2$ / ZnOAc.

Visando identificar espécies presentes nas amostras $SiDbX_2$/ZnOAc foram obtidos espectros na região do infravermelho, os quais estão mostrados na Figura 61. Primeiramente,

observa-se uma banda larga em aproximadamente 1107 cm^{-1}, a qual se refere ao estiramento Si–O–Si.da rede de sílica.[189,190] A banda próxima a 1214 cm^{-1} está relacionada ao estiramento da ligação Si–C presente no silsesquioxano.[186] A banda que aparece em torno de 1636 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular de moléculas de água adsorvidas.[185] Os espectros das duas amostras apresentam bandas, em 1567 cm^{-1} e 1415 cm^{-1}, ambas bandas apresentam-se como ombros no espectro da amostra $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc. Estas bandas são referentes a vibrações assimétricas e simétricas, respectivamente, de espécies COO iônicas,[230,231] as quais são provenientes do precursor acetato de zinco utilizado na síntese. Também nota-se que não há a presença de ácido acético, pois os espectros não apresentam as vibrações C–OH e C=O, que ocorrem nas frequências de 1276 e 1709 cm^{-1}, respectivamente.[232] Por fim, observa-se na amostra $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc uma banda em 1382 cm^{-1}, a qual é relacionada ao estiramento de grupos nitrato.[186]

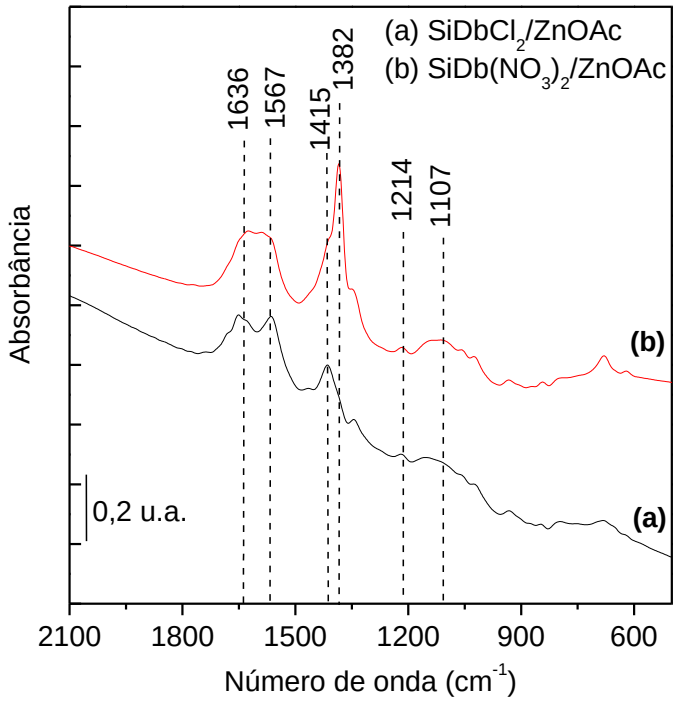

Figura 61. Espectro na região do infravermelho das amostras $SiDbX_2$/ZnOAc.

Existem muitas possibilidades de interação do grupo acetato com o zinco, e como mostrado na Figura 62. O grupo acetato pode estar coordenado com o metal como um ligante monodentado ao metal (Figura 62a), como um quelante (Figura 62b), pode estar em ponte entre dois átomos de metal utilizando um átomo de óxigênio (Figura 62c) ou os dois átomos de oxigênio como pontos de coordenação (Figura 62d).[230] A separação entre as bandas de vibração assimétrica e simétrica (Δ) sofre alterações dependendo como os grupos acetato estão interagindo com o metal na estrutura.[230,232,233] A separação de bandas para grupos acetato como ligantes monodentados são maiores que 200 cm^{-1} ($\Delta_{monodentado}$ > 200 cm^{-1}) e para grupos acetato como quelantes a separação de bandas é menor que 200 cm^{-1}

($\Delta_{quelante}$ < 200 cm^{-1}).[230,233] Entretanto, existem exceções à estes valores, como é o caso dos complexos $Zn(O_2CMe)_2(SC(NH_2)_2)_2$, $Ni(O_2CMe)_2(H_2O)_4$ e $Ni(O_2CMe)_2(H_2O)_2(py)_2$, os quais apresentam grupos acetato como ligantes monodentados, e apresentam valores de $\Delta_{monodentado}$ menores que 200 cm^{-1}. Nestes casos, a diminuição $\Delta_{monodentado}$ nesses complexos ocorre devido ao átomo de oxigênio não coordenado do grupo acetato realizar ligações de hidrogênio com água ou uréia.[230] Desta forma, visto que a separação das bandas apresentadas pelas amostras $SiDbX_2$/ZnOAC é de aproximadamente 152 cm^{-1}, pode-se considerar que os grupos acetato encontram-se quelados ao zinco, ou coordenados à ele como ligantes monodentados. Neste último caso, os grupos acetatos estariam fazendo ligações de hidrogênio com água.

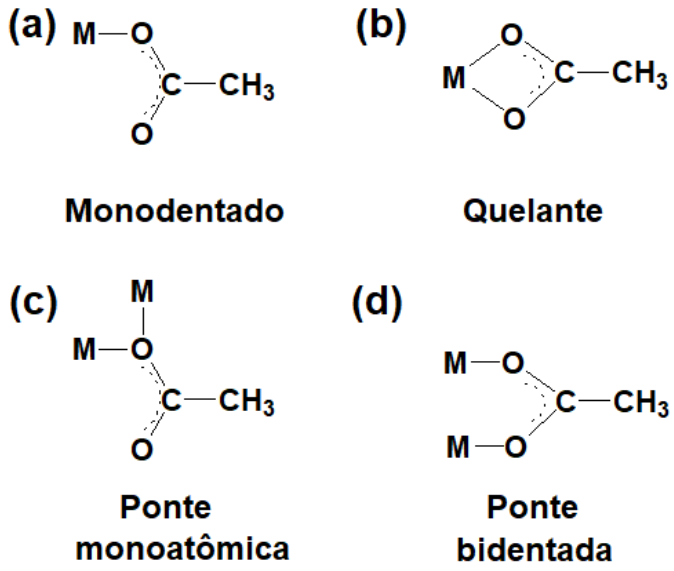

Figura 62. Exemplos de arranjos que o grupo acetato pode assumir na interação com metal. (Figura adaptada da referência 227).

A Figura 63 mostra os espectros de RMN de ^{29}Si no estado sólido das amostras $SiDbX_2$/ZnOAc. Em ambos os espectros observa-se a presença de três picos, obtidos pelo processo de deconvolução. O primeiro pico em δ = -66,9 ppm em ambas as amostras, os outros dois picos aparecem em δ = -58,6 e -56,0 ppm, para a amostra $SiDbC_2$/ZnOAc, e em δ = -58,3 e -55,3 ppm, para o $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc. Os picos em -66,9 ppm estão na região onde aparecem as espécies de silício T^3 ($RSi^*(OSi)_3$), e os picos entre -58 e -55 ppm estão relacionados à espécies de silício T^2 ($RSi^*(OH)(OSi)_2$).[195] A porcentagem de cada espécie nas amostras foram calculadas a partir das áreas obtidas embaixo das curvas de deconvolução. Assim, as porcentagens obtidas foram T^3 = 77% e T^2 = 23%, na amostra $SiDbCl_2$/ZnOAc, e T^3 = 71% e T^2 = 29%, na amostra $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc, as áreas dos pico referentes às espécies T^2 foram somadas. A presença de duas espécies de silício T^2 nas amostras pode ser devido à presença de átomos de flúor, utilizado com catalisador na síntese dos silsesquioxanos, ligados ao silício, deslocando assim o pico da espécie.

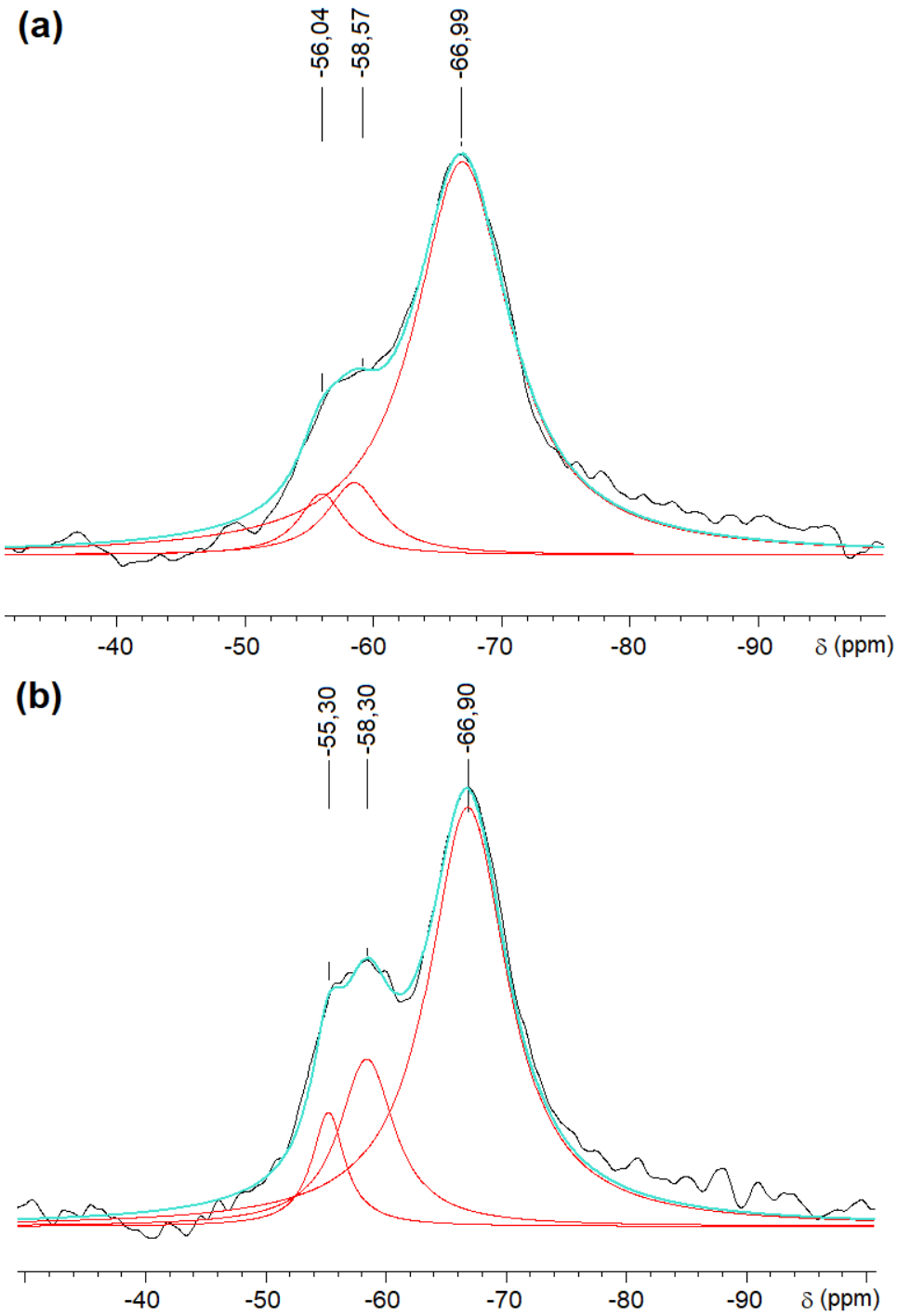

Figura 63. Espectro de RMN-MAS de ^{29}Si das amostras (a) $SiDbCl_2$/ZnOAc e (b) $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc.

Os valores de grau de condensação foram calculados pela Equação 3 ($GC=1/3.A(T^1)+2/3.A(T^2)+A(T^3)$). Os valores encontrados foram de 92% ($SiDbCl_2$/ZnOAc) e 90% ($SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc). Estes valores de grau de condensação são próximos ao valor determinado para a amostra $SiDbCl_2$ (Item 4.2.) que foi de 88%. Vem sendo relatado que a inserção de zinco na estrutura de silicatos conduz à quebra de ligações SiO–Si,[231,234,235] porém o grau de condensação apresentado pelas amostras aqui estudadas indica que este fenômeno

não é observado. O deslocamento do pico referente às espécies T^2 em relação à amostra $SiDbCl_2$ (Figura 29) para deslocamentos químicos (δ) maiores é uma evidência da existência de ligações Si–O–Zn.[236] Na amostra $SiDbCl_2$ algumas espécies T^2 são observadas em δ = - 59,4 e -56,4 ppm, enquanto são observadas espécies T^2 em δ = - 58,6 e -56,0 ppm, para a amostra $SiDbCl_2$/ZnOAc, e em δ = - 58,3 e -55,3 ppm, para a amostra $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc.

Visto que o grau de reticulação das amostras $SiDbX_2$/ZnOAc são próximos ao grau de reticulação do $SiDbCl_2$, pode-se considerar que não houve grande modificação estrutural do componente inorgânico. Desta forma, como a amostra $SiDbCl_2$ possui uma estrutura cubica dos grupos Si–O–Si, então, é possível afirmar que as amostras $SiDbX_2$/ZnOAc também apresentam tais cubos de Si–O–Si em sua estrutura. Assim, considerando os resultados discutidos até o momento, foi desenvolvida uma proposta de estrutura local das amostras $SiDbX_2$/ZnOAc, a qual é mostrada na Figura 64.

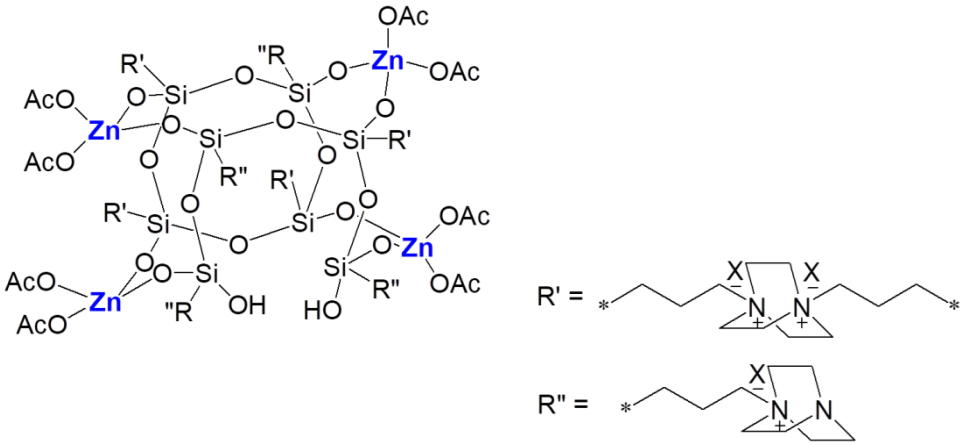

Figura 64. Proposta de estrutura local das amostras $SiDbX_2$/ZnOAc.

A fim de conhecer mais sobre as espécies presentes nas amostras $SiDbCl_2$/ZnOAc e $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc foram obtidos, os espectros de XPS que estão apresentados nas Figuras 65 e 66, respectivamente. Os valores de energia de ligação (EL) apresentados aqui para as espécies encontradas foram obtidos a partir da deconvolução dos picos. Assim, na Figura 65a observa-se que a amostra $SiDbCl_2$/ZnOAc possui quatro espécies de nitrogênio, as quais tem valores de EL iguais a 398,7; 399,7; 401,5 e 405,1 eV. Os valores entre 398 – 399 eV e 401 – 402 eV são referentes a espécies de aminas e grupos amônio quaternário, respectivamente.[148,237,238] Os picos entre 398 – 399 eV devem-se a amina terciária de grupos DM que não reagiram completamente com o precursor organossilano CPTMS, e os picos entre 401 – 402,5 eV podem ser atribuídos aos grupos amônio quaternário formados nas espécies DD e DM. A amostra $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc também apresenta estes quatro picos entre 398 – 399 eV e 401 – 402 eV (Figura 66a), e consequentemente as mesmas espécies de N presentes na amostra $SiDbCl_2$/ZnOAc. Porém, o $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc possui um quinto pico em 406,1 eV, o qual é atribuído ao nitrogênio do contra-íon nitrato presente nesta amostra.[239,240] A Figura 65b mostra picos em EL igual a 197,5 e 199,2 eV, os quais estão relacionados,

respectivamente, a espécies 2p 3/2 e 1/2 de íon cloreto que atua como contra-íon de grupos amônio quaternário.[241] Na amostra SiDb$(NO_3)_2$/ZnOAc (Figura 66b) observa-se picos com baixa definição os quais apresentam máximos em EL igual a 198,3 eV (2p 3/2) e 200,0 eV (2p 1/2). Estes valores de EL são referentes a cloro orgânico.[242] Este resultado indica que uma pequena parte do CPTMS utilizado na síntese do SiDbCl_2 não reagiu, e consequentemente permaneceu na estrutura do silsesquioxano mesmo após a troca iônica com o íon nitrato e a reação com o acetato de zinco. Os picos detectados em EL igual a 101,1 eV e 102,0 eV para Si 2p (Figura 65c) são referentes às espécies Si 2p 3/2 e 1/2, respectivamente, onde o valor de EL igual a 101 eV para 2p 3/2 pode ser atribuído para espécies Si–C.[243] Na Figura 66c, picos em EL igual a 101,6 (2p 3/2) e 102,4 eV (2p 1/2) também são observados na amostra SiDb$(NO_3)_2$/ZnOAc, indicando a presença das espécies Si–C provenientes dos silsquioxanos em ambas as amostras. Por fim, os espectros referentes às espécies Zn 2p (Figuras 65d e 66d). Na amostra SiDbCl_2/ZnOAc observa-se a presença de três espécies de zinco, os picos possuem EL igual a 1019,4, 1021,2 e 1022,0 eV, para 2p 3/2, e EL igual a 1041,7, 1044,3 e 1045,4 eV, para 2p 1/2. Valores de EL para 2p 3/2 próximos a 1020 eV podem ser atribuídos à espécies ZnO envoltas por cadeias orgânicas,[244] assim, o pico em EL igual a 1019 eV possivelmente está relacionado a este tipo de sistema. Já os valores de EL entre 1021 e 1022 eV estão usualmente relacionados à presença de ZnO.[245–247] Estes picos podem ser atribuídos a espécies de hidróxidos e silicatos de zinco onde a EL do pico está em torno de 1022 eV.[245,246] De forma semelhante, a amostra SiDb$(NO_3)_2$/ZnOAc apresentou picos que também podem ser relativos aos ZnO e silicato de zinco. As espécies de zinco obtidas para a amostra SiDb$(NO_3)_2$/ZnOAc tem EL iguais a 1021,1, 1022,0 e 1023,1 eV, para 2p 3/2, e 1044,1, 1045,1 e 1046,5 eV, para 2p ½. O pico em EL de 1023 eV também está relacionada a espécies de hidróxidos e silicatos de zinco.[245,246]

Visto que nas análises de RMN de ^1H e IV foi mostrado que há a coordenação de grupos acetato com o zinco, esperava-se que ambas as amostras SiDbX_2/ZnOAc apresentassem picos para 2p 3/2 com valores mais elevados, pois o valor de EL de 2p 3/2 para o acetato de zinco dihidratado é de 1026 eV.[247] Possivelmente, os valores de EL de Zn 2p 3/2 citados na literatura são pouco representativos das amostras SiDbX_2/ZnOAc, visto que a maioria deles são referentes à espécies de cristais de ZnO, Zn_2SiO_4, $Zn(OH)_2$ e $Zn(CH_3CO_2)_2$ $2H_2O$.[245–247] Desta forma, torna-se difícil afirmar quais são as espécies de zinco presentes nas amostras SiDbX_2/ZnOAc, pois as suas estruturas são complexas, apresentam um grande número de componentes distintos, e consequentemente, possuem diferentes interações eletrônicas entre estes componentes.

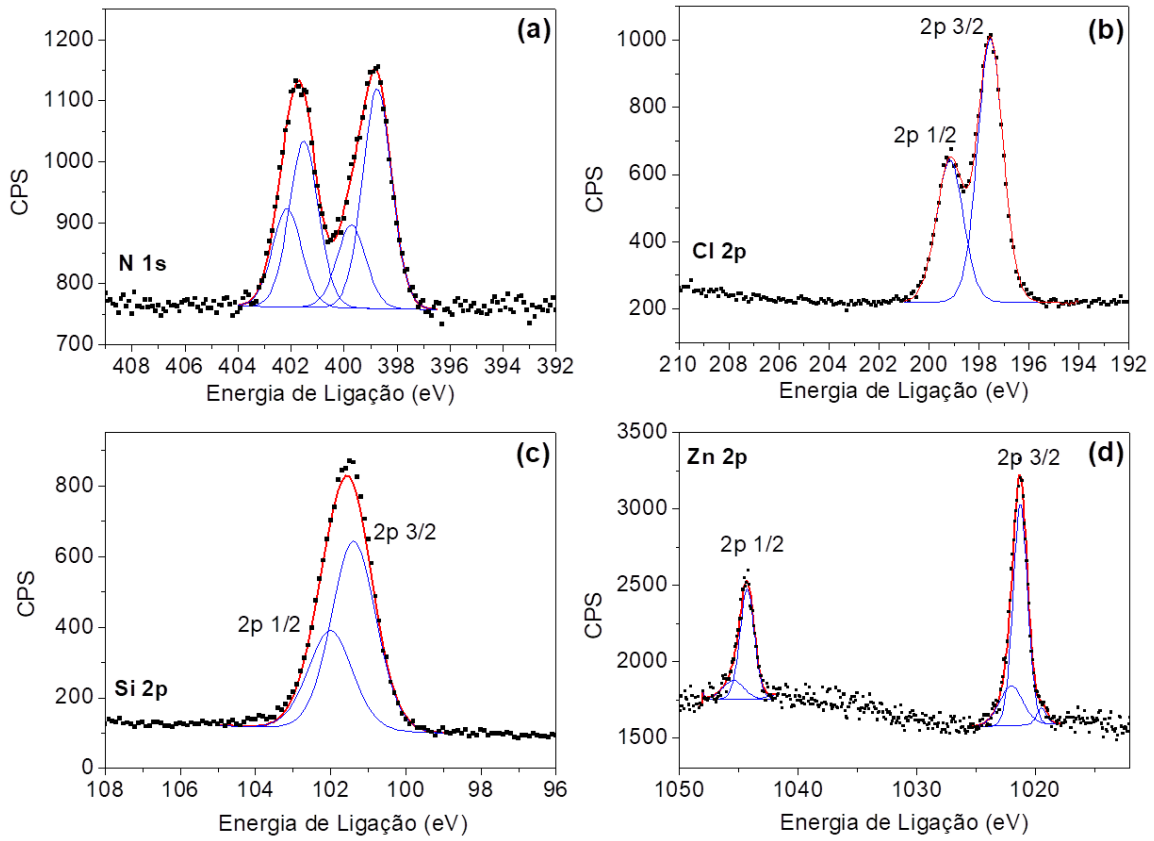

Figura 65. Espectros de XPS da amostra $SiDbCl_2$/ZnOAc (a) N 1s, (b) Cl 2p, (c) Si 2p e (d) Zn 2p.

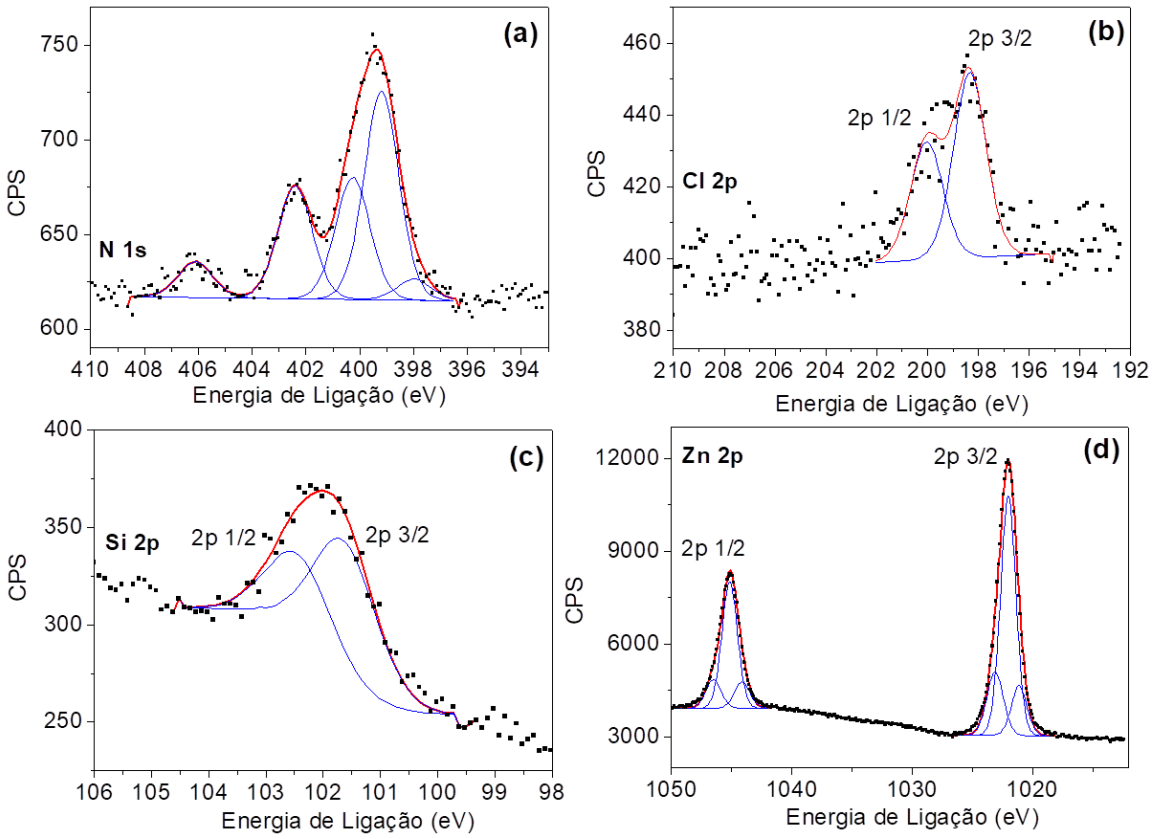

Figura 66. Espectros de XPS da amostra $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc (a) N 1s, (b) Cl 2p, (c) Si 2p e (d) Zn 2p.

A Tabela 6 traz os resultados da análise de C, H, N, Cl e Zn, os quais podem confirmar as afirmações sobre a estrutura local das amostras $SiDbX_2$/ZnOAc. Para os cálculos de estimativa de porcentagem massa/massa de cada elemento utilizaram-se fórmulas gerais com base nos resultados de RMN de ^{1}H e ^{29}Si, onde considerou-se a proporção de espécies DD:DM:Acetato igual a 1:1:2 e que aproximadamente 1/3 dos átomos de silício são espécies T^2. Assim, as fórmulas obtidas foram $C_{23}H_{49}N_3Si_3O_{10}ZnCl_3$, para o $SiDbCl_2$/ZnOAc, e $C_{23}H_{49}N_3Si_3O_{10}Zn(NO_3)_3$, para o $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc. Então, os resultados mostram que os valores estimados e experimentais obtidos para carbono, hidrogênio, nitrogênio e cloro em ambas as amostras concordam entre si. Enquanto os valores estimados para zinco concorda somente com o valor experimental na amostra $SiDbCl_2$/ZnOAc. Então, como os valores estimado e experimental para o zinco na amostra $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc são distintos, pode-se considerar a presença de moléculas de água estruturais, porém não se sabe qual o número exato de moléculas de água que estariam presentes nas estruturas. Desta forma, com a finalidade de demonstração foi considerada a presença água em cada amostra em uma proporção estequiométrica $SiDbX_2$/ZnOAc igual a 1:4. Os valores estimados das amostras contendo água também estão mostrados na Tabela 6. Quando a presença de água é considerada, os valores estimados de porcentagem de cada elemento aproximaram-se dos valores obtidos experimentalmente. Por fim, as fórmulas gerais propostas para ambas as amostras mostraram-se razoavelmente compatíveis com a real composição dos $SiDbX_2$/ZnOAc.

Tabela 6. Resultados de análise de C, H, N, Cl e Zn para as amostras $SiDbCl_2$/ZnOAc e $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc.

Amostra		**$SiDbCl_2$/ZnOAc**		**$SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc**	
		Estimado (m/m%)	**Experimental (m/m%)**	**Estimado (m/m%)**	**Experimental (m/m%)**
Elementos	**C**	34,63 (31,76)*	32,40	31,88 (29,11)*	29,24
	H	6,20 (6,56)*	6,19	5,63 (6,01)*	5,83
	N	7,03 (6,44)*	6,29	11,18 (10,34)*	9,22
	Cl	13,34 (12,25)	11,39	0 (0)*	Traços
	Zn	8,21 (7,48)	~9	7,46 (6,85)*	~4

*= os valores entre parênteses são a estimativa de porcentagem em massa/massa dos elementos das amostras considerando a presença de quatro moléculas de água.

A Figura 67a mostra os difratogramas das amostras $SiDbX_2$/ZnOAc juntamente com o difratograma da amostra $SiDbCl_2$, e a Figura 67b traz o difratograma do acetato de zinco dihidratado utilizado para a síntese dos silsesquioxanos de zinco. Como foi discutido no item 4.2, os picos em 2θ de 6,3° e 12,2° indicam uma organização hexagonal assumida pelos cubos

de Si–O–Si. Assim, ao observar o perfil dos difratogramas das amostras $SiDbCl_2$/ZnOAc e $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc percebe-se que tal organização hexagonal foi perturbada pela inserção do acetato de zinco na estrutura do $SiDbX_2$. O difratograma do acetato de zinco dihidratado apresentado na Figura 67b é utilizado como um padrão para as demais amostras, onde se percebe que os picos em 2θ próximo a 12°, 16°, 19°, 22° e 24-25° referem-se à organização imposta pelo acetato de zinco inserido na estrutura do silsesquioxano iônico.

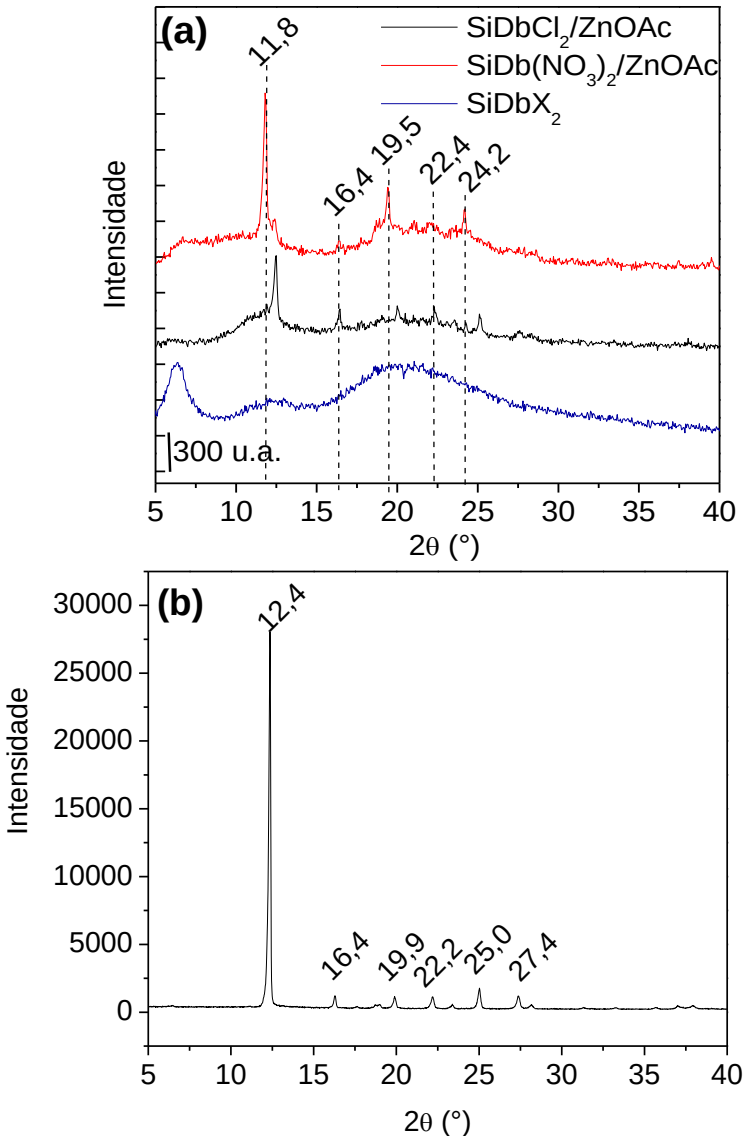

Figura 67. Difratogramas das amostras (a) $SiDbCl_2$, $SiDbCl_2$/ZnOAc e $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc, (b) Acetato de zinco dihidratado.

7.2.2. Síntese de óxido e silicato de zinco utilizando os $SiDbX_2$/ZnOAc como precursores

Os resultados apresentados até agora deram suporte para a determinação da estrutura local dos silsesquioxanos de zinco ($SiDbX_2$/ZnOAc). A partir deste ponto serão mostrados resultados da utilização dos $SiDbX_2$/ZnOAc na produção de compostos cristalinos de zinco.

Inicialmente obtiveram-se curvas de TGA (Figura 68), visando conhecer a temperatura na qual as amostras se decompõem. Observa-se que na faixa de temperatura de 30 °C até 150 °C há uma perda de massa referente à perda de água adsorvida às amostras. A segunda perda de massa ocorre entre 250 °C e 650 °C, está relacionada à decomposição dos componentes orgânicos das amostras. Por fim, a última perda de massa é percebida entre 650 °C e 1000 °C, e pode ser atribuída a desidroxilação da matriz inorgânica das amostras. Portanto, a análise termograviétrica revela que a calcinação a 300 °C possivelmente não conduzirá à completa decomposição do componente orgânico das amostras $SiDbX_2$/ZnOAc.

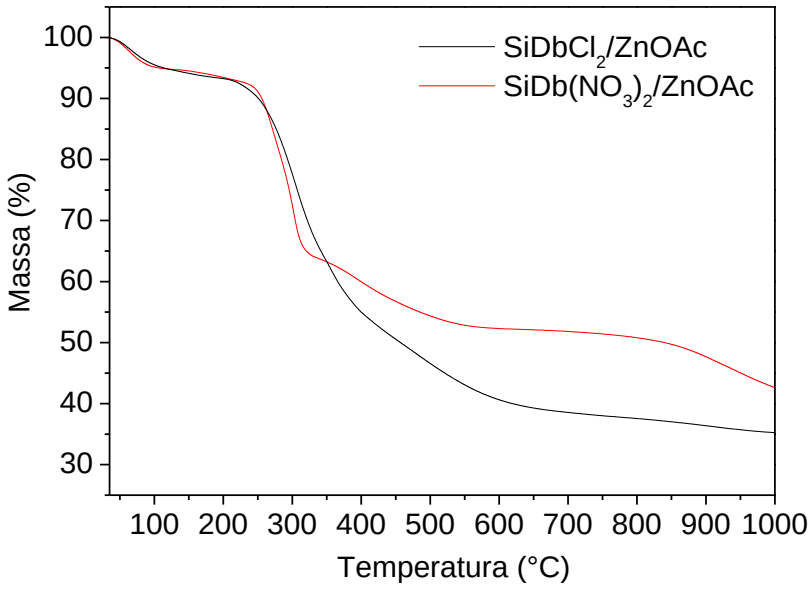

Figura 68. Curvas de TGA das amostras $SiDbCl_2$/ZnOAc e $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc.

Os espectros de XPS das amostras $SiDbCl_2$/ZnOAc e $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc calcinadas a 300 °C, estão mostrados nas Figuras 68 e 69, respectivamente. As Figuras 69a e 70a mostram picos referentes às EL de N 1s, onde o espectro da amostra $SiDbCl_2$/ZnOAc apresenta quatro sinais com EL de 398, 399,4, 401,0 e 401,7 eV, e o espectro da amostra $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc possui três sinais com EL de 398,7, 399,7 e 400,8 eV. Os sinais de N 1s com energia de ligação entre 398 e 400 eV podem ser atribuídos à espécies de aminas terciárias, enquanto os sinais entre 401 e 402 eV são relacionados a espécies de nitrogênio de grupos amônio

quaternário.[148,237,238,248] Percebe-se que não há um sinal próximo a 406 eV no espectro da amostra SiDb$(NO_3)_2$/ZnOAc, indicando que o processo de calcinação decompôs o íon nitrato. As Figuras 69b e 70b mostram um dubleto de Cl 2p nos espectros de cada amostra, os quais são provenientes da presença de uma espécie de cloro. No espectro da amostra SiDbCl_2/ZnOAc são observados sinais com EL igual a 197,6 eV (2p 3/2) e 199,2 eV (2p 1/2), os quais referem-se ao íon cloreto.[241] O espectro da amostra SiDb$(NO_3)_2$/ZnOAc apresenta um dubleto com EL de 198,7 eV (2p 3/2) e 200,2 eV (2p 1/2), que são atribuídos a cloro orgânico.[242] Os espectros de Si 2p das amostras SiDbCl_2/ZnOAc e SiDb$(NO_3)_2$/ZnOAc (Figura 69c e 70c) apresentaram o dubleto de Si 2p referente à espécie Si–C, indicando que ainda há uma porção do silsesquioxano remanescente após a calcinação. Já na Figura 68c observa-se que na amostra SiDbCl_2/ZnOAc formou uma segunda espécie de silício após a calcinação, o novo dubleto de Si 2p possui EL igual a 102,1 eV (2p 3/2) e 103,0 eV (2p 1/2). A energia de ligação de Si 2p 3/2 em torno de 102 eV pode ser atribuída a espécies de silicato de zinco, sugerindo que a calcinação desta amostra pode ter conduzido à formação de uma fase contendo zinco e silício.[249] Os espectros de Zn 2p das amostras SiDbCl_2/ZnOAc e SiDb$(NO_3)_2$/ZnOAc apresentados nas Figuras 68d e 69d, mostram que as duas amostras possuem três espécies de zinco, visto que estão presentes três dubletos em seus espectros. São observados no espectro da amostra SiDbCl_2/ZnOAc os sinais de Zn 2p 3/2 em EL igual a 1020,3, 1021,4 e 1022,6 eV, e para Zn 2p 1/2 as EL são de 1043,3, 1044,4 e 1045,7 eV. O espectro da amostra SiDb$(NO_3)_2$/ZnOAc apresenta os sinais de Zn 2p 3/2 em EL igual a 1020,7, 1022,0 e 1023 eV, e os sinais de Zn 2p 1/2 os valores de EL são de 1044,0, 1045,1 e 1046,3 eV. Os valores de Zn 2p 3/2 entre 1020 e 1022 eV são referentes a ZnO, enquanto valores de EL próximos a 1023 eV podem ser atribuídos a espécies de hidróxido e silicato de zinco.[244–247] Desta forma, pode-se afirmar que o processo de calcinação produz alterações estruturais e na composição das amostras.

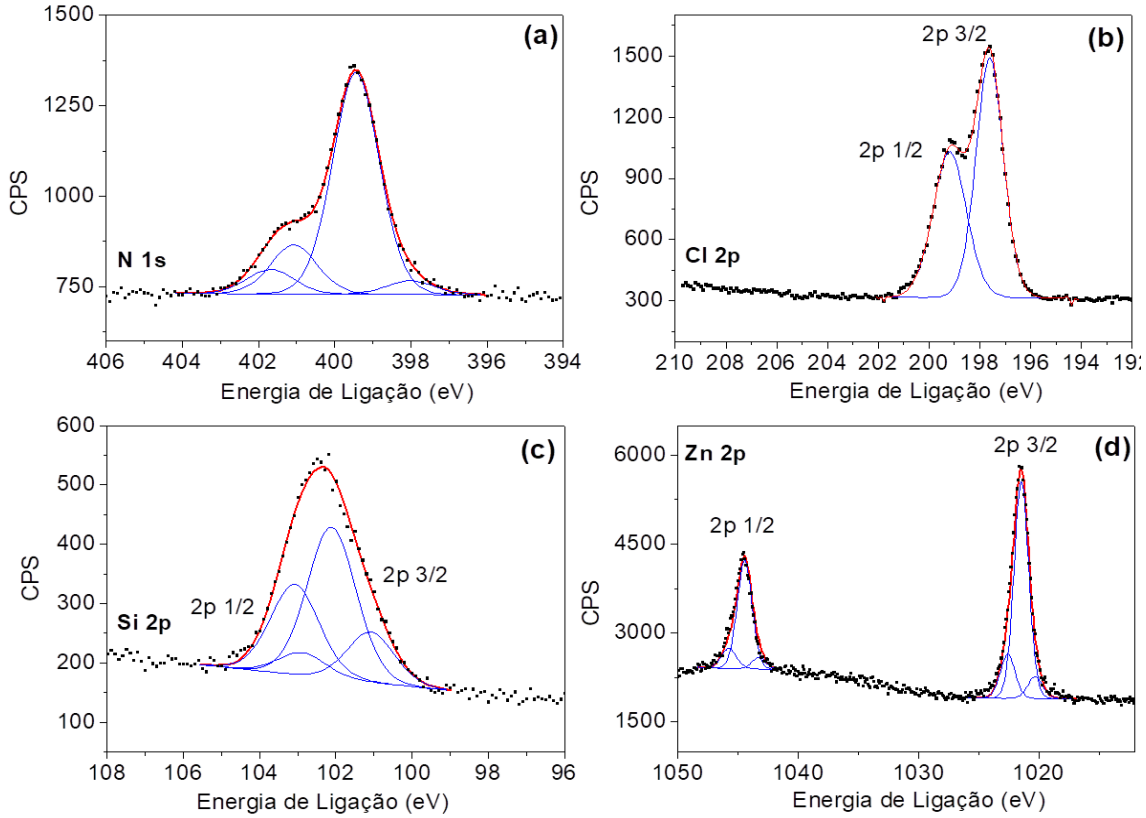

Figura 69. Espectros de XPS da amostra $SiDbCl_2$/ZnOAc calcinada (a) N 1s, (b) Cl 2p, (c) Si 2p e (d) Zn 2p.

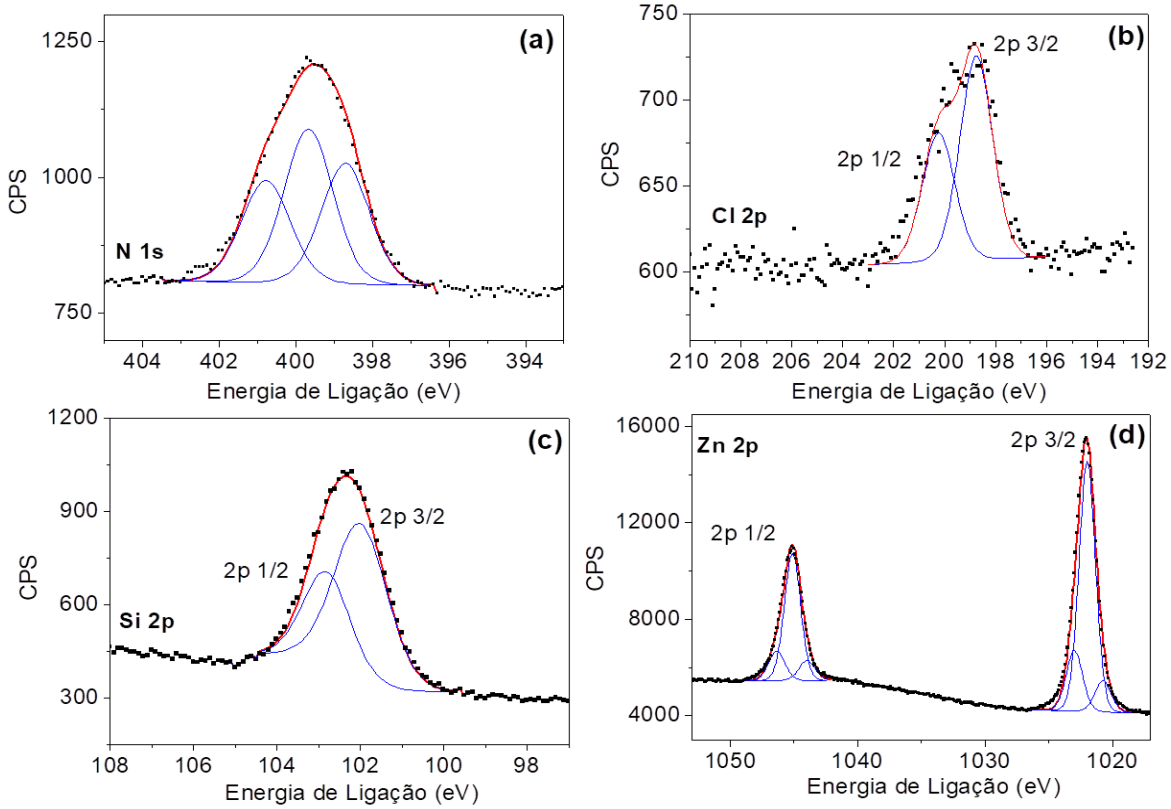

Figura 70. Espectros de XPS da amostra $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc calcinada (a) N 1s, (b) Cl 2p, (c) Si 2p e (d) Zn 2p.

Os difratogramas das amostras $SiDbCl_2$/ZnOAc e $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc estão apresentados na Figura 71. A amostra $SiDbCl_2$/ZnOAc (Figura 71a) calcinada apresenta um perfil cristalino que concorda com o perfil da fase hidróxido de silicato de zinco (hemimorfita – $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$). Neste difratograma são observados picos em 2θ igual a 27,5°, 28,6° e 48,7°, os quais são referentes aos planos (130), (211) e (312) da hemimorfita (JCPDS 00-002-0562). Observa-se também a presença de um pico em 2θ igual a 36,1°, o qual pode ser relacionado ao plano (101) do óxido de zinco (JCPDS 00-036-1451). Os valores das distâncias interplanares nesta amostra, obtidos a partir da equação de Bragg, são $d_{(130)}$ = 0,32 nm, $d_{(211)}$ = 0,31 nm e $d_{(312)}$ = 0,19 nm, para os planos hemimorfita, e $d_{(101)}$ = 0,25 nm para o plano do ZnO. Na amostra $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc observa-se que após o processo de calcinação o perfil de seu difratograma mostrou-se semelhante ao do cristal de óxido de zinco (Figura 71b). O difratograma da amostra calcinada apresenta picos em 2θ igual a 32,1°, 34,8° e 36,6°, os quais são atribuídos aos planos (100), (002) e (101) do ZnO, e as distâncias interplanares referente aos mesmos são $d_{(100)}$ = 0,28 nm, $d_{(002)}$ = 0,26 nm e $d_{(101)}$ = 0,25 nm. Neste mesmo difratograma, percebe-se também a presença de um pico em 2θ igual 28,5°, o qual pode ser proveniente do plano (211) de cristais de hemimorfita. A distância interplanar obtida para tal plano foi $d_{(211)}$ = 0,31 nm. Desta forma, pode-se afirmar que ambas as amostras de $SiDbX_2$/ZnOAc produzem uma mistura de hemimorfita e óxido de zinco quando calcinada, onde a amostra $SiDbCl_2$/ZnOAc apresenta uma composição majoritária de cristais de hemimorfita e a amostra $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc mostra uma preferência na produção de ZnO após a calcinação.

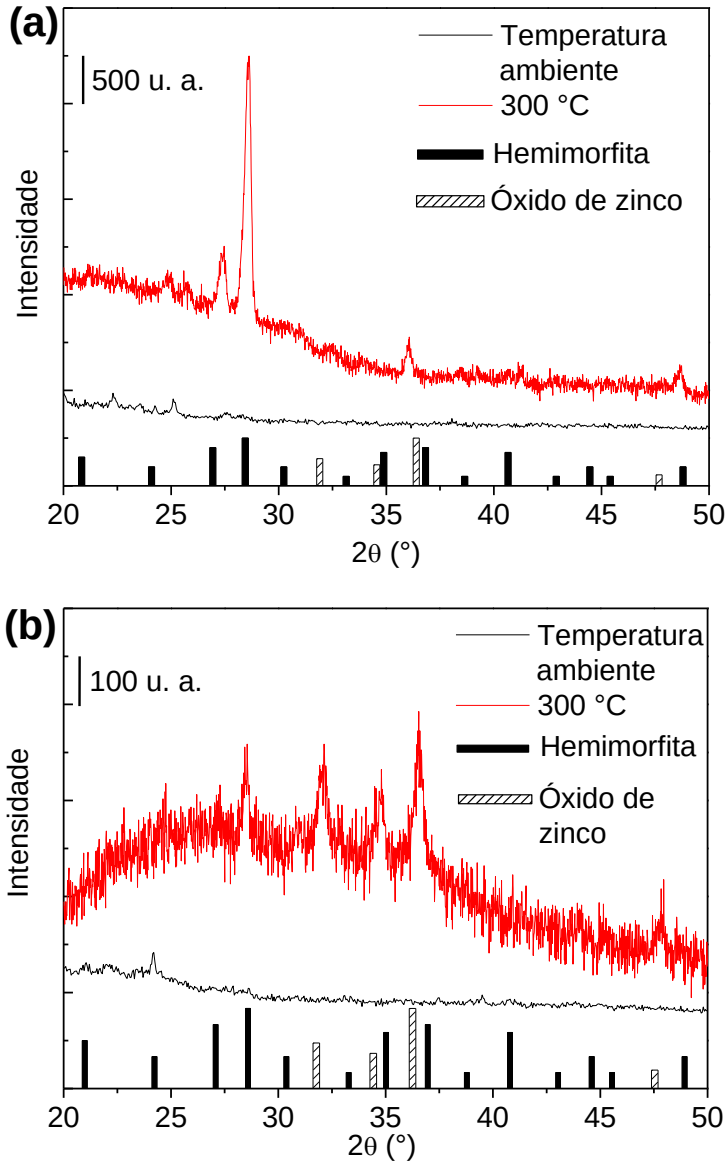

Figura 71. Difratogramas das amostras (a) $SiDbCl_2$/ZnOAc na temperatura ambiente e 300 °C, e (b) $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc na temperatura ambiente e 300 °C, juntamente com os padrões de ZnO (JCPDS 00-036-1451) e hemimorfita (JCPDS 00-002-0562).

As imagens de TEM das amostras $SiDbCl_2$/ZnOAc e $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc calcinadas são mostradas nas Figuras 72 e 73, respectivamente. A Figura 72a mostra que o material obtido após a calcinação da amostra $SiDbCl_2$/ZnOAc é policristalino, pois nota-se diversos domínios cristalinos em uma mesma partícula. O espaçamento interplanar de 0,31 nm referente ao plano (211) da hemimorfita é observado na Figura 72b, este plano está relacionado ao pico mais intenso do difratograma da amostra $SiDbCl_2$/ZnOAc (Figura 71a). A Figura 73a traz a separação de ~0,25 nm referente ao plano (101) do óxido de zinco. O mesmo plano foi observado com maior intensidade no difratograma da amostra $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc calcinada (Figura 70b). A imagem apresentada na Figura 73b mostra a estrutura hexagonal da rede do óxido de zinco presente na amostra $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc calcinada. As imagens de TEM concordam com os resultados obtidos por DRX, confirmando a presença predominante de

cristais de hemimorfita na amostra $SiDbCl_2$/ZnOAc e cristais de óxido de zinco na amostra $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc.

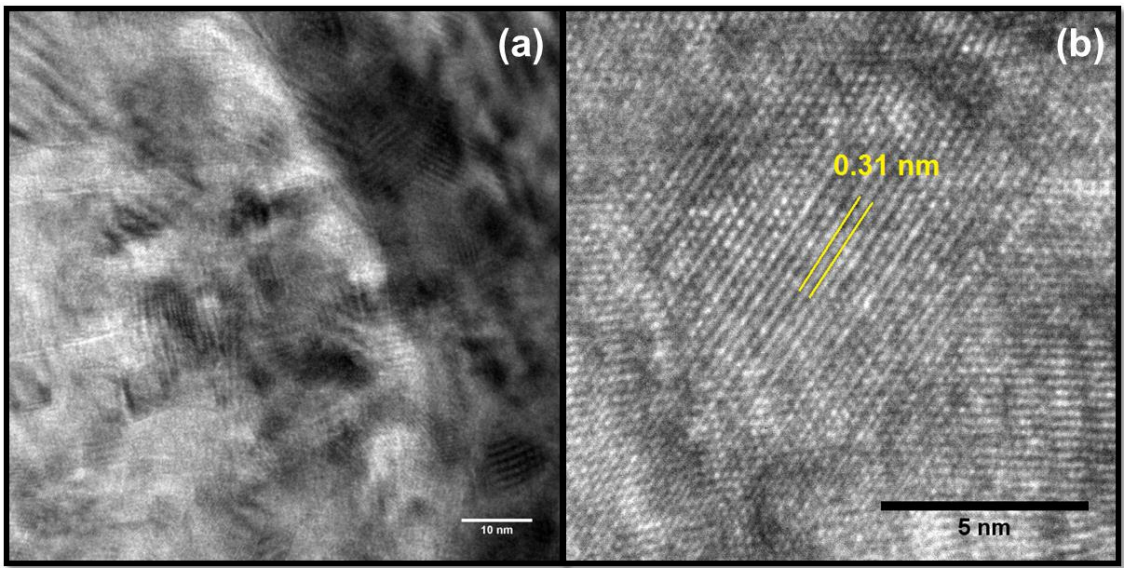

Figura 72. Micrografias de TEM da amostra $SiDbCl_2$ / ZnOAc calcinada (a) uma visão geral mostrando um material policristalino (escala de 10 nm), e (b) a medida de espaçamento interplanar (escala de 5 nm).

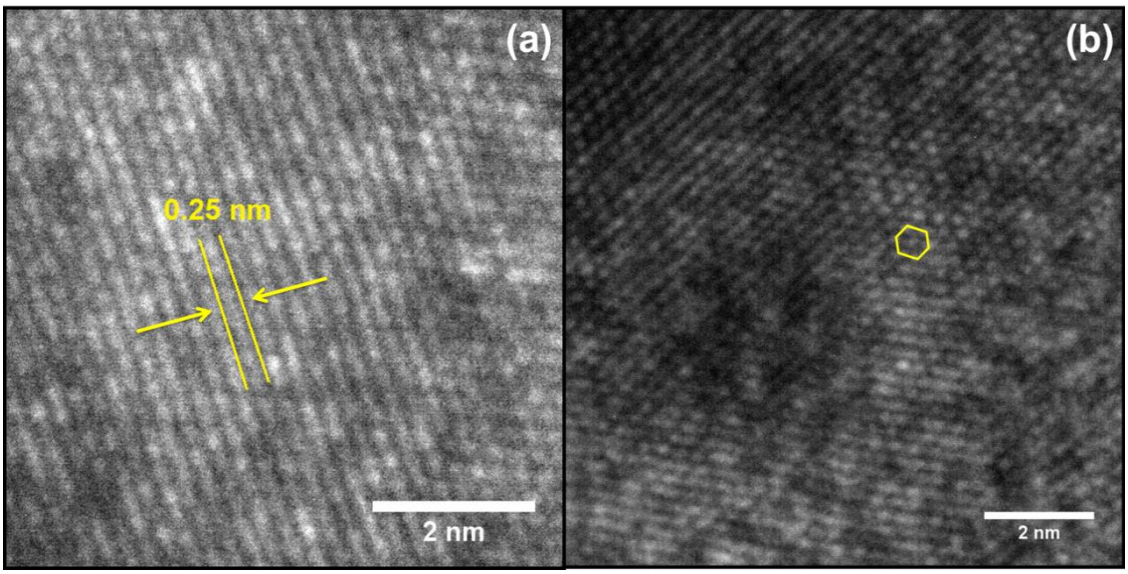

Figura 73. Micrografias de TEM da amostra $SiDb(NO_3)_2$ / ZnOAc calcinada a 300 °C mostrando (a) espaçamento interplanar, e (b) estrutura hexagonal do ZnO, vista perpendicular ao plano (101).

Visto que silicatos e óxidos de zinco são utilizados como agentes fotoluminescentes, foram realizadas medidas de fotoluminescência. Os espectros das amostras $SiDbCl_2$/ZnOAc e $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc, apresentados nas Figuras 74 e 75, respectivamente, foram obtidos utilizando uma energia de excitação de 300 nm e na temperatura ambiente.

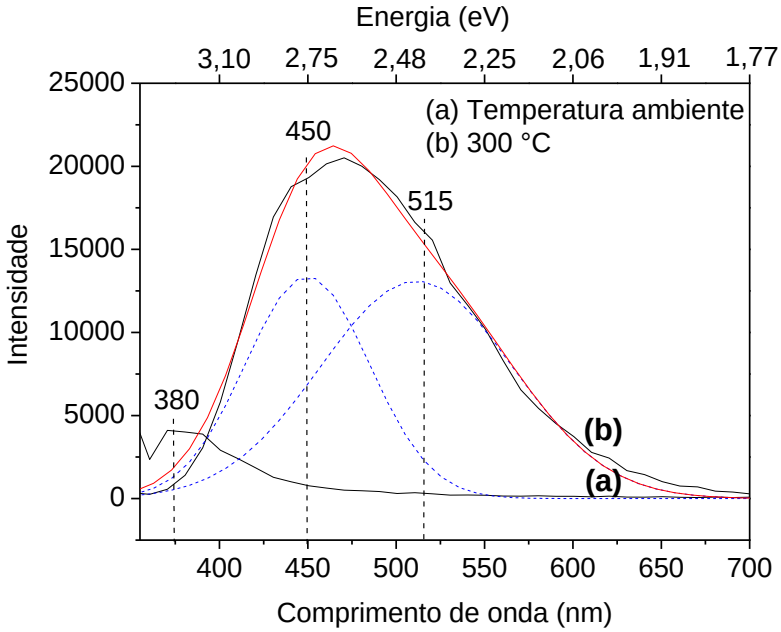

Figura 74. Espectro de fotoluminescência da amostra $SiDbCl_2$ / ZnOAc (a) na temperatura ambiente e (b) 300 °C. (λ_{exc} = 300 nm).

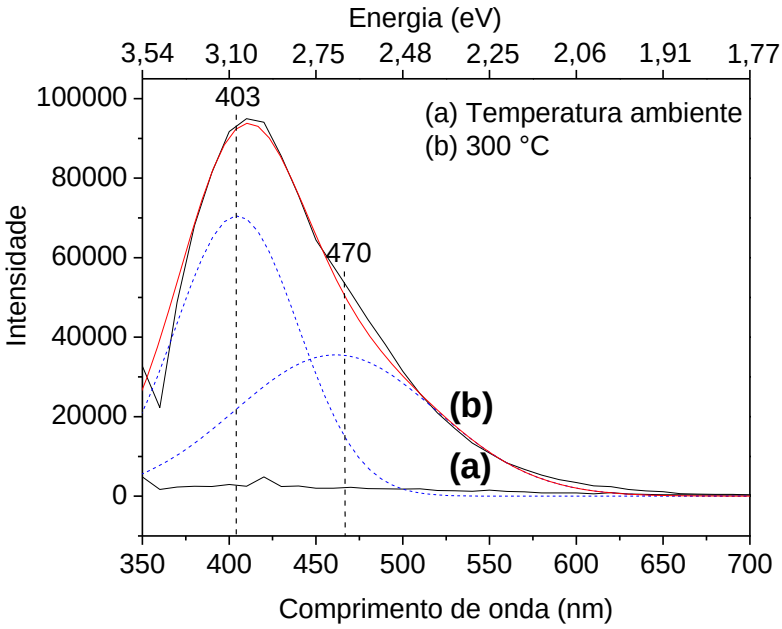

Figura 75 Espectro de fotoluminescência da amostra $SiDb(NO_3)_2$ / ZnOAc (a) na temperatura ambiente e (b) 300 °C. (λ_{exc} = 300 nm).

Observa-se que o espectro da amostra $SiDbCl_2$/ZnOAc não calcinada apresenta uma banda de emissão com máximo próximo a 380 nm (3,26 eV). Esta banda vem sendo atribuída à recombinação de éxcitons livres.[250,251] Apesar do difratograma desta amostra não apresentar picos referentes ao óxido de zinco, esta emissão pode ter sido gerada por pequenos cristais de ZnO.[181] Já no espectro da amostra $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc não calcinada não foram observadas bandas de emissão na região do espectro analisada. Em relação às amostras calcinadas, seus

espectros apresentaram bandas largas de emissão. Assim, para uma melhor análise dos espectros, ajustaram-se curvas gaussianas aos mesmoas em um processo de deconvolução. Os máximos das bandas de emissão obtidas pelos ajustes encontram-se em 450 nm (2,75 eV) e 515 nm (2,41 eV), para a amostra $SiDbCl_2$/ZnOAc calcinada, e 403 nm (3,07 eV) e 470 nm (2,64 eV), para a amostra $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc calcinada, mostrando que ambas as amostras emitem na região do azul-verde. Essa região de emissão é típica de óxidos e silicatos de zinco.[181,250] A emissão observada próxima a 450 nm na amostra $SiDbCl_2$/ZnOAc pode ser devido a vacância de átomos de oxigênio na interface dos cristais de ZnO e do componente Si–O–Si do silicato de zinco.[31] Enquanto a banda de emissão em 515 nm está relacionada à sobreposição de emissões provenientes do ZnO e também do silicato de zinco.[250] Na amostra $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc a emissão em 403 nm pode estar relacionada à recombinação de éxcitons no limite das bandas dos cristais de ZnO.[252] Já a banda em 470 nm pode ser atribuída a defeitos como vacâncias de oxigênio e de zinco intersticiais.[250,253] Imagens das amostras $SiDbX_2$/ZnOAc não calcinadas e calcinadas dispersas em água estão apresentadas nas Figuras 75.

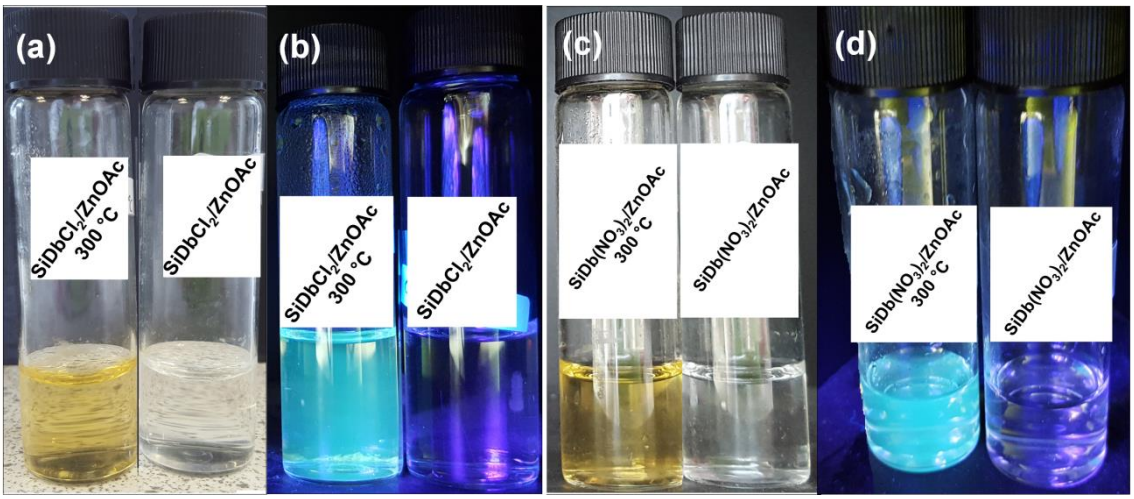

Figura 76. Imagens de dispersões aquosas de partículas de $SiDbCl_2$/ZnOAc e $SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc não calcinada e calcinada, sob luz (a)(c) natural, e (b)(d) ultravioleta.

A presença de bandas de emissão nos espectros das amostras $SiDbX_2$/ZnOAc capacita as mesmas a serem utilizadas em dispositivos luminescentes. A presença de grupos silanóis na estrutura dos $SiDbX_2$/ZnOAc tornaria possível o recobrimento de matrizes inorgânicas como a sílica, titânia e alumina. Assim, a calcinação destes sistemas poderia conduzir à produção de cristais de ZnO e/ou óxido de zinco na superfície do substrato desejado.

Conclusão

8. CONCLUSÃO

Primeiramente, neste trabalho foi possível elucidar a estrutura do silsesquioxano iônico contendo grupo 1,4-diazoniabiciclo[2.2.2]octano ($SiDbX_2$, onde X = Cl^- ou NO_3^-) a partir de resultados obtidos pelas técnicas de IR, XPS, RMN de ^1H, RMN de ^{29}Si no estado sólido, análise elementar de C, H, N e Cl, TEM, DRX, e difração de raios X por Sincrotron. Este é o primeiro relato de estrutura poliédrica (POSS) para um silsesquioxano em ponte, obtido diretamente pela policondensação de organossilanos em ponte. A proposta da estrutura poliédrica é resultado das análises de simulação (DFT) e da distribuição da função do par total (G(r)), os quais possibilitaram a determinação das distâncias entre os átomos componentes do cubo Si–O–Si. Também foi possível afirmar que os cubos de Si–O–Si da estrutura do POSS estão em um empacotamento hexagonal. Adicionalmente foi possível determinar a fórmula molecular-do $SiDbX_2$ como sendo $C_{66}H_{136}N_{12}Si_{10}O_{17}X_{10}$.

O presente trabalho também mostrou que o $SiDbX_2$ possui múltiplas funcionalidades, em especial na estabilização de nanopartículas metálilcas e no recobrimento de matrizes inorgânicas. A sua utilização na formação de filmes de nanopartículas de prata (AgNP) possibilitou a obtenção de filmes finos (espessura < 50 nm) contendo AgNP termicamente estáveis até temperaturas próximas a 200 °C. Os filmes contendo AgNP mostraram excelente atividade antibacteriana mesmo após ciclos de esterilização a seco.

Quando o $SiDbCl_2$ foi utilizado no recobrimento de nanotubos de titânia, o mesmo atuou como uma barreira para a cristalização e sinterização de nanotubos de titritanato, levando à obtenção de materiais fracamente cristalizados, porém com área superficial elevada. A adição do $SiDbCl_2$ possibilitou a preservação das propriedades microestruturais dos nanotubos, mesmo após a calcinação. Além de promover ação anti-sinterizante da matriz de titânia, o $SiDbCl_2$ também estabilizou e realizou a aderência de AuNP na superfície dos nanotubos de titânia. A inserção efetiva das AuNP na estrutura dos nanotubos de titânia conduziu à ampliação da atividade fotocatalítica das amostras produzidas.

A utilização do $SiDbX_2$ também mostrou-se eficiente na produção de precursores de novos compostos à base de zinco ($SiDbX_2$/ZnOAc). A identidade do contraíon do $SiDbX_2$/ZnOAc mostrou-se de suma importância no tipo de cristal à base de zinco formado após a calcinação. A partir do precursor contendo cloreto ($SiDbCl_2$/ZnOAc) obteve-se majoritariamente hemimorfita, e ao utilizar-se o precursor contendo nitrato ($SiDb(NO_3)_2$/ZnOAc) como contraíon produziu-se óxido de zinco em maior quantidade. Devido à formação de cristais de ZnO e hemimorfita as amostras obtidas apresentaram fotoluminescência, as quais emitem na região do visível. Desta forma, pode-se afirmar que os $SiDbX_2$/ZnOAc são promissores para a produção de filmes luminescentes.

Por fim, pode-se concluir que o $SiDbX_2$ apresentou excelente atuação em todas as diferentes frentes de aplicação em que foi utilizado. A estrutura e as propriedades químicas, ópticas, mecânicas podem conduzir à inserção do $SiDbX_2$ em outros campos de aplicações, como por exemplo, na nanomedicina.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Croissant, J. G., Cattoën, X., Durand, J., Wong Chi Man, M., Khashab, N. M. *Nanoscale* **8,** 19945–19972 (2016).
2. Ye, Q., Zhou, H., Xu, J. *Chem Asian J* **11,** 1322–1337 (2016).
3. Benvenutti, E. V, Moro, C. C., Gallas, M. R. *Quim. Nov.* **32,** 1926–1933 (2009).
4. José, N. M. Prado, L. A. S. A. *Quim. Nov.* **28,** 281–288 (2005).
5. Kaneko, Y., Toyodome, H., Shoiriki, M., Iyi, N. *InterJ Polym Sci* **2012,** 684278 (2012).
6. El Aziz, Y., Bassindale, A.R., Taylor, P.G., Stephenson, R. A., Hursthouse, M. B., Harrington, R. W., Clegg, W. *Macromolecules* **46,** 988–1001 (2013).
7. Miao, J., Zhu, L. *J Phys Chem B* **114,** 1879–1887 (2010).
8. Gay, D.S.F., Fernandes, T.H.M., Amavisca, C. V., Cardoso, N. F., Benvenutti, E. V., Costa, T. M. H., Lima, E. C. *Desalination* **258,** 128–135 (2010).
9. Anh, T. T., Fréchette, M., David, É., Veillette, R., Moraille, P. *J Appl Polym Sci* **46095,** 46095 (2018).
10. Schneid, A.C., Roesch, E.W., Sperb, F., Matte, U., da Silveira, N. P., Costa, T. M. H., Benvenutti, E. V., de Menezes, E. W. *J. Mater. Chem. B* **2,** 1079–1086 (2014).
11. Park, D. S., Ha, T. S., Kim, K. Y., Lim, J. H., Kim, K. M. *Polym Bull Bull* **71,** 819–828 (2014).
12. Mossanha, R., Erdmann, C.A., Santos, C.S., Wohnrath, K., Fujiwara, S.T., Pessoa, C.A. *Sens. Actuat B-Chem* **252,** 747–756 (2017).
13. Yuasa, S., Sato, Y., Imoto, H., Naka, K. *J Appl Polym Sci* **135,** 1–8 (2018).
14. Handke, B., Klita, Ł., Niemiec, W. *Surf Sci* **666,** 70–75 (2017).
15. Lampert, F., Christiansen, A. B., Din, R. U., Gonzalez-Garcia, Y., Møller, P. *Corros Sci* **127,** 110–119 (2017).
16. Silva, P.R., Almeida, V.O., Machado, G.B., Benvenutti, E. V., Costa, T.M.H., Gallas, M.R. *Langmuir* **28,** 1447–1452 (2012).
17. Dintcheva, N. T., Arrigo, R., Teresi, R., Gambarotti, C. *Polym Eng Sci* **57,** 588–594 (2017).
18. Jones, M. D., Keir, C. G., Johnson, A. L., Mahon, M. F. *Polyhedron* **29,** 312–316 (2010).
19. Di Iulio, C., Jones, M. D., Mahon, M. F., Apperley, D. C. *Inorg Chem* **49,** 10232–10234 (2010).
20. Jones, M.D., Davidson,M.G., Keir, C.G., Wooles, A.J., Mahon, M.F., Apperley, D.C. *Dalt. Trans* 3655–3657 (2008). doi:10.1039/b805274c
21. Vieira, E. G., Silva, R. O., Furlani Junior, E., Dias Filho, N. L. *Appl Organometal Chem* **31,** 1–13 (2017).
22. Bilyachenko, A.N., Kulakova, A.N., Levitsky, M.M, Korlyukov, A. A., Khrustalev, V. N., Vologzhanina, A. V., Titov, A. A., Dorovatovskii, P. V., Shul´pina, L. S., Lamaty, F., Bantreil, X., Villemejeanne, B., Ruiz, C., Martinez, J., Shubina, E., Shul´pin G. B. *Chem Cat Chem* **9,** 4437–4447 (2017).

23. Ge, M., Liu, H. *J. Mater. Chem. A* **4,** 16714–16722 (2016).
24. Sierke, J. K., Ellis, A. V. *Inorg Chem Commun* **60,** 41–43 (2015).
25. Wu, M., Chen,Y., Zhang, L., Li, X., Cai, X., Du, Y., Zhanf, L., Shi, J. *J. Mater. Chem. B* **3,** 766–775 (2015).
26. John, Ł., Malik, M., Janeta, M., Szafert, S. *RSC Adv* **7,** 8394–8401 (2017).
27. Zhou, M., Du, X., Li, W., Li, X., Huang, H., Liao, Q., Shi, B., Zhang, X., Zhang, M. *J. Mater. Chem. B* **5,** 4455–4469 (2017).
28. Landmann, M., Rauls, E., Schmidt, W. G. *J Phys Condens Matter* **24,** (2012).
29. Zhang, J., Zhou, P., Liu, J., Yu, J. *Phys Chem Chem Phys* **16,** 20382–20386 (2014).
30. Ou, H., Lo, S. *Sep Purif Technol* **58,** 179–191 (2007).
31. Yu, J., Yu, H., Cheng, B., Trapalis, C. *J Mol Catal A-Chem* **249,** 135–142 (2006).
32. Da Silva, W. L., Lansarin, M. A., Moro, C. C. *Quim Nov.* **36,** 382–386 (2013).
33. Qin, W. W., Zhu, L. Y. *J Sol-Gel Sci Technol* **77,** 727–737 (2016).
34. Periyat, P., Baiju, K. V., Mukundan, P., Pillai, P. K., Warrier, K. G. K. *Appl Catal A* **349,** 13–19 (2008).
35. Bazyari, A., Khodadadi, A.A., Mamaghani, A.H., Beheshtian, J., Thompson, L.T., Mortazavi, Y. *Appl Catal B-Environ* **180,** 65–77 (2016).
36. Feng, J., Fan, D., Wang, Q., Ma, L., Wei, W., Xie, J., Zhu, *Colloid Surf. A* **520,** 743–756 (2017).
37. Arenas, L.T., Dias, S.L.P., Moro, C.C., Costa, T. M. H., Benvenutti, E. V., Lucho, A. M. S., Gushikem, Y. *J Colloid Interf Sci* **297,** 244–250 (2006).
38. Nunes, M.R., Gushikem, Y., Landers, R., Dupont, J., Costa, T.M.H., Benvenutti, E. V. *J Sol-Gel Sci Technol* **63,** 258–265 (2012).
39. Pereira, M.B., Michels, A.F., Gay, D.S.F., Benvenutti, E.V., Costa, T.M.H., Horowitz, F. *Opt Mater* **32,** 1170–1176 (2010).
40. Arenas, L.T., Lima, E.C., dos Santos, A.A., Vaghetti, J.C.P., Costa, T.M.H., Benvenutti, E. V. *Colloid Surf. A* **297,** 240–248 (2007).
41. Deon, M., Caldas, E.M., da Rosa, D.S, de Menezes, E. W., Dias, S. L. P., Pereira, M. B., Costa, T. M. H., Arenas, L. T., Benvenutti, E. V. *J Solid State Electrochem* **19,** 2095–2105 (2015).
42. Judeinstein, P., Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* **6,** 511–525 (1996).
43. Saegusa, T. *Pure Appl Chem* **67,** 1965–1970 (1995).
44. Ricardi, N.C., de Menezes, E.W., Benvenutti, E.V, Schöffer, J. N., Hackenhaar, C. R., Hertz, P. F., Costa, T. M. H. *Food Chem* **246,** 343–350 (2018).
45. Bounor-legaré, V., Cassagnau, P. *Prog Polym Sci* **39,** 1473–1497 (2014).
46. Lebeau, B., Innocenzi, P. *Chem Soc Rev* **40,** 886–906 (2011).
47. Moreau, J.J.E., Vellutini, L., Wong Chi Man, M, Bied, C., Dieudonné, P., Bantignies, J-L., Sauvajol, J-L. *Chem Eur J* **11,** 1527–1537 (2005).
48. Mosquera, J., Santos, M. D. L., Valdez-castro, L., Esquivias, L. *J Non-Cryst Solids* **354,** 645–650 (2008).

49. Moreau, J. J. E., Wong Chi Man, M. *Coord. Chem Rev* **180,** 1073–1084 (1998).
50. Boury, B., Corriu, R. J. P., Le Strat, V., Delord, P. *New J. Chem.* **23,** 531–538 (1999).
51. Roger, C., Hampden-Smith, M. J., Schaefer, D. W., Beaucage, G. R. E. G. B. *J Sol-Gel Sci Technol* **2,** 67–72 (1994).
52. Graham, T. *J Chem Soc* **17,** 318–327 (1864).
53. Ciriminna, R., Fidalgo, A., Pandarus, V., Béland, F., Ilharco, L.M., Pagliaro, M. *Chem Rev* **113,** 6592–6620 (2013).
54. Zhang, Q., Chen, X., Shi, H., Dong, G., Zhou, M., Wang, T., Xin, H. *Colloid Surf. B* **160,** 527–534 (2017).
55. Steinecker, W. H., Miecznikowski, K., Kulesza, P. J., Sandlin, Z. D., Cox, J. A. *Talanta* **174,** 1–6 (2017).
56. Brown, C., Lita, A., Tao, Y., Peek, N., Crosswhite, M., Mileham, M., Krzystek, J., Achey, R., Fu, R., Bindra, J. K., Polinski, M., Wang, Y., van de Burgt, L. J., Jeffcoat, D., Profeta-Jr, S., Stiegman, A. E., Scott, S. L. *ACS Catal* **7,** 7442–7455 (2017).
57. Hiratsuka, R. S. Santilli, C. V. Pulcinelli, S. H. *Quim Nov.* **18,** 171–180 (1995).
58. Khimich, N. N. *Glas. Phys Chem* **30,** 430–442 (2004).
59. Pielichowski, K., Njuguna, J., Janowski, B., Pielichowski, J. *Adv Polym Sci* **201,** 225–296 (2006).
60. Li, J., Yan, X., Zeng, X., Yi, L., Xu, H., Mao, Z. *J Appl Polym Sci* **135,** 1–12 (2018).
61. Olekhnovich, N.M., Zhabko, T.E., Salak, A. N., Pashkovskii, O.I., Shilin, A. D., Unyarkha, O. V. *Macromolecules* **36,** 9122–9127 (2003).
62. Cui, L., Collet, J. P., Xu, G., Zhu, L. *Chem Mater* **18,** 3503–3512 (2006).
63. Liu, L. E. I., Hu, Y., Song, L. E. I. *High Perform Polym* **18,** 919–932 (2006).
64. Romeo, H.E., Fanovich, M.A., Williams, R.J.J., Matějka, L., Pleštil, J., Brus, J. *Macromol Chem Phys* **208,** 1202–1209 (2007).
65. Kang, W.R., Lee, A.S., Park, S., Park, S-H., Baek, K-Y., Lee, K. B., Lee, S-H., Lee, J-H., Hwang, S. S., Lee, J. S. *J Membr. Sci* **475,** 384–394 (2015).
66. Fernandes, M., Cattoën, X., Bermudez, V. de Z., Wong Chi Man, M. *Cryst Eng Comm* **13,** 1410–1415 (2011).
67. Díaz, U., Cantín, A., Corma, A. *Chem Mater* **19,** 3686–3693 (2007).
68. Waddon, A. J., Coughlin, E. B. *Chem Mater* **15,** 4555–4561 (2003).
69. Wamke, A., Dopierała, K., Prochaska, K., Maciejewski, H., Biadasz, A., Dudkowiak, A. *Colloid Surf. A* **464,** 110–120 (2015).
70. Chen, G., Zhou, Y., Wang, X., Li, J., Xue, S., Liu, Y., Wang, Q., Wang, J. *Sci Rep-UK* **5,** 1–14 (2015).
71. Dizman, B., Elasri, M. O., Mathias, L. J. *J Appl Polym Sci* **94,** 635–642 (2004).
72. Wyatt, J. M., Knowles, C. J. *Int Biodeter Biodegr* **35,** 227–248 (1995).
73. Scharff, T. G., Maupin, W. C. *Biochem Pharmacol* **5,** 79–86 (1960).
74. Subair, R., Tripathi, B.P., Formanek, P., Simon, F., Uhlmann, P., Stamm, M. *Chem Eng J* **295,** 358–369 (2016).

75. Croissant, J. G., Cattoën, X., Wong Chi Man, M., Durand, J.-O., Khashab, N. M. *Nanoscale* **7,** 20318–20334 (2015).
76. Brigo, L., Faustini, M., Pistore, A, Kang, H. K., Ferraris, C., Schutzmann, S., Brusatin, G. *J Non-Cryst Solids* **432,** 399–405 (2016).
77. Fatieiev, Y., Croissant, J.G., Alsaiari, S., Moosa, B.A., Anjum, D.H., Khashab, N.M. *Appl Mater Interfaces* **7,** 24993–24997 (2015).
78. Liu, C., Li, Z., Wang, Y. *J Sol-Gel Sci Technol Technol.* **81,** 593–599 (2017).
79. Blanco, I., Abate, L., Bottino, F. A. *J Therm Anal CalorimAnalysis Calorim.* **121,** 1039–1048 (2015).
80. Ni, L., Chemtob, A., Croutxé-Barghorn, C., Dietlin, C., Brendlé, J., Rigolet, S., Vidal, L., Dieterlen, A., Maalouf, E., Haeberlé, O. *RSC Adv* **5,** 45703–45709 (2015).
81. Hu, J. K., Zhang, Q. C., Gong, S. L. *Chinese Chem Lett* **23,** 181–184 (2012).
82. Deng, K. L., Zhang, T. Y., Zhang, X. J., Xie, P., Zhang, R. Ben. *Chinese Chem Lett* **18,** 779–782 (2007).
83. Fatieiev, Y., Croissant, J.G., Julfakyan, K., Deng, L., Anjum, D. H., Gurinov, A., Khashab, N. M. *Nanoscale* **7,** 15046–15050 (2015).
84. Maggini, L., Cabrera, I., Ruiz-Carretero, A., Prasetyanto, E.A., Robinet, E., De Cola, L. *Nanoscale* **8,** 7240–7247 (2016).
85. Cheng, C., Luo, Y. *Micro Nano Lett* **7,** 397–401 (2012).
86. Scott, D. W. *J Am Chem Soc* **68,** 356–358 (1946).
87. Brown, J. F., Vogt, L. H. *J Am Chem Soc* **87,** 4313–4317 (1965).
88. Gnanasekaran, D., Madhavan, K., Reddy, B. S. R. *J Sci Ind Res* **68,** 437–464 (2009).
89. Cordes, D. B., Lickiss, P. D., Rataboul, F. *Chem Rev* **110,** 2081–2173 (2010).
90. Takeuchi, H., Konno, T., Mori, H. *React Funct Polym* **115,** 43–52 (2017).
91. Li, G., Wang, L., Ni, H., Pittman Jr, C. U. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **11,** 123–154 (2001).
92. Hay, M. T., Seurer, B., Holmes, D., Lee, A. *Macromolecules* **43,** 2108–2110 (2010).
93. Wada, K., Sakugawa, S., Inoue, M. *Chem Comm* **48,** 7991–7993 (2012).
94. Duchateau, R., van Meerendonk, W.J., Huijser, S., Staal, B. B. P., van Schilt, M. A., Gerritsen, G., Meetsma, A., Koning, C. E., Kemmere, M. F., Keurentjes, J. T. F. *Organometallics* **26,** 4204–4211 (2007).
95. Yahyaei, H., Mohseni, M., Ghanbari, H., Messori, M. *Mater Sci Eng* **61,** 293–300 (2016).
96. Varga, V., Hodík, T., Lamac, M., Horácek, M., Zukal, A., Zilková, N., Parker-Jr, W. O., Pinkas, J. *J Organometal Chem* **777,** 57–66 (2015).
97. Quadrelli, E. A., Basset, J. *Coord. Chem Rev* **254,** 707–728 (2010).
98. Cozza, E. S., Bruzzo, V., Carniato, F., Marsano, E., Monticelli, O. *Appl Mater Interfaces* **4,** 604–607 (2012).
99. Mehta, A., Tembe, G., Białek, M., Parikh, P., Mehta, G. *J Mol Catal A-Chem* **361–362,** 17–28 (2012).

100. Jefferson, L.U., Netchaev, A.D., Jefcoat, J.A., Windham, A. D., McFarland, F. M., Guo, S., Buchanan, R. K., Buchanan, J. P. *Appl Mater Interfaces* **7,** 12639–12648 (2015).
101. Huffer, S. M., Karabiyik, U., Uzarski, J. R., Esker, A. R. in *Advances in Silicones and Silicone-Modified Materials* (ed. Clarson, S.) (American Chemical Society, 2010).
102. Schutzius, T. M., Bayer, I. S., Jursich, G. M., Das, A., Megaridis, C. M. *Nanoscale* **4,** 5378–5384 (2012).
103. Menezes, E.W., Nunes, M.R., Arenas, L.T., Dias, S. L. P., Garcia, I. T. S., Gushiken, Y., Costa, T. M. H., Benvenutti, E. V. *J Solid State Electrochem* **16,** 3703–3713 (2012).
104. Turri, S., Levi, M. *Macromolecules* **38,** 5569–5574 (2005).
105. Tang, G., Chen, S., Ye, F., Xu, X., Fang, J., Wang, X. *Chem Comm* **50,** 7180–7183 (2014).
106. Wang, D. P., Zeng, H. C. *Chem Mater* **21,** 4811–4823 (2009).
107. Rico-Santacruz, M., Serrano, E., Marcì, G., García-López, E. I., García-Martínez, J. *Chem Eur J* **21,** 18338–18344 (2015).
108. Su, H., Wang, Y., Gu, Y., Bowman, L., Zhao, J., Ding, M. *J Appl Toxicol* **38,** 3–24 (2018).
109. Nel, A., Xia, T., Mädler, L., Li, N. *Science (80-.).* **311,** 622–627 (2006).
110. Zhang, L., Webster, T. J. *Nano Today* **4,** 66–80 (2009).
111. Aitken, R. J., Chaudhry, M. Q., Boxall, A. B. A., Hull, M. *Occup Med-C* **56,** 300–306 (2006).
112. Lee, J., Mahendra, S., Alvarez, P. J. J. *ACS Nano* **4,** 3580–3590 (2010).
113. Khot, L. R., Sankaran, S., Maja, J. M., Ehsani, R., Schuster, E. W. *Crop Prot* **35,** 64–70 (2012).
114. Luo, C., Sun, J., Sun, B., He, Z. *Trends Pharmacol Sci* **35,** 556–566 (2014).
115. Barkalina, N., Charalambous, C., Jones, C., Coward, K. *Nanomed Nanotechnol* **10,** 921–938 (2014).
116. Christian, P., Von Der Kammer, F., Baalousha, M., Hofmann, T. *Ecotoxicology* **17,** 326–343 (2008).
117. Roduner, E. *Chem Soc Rev* **35,** 583–592 (2006).
118. Vimbela, G. V., Ngo, S. M., Fraze, C., Yang, L., Stout, D. A. *Int J Nanomed* **12,** 3941–3965 (2017).
119. Santos, J.F.L., Santos, M.J.L., Thesing, A., Tavares, F., Griep, J., Rodrigues, M.R.F. *Quim. Nov.* **39,** 1098–1111 (2016).
120. Barnes, W. L., Dereux, A., Ebbesen, T. W. *Nature* **424,** 824–830 (2003).
121. Kumar, P., Kim, K. H., Bansal, V., Kumar, P. *Coord. Chem Rev* **353,** 113–141 (2017).
122. Tilgner, D., Kempe, R. *Chem Eur J* **23,** 3184–3190 (2017).
123. Yang, X., Yang, M., Pang, B., Vara, M., Xia, Y. *Chem Rev* **115,** 10410–10488 (2015).
124. Reverchon, E., Adami, R. *J Supercrit Fluid* **37,** 1–22 (2006).
125. Kelsall, R.; Hamley, I.; Geoghegan, M. (Wiley, 2005).
126. Tran, T.-H., Nguyen, T.-D. *Colloids Surf B* **88,** 1–22 (2011).
127. Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B., Skrabalak, S. E. *Angew Chem Int Ed* **48,** 60–103 (2009).

128. Boles, M. A., Ling, D., Hyeon, T., Talapin, D. V. *Nat Mater* **15,** 141–153 (2016).
129. Xu, B., Li, A., Hao, X., Guo, R., Shi, X., Cao, X. *RSC Adv* **8,** 1265–1273 (2018).
130. Mohammadi, S., Khayatian, G. *Spectrochim Acta A* **185,** 27–34 (2017).
131. Thawarkar, S., Thombare, B., Khupse, N. D. *New J. Chem.* **41,** 12989–12995 (2017).
132. Yu, W., Xie, H. *J Nanomater* **2012,** 4358873 (2012).
133. Durmanov, N.N.,Guliev, R.R., Eremenko, A. V., Boginskaya, I. A., Ryzhikov, I. A., Trifonova, E. A., Putlyaev, E. V., Mukhin, A. N., Kalnov, S. L., Balandina, M. V., Tkachuk, A. P., Gushchin, V. A., Sarychev, A. K., Lagarkov, A. N., Rodionov, I. A., Gabidullin, A. R., Kurochkin, I. N. *Sens. Actuat B-Chem* **257,** 37–47 (2018).
134. Wu, F., Wang, W., Hua, J., Xu, Z.. Li, F. *Sci Rep-UK* **6,** 1–7 (2016).
135. Hu, J., Sanz-Rodríguez, F., Rivero, F., Rodríguez, E. M., Torres, R. A., Ortgies, D. H., Solé, J. G., Alfonso, F., Jaque, D. *Nano Res* **11,** 676–685 (2018).
136. de Oliveira, J.F.A., Saito, Â., Bido, A.T., Kobarg, J., Stassen, H.K., Cardoso, M.B. *Sci Rep-UK* **7,** 1–10 (2017).
137. Yu, K., Lu, F., Li, Q., Chen, H., Lu, B., Liu, J., Li, Z., Dai, F., Wu, D., Lan, G. *Sci Rep-UK* **7,** 1–13 (2017).
138. Rycenga, M., Cobley, C.M., Zeng, J., Li, W., Moran, C. H., Zhang, Q., Qin, D., Xia, Y. *Chem Rev* **111,** 3669–3712 (2011).
139. Mayer, K. M., Hafner, J. H. *Chem Rev* **111,** 3828–3857 (2011).
140. Willets, K. A., Van Duyne, R. P. *Annu Rev Phys Chem* **58,** 267–297 (2007).
141. Liz-Marzán, L. M. *Langmuir* **22,** 32–41 (2006).
142. Morones, J.R., Elechiguerra, J.L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J. B., Ramírez, J. T., Yacaman, M. J. *Nanotechnology* **16,** 2346–2353 (2005).
143. Beyth, N., Houri-haddad, Y., Domb, A., Khan, W., Hazan, R. *Evid-Based Compl Alt* **2015,** 246012 (2015).
144. Marambio-Jones, C., Hoek, E. M. V. *J Nanopart Res* **12,** 1531–1551 (2010).
145. Akgun, B. A., Mellott, N. P., Durucan, C. *J. Sol-Gel Sci Technol* **62,** 240–251 (2012).
146. Chen, Z., Qiu, L., Tian, Y., Lee, Y-I., Hou, X., Wu, L. *Anal Methods* **9,** 3105–3113 (2017).
147. Ziegler, M., Yüksel, S., Goerke, S.,Weber, K., Cialla-May, D., Popp, J., Pollok, K., Wang, D., Langenhosrt, F., Hübner, U., Schaaf, P., Meyer, H-G. *Adv Mater Technol* **2,** 1–7 (2017).
148. Karakouz, T., Maoz, B. M., Lando, G., Vaskevich, A., Rubinstein, I. *Appl Mater Interfaces* **3,** 978–987 (2011).
149. Babapour, A., Akhavan, O., Azimirad, R., Moshfegh, A. Z. *Nanotechnology* **17,** 763–771 (2006).
150. Akgun, B. A., Wren, A. W., Durucan, C., Towler, M. R., Mellott, N. P. *J Sol-Gel Sci Technol* **59,** 228–238 (2011).
151. Della Gaspera, E., Karg, M., Baldauf, J., Jasieniak, J., Maggioni, G., Martucci, A. *Langmuir* **27,** 13739–13747 (2011).

152. Caldas, E.M., de Menezes, E.W., Pizzolato, T.M., Dias, S. L. P., Costa, T. M. H., Arenas, L. T., Benvenutti, E. V. *J Sol-Gel Sci TechnolTechnology* **72,** 282–289 (2014).
153. Nairi, V., Medda, L., Monduzzi, M., Salis, A. *J Colloid Interf Sci* **497,** 217–225 (2017).
154. Bayal, N., Singh, R., Polshettiwar, V. *Chem Eur J* **10,** 2182–2191 (2017).
155. Hou, W., Liu, Z., Pavaskar, P., Hung, W. H., Cronin, S. B. *J Catal* **277,** 149–153 (2011).
156. Babu, V. J., Vempati, S., Uyar, T., Ramakrishna, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17,** 2960–2986 (2015).
157. Hou, W., Hung, W.H., Pavaskar, P., Goeppert, A., Aykol, M., Cronin, S.B. *ACS Catal* **1,** 929–936 (2011).
158. Hou, W., Cronin, S. B. *Adv Funct Mater* **23,** 1612–1619 (2013).
159. Tian, J., Zhao, Z., Kumar, A., Boughton, R. I., Liu, H. *Chem. Soc. Rev.* **43,** 6920–6937 (2014).
160. Qian, K., Sweeny, B.C., Johnston-Peck, A.C., Niu, W., Graham, J. O., DuChene, J. S., Qiu, J., Wang, Y-C., Engelhard, M. H., Su, D., Stach, E. A., Wei, W. D. *J Am Chem Soc* **136,** 9842–9845 (2014).
161. Ismail, A. A., Bahnemann, D. W. *Sol Energ Mat Sol C* **128,** 85–101 (2014).
162. Scanlon, M. D., Peljo, P., Méndez, M. A., Smirnov, E., Girault, H. H. *Chem. Sci.* **6,** 2705–2720 (2015).
163. Yoshida, R., Suzuki, Y., Yoshikawa, S.. *Mater Chem Phys* **91,** 409–416 (2005).
164. Wong, C. L., Tan, Y. N., Mohamed, A. R. *J Env. Manag.* **92,** 1669–1680 (2011).
165. Subramaniam, M.N., Goh, P.S., Abdullah, N., Lau, W.J., Ng, B.C., Ismail, A.F. *J Nanopart Res* **19,** 220 (2017).
166. Tsai, C. C., Teng, H. *Chem Mater* **16,** 4352–4358 (2004).
167. Lee, K., Mazare, A., Schmuki, P. *Chem Rev* **114,** 9385–9454 (2014).
168. Ma, R., Bando, Y., Sasaki, T. *J Phys Chem B* **108,** 2115–2119 (2004).
169. Wang, W., Varghese, O.K., Paulose, M., Grimes, C.A., Wang, Q., Dickey, E.C. *J Mater Res* **19,** 417–422 (2004).
170. Jiang, Q., Wu, Z. Y., Wang, Y. M., Cao, Y., Zhou, C. F., Zhu, J. H. *J Mater Chem* **16,** 1536–1542 (2006).
171. Laranjo, M.T., Ricardi, N.C., Arenas, L.T., Benvenutti, E. V., de Oliveira, M. C., Santos, M. J. L., Costa, T. M. H. *J Sol-Gel Sci Technol* **72,** 273–281 (2014).
172. Ullah, S., Ferreira-Neto, E.P., Pasa, A.A., Alcântara, C. C. J., Acuña, J. J. S., Bilmes, S. A., Ricci, M. L. M., Landers, R., Fermino, T. Z., Rodrigues-Filho, U. P. *Appl Catal B-Environ* **179,** 333–343 (2015).
173. Barnard, A. S., Xu, H. *ACS Nano* **2,** 2237–2242 (2008).
174. Tsai, C. C., Teng, H. *Chem Mater* **18,** 367–373 (2006).
175. Muscat, J., Swamy, V., Harrison, N. M. *Phys Rev B* **65,** 2241121–22411215 (2002).
176. Boury, B., Corriu, R. J. P., Le Strat, V., Nuñez, R. *Dalt. Trans* **1,** 4535–4540 (1999).
177. Shimi, H. I. El, Attia, N. K., Diwani, G. I. El, Sheltawy, S. T. El. *Int J Energ Res* **40,** 1743–1756 (2016).

178. Karazhanov, S. Z., Ravindran, P., Fjellvag, H., Svensson, B. G. *J Appl Phys* **106,** 123701 (2009).
179. Basavaraj, R. B., Nagabhushana, H., Prasad, B. D., Vijayakumar, G. R. *Ultrason Sonochem* **34,** 700–712 (2017).
180. Takesue, M., Hayashi, H., Smith, R. L. *Prog Cryst Growth Ch* **55,** 98–124 (2009).
181. Validžić, I. L., Mitrić, M., Jokić, B. M., Čomor, M. I. *Mater Lett* **85,** 138–141 (2012).
182. de Antoni, L.O., de Menezes, E.W., Loguercio, L.F., Rodrigues, M. R. F., de Andrade, R. L., Costa, T. M. H., Benvenutti, E. V., Santos, J. F. L., Santos, M. J. L. *Mater Chem Phys* **206,** 204–212 (2018).
183. Buchner, S., Pereira, A. S., De Lima, J. C., Balzaretti, N. M. *J Non-Cryst Solids* **387,** 112–116 (2014).
184. Costa, T. M. H., Gallas, M. R., Benvenutti, E. V., da Jornada, J. A. H. *J Non-Cryst Solids* **220,** 195–201 (1997).
185. Wood, D. L., Rabinovich, E. M. *Appl Spectrosc* **43,** 263–267 (1989).
186. Colthup, N. B., Daly, L. H., Wiberley, S. E. *Introduction to infrared and raman spectroscopy*. (Academic Press, 1975).
187. Nasseri, M. A., Sadeghzadeh, S. M. *J Iran Chem Soc* **11,** 27–33 (2014).
188. Arenas, L.T., Langaro, A., Gushikem, Y., Moro, C.C., Benvenutti, E. V., Costa, T.M.H. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **28,** 51–56 (2003).
189. Fidalgo, A., Ilharco, L. M. *J Non-Cryst Solids* **283,** 144–154 (2001).
190. Park, E. S., Ro, H. W., Nguyen, C. V., Jaffe, R. L., Yoon, D. Y. *Chem Mater* **20,** 1548–1554 (2008).
191. Jerman, I., Mihelčič, M., Verhovek, D., Kovač, J., Orel, B. *Sol Energ Mat Sol C* **95,** 423–431 (2011).
192. Albrecht, M. G., Blanchette, C. *J Electrochem Soc* **145,** 4019–4025 (1998).
193. Parker, S. F. *Spectrochim Acta A* **171,** 222–228 (2017).
194. Blanco, I., Bottino, F. A., Cicala, G., Latteri, A., Recca, A. *Polym Degrad Stabil* **134,** 322–327 (2016).
195. Arenas, L.T., Pinheiro, A.C., Ferreira, J.D., Livotto, P, R., Pereira, V. P., Gallas, M. R., Gushiken, Y., Costa, T. M. H., Benvenutti, E. V. *J Colloid Interf Sci* **318,** 96–102 (2008).
196. Shimoda, K., Okuno, M., Syono, Y., Kikuchi, M., Fukuoka, K., Koyano, M., Katayama, S. *Phys Chem Min.* **31,** 532–542 (2004).
197. Nair, B. P., Pavithran, C. *Langmuir* **26,** 730–735 (2010).
198. Juan, L., Zhimin, Z., Anchun, M., Lei, L., Jingchao, Z. *Int J Nanomed* **5,** 261–267 (2010).
199. Creighton, J. A., Blatchford, C. G., Albrecht, M. G. *J Chem Soc Faraday T* **75,** 790–798 (1979).
200. Thormahlen, I., Straub, J., Grigull, U. *J Phys Chem Ref Data* **14,** 933–945 (1985).
201. Ha, J. W. *Chem Phys Lett* **676,** 65–69 (2017).
202. Das, P., Barua, S., Sarkar, S., Chatterjee, S. K., Mukherjee, S., Goswami, L., Das, S., Bhattacharya, S., Karak, N., Bhattacharya, S. S. *Geoderma* **314,** 73–84 (2018).

203. Kuo, P., Chen, W. *J. Phys. Chem. B.* **107,** 11267–11272 (2003).
204. Zheng, J., Stevenson, M. S., Hikida, R. S., Patten, P. G. Van. *J. Phys. Chem. B.* **106,** 1252–1255 (2002).
205. Raghavan, D., VanLandingham, M., Gu, X., Nguyen, T. *Langmuir* **16,** 9448–9459 (2000).
206. Kong, H., Jang, J. *Biomacromolecules* **9,** 2677–2681 (2008).
207. Singh, S. C., Mishra, S. K., Srivastava, R. K., Gopal, R. *J Phys Chem C* **114,** 17374–17384 (2010).
208. Schön, G. *Acta Chem Scand* **27,** 2623–2633 (1973).
209. Kendall, K., Kendall, M., Rehfeldt, F. *Adhesion of cells, viruses and nanoparticles*. (Springer, 2011).
210. Morones, J.R., Elechiguerra, J.L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J. B., Ramírez, J. T., Yacaman, M. J. *Nanotechnology* **16,** 2346–53 (2005).
211. Ali, S., Granbohm, H., Ge, Y., Singh, V.K., Nilsén. F.,Hannula, S.P. *J Mater. Sci* **51,** 7322–7335 (2016).
212. Han, S. Z., Lee, H. M., Kwon, H. *J Non-Cryst Solids* **170,** 199–204 (1994).
213. Webb, P. A., Orr, C., Camp, R. W., Olivier, J. P., Yunes, Y. S. *Analytical methods in fine particle technology*. (Micromeritics Instrumental Corporation, 1997).
214. Chen, Q., Du, G. H., Zhang, S., Peng, L. M. *Acta Crystallogr B* **58,** 587–593 (2002).
215. Feist, T. P., Davies, P. K. *J Solid State Chem* **101,** 275–295 (1992).
216. Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquérol, J., Siemieniewka, T. *Pure Appl. Chem.* **57,** 603–619 (1985).
217. Morgado, E., Jardim, P.M., Marinkovic, B.A., Rizzo, F. C., de Abreu, M. A. S., Zotin, J. L., Araújo, A. S. *Nanotechnol* **18,** 10pp (2007).
218. Rasalingam, S., Peng, R., Koodali, R. T. *J Nanom.* **2014,** 617405 (2014).
219. Wan, Y., Liu, P., Yang, Z., Raman, S.R., Xiong, G., Luo, H. *Acta Mater* **93,** 138–143 (2015).
220. Crossland, E.J.W., Noel, N., Sivaram, V., Leijtens, T., Alexander-Webber, J.A., Snaith H.J. *Nature* **495,** 215–219 (2013).
221. Lu, T. *et al.* JMST2017. *J Mater Sci Technol* **33,** 300–304 (2017).
222. An, H.R., Park, S.Y., Huh, J.Y., Kim, H., Lee, Y-C., Lee, Y. B., Hong, Y. C., Lee, H. U. *Appl Catal B- Env.* **211,** 126–136 (2017).
223. Chen, J.S., Tan, Y.L., Li, C.M., Cheah, Y. L., Luan, D., Madhavi, S., Boey, F. Y. C., Archer, L. A., Lou, X. W. *J Am Chem Soc* **132,** 6124–6130 (2010).
224. Hecht, H. G. *J Res Nat Bur Stand* **80,** 567–583 (1976).
225. Kukovecz, Á., Kordás, K., Kiss, J., Kónya, Z. *Surf Sci Rep* **71,** 473–546 (2016).
226. Yu, J-G., Yu, H-G., Cheng, B., Zhao, X-J., Yu, J.C., Ho, W.-K. *J Phys Chem B* **107,** 13871–13879 (2003).
227. Anderson, C., Bard, A. J. *J Phys Chem* **99,** 9882–9885 (1995).
228. Ziolli, R. L., Jardim, W. F. *Quim Nov.* **21,** 319–325 (1998).

229. Sarina, S., Bai, S., Huang, Y., Chen, C., Jia, J., Jaatinen, E., Ayoko, G. A., Bao, Z., Zhu, H. *Green Chem* **16,** 331–341 (2014).
230. Deacon, G. B., Phillips, R. J. *Coord. Chem Rev* **33,** 227–250 (1980).
231. Curtis, N. F. *J Chem Soc* 1579–1584 (1968).
232. Persson, P., Karlsson, M., Öhman, L. O. *Geochim Cosmochim Acta* **62,** 3657–3668 (1998).
233. Deacon, G. B., Huber, F., Phillips, R. J. *Inorg Chim Acta* **104,** 41–45 (1985).
234. Leśniak, M., Gajek, M., Partyka, J., Sitarz, M. *J Therm Anal Calorim* **130,** 165–176 (2017).
235. Waclawska, I., Szumera, M., Sulowska, J. *J Alloy Compd* **666,** 352–358 (2016).
236. Anseau, M. R., Leung, J. P., Sahai, N., Swaddle, T. W. *Inorg Chem* **44,** 8023–8032 (2005).
237. Griblot, J., Bonnelle, A. M., Petit, F. *Inorg Chem Acta* **34,** 29–36 (1979).
238. Escard, J., Mavel, G., Guerchais, J. E., Kergoat, R. *Inorg Chem* **13,** 695–701 (1974).
239. Kaushik, V. K. *J Electron Spectrosc* **56,** 273–277 (1991).
240. Burger, K., Tschismarov, F., Ebel, H. *J Electron Spectrosc* **10,** 461–465 (1977).
241. Yue, J., Epstein, A. J. *Macromolecules* **24,** 4441–4445 (1991).
242. Loh, F. C., Tan, K. L., Tang, E. T. *Eur Polym J* **27,** 1055–1063 (1991).
243. Gray, R. C., Carver, J. C., Hercules, D. M. *J Electron Spectrosc* **8,** 343–357 (1976).
244. Gong, H. Y., Li, X. H., Zhang, Z. J., Chin, J. *Inorg Chem* **3,** 426–430 (2006).
245. Dake, L. S., Baer, D. R., Zachara, J. M. *Surf Interface Anal* **14,** 71–75 (1989).
246. Deroubaix, G., Marcus, P. *Surf Interface Anal* **18,** 39–46 (1992).
247. Mar, L. G., Timbrell, P. Y., Lamb, R. N. *Thin Solid Films* **223,** 341–347 (1993).
248. Lindberg, B. J., Hedman, J. *J Chem Scr* **7,** 155–166 (1975).
249. Yin, Z., Ding, Z., Hu, H., Liu, K., Chen, Q. *Hydrometallurgy* **103,** 215–220 (2010).
250. Xu, C., Chun, J., Rho, K., Kim, D. E. *Nanotechnology* **16,** 2808–2812 (2005).
251. Wei, Q., Meng, G., Ye, M., An, X., Hao, Y., Zhang, L. *J Phys Chem C* **111,** 1924–1928 (2007).
252. Maensiri, S., Laokul, P., Promarak, V. *J Cryst Growth* **289,** 102–106 (2006).
253. Özgür, Ü., Alivov, Y.I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Dogan, S., Avrutin, V., Cho, S. –J., Morkoç, H. *J Appl Phys* **98,** 41301 (2005).