



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**LUIZ PEREIRA DA COSTA**

**CONTROLE MORFOLÓGICO DE NANOPARTÍCULAS DE  
PRATA E NANOESTRUTURAS DO TIPO CAROÇO-CASCA**

**Ag@SnO<sub>2</sub>**

**TESE APRESENTADA AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA  
UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR  
EM CIÊNCIAS.**

**ORIENTADOR: PROF. DR. ITALO ODONE MAZALI**

**CO-ORIENTADOR: PROF. DR. FERNANDO APARECIDO SIGOLI**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR  
LUIZ PEREIRA DA COSTA, ORIENTADA PELO PROF. DR. ITALO ODONE MAZALI.**

---

Assinatura do Orientador

**Campinas, 2011**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR LEDENICE SIMÃO MARTINS- CRB8/3911 -  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

C823c Costa, Luiz Pereira da (1973-).  
Controle morfológico de nanopartículas de prata e nanoestruturas do tipo caroço-casca Ag@SnO<sub>2</sub> / Luiz Pereira da Costa. – Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Ítalo Odone Mazali.  
Coorientador: Fernando Aparecido Sígoli.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Nanotecnologia. 2. Nanopartículas de prata.  
3. Material mesoporoso. 4. Caroço-casca. I. Mazali, Ítalo Odone. II. Sígoli, Fernando Aparecido. III Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em inglês:** Morphological control of silver nanoparticles and nanostructures like core-shell Ag@SnO<sub>2</sub>

**Palavras-chave em inglês:**

Nanotechnology  
Silver nanoparticles  
Porous materials  
Core-shell

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Titulação:** Doutor em Ciências

**Banca examinadora:**

Ítalo Odone Mazali [Orientador]  
Maria do Carmo Gonçalves  
Heloise de Oliveira Pastore  
Iara de Fátima Gimenez  
Cid Bartolomeu de Araújo

**Data de defesa:** 16/12/2011

**Programa de pós-graduação:** Química



## ***Dedico esta Tese ao meu grande Amor...***

*Durante muito tempo, ouvi: “...onde pensa que quer chegar...?!”, “...Certas coisas não são para pobre...!”; com você passei a ouvir: **“Vai que você é capaz, não desista nunca dos seus sonhos nem das suas potencialidades”**. Isso me fez perceber o quanto me amas e acredita em mim, por isso e por tudo que vivemos é que te amo para sempre e esta tese é para você Elizabeth (MÔ).*



# ***AGRADECIMENTOS***

Ao Instituto de Química da UNICAMP, pela oportunidade de realização desta tese e toda infra-estrutura disponibilizada.

Ao *Prof. Dr. Italo Odone Mazali*, pela recepção no seu laboratório, confiança, disposição em sempre discutir todos os aspectos que conduziram bem este trabalho, além da paciência, amizade, respeito e ensinamentos de vida. Um dos maiores aprendizados está em conduzir com seriedade, honestidade e muito respeito à máquina pública, todos os compromissos assumidos.

Ao *Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli*, pela co-orientação, entusiasmo e discussões propostas neste trabalho. Agradeço também por todos os desafios apresentados, pois sempre serviram para que eu percebesse até onde seria capaz de ir, espero tê-los respondido à altura.

Ao *CNPq* pela bolsa concedida, sem a qual a realização deste trabalho seria impossível.

A todos os órgãos de fomento a pesquisa (FAPESP, CAPES) e aos projetos que forneceram infra-estrutura sem a qual não realizaria este trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), pela possibilidade de me tornar usuário do Microscópio Eletrônico de Transmissão (JEOL-MS-2100), equipamento decisivo nas análises deste trabalho. Um agradecimento muito especial aos pesquisadores Drs. Conrado Afonso, Jefferson Bettini, Marina Magnani e Luciano Montoro, pelos ensinamentos, paciência e toda contribuição no meu treinamento e obtenção de imagens.

Aos Profs. Drs.: Inez Valéria Pagotto Yoshida, Heloise de Oliveira Pastore (Lolly) e Rene Alfonso Nome Silva, pelas discussões e contribuições na banca de qualificação de área.

Aos profissionais que fazem a comissão de pós-graduação do IQ, por todo suporte que nos oferece. Um agradecimento muito especial a Izabel Calasso (BEL), que é uma mãe para todos os pós-graduandos, sempre disposta a ajudar e orientar em cada passo que devemos seguir.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Funcionais (LMF), pelo convívio e contribuições durante esse tempo, especialmente ao Mathias (Matheus), pelos ensinamentos de recursos de alguns programas e cálculos e pelas profícuas discussões científicas, além das palavras de incentivo e bobagens que ajudavam a relaxar. Fabiana Corbi (mãe da DUDA), que chegou com seu jeito meigo e amável sempre disposta a ajudar. Ao mais novo membro do grupo, João Paulo, que chegou trazendo-me um desafio novo e disposto a integrar o elenco do LMF com paciência e sabedoria. Às amiguinhas (Emille e Crismagricela), ao Rafael Gaspar pelas contribuições com a informática e à imprescindível Renata Sigrist, que não só uma técnica de laboratório tornou-se estrela fundamental na constelação do LMF, muito obrigado pela paciência, disponibilidade em ajudar o tempo todo e pelos momentos de descontração também.

Aos colegas do Laboratório de Química do Estado Sólido, especialmente a Paulinho e Natália, pela atenção no uso do espectrofotômetro de absorção na região do UV-Vis.

À *Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore* (Lolly), gostaria de agradecer pelo carinho e boa recepção no seu laboratório, preocupação com o desenvolvimento deste trabalho e cessão das imprescindíveis matrizes lamelares, e disponibilidade em contribuir com aspecto geral desta tese.

Ao *Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem*, pela simpatia, atenção e sempre boa recepção no seu laboratório, cessão das matrizes de sílica mesoporosa fundamentais no desenvolvimento desta tese.

Aos *Profs. Drs. André Luiz Barboza Formiga*, pelas contribuições em artigo e tese, *Pedro Paulo Corbi* pelas discussões e idéias, *Maria do Carmo Gonçalves* pelo carinho e discussões sobre microscopia.

Ao *Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota* e seu orientando de pós-doutorado Mauricio Hilgemann e a técnica Rúbia M. Rapelli, pelas medidas de Karl Fisher e de voltametria cíclica.

Aos membros da banca de defesa desta tese, Prof. Drs. Cid Bartolomeu Araújo (DF-UFPE), Iara de Fátima Gimenez (DQI-UFS), Maria do Carmo Gonçalves (IQ-UNICAMP), Heloise de Oliveira Pastore (IQ-UNICAMP), pela disponibilidade em compor a banca avaliadora deste trabalho, bem como pelas contribuições apresentadas com o objetivo de refinar ainda mais as discussões desta tese.

Aos técnicos, Cláudia Martelli (UV-Vis), Raquel Miller (XRD), Daniel Razzo (SEM), Márcia Antonelli (FTIR), Priscila Andrade (ASAP-CHN) e Rita Souza (GC-MS), pela paciência e colaboração, sem vocês este trabalho não teria acontecido.

Todos os profissionais administrativos e dos serviços básicos, que preparam toda essa estrutura que usamos no desenvolvimento dos nossos trabalhos.

Aos amigos Elaine Lopes e Cleverton, que carinhosamente me receberam e hospedaram na sua casa quando da minha chegada em Campinas, além das palavras de apoio e incentivo ao longo dessa trajetória.

Aos amigos-irmãos, Marcelo e Jackeline, que embora sejamos conterrâneos foi em Campinas que nos conhecemos e tornamo-nos tão amigos, amo muito vocês.

Camila Maroneze (*CABRUNCA*) você é uma grande pesquisadora, uma amiga que a vida me apresentou em Campinas, muito obrigado pelo carinho, amizade e tanta contribuição na minha formação e desenvolvimento desta tese e a Natália Fattori, mas nova parceira de pesquisa valeu por tudo.

Fernando Quites, meu muito obrigado pelas colaborações, desde estudos nas disciplinas que fizemos ao artigo que escrevemos e material utilizado nesta tese e a Hipássia Marcondes pela ajuda com as matrizes de  $\text{Na}^+$ -Magadiíta e  $\text{CTA}^+$ -Magadiíta.

À Dra. Renatha Pavani, pelo profissionalismo e ajuda na busca de um equilíbrio emocional necessário para enfrentar as adversidades e tomada de decisões.

A todos os amigos conquistados ao longo dessa caminhada, Ramon, Vaeudo, Ricardo, Kaline, Zeine (Passarai), Leliz, Fernando Volpi, Irlene e Tiaguinho, Lucas, Luiz Carlos, Mendelson, Daniel Correia, Ana Lúcia, Syed, Adnan, Abdur, Flamys Lena, Mathias e Darlene Strauss, Solânea, Karine, Tereza, Érica Munsignatti (mãe das gêmeas), Raquel Dominguez, Lívia Paulia, Pedro, Igor. Glauciene, que pessoa de coração bom, com a qual tive a oportunidade de conviver, muito obrigado pelo carinho e amizade.

Especialmente a Isadora Eckardt, *Dear Teacher*, que mais que uma professora tornou-se uma irmã querida, que sempre esteve ao meu lado, dando apoio e incentivando nos momentos difíceis e dando risadas em momentos de descontração e ao seu namorado Wellington (W), pela amizade, carinho e companheirismo.

Aos meus primos (Claudinei e Sirlei, Claudionor e Ana, Celinha, Juraci, Donizete, Lourdes) e suas famílias, Tia Lindinalva e Tio Valentin, que me acolheram prontamente em

suas casas, o que tornou mais aconchegante a vida em Campinas, ao primo Anderson, um menino de ouro de quem tanto abusei pegando carona até o Largo do Pará.

Aos amigos de Aracaju, que sempre estiveram na torcida e esperando meu retorno, Ana Tereza (Aninha) e família, amo muito vocês. Fabiane e Rogério, Tereza e Reginaldo, Célia e Francisco, Conceição, Tuca, Paulinho e Maria, Nelo e Kil, Lilian, Sérgio e Daniela, Salete (e família) e Tarcisio, Dorinha, Brancilene muito obrigado por cuidar do nosso apartamento.

Amigos da UFS, Profs. Drs. Antônio Reinaldo Cestari e Eunice Vieira Fragoso, Adriano Antunes e Ana Paula (Paulinha), Iara de Fátima Gimenez, Acácia, Brancilene, a D. Elisa, Marília, Gabriela e Eduardo.

Amigos da Universidade Tiradentes, Profs. Drs. Francine Padilha, Juliana Cardoso e Ricardo Luiz, muito obrigado pelo carinho com que sempre me receberam e pelos nossos momentos de discussão científica e boas risadas.

Aos meus familiares que de alguma forma torceram por essa realização, especialmente aos meus sobrinhos e seus filhos, saibam que essa trajetória é um exemplo do quanto podemos alcançar quando temos objetivos firmes, independente de origens e histórico familiar.

A todos que dirigiram suas bênçãos sobre mim e pediram a DEUS proteção e luz nesse caminho trilhado, especialmente D. Lourdes (mãe de Aninha) e D. Augusta, mães espirituais que a vida me presenteou.

À mulher da minha vida, Elizabeth (MÔ), sem seu estímulo, paciência, amor incondicional, orações e torcida nada disso seria possível, você é muito importante para mim.

Ao Patrono da vida, DEUS, pela saúde e disposição que me deu, para encarar mais este desafio. Nossa Senhora das Graças, MÃE AMADA, que sempre está me protegendo, me abençoando, intercedendo junto ao PAI por mim e por todas as minhas REALIZAÇÕES.

# ***DADOS CURRICULARES***

## **DADOS PESSOAIS:**

**Nome:** Luiz Pereira da Costa

**Filiação:** José Pereira da Costa (*in memorian*) e Maia de Lourdes da Costa

**Nascimento:** 12 de dezembro de 1973

**Naturalidade:** Aracaju, SE

**Nacionalidade:** Brasileiro

**Documento de Identidade (RG):** 1.044.147 SSP-SE

## **FORMAÇÃO ACADÊMICA:**

**03/2008 – 12/2011**

**Doutorado em Química**, Instituto de Química – UNICAMP.

**Título: Controle morfológico de nanopartículas de prata e nanoestruturas do tipo caroço-casca Ag@SnO<sub>2</sub>.**

Área: Química Inorgânica                      Apoio: CNPq

Orientador: Prof. Dr. Italo Odone Mazali

Co-Orientador: Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli

**02/2006 – 02/2008**

**Mestrado em Química**, Universidade Federal de Sergipe (UFS).

**Título: Cinética de adsorção de corante catiônico em membranas de alginato de sódio.**

Área: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Antonio Reinaldo Cestari

**02/2006 – 12/2006**

**Especialização em Ensino de Ciências da Natureza (Ênfase em Química)**, Universidade Potiguar (UIP), Natal – RN.

Área: Ensino de Química

Orientadora: Profa. Dra. Vera Trevisan.

02/1997 – 12/2003

**Graduação em Licenciatura Plena em Química**, Universidade Federal de Sergipe (UFS), Sergipe - SE.

## **TRABALHOS COM RESUMO EM CONGRESSO NACIONAL**

- Silva, Adjane da Costa Tourinho E; da Costa, L. P. *Os Modelos no Ensino de Cinética Química*. In: XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador-BA.
- da Costa, L. P., Cestari, A. R., Vieira E. F. S. *Cinética de adsorção de corante catiônico em membranas de alginato de sódio*. 32ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza-CE.
- da Costa, L. P., Sigoli, F. A., Mazali, I. O. *Obtenção e crescimento de nanopartículas de prata em N,N-dimetilformamida*. 32ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza-CE.
- da Costa, L. P., Silva, J. M. S., Souza, E. R., Sigoli, F. A., Mazali, I. O. *Obtenção e crescimento de nanopartículas de prata em N,N-dimetilformamida*. 20ª Reunião Anual do Laboratório Nacional de Luz Síncrontron, 2010, Campinas-SP.
- da Costa, L. P., Sigoli, F. A., Mazali, I. O. *Síntese “one-pot” de nanopartículas caroço@casca Ag@SnO<sub>2</sub>*. 33ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia-SP.
- da Costa, Luiz P., Sigoli, F. A., Mazali, I. O. *Síntese de nanopartículas caroço@casca Ag@SnO<sub>2</sub>*. 21ª Reunião Anual do Laboratório Nacional de Luz Síncrontron, 2011, Campinas-SP.
- da Costa, L. P., Formiga, A. L. B., Sigoli, F. A., Mazali, I. O. *Estudo comparativo da formação de nanopartículas de prata pela redução química em N,N-dimetilacetamida e N,N-dimetilformamida*. 34ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis-SC.
- da Costa, L. P., Maroneze, C. M., Sigoli, F. A., Gushikem, Y., Mazali, I. O. *Síntese de nanopartículas de prata confinadas em canais de SBA-15 livre de funcionalização*. 34ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis-SC.

- Quites, F. J., da Costa, L. P., Sigoli, F. A., Mazali, I. O., Pastore, H. O. *Controle da Morfologia de Nanopartículas de Prata Exercido pelo Suporte Lamelar: Como Crescer em Espaços Pequenos*. 34ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis-SC.

## **TRABALHOS COMPLETOS EM CONGRESSO NACIONAL**

- da Costa, L. P., Correa, D. N., Domingos, R. P., Mazali, I. O. *Obtenção de vitrocerâmicas porosas funcionais a partir do sistema  $Li_2O.SnO.CaO.P_2O_5$* . In: XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, 2008, Porto de Galinhas, PE. Sociedade Brasileira de Cerâmica, 2008. CD-Rom.

- da Costa, L. P., Silva, S. B. T., Correa, S. J. P., Padilha, F. F., Júnior, R. L. C. A., Cardoso, J. C. *Caracterização morfológica e mecânica de filmes de colágeno modificados com extrato de frutos de genipa americana*. In: XIX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, 2010, Campos de Jordão, SP. Sociedade Brasileira de Cerâmica, 2010. CD-Rom.

## **TRABALHOS COM RESUMO EM CONGRESSO INTERNACIONAL**

- Maroneze, C. M. da Costa, L. P., Sigoli, F. A., Gushikem Y., Mazali, I. O., *One-step Preparation of Silver Nanoparticles in SBA-15 Channels*. X International Conference on Nanostructured Materials. September, 2010, Rome-Italy.

- da Costa, L. P., Formiga, A. L. B., Sigoli, F. A., Mazali, I. O., *Spontaneous formation of highly dispersed spheroidal metal silver nanoparticles in surfactant-free N,N-dimethylacetamide*. E-MRS Spring Meeting, May 2011, Nice-France.

- da Costa L. P., Quites, F. J., Pastore, H. O., Sigoli, F. A., Mazali, I. O., *Morphology control of metal silver nanoparticles in lamellar host materials*. E-MRS Spring Meeting. May 2011, Nice-France.

- Quites, F. J., da Costa, L. P., Sigoli, F. A., Mazali, I. O., Pastore, H. O., *Generation of silver nanoparticles with controlled morphology into layered materials*. 16<sup>th</sup> International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC 16). May 2011, Czech Republic.

## ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS INDEXADOS

- Cestari, A. R., Vieira, E. F. S., Vieira, G. S., da Costa, L. P., Tavares, A. M. G., Loh, W., Airoidi, C., The removal of reactive dyes from aqueous solutions using chemically modified mesoporous silica in the presence of anionic surfactant - The temperature dependence and a thermodynamic multivariate analysis, *J. Hazard. Mater.*, 161, 307-316, 2009.
- Vieira, E. F. S., da Costa, L. P., Cestari, A. R., Preparation and Characterization of Polyalginate–Glutaraldehyde Membranes-Swelling Analysis by Microcalorimetry and Adsorption Kinetics of Cationic Dye, *J. Appl. Polym. Sci.*, 118, 857-865, 2010.
- Araújo, A. A. S., Nunes, P. S., Bezerra, M. S., da Costa, L. P., Cardoso, J. C., Albuquerque Jr., R. L. C., Rodrigues, M. O., Barin, G. B., da Silva, F. A., Thermal characterization of usnic acid/collagen-based films, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 99, 1011-1014, 2010.
- Maroneze, C. M., da Costa, L. P., Sigoli, F. A., Gushikem, Y., Mazali, I. O., One-step preparation of silver nanoparticles confined in functionalized-free SBA-15 channels, *Synth. Met.*, 160, 2099-2103, 2010.
- da Costa, L.P., Formiga, A. L. B., Mazali, I. O., Sigoli, F. A., Spontaneous formation of highly dispersed spheroidal metallic silver nanoparticles in surfactant-free N,N-dimethylacetamide, *Synth. Met.*, 161, 1517-1521, 2011.

## ARTIGOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS EM PERIÓDICOS NÃO INDEXADOS

- da Costa, L. P., Maroneze, C. M., Sigoli, F. A., Gushikem, Y., Mazali, I. O., Preparation of silver nanoparticles confined in SBA-15 channels. *Activity Report 2009 of Brazilian Synchrotron Light Laboratory.*
- da Costa, L. P., Formiga, A. L. B., Sigoli, F. A., Mazali, I. O., Synthesis of highly dispersed spheroidal metallic silver nanoparticles in surfactant-free N,N-dimethylacetamide, *Activity Report 2010 of Brazilian Synchrotron Light Laboratory.*

## **PARTICIPAÇÃO EM CURSOS E TREINAMENTOS**

- Treinamento para operação do Microscópio Eletrônico de Transmissão – TEM-JEOL-MS-2100, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LME-LNLS), 2010, Campinas-SP.
- Treinamento e utilização do Espectrômetro UV-Vis-NIR CARY 5G, no Instituto de Química da Unicamp.
- Curso de Espectroscopia Vibracional Prof. Oswaldo Sala, de 20 a 22/07/2009 no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.
- Curso: “Eletroquímica de materiais nanoestruturados” Ministrado por Frank Nelson Crespilho (UFABC) durante a 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, maio de 2009, Fortaleza-CE.
- Curso: "Explorando a escala nanométrica com espectroscopia Raman: caracterização de nanomateriais e observação de novos fenômenos", ministrado por Antonio G. Souza (UFC) Italo Odone Mazali (UNICAMP) durante a 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, maio de 2011, Florianópolis-SC.



# ***RESUMO***

## ***Controle morfológico de nanopartículas de prata e nanoestruturas do tipo caroço-casca Ag@SnO<sub>2</sub>***

Neste trabalho foi empregada uma rota de síntese de nanopartículas de prata metálica (NPAg), via redução química de um sal precursor do metal, usando o solvente orgânico N,N-dimetilacetamida (DMA) como agente de redução e estabilização. Foi feito estudo comparativo com a síntese usando o solvente N,N-dimetilformamida (DMF), a fim de relacionar efeito de coordenação das moléculas dos solventes aos íons Ag<sup>+</sup> e o efetivo controle de morfologia, tamanho e grau de dispersão das NPAg formadas. O solvente DMA apresentou maior eficiência no controle do tamanho de NPAg (4-10 nm), cuja morfologia esferoidal não sofreu alteração com o decorrer do tempo (até 24 horas) sob condições ambiente. Na síntese em DMF, o tamanho médio das NPAg obtidas (da ordem de 40-60 nm), indicou menor eficiência de estabilização, observada pela formação de aglomerados de NPAg. Cálculos mecânico-quânticos, a partir da Teoria Funcional de Densidade (DFT) e medidas de voltametria cíclica foram decisivos na proposição de um modelo de cinética de redução dos íons Ag<sup>+</sup> e da influência de algumas propriedades das moléculas orgânicas no efetivo controle de morfologia e tamanho das NPAg obtidas. Foram sintetizadas NPAg suportadas *in situ* em matrizes hospedeiras de diferentes naturezas: i) suportes mesoporosos e ii) lamelares, a partir de metodologia de síntese simples, em única etapa reacional. Foi possível inferir sobre o papel de matrizes hospedeiras como agentes controladores de morfologia e tamanho das NPAg. Para a matriz mesoporosa de canais ordenados (SBA-15) observou-se a formação de nanobastões e esferas e para as matrizes de estrutura de poros desordenada (PVG<sup>®</sup> e SMD) observou-se a formação de NPAg esferoidais, variando apenas o tamanho, sugerindo que o crescimento das NPAg está associado ao ambiente em

que se encontram confinadas. No estudo inédito da influência das interações interlamelares de matrizes lamelares no controle efetivo da morfologia das NPAg preparadas *in situ*, observou-se que na matriz lamelar de interação interlamelar mais forte (CTA<sup>+</sup>-Magadiíta) formaram-se nanodiscos de prata, enquanto que para a matriz de interação interlamelar mais fraca (n-but,n-dod-AIPO-Kanemita) formaram-se NPAg esféricos. A possibilidade de obtenção de nanoestruturas hierarquicamente organizadas, na formação de nanopartículas caroço@casca (NCC) do tipo Ag@SnO<sub>2</sub>, em reação que combina a redução dos íons Ag<sup>+</sup> e hidrólise e condensação do precursor alcoóxido em única etapa reacional também foi investigada. Técnicas de caracterização como: espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e microscopia eletrônica de transmissão foram determinantes na realização deste trabalho, além da difratometria de raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e análise elementar, entre outras, que trouxeram informações complementares importantes, conduziram à proposição de afirmativas sobre as sínteses realizadas. Os resultados obtidos permitiram inferir sobre fatores que contribuem para a síntese de NPAg em sistema coloidal, além da síntese de NPAg suportadas em rota experimental simples, bem com da possibilidade de preparação de NCC Ag@SnO<sub>2</sub>.

# ***ABSTRACT***

## ***Morphological control of silver nanoparticles and nanostructure like core-shell Ag@SnO<sub>2</sub>***

This work proposes a new route for the synthesis of metallic silver nanoparticles (NPAg) by chemical reduction of a metal salt precursor (AgNO<sub>3</sub>), using the organic solvent N,N-dimethylacetamide (DMA) as a reducing and stabilizing agent. A comparative study was performed using the solvent N,N-dimethylformamide (DMF) in order to correlate the coordination of the solvent molecules and metal ions with the shape, size and dispersion of NPAg. The DMA shows greater efficiency in controlling the particle size of NPAg (4-10 nm), whose spheroidal morphology did not change with time. In the synthesis in DMF, the average particle size is in the range of 40-60 nm, due to lower efficiency of surface stabilization during the formation of the NPAg. Quantum-mechanical calculations, based on Density Functional Theory (DFT) and cyclic voltammetry were used to investigate some physico-chemical characteristics of the solvents and their powerfulness as soft base against Ag<sup>+</sup> ions. The results indicate that the DMA is softer than DMF and therefore may coordinate better Ag<sup>+</sup> or Ag<sub>n</sub><sup>+</sup> species that DMF does.

Supported NPAg were synthesized *in situ* in host matrices of different natures: i) mesoporous supports and ii) layered materials. It was possible to infer about the use of host matrix structure as control agents of the morphology and size of NPAg. For matrix with ordered mesoporous channels (SBA-15) the formation of silver nanorods is observed while spheroidal NPAg is obtained in disordered mesopore structure (PVG<sup>®</sup> e SMD). Differences in the average particle sizes suggest that the growth of NPAg may be related to the environment in which they are confined.

A pioneering study about the influence of the interactions between the layers of lamellar hosts in the effective control of the morphology of *in situ* prepared NPAg is also presented. Silver nanodisks are obtained into the lamellas of the CTA<sup>+</sup>-Magadiite that presents strong interlayer interaction, while spheroidal NPAg are formed into the lamellas of the n-but,n-dod-AIPO-Kanemite that has weak chemical forces between the lamellas.

The possibility of obtaining hierarchically organized nanostructures, such as the formation of Ag@SnO<sub>2</sub> core@shell nanoparticles (NCC), in reaction that combines the reduction of Ag<sup>+</sup> ions and hydrolysis and condensation of the alkoxide precursor in a single step reaction was also investigated. The results allows to infer the factors that contribute to the synthesis of NPAg in colloidal system, and the synthesis of supported NPAg in simple experimental route, as well as the possibility of preparation of Ag@SnO<sub>2</sub> NCC.

# ÍNDICE

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>XXV</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XXXIII</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>XXXV</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>XXXVII</b>
<b>I - Capítulo I: INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
I.1 - Preliminares .....	1
I.2 - Nanopartículas metálicas.....	3
I.2.1 - Propriedades ópticas de nanopartículas metálicas .....	4
I.3 - Nanopartículas de prata .....	11
I.4 - Nanopartículas de prata suportadas.....	17
I.4.1 - Matrizes hospedeiras .....	20
I.4.1.1 - Vidro poroso Vycor (PVG <sup>®</sup> ) .....	22
I.4.1.2 - Sílica mesoporosa desordenada (SMD) .....	24
I.4.1.3 - Sílica mesoporosa SBA-15 .....	25
I.4.1.4 - Na <sup>+</sup> -Magadiíta .....	27
I.4.1.5 – n-butilamina,n-dodecilamina-AlPO-Kanemita .....	29
I.5 - Nanopartículas caroço@casca (NCC).....	30
I.5.1 - Óxido de estanho .....	34

<b>II - Capítulo II: OBJETIVOS</b> .....	35
II.1 - Objetivos gerais .....	35
II.2 - Objetivos específicos .....	36
<b>III - Capítulo III: MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	37
III.1 - Reagentes utilizados .....	37
III.2 - Síntese de NPAg em N,N-dimetilacetamida (DMA) e estudo comparativo com síntese em N,N-dimetilformamida (DMF) .....	38
III.3 - Síntese dos suportes porosos funcionais .....	38
III.3.1 - Preparação da vidro poroso Vycor (PVG <sup>®</sup> ) .....	39
III.3.2 - Síntese da sílica mesoporosa desordenada (SMD) .....	39
III.3.3 - Síntese da sílica mesoporosa SBA-15 .....	40
III.3.4 - Síntese do silicato lamelar Na <sup>+</sup> -Magadiíta e a troca com CTAB .....	40
III.3.5 - Síntese da n-but,n-dod-AIPO-Kanemita .....	41
III.4 - Síntese <i>in situ</i> de nanopartículas de prata em suportes porosos funcionais .....	41
III.5 – Preparação de nanopartículas caroço@casca Ag@SnO <sub>2</sub> .....	42
III.6 - Nomenclatura das amostras estudadas neste trabalho .....	42
III.7 - Métodos de caracterização.....	43
III.7.1 - Difractometria de raios X (XRD) .....	43
III.7.2 - Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta- Vível (UV-Vis).....	43
III.7.3 - Espectroscopia vibracional de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	44

III.7.4 - Microscopia eletrônica de varredura (SEM) .....	44
III.7.5 - Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) .....	44
III.7.6 - Análise elementar .....	45
III.7.7 - Adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	45
III.7.8 - Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) .....	45
III.7.9 - Modelagem computacional GAMESS-DFT .....	46
III.7.10 - Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS).....	46
III.7.11 - Voltametria cíclica.....	46
III.7.12 - Titulação Karl Fischer .....	47
III.7.13 - Espectrometria de emissão óptica com Plasma indutivamente acoplado (ICP) .....	47
<b>IV - Capítulo IV: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>48</b>
IV.1 - Síntese de NPAg coloidal em N,N-dimetilacetamida (DMA) e estudo comparativo com síntese em N,N-dimetilformamida (DMF) .....	48
IV.2 - Síntese de nanopartículas de prata ( <i>in situ</i> ) em matrizes hospedeiras: controle de morfologia e tamanho .....	76
IV.2.1 - Síntese de nanopartículas de prata no vidro poroso Vycor (PVG <sup>®</sup> ).....	76
IV.2.2 - Síntese de nanopartículas de prata na sílica mesoporosa desordenada (SMD) .....	80
IV.2.3 - Síntese de nanopartículas de prata na sílica SBA-15 .....	85
IV.2.4 - Síntese de nanopartículas de prata na CTA <sup>+</sup> -Magadiíta ....	92

IV.2.5 - Síntese de nanopartículas de prata na n-but,n-dod-AlPO-Kanemita .....	99
IV.3 - Síntese de nanopartículas caroço@casca Ag@SnO <sub>2</sub> .....	107
<b>V - Capítulo V: CONCLUSÕES .....</b>	<b>119</b>
<b>Proposta de trabalhos futuros.....</b>	<b>121</b>
<b>VI – Capítulo VI: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>123</b>

# ***LISTA DE FIGURAS***

- Figura 1.** Taça de *Lycurgus* apresentando efeito de: (a) transmissão da luz, quando iluminada de dentro e (b) reflexão da luz, quando iluminada de fora [38] .....05
- Figura 2.** Esquema ilustrativo da ressonância de plasmon de superfície para NPM esférica. Adaptado da referência [44] .....06
- Figura 3.** (a) Esquema da interação da radiação eletromagnética com uma nanoesfera metálica e (b) oscilações transversal e longitudinal dos elétrons de condução em NPM alongadas. Adaptado da referência [47] .....07
- Figura 4.** Representação dos níveis de energia de: (a) partículas metálicas e (b) partículas semicondutoras, comparados aos átomos e ao sólido estendido ( $E_f$  = Energia de Fermi). Adaptado da referência [51]. .....08
- Figura 5.** Espectros de absorção óptica de: (a) NPAg de 40 nm e (b) NPAu de 40 nm, destacando as contribuições das absorções de transição interbanda. Adaptado da referência [54] .....08
- Figura 6.** Espectros de extinção da: (a) representação do efeito de quantidade, (b) aglomeração e (c) formação de NPAg alongadas. Adaptado da referência [36] .....10
- Figura 7.** Modelos de formação e crescimento de NPAg pelo método *Turkevich*.  $Ag_x$  representa aglomerados de  $Ag^0$  menores que 1 nm.  $Ag_m$  representa as primeiras NPAg de ~1 nm, estabilizadas pelos ânions citrato e  $Ag_n$  representa as partículas finais.  $R^*$  equivale a radicais redutores. Para (a) considera-se a concentração de citrato igual a  $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e (b)  $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Adaptado da referência [80] .....13
- Figura 8.** Modelo esquemático da formação de NPM pela redução química de um sal precursor. Adaptado da referência [88] .....16

- Figura 9.** Esquema representativo da estabilização de NPM: (a) estabilização eletrostática e (b) estabilização estérica. Adaptado da referência [88] .....17
- Figura 10.** Esquema ilustrativo dos estágios de nucleação e crescimento de nanopartículas. Adaptado da referência [118] .....21
- Figura 11.** Representação esquemática dos sistemas nanoestruturas do tipo caroço-casca  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$  preparados nos poros do PVG<sup>®</sup>. Em análise vertical, fixou-se o diâmetro do caroço de  $\text{CeO}_2$  (5 ciclos) e variou a espessura da casca de  $\text{TiO}_2$  (3, 5 e 7 ciclos) e em análise horizontal, fixou-se o número de ciclos da casca (5 ciclos) de  $\text{TiO}_2$  e variou o diâmetro do caroço (3, 5 e 7 ciclos) de  $\text{CeO}_2$ . Adaptado da referência [123] .....23
- Figura 12.** Esquema representativo de uma estrutura de poros desordenados. Pode representar o vidro poroso Vycor (PVG<sup>®</sup>) e a sílica mesoporosa desordenada (SMD). Adaptado da referência [126] .....25
- Figura 13.** Esquema representativo da sílica mesoporosa SBA-15. No detalhe uma representação da superfície dos poros. Adaptado da referência [131] .....26
- Figura 14.** Esquema ilustrativo da estrutura da  $\text{Na}^+$ -Magadiíta .....28
- Figura 15.** (a) Esquema ilustrativo da projeção de uma lamela formada por um anel de seis membros tetraédricos e (b) empilhamento das lamelas da AIPO-Kanemita com butilamina no espaço interlamelar. Adaptado da referência [143] .....30
- Figura 16.** Tipos de nanopartículas caroço@casca: (a) caroço parcialmente encapado, (b) caroço totalmente encapado, (c) caroço dielétrico e casca metálica, (d) caroço metálico e casca dielétrica, (e) NPM embebidas em partícula dielétrica, (f) NPM oca e (g) NCC multicamada. Adaptado da referência [157].....32
- Figura 17.** Cromatogramas GC-MS dos solventes: (a) DMA e (b) DMF empregados neste trabalho .....49
- Figura 18.** Espectros de massas: (a) do DMA empregado neste trabalho e (b) comparação com similar da biblioteca de dados .....50

- Figura 19.** Espectros de massas: do (a) DMF empregado neste trabalho e (b) comparação com similar da biblioteca de dados .....51
- Figura 20.** Esquema das possibilidades de modos de ligação na formação de complexos  $\text{Ag}^+$ -amida ( $R_0$ ,  $R_1$  e  $R_2$  equivalem a H ou  $-\text{CH}_3$ ). Adaptado da referência [176] .....52
- Figura 21.** Foto da suspensão coloidal de NPAg após 15 min de reação (Ag-DMA-5) ....53
- Figura 22.** Espectros de UV-Vis: evolução da banda plasmon em função do tempo de redução dos íons  $\text{Ag}^+$  em N,N-dimetilacetamida (DMA). Espectros apresentados referente à amostra Ag-DMA-1 .....54
- Figura 23.** Imagens TEM: (a) e (b) da amostra Ag-DMA-1 com 1 h de reação .....55
- Figura 24.** Histograma de distribuição de tamanho de NPAg da amostra Ag-DMA-1 no tempo de 1 h de reação. Contagem feita por amostragem em várias imagens da amostra..55
- Figura 25.** Espectros de UV-Vis: evolução da banda plasmon em função do tempo de redução dos íons  $\text{Ag}^+$  em N,N-dimetilacetamida (DMA). Espectros apresentados referente à amostra Ag-DMA-5 .....56
- Figura 26.** Imagens TEM da amostra Ag-DMA-5: (a) 1 h de reação, (b) 8 h, (c) 12 h e (d) 24 h de reação .....57
- Figura 27.** (a) Difração de elétrons de área selecionada (SAED) de NPAg e (b) imagem HR-TEM de uma NPAg com 12 h de reação (amostra Ag-DMA-5). .....58
- Figura 28.** Histograma de distribuição de tamanho de NPAg (Ag-DMA-5). Contagem feita por amostragem em várias imagens das amostras nos tempos: 1 h e 12 h de reação.....59
- Figura 29.** Histograma de distribuição de tamanho de NPAg (Ag-DMA-5). Contagem feita por amostragem em várias imagens das amostras nos tempos: 4 h e 24 h de reação.....60
- Figura 30.** Evolução do crescimento das NPAg preparadas em DMA em função do tempo (Ag-DMA-5).....61

- Figura 31.** Espectros de UV-Vis: evolução da banda plasmon em função do tempo de redução dos íons  $\text{Ag}^+$  em N,N-dimetilacetamida (DMA). Espectros apresentados referente à amostra Ag-DMA-10 .....62
- Figura 32.** Imagens TEM da amostra Ag-DMA-10: (a) e (b) 1 h de reação. ....62
- Figura 33.** Histograma de distribuição de tamanho de NPAg da amostra Ag-DMA-10. Contagem feita por amostragem em várias imagens no tempo 1 h de reação.....63
- Figura 34.** Espectros UV-Vis da amostra Ag-DMA-5 preparada em autoclave a 100 °C .64
- Figura 35.** Imagens TEM das NPAg (Ag-DMA-5) obtidas em autoclave após 0,5 h de reação .....65
- Figura 36.** Imagens TEM das NPAg (Ag-DMA-5) obtidas em autoclave: (a) após 1,5 h de reação e (b) após 3 h de reação.....66
- Figura 37.** Foto da suspensão coloidal de NPAg preparadas em DMF ( $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em diferentes tempos de reação.....67
- Figura 38.** Espectros UV-Vis: evolução da banda plasmon em função do tempo de redução dos íons  $\text{Ag}^+$  em N,N-dimetilformamida (DMF). Espectros apresentados referente à amostra Ag-DMF-5 .....67
- Figura 39.** Imagens TEM da amostra Ag-DMF-5: (a) após 1 h de reação e (b) após 12 h de reação.....69
- Figura 40.** Histograma de distribuição de tamanho de NPAg da amostra Ag-DMF-5. Contagem feita por amostragem em várias imagens no tempo 1 h de reação.....69
- Figura 41.** Difração de elétrons de área selecionada (SAED) de NPAg da amostra Ag DMF-5 com 12 h de reação. ....70
- Figura 42.** Representação das moléculas de: (a) DMF e (b) DMA com simulação do SOMO de fronteira. As esferas cinza representam o carbono, as brancas o hidrogênio, a esfera azul representa o nitrogênio e a vermelha o oxigênio.....71

<b>Figura 43.</b> Voltamogramas cíclicos dos solventes DMA e DMF. Inseridos voltamogramas de DMA e DMF com ciclo entre -1,0 e 0,6 V.....	72
<b>Figura 44.</b> Voltamogramas cíclicos de: (a) Ag-DMF-5 e (b) Ag-DMA-5 após diferentes tempos de reação. ....	73
<b>Figura 45.</b> Modelo esquemático da formação e estabilização de NPAg nos solventes orgânicos DMA e DMF.....	75
<b>Figura 46.</b> Fotos: (a) PVG <sup>®</sup> , (b) PVG-Ag-3 e (c) PVG-Ag-5. ....	76
<b>Figura 47.</b> Espectros UV-Vis-DRS de: PVG <sup>®</sup> , PVG-Ag-3 e PVG-Ag-5. Inserido o espectro da Ag-DMF-5, feito sob mesmas condições reacionais. ....	77
<b>Figura 48.</b> Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> de: PVG <sup>®</sup> , PVG-Ag-3 e PVG-Ag-5 ..	78
<b>Figura 49.</b> Imagens TEM de: (a) PVG-Ag-3 e (b) PVG-Ag-5.....	80
<b>Figura 50.</b> Imagem (a) SEM e (b) TEM da sílica SMD. ....	81
<b>Figura 51.</b> Espectros UV-Vis-DRS de: SMD, SMD-Ag-3 e SMD-Ag-5. ....	81
<b>Figura 52.</b> Imagens TEM de: (a) SMD-Ag-3, (b) SMD-Ag-5 e (c) imagem HR-TEM de SMD-Ag-5. ....	83
<b>Figura 53.</b> Histograma de distribuição de tamanho médio de NPAg da amostra SMD-Ag-5. Contagem feita por amostragem em várias imagens da amostra.....	84
<b>Figura 54.</b> Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> de: SMD, SMD-Ag-3 e SMD-Ag-5 ..	85
<b>Figura 55.</b> Espectro de Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) da amostra de SBA-15 utilizada neste trabalho. ....	86
<b>Figura 56.</b> Imagens: (a), (b) SEM e (c), (d) TEM da SBA-15. ....	87
<b>Figura 57.</b> Espectros UV-Vis-DRS de: SBA-15, SBA-15-Ag-3 e SBA-15-Ag-5, com respectivas curvas de FIT Lorentziano e bandas de deconvolução. Inserido espectro de Ag-DMF-5, feito sob mesmas condições reacionais. ....	88

- Figura 58.** Imagens TEM de: (a) SBA-15-Ag-3, (b) SBA-15-Ag-5, (c) e (d) detalhes da SBA-15-Ag-5, mostrando formação de partículas alongadas. ....89
- Figura 59.** Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> de: SBA-15, SBA-15-Ag-3 e SBA-15-Ag-5.....90
- Figura 60.** Imagens SEM: (a) Na<sup>+</sup>-Magadiíta e (b) CTA<sup>+</sup>-Magadiíta. ....92
- Figura 61.** Espectros de UV-Vis-DRS: CTA<sup>+</sup>-Magadiíta, Maga-Ag-3 e Maga-Ag-5. Espectro de UV-Vis inserido de NPAg em DMF preparadas sob mesmas condições.....93
- Figura 62.** Difratomogramas de raios X de: (a) Na<sup>+</sup>-Magadiíta, (b) CTA<sup>+</sup>-Magadiíta, (c) Maga-Ag-3 e (d) Maga-Ag-5. ....94
- Figura 63.** Espectros de FTIR de: Na<sup>+</sup>-Magadiíta, CTA<sup>+</sup>-Magadiíta, Maga-Ag-3 e Maga-Ag-5.....96
- Figura 64.** Imagens TEM de: (a) Maga-Ag-3, (b) Maga-Ag-5, (c) e (d) detalhes da amostra Maga-Ag-5. .... 97
- Figura 65.** Histograma de distribuição de diâmetro dos nanodiscos de Ag<sup>0</sup> das amostras Maga-Ag-3 e Maga-Ag-5. Contagem feita por amostragem em várias imagens da amostra. .... 98
- Figura 66.** Representação esquemática da formação de nanodiscos de prata no espaço interlamelar da CTA<sup>+</sup>-Magadiíta..... 99
- Figura 67.** Imagens SEM (a) e (b) da n-but,n-dod-AIPO-Kanemita sintetizada neste trabalho. .... 100
- Figura 68.** Espectros de UV-Vis-DRS de: n-but,n-dod-AIPO-Kanemita, n-but,n-dod-AIPO-Kan-Ag-3 e n-but,n-dod-AIPO-Kan-Ag-5..... 101
- Figura 69.** Difratomogramas de raios X em baixos ângulos de: n-but,n-dod-AIPO-Kanemita, n-but,n-dod-AIPO-Kan-Ag-3 e n-but,n-dod-AIPO-Ag-Kan-5. Inserido o padrão de difração de raios X em altos ângulos das amostras. .... 102

- Figura 70.** Espectros FTIR de: n-but,n-dod-AlPO-Kanemita, n-but,n-dod-AlPO-Kan-3 e n-but,n-dod-AlPO-Kan-5. .... 103
- Figura 71.** Imagens TEM de: (a), (b) n-but,n-dod-AlPO-Kan-Ag-3 e (c), (d) n-but,n-dod-AlPO-Kan-Ag-5. .... 104
- Figura 72.** Histograma de distribuição de tamanho médio de NP<sub>Ag</sub> das amostras: (a) n-but,n-dod-AlPO-Kan-Ag-3 e (b) n-but,n-dod-AlPO-Kan-Ag-5. Contagem feita por amostragem de várias imagens das amostras. .... 106
- Figura 73.** Respresentação esquemática da formação de NP<sub>Ag</sub> no espaço interlamelar da n,but-n,dod-AlPO-Kanemita. .... 107
- Figura 74.** Difratoograma de raios X do óxido de estanho sintetizado a partir da hidrólise do terc-butóxido de estanho..... 108
- Figura 75.** Espectro UV-Vis-DRS com a função Kubelka-Munk do SnO<sub>2</sub> sintetizado neste trabalho. .... 108
- Figura 76.** Imagens TEM das nanopartículas de SnO<sub>2</sub> sintetizadas a partir da hidrólise do terc-butóxido de estanho..... 109
- Figura 77.** Histograma de distribuição de tamanho médio de NP de SnO<sub>2</sub> sintetizadas a partir da hidrólise do terc-butóxido de estanho. .... 109
- Figura 78.** Espectros de UV-Vis-DRS de: NP de SnO<sub>2</sub> e NCC de Ag@SnO<sub>2</sub> preparadas com NP<sub>Ag</sub> em DMA. Espectro inserido de NP<sub>Ag</sub> em DMA em mesmo tempo de reação. .... 110
- Figura 79.** Difratoogramas de raios X de: a) NP de SnO<sub>2</sub> e b) NCC Ag@SnO<sub>2</sub> preparadas com NP<sub>Ag</sub> em DMA. .... 113
- Figura 80.** Imagens TEM das NCC Ag@SnO<sub>2</sub> preparadas com NP<sub>Ag</sub> obtidas em DMA.. 114
- Figura 81.** Espectros UV-Vis-DRS de: a) NP de SnO<sub>2</sub> e b) NCC de Ag@SnO<sub>2</sub> preparadas com NP<sub>Ag</sub> em DMF. Espectro inserido de NP<sub>Ag</sub> em DMF. .... 115

**Figura 82.** Difratoogramas de raios X de: a) NP de SnO<sub>2</sub> e b) NCC Ag@SnO<sub>2</sub> preparadas com NPAg em DMF..... 116

**Figura 83.** Imagens de TEM das NCC Ag@SnO<sub>2</sub> preparadas com NPAg obtidas em DMF. .... 116

# ***LISTA DE TABELAS***

<b>Tabela 1.</b> Características dos reagentes utilizados neste trabalho .....	37
<b>Tabela 2.</b> Teor de água determinada por titulação <i>Karl Fisher</i> para amostras como fornecidas e destiladas dos solventes orgânicos DMA e DMF .....	50
<b>Tabela 3.</b> Energia de ionização (IE), energia de afinidade eletrônica (EA), dureza absoluta ( $\eta$ ) e diferença <i>SOMO-LUMO</i> ( $\Delta SL$ ) para as moléculas de DMF e DMA calculados por DFT (em eV) .....	71
<b>Tabela 4.</b> Análise textural do PVG <sup>®</sup> e dos nanocompósitos PVG <sup>®</sup> -Ag.....	79
<b>Tabela 5.</b> Análise textural da sílica SMD e dos nanocompósitos SMD-Ag.....	84
<b>Tabela 6.</b> Análise textural da sílica SBA-15 e dos nanocompósitos SBA-15-Ag.....	91
<b>Tabela 7.</b> Análise elementar de C, N e H (CHN) e de prata (ICP) da matriz CTA <sup>+</sup> -Maga e dos nanocompósitos Maga-Ag-3 e Maga-Ag-5.....	99
<b>Tabela 8.</b> Análise elementar de C, N e H (CHN) e de prata (ICP) da n-but,n-dod-AIPO-Kanemita e dos nanocompósitos n-but,n-dod-AIPO-Kan-Ag-3 e n-but,n-dod-AIPO-Kan-Ag-5.....	105



# *LISTA DE SÍMBOLOS*

$\lambda$  = comprimento de onda (nm)

$\eta$  = dureza absoluta

**eV** = eletrovolts

$\epsilon_m$  = função dielétrica do meio em que a nanopartícula metálica se encontra

$\epsilon_1(\omega)$  = parte real da função dielétrica da nanopartícula metálica

$\epsilon_2(\omega)$  = parte imaginária da função dielétrica da nanopartícula metálica

$\sigma_{\text{ext}}$  = seção de choque de extinção

$\sigma_{\text{abs}}$  = seção de choque de absorção

$\sigma_{\text{esp}}$  = seção de choque de espalhamento



# ***LISTA DE ABREVIATURAS***

**acac** = Acetilacetona

**AIPO-Kanemita** = Aluminofosfato-Kanemita

**APTMS** = Aminopropiltrimetoxissilano

**BET** = Método Brunauer, Emmet e Teller

**BJH** = Método Barret, Joyner e Hallenda

**B3LYP** = Híbrido funcional Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr

**BLYP** = Híbrido funcional Becke-Lee-Yang-Parr

**CTAB** = Brometo de cetil-trimetilamônio

**CTA<sup>+</sup>** = Íon cetil-trimetilamônio

**CTA<sup>+</sup>-Magadiíta** = Magadiíta intercalada com Íons Cetil-trimetilamônio

**DMA** = N,N-dimetilacetamida

**DMF** = N,N-dimetilformamida

**DFT** = Teoria do Funcional da Densidade

**ΔSL** = diferença *SOMO-LUMO*

**EA** = Energia de afinidade eletrônica

**E<sub>f</sub>** = Energia de Fermi

**FTIR** = Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

**GAMESS** = General Atomic and Molecular Electronic Structure System

**GC-MS** = Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

**GPM<sup>3</sup>** = Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas

**HOMO** = Orbital molecular ocupado de maior energia

**HR-TEM** = Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

**ICP** = Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

**IE** = Energia de ionização

**LabQS** = Laboratório de Química de Superfície

**LMA** = Largura a meia-altura

**LMF** = Laboratório de Materiais Funcionais

**LUMO** = Orbital molecular desocupado de menor energia

**M41s** = Família de materiais mesoporosos da Mobil Technology Company

**n-but,n-dod-AIPO-Kanemita** = n-butilamina,n-dodecilamina-aluminafosfato-Kanemita

**NCC** = Nanopartículas caroço@casca

**NMR** = Ressonância magnética nuclear

**NP** = Nanopartículas

**NPM** = Nanopartículas metálicas

**NPAg** = Nanopartículas metálicas de prata

**NPAu** = Nanopartículas metálicas de ouro

**P 123** = Pluronic 123

**PBE0** = Híbrido funcional Perdew, Ernzerhof and Burke

**PVG<sup>®</sup>** = Vidro poroso Vycor

**PW91** = Híbrido funcional Perdew–Wang-91

**R** = raio da nanopartícula metálica

**Raman** = Espectroscopia Raman

**RPS** = Ressonância de plasmon de superfície

**SAXS** = Espalhamento de raios X a baixo ângulo

**SBA-15** = Santa Barbara Amorphous number 15

**SCF** = Fluido supercrítico

**SEM** = Microscopia eletrônica de varredura

**SERS** = Surface Enhanced Raman Scattering

**SOMO** = Orbital molecular ocupado por um elétron

**SMD** = Sílica mesoporosa desordenada

**SQI** = Sistemas químicos integrados

**TEM** = Microscopia eletrônica de transmissão

**Terc-But-Sn** = Terc-butóxido de estanho

**TEOS** = Tetraetilortossilicato

**TMCS** = Trimetilclorossilano

**UHF/BLYP** = Híbrido funcional unrestricted Hartree-Fock/Becke-Lee-Yang-Parr

**UV-Vis** = Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível

**XRD** = Difractometria de raios X



# *Capítulo I*

## *Introdução*

### **I.1 – Preliminares**

Nos últimos anos, pesquisas envolvendo materiais em escala nanométrica (nanomateriais) têm se tornado alvo de grande interesse em vários campos da química, da física e da ciência dos materiais [1].

Como conseqüência do tamanho finito, novas propriedades eletrônicas, ópticas, de transporte, fotoquímicas, magnéticas, eletroquímicas e catalíticas são esperadas. Assim sendo, as propriedades físicas e químicas de um nanomaterial diferem drasticamente daquelas do mesmo material enquanto sólido estendido (do inglês, *bulk*), possibilitando potencial aplicação em vários campos tecnológicos, distintas do sólido estendido muitas vezes [2-5].

O controle do tamanho físico dos materiais na escala 0,1 a 100 nm, caracterizando o regime de tamanho nanométrico é tratado pela Nanotecnologia no sentido de modular fenômenos mesoscópicos característicos dessa condição da matéria. As propriedades ópticas e eletrônicas de metais e semicondutores dependem fortemente do tamanho do cristalito no regime nanométrico [6-9].

O estudo de materiais nanoestruturados, dentro da Química do Estado Sólido moderna, leva ao desenvolvimento de métodos de síntese que contemplem o controle de

três parâmetros: tamanho [10], morfologia [11] e estruturação [12] que poderão levar as propriedades funcionais desejadas.

O crescente interesse por nanopartículas metálicas (NPM) e suas potenciais aplicações em diversas áreas tecnológicas como: dispositivos opto-eletrônicos [13, 14], de armazenamento de dados [15], obtenção de imagem de tumores cancerosos e tratamento [16], catálise [14], preparação de nanocompósitos constituintes de produtos com ação bactericida [17-20], vem despertando na comunidade científica uma preocupação com a proposição de rotas de síntese mais simples, ambientalmente amigáveis e de baixo custo operacional [19].

Nanopartículas metálicas apresentam propriedades ópticas resultantes da interação com a radiação eletromagnética. Denominada ressonância de plasmon de superfície (RPS), essa propriedade é mais observada em alguns metais como cobre, prata e ouro, devido à presença dos elétrons livres na banda de condução [21]. A relação entre morfologia, tamanho, meio dielétrico de preparação das nanopartículas (NP), dentre outros fatores, está bem consolidada em estudos que envolvem o acompanhamento dessas variações pelas bandas de ressonância de plasmon, observadas por espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível [22, 23]. A partir do entendimento dos fatores que afetam a intensidade, a posição do comprimento de onda de absorção, da largura a meia-altura (LMA) e a formação de multipólos, pode-se inferir sobre variações de morfologia e tamanho das nanopartículas [24].

Nessa temática, este trabalho propõe a síntese de nanopartículas de prata metálica (NP<sub>Ag</sub>) em sistema coloidal, apresentando uma metodologia de síntese em solvente orgânico cuja coordenação aos íons  $\text{Ag}^+$  contribua efetivamente para o controle da morfologia, tamanho e grau de dispersão (quanto ao estado de agregação) das NP<sub>Ag</sub> formadas.

Ainda com o interesse no efetivo controle de morfologia, tamanho e grau de dispersão, foram utilizados suportes de diferentes naturezas (mesoporosos e lamelares) como matrizes hospedeiras na síntese *in situ* de NP<sub>Ag</sub> em processos simples e em uma única etapa reacional.

No quesito nanoestruturação, foram sintetizadas nanopartículas caroço@casca (*do inglês core@shell*), NCC, do tipo  $\text{Ag@SnO}_2$  pela combinação, em uma única etapa de

reação, dos métodos de síntese: i) redução química na formação de NPAg e ii) hidrólise e condensação de um precursor alcóxido de estanho pelo método sol-gel.

Esta tese está dividida em seis capítulos. No capítulo I é feita uma introdução, com uma breve revisão de literatura dos trabalhos mais recentes na área de síntese de NPAg em sistema coloidal e suportadas, além de trazer informações sobre a nanoestruturação na formação de sistemas caroço@casca. Ainda no capítulo I são apresentadas algumas informações sobre as matrizes hospedeiras utilizadas nesse trabalho, dando ênfase às características que levaram a escolher esses materiais. No capítulo II são apresentados os objetivos e problemas que foram investigados que representam a motivação deste trabalho. No capítulo III são relatados os métodos de síntese de NPAg coloidal, NPAg suportadas em diferentes matrizes hospedeiras e a formação de NCC Ag@SnO<sub>2</sub>, bem como as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho e método de simulação computacional empregado na proposição de explicações de fenômenos observados na síntese de NPAg coloidal. O capítulo IV fornece os detalhes dos resultados das investigações e discussão: i) da formação NPAg esférica em sistema coloidal, pelo estudo das propriedades ópticas, morfológicas e cálculos mecânico-quânticos, ii) estudo da formação *in situ* de NPAg de morfologia e tamanho controlados pelas matrizes hospedeiras, a partir de metodologia simples e livre de funcionalização das matrizes e/ou NPAg e iii) resultados da auto-organização hierárquica na formação das NCC Ag@SnO<sub>2</sub>. No capítulo V são apresentadas as conclusões deste trabalho e proposição de sugestões de trabalhos futuros nessa linha de estudo, seguido do capítulo VI onde são apresentadas as referências bibliográficas que embasaram este estudo.

## **I.2 - Nanopartículas metálicas**

Nas últimas décadas, o estudo de NPM em sistema coloidal e suportadas tem recebido especial atenção. Devido às propriedades ópticas únicas, características dessas entidades, surgem diversas possibilidades de aplicação em dispositivos sensores [25], armazenamento de energia [26, 27], proteção ambiental [28], tecnologia da informação [29,30], áreas biomédicas - no diagnóstico [31] e tratamento de células tumorais [32], e

carreamento de fármacos [33]. O desenvolvimento de substratos para uso na intensificação de espalhamento Raman em superfícies contendo domínios de NPM, conhecido como SERS (do inglês, *Surface Enhanced Raman Scattering*) também tem sido alvo de pesquisas com ênfase a detecção de uma única molécula [34].

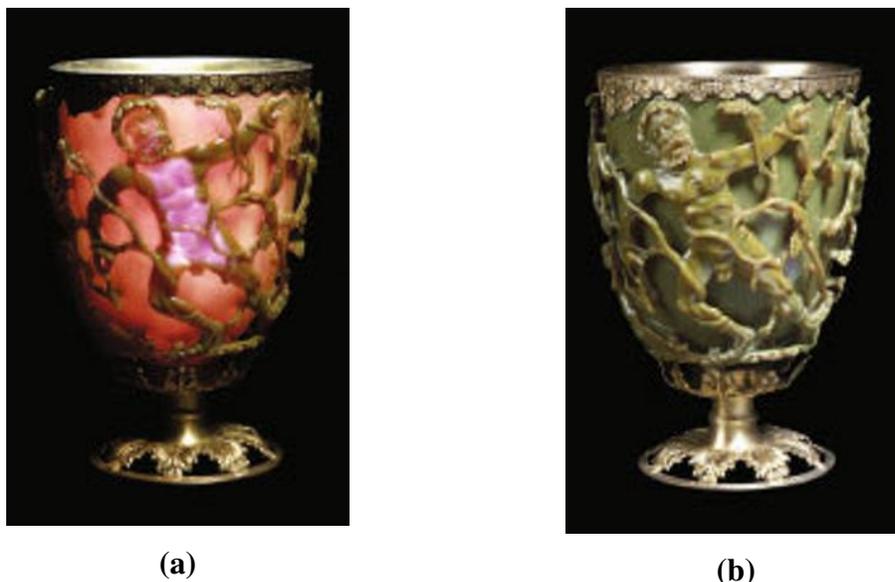
Torna-se importante ressaltar que o número de pesquisas crescentes na área de síntese de novos materiais contendo NPM está diretamente relacionado com o estudo cada vez mais refinado de fatores como tamanho e morfologia das NP que afetam suas propriedades ópticas, tornando importante a proposição de metodologias mais simples e eficazes nesse sentido.

### **I.2.1 - Propriedades ópticas de nanopartículas metálicas**

Uma característica visualmente perceptível em NPM de metais nobres (Cu, Au e Ag) é a forte coloração da suspensão. Suspensões de nanopartículas metálicas de ouro (NPAu) esféricas variam da cor vermelha à violeta quando as partículas aumentam de tamanho, enquanto que suspensões contendo NPAg apresentam uma coloração que varia do amarelo claro ao marrom. As cores das dispersões coloidais tem sido objeto de interesse por séculos, pois *Michael Faraday* [35] já atribuía ao tamanho das partículas de ouro coloidal a coloração vermelha.

Essas variações de coloração devem-se a extinção da luz incidente (absorção e/ou espalhamento) em faixas de comprimentos de onda específicas, que dependem fortemente do tamanho, morfologia e vizinhança química das nanopartículas.

Estudos sistemáticos das propriedades ópticas de NPM tiveram início no começo do século XX, quando *Gustav Mie* publicou seu pioneiro trabalho explicando as surpreendentes propriedades ópticas de dispersões coloidais de metais [36], embora NPM de cobre já fossem utilizadas na coloração de vidros desde 1000 a.C. [37]. A taça de *Lycurgus* (Figura 1) é provavelmente o mais famoso exemplo do uso de NPM em tempos antigos (400 d.C.), exibindo diferentes colorações quando observada com iluminação interior ou exterior da taça [38].



**Figura 1.** Taça de *Lycurgus* apresentando efeito de: (a) transmissão da luz, quando iluminada de dentro e (b) reflexão da luz, quando iluminada de fora [38].

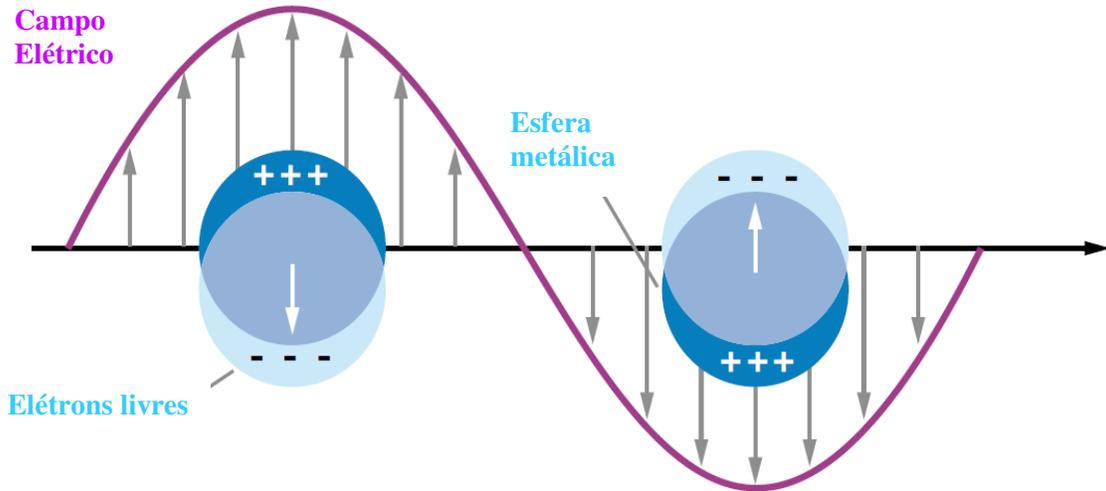
As variações de cores observadas na taça de *Lycurgus* são atribuídas à reflexão e transmissão da luz, quando iluminada de dentro e de fora da taça, respectivamente. Estas cores, hoje, são atribuídas à presença de NPM de ouro e prata numa proporção de 3:7, respectivamente.

Várias outras aplicações de NPM de cobre, prata e ouro na composição de vidros são correntes em diversos momentos históricos, principalmente em vitrais de grandes monumentos e igrejas [39].

Todos esses desenvolvimentos foram empiricamente alcançados sem o conhecimento da real origem dos efeitos ópticos notáveis obtidos quando átomos de alguns metais eram introduzidos nos vidros. Foi somente após o trabalho de *Mie* [36] que a origem dessas propriedades ópticas foi compreendida, embora ainda não se tivesse um entendimento sobre nanopartículas, sendo apenas em meados do século XX que esses estudos começaram e rapidamente se espalharam em vários campos científicos e tecnológicos.

A oscilação coletiva dos elétrons de condução, denominada ressonância de plasmon de superfície (RPS), corresponde à interação entre a NPM e o campo eletromagnético da luz [40-44]. A oscilação do campo elétrico da onda eletromagnética provoca uma

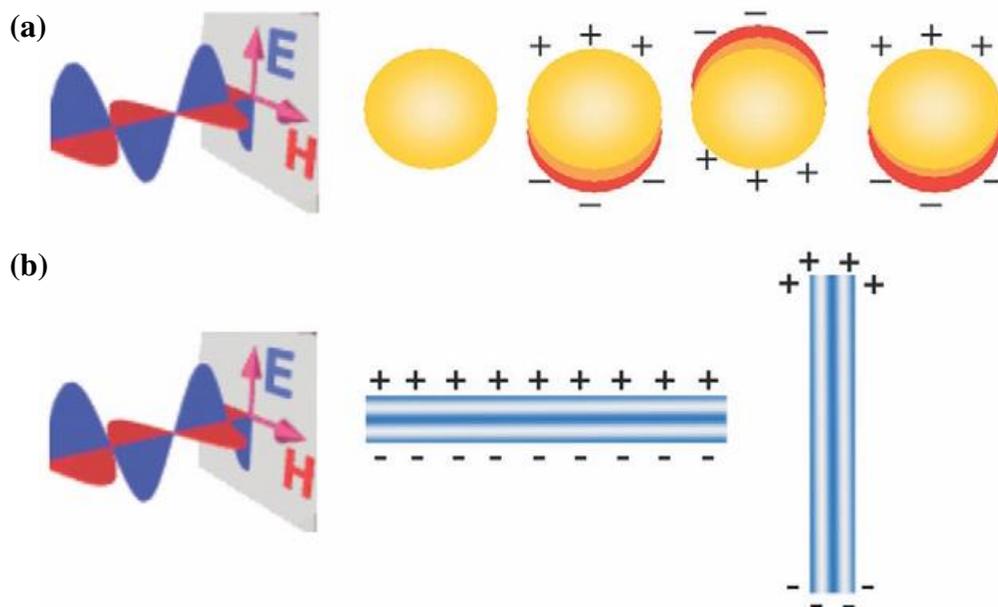
polarização de cargas de um lado da NPM, que por sua vez cria uma força de compensação de sentido oposto na nanopartícula (Figura 2).



**Figura 2.** Esquema ilustrativo da ressonância de plasmon de superfície para NPM esférica. Adaptado da referência [44].

O efeito plasmon, como é chamado, caracteriza-se pelo aparecimento de uma ou mais bandas de absorção no espectro UV-Visível das NP dispersas [45]. A ressonância de plasmon de superfície depende de fatores como:

- i) *Tamanho da nanopartícula:* com o aumento do tamanho das NP o campo elétrico deixa de polarizar a nuvem eletrônica de forma homogênea, causando excitação de outros modos multipolares, que ocorrem em comprimentos de onda mais elevados, provocando deslocamento para o vermelho e alargamento da banda de absorção de plasmon [46].
- ii) *Morfologia:* a variação da morfologia da NPM reflete no surgimento de duas diferentes oscilações dos elétrons de condução (Figura 3). As oscilações transversais e longitudinais estão relacionadas com partículas anisotrópicas (prismas, bastões, discos, etc) [48] e as posições e/ou deslocamentos destas bandas ainda estão associadas às morfologias das estruturas diferentes de esferóides [49].

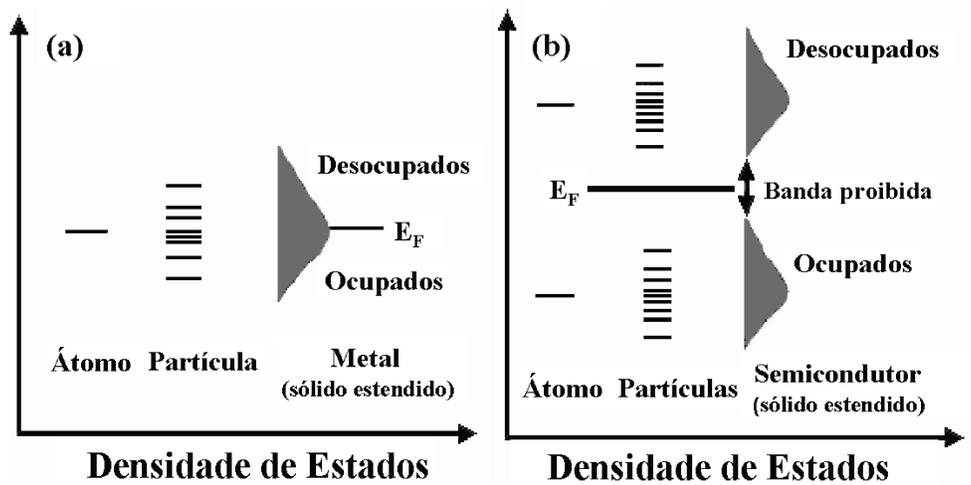


**Figura 3.** (a) Esquema da interação da radiação eletromagnética com uma nanoesfera metálica e (b) oscilações transversal e longitudinal dos elétrons de condução em NPM alongadas. Adaptado da referência [47].

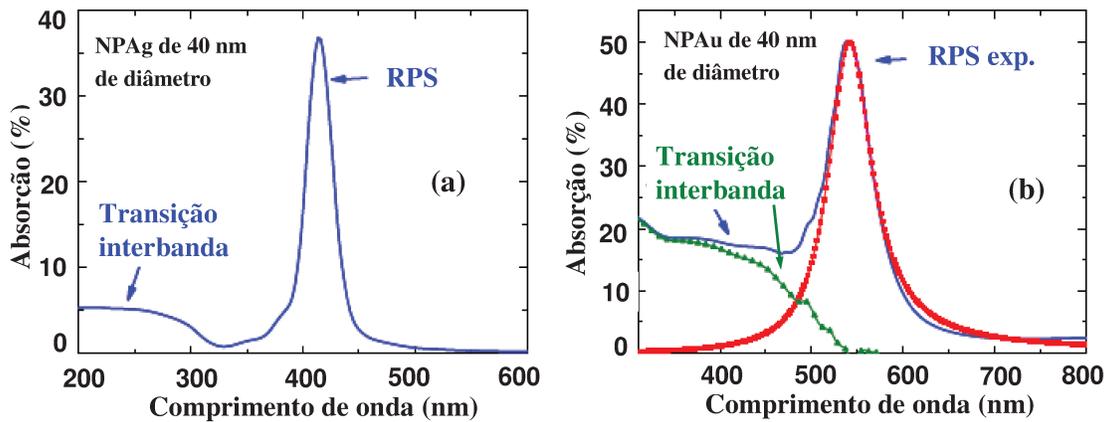
iii) *Meio dielétrico:* a constante dielétrica do meio em que se encontram as NPM pode causar deslocamentos na banda de absorção de plasmon e esse fenômeno pode estar associado tanto ao índice de refração do solvente ou suporte como também à transferência de carga entre a NPM e as moléculas da vizinhança [50].

Além da RPS, outra excitação eletrônica em NPM é denominada transição interbanda. Em materiais metálicos, bandas de valência e de condução se sobrepõem formando um espectro contínuo de estados (Figura 4).

Alguns níveis internos podem não se dividir o suficiente para causar essa sobreposição, podendo apresentar transições interbanda semelhantes aos semicondutores [52]. Em NPM, como o número de átomos é reduzido, as bandas de energia não são bem formadas, tornando essas transições mais proeminentes. Para as NPAg a diferença entre essa transição e a RPS é bem definida comparada a outros metais (Figura 5), por exemplo, o ouro em que as transições interbanda e RPS se sobrepõem [53]. A intensidade da absorção da RPS é maior do que as transições interbanda, apesar de o centro de absorção ser o mesmo em ambos os processos, estas últimas ocorrem em regiões de maior energia (entre 200 e 300 nm para NPAg).



**Figura 4.** Representação dos níveis de energia de: (a) partículas metálicas e (b) partículas semicondutoras, comparados aos átomos e ao sólido estendido ( $E_f$  = Nível de Fermi). Adaptado da referência [51].



**Figura 5.** Espectros de absorção óptica de: (a) NPAg de 40 nm e (b) NPAu de 40 nm, destacando as contribuições das absorções de transição interbanda. Adaptado da referência [54].

Cálculos matemáticos envolvendo as propriedades ópticas de NPM consideram os diversos fatores que podem afetar a posição e a largura a meia-altura (LMA) da banda de absorção de plasmon. Estes cálculos foram racionalizados por *Gustav Mie* [36, 52], pela observação da coloração intensa de solução coloidal contendo partículas de ouro. Partindo

da idéia de que partículas e o meio em que se encontram formam um sistema homogêneo e podem ser descritas a partir da função óptica dielétrica do metal estendido [52].

A equação de *Maxwell* relaciona a seção de choque de extinção (Equação 01) como a soma da seção de choque de absorção e a seção de choque de espalhamento da radiação e considera NPM de tamanho muito menor que o comprimento de onda da luz incidente ( $\lambda \gg R$ , sendo  $R$  = raio da NPM).

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{esp} \quad \text{equação 01}$$

onde,  $\sigma_{ext}$  = seção de choque de extinção,  $\sigma_{abs}$  = seção de choque de absorção e  $\sigma_{esp}$  = seção de choque de espalhamento.

A seção de choque de extinção pode ser definida como a razão entre a potência de luz extinta (por absorção e espalhamento) e a intensidade da luz incidente. A contribuição do espalhamento para a extinção será muito pequena para o caso aqui abordado ( $\lambda \gg R$ ), denominada de aproximação dipolar ou quase-estática.

Dessa forma, pode-se considerar que o coeficiente de espalhamento ( $\sigma_{esp}$ ) é nulo e, portanto  $\sigma_{ext} \sim \sigma_{abs}$ . Em geral, o regime de validade dessa aproximação pode ser usado para cálculos que envolvem NPM com até poucas dezenas de nanômetros de diâmetro [54].

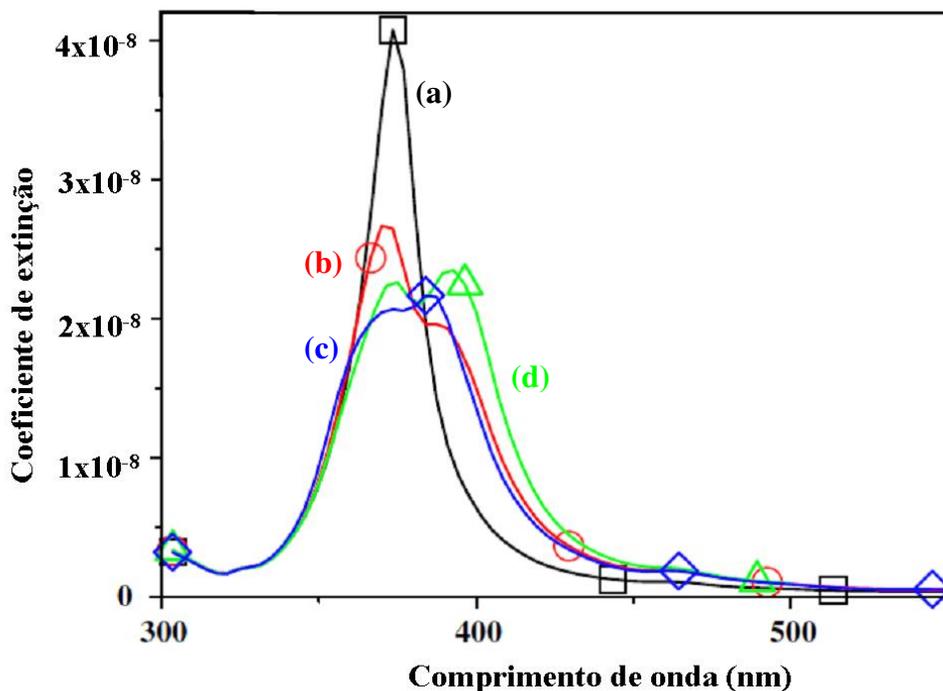
Considerando essa aproximação, a seção de choque de extinção de *Mie* pode ser representada pela equação 02:

$$\sigma_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \quad \text{equação 02}$$

onde,  $\sigma_{ext}$  = seção de choque de extinção,  $R$  = raio da NPM,  $\varepsilon_m$  = função dielétrica do meio em que a NP se encontra,  $\lambda$  = comprimento de onda da radiação,  $\varepsilon_1$  = parte real da função dielétrica da NPM,  $\varepsilon_2$  = parte imaginária da função dielétrica da NPM.

Com o aumento do tamanho das NPM essa aproximação não será mais válida, pois o campo elétrico no interior da NPM não poderá ser considerado uniforme e outros fatores passam a apresentar contribuições dominantes no fenômeno de espalhamento da luz.

O entendimento das propriedades ópticas de NPM e a correlação entre as características espectrais e morfológicas permitem, que a partir da análise dos espectros de absorção na região do UV-Vis, sejam feitas observações sobre quantidade de NPM formadas, pois maior intensidade da banda sugere maior população de NP (Figura 6-a).



**Figura 6.** Espectros de extinção da: (a) representação do efeito de quantidade, (b) Processo intermediário, (c) aglomeração e (d) formação de NPAg alongadas. Adaptado da referência [36].

O alargamento da banda plasmon pode estar relacionado com a aglomeração ou colisões das NPM, que seguido de deslocamento para regiões de menor energia sugere a formação de NP maiores (Figura 6-c). Em alguns casos, o processo da formação de aglomerados, que precede o crescimento de partículas alongadas (formação de um ombro em regiões de menor energia, conforme Figura 6-b), proporciona o surgimento de dois modos de oscilação eletrônica, atribuídos à formação de NPM alongadas (Figura 6-d), conforme já apresentado na Figura 3.

Vale ressaltar que neste caso representa-se a formação de NPAg esféricos (banda centrada em torno de 400 nm), que sofreu variação de morfologia pela aglomeração e subsequente formação de NPAg alongadas [52].

### I.3 - Nanopartículas de prata

Dentre as NPM mais estudadas estão as de ouro e prata, sendo as NPAg as que apresentam maior versatilidade de aplicações, facilidade de preparação e passivação, embora não sejam inertes com as NPAu [55].

Antes dos anos 80, especial interesse em NPAg estava relacionado à possibilidade de intensificação de sinal de moléculas orgânicas em espectroscopia Raman, denominado efeito SERS [56, 57]. A partir das propriedades eletrônicas e ópticas de NPAg, associadas com RPS foi possível a realização de estudos de aplicação em catálise, dispositivos de elevada capacitância elétrica, o que as tornou especiais no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e sensores [57, 58].

*Compton e colaboradores* [59], a partir da síntese pelo método citrato (método *Turkevich*), obtiveram NPAg coloidal de diversos tamanhos que foram utilizadas para modificar eletrodos de grafite pirolítico, aplicados na eletro-redução de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). Nesse trabalho foram avaliados os efeitos de superfície de NPAg comparados ao metal estendido como eletrocatalisadores na redução do  $H_2O_2$ , sendo observado um aumento significativo no transporte de massa quando se usa NPAg, consequentemente melhorando a irreversibilidade eletroquímica. *Compton e colaboradores* [59] sugeriram que em escala nanométrica, partículas de prata apresentam propriedades de transporte de massa superiores ao sólido estendido, sendo NPAg da ordem de 20-40 nm as que apresentaram melhores resultados.

Nos últimos dez anos, diversas pesquisas foram desenvolvidas investigando as propriedades bactericidas de NPAg e seus nanocompósitos. Essas propriedades são conhecidas há séculos, e sabe-se que em pequenas concentrações a prata é segura para células humanas, mas letal para a maioria das bactérias e vírus e, portanto amplamente

utilizada na desinfecção de água e alimentos e no controle de infecções na área médica [60]. Esta propriedade se tornou valiosa, especialmente na modernidade, devido ao número de espécies de bactérias patogênicas que são resistentes à estreita gama de antibióticos de amplo espectro e representa um sério perigo a saúde humana [61, 62].

Essas propriedades bactericidas das NPAg estão associadas com a lenta oxidação e liberação de íons  $\text{Ag}^+$  para o meio ambiente, além de apresentar capacidade de penetração na membrana celular para afetar processos dentro do corpo desses microorganismos [63].

*Lin e colaboradores* [64] apresentaram uma breve revisão dos métodos de síntese de NPAg, dando ênfase às diversas aplicações como agente antimicrobiano e bactericida. Os autores também trouxeram informações de métodos de síntese ambientalmente amigáveis, usando polissacarídeos como agentes promotores da redução dos íons  $\text{Ag}^+$  e passivadores das NPAg obtidas.

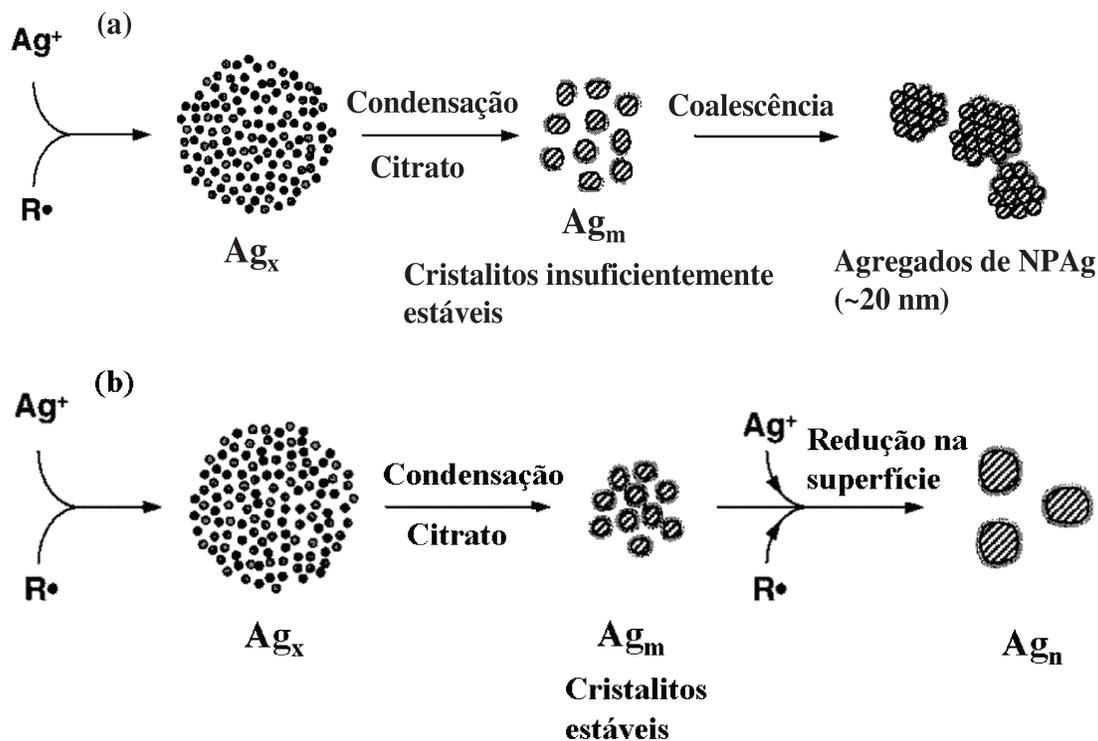
Na literatura são descritos diversos métodos de síntese de NPAg, como sínteses biológicas, físicas e químicas. Devido à simplicidade e a efetiva ocorrência de reação é muito comum a redução química em fase líquida pela redução de um sal do metal, utilizando-se redutores como: hidrazina [65, 66], citrato de sódio [67], borohidreto de sódio [68, 69], etanol [70], polietilenoglicol [71-73], trioctilfosfinóxido [74], octadecilamina [74, 75], dentre outros.

*Hillier e colaboradores* [76], em 1951, foram pioneiros na síntese por redução química de NPAu, em que o citrato de sódio age como redutor dos íons  $\text{Au}^{3+}$  e estabilizante das NPAu formadas. O método *Turkevich*, como é conhecido até hoje, baseou-se no uso de uma solução aquosa de citrato de sódio, que quando aquecida à ebulição, sofreu modificação da coloração amarela para vermelho intenso, sendo comprovada mais tarde, através da microscopia eletrônica de transmissão, a formação de NPAu de morfologia esférica e tamanho médio de  $20 \pm 1,5$  nm.

Somente em 1982, *Lee e Meisel* [77] usaram o método *Turkevich* na preparação de NPAg. Eles obtiveram NPAg de diferentes morfologias, elevado grau de agregação e tamanhos que variavam de 60 a 200 nm. Diversos estudos foram feitos com o objetivo de se encontrar a condição ideal de síntese, pois para NPAg esse método é desenvolvido à temperatura ambiente, mas variáveis como luz e concentração (tanto do precursor quanto

do citrato) são fatores determinantes no controle da morfologia, tamanho médio e grau de dispersão das NPAg formadas [78, 79].

*Henglein e Giersig* [80] propuseram dois mecanismos alternativos da formação e crescimento de NPAg pelo método *Turkevich* (Figura 7).



**Figura 7.** Modelos de formação e crescimento de NPAg pelo método *Turkevich*.  $Ag_x$  representa aglomerados de  $Ag^0$  menores que 1 nm.  $Ag_m$  representa as primeiras NPAg de ~1 nm, estabilizadas pelos ânions citrato e  $Ag_n$  representa as partículas finais.  $R^*$  equivale a radicais redutores. Para (a) considera-se a concentração de citrato igual a  $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e (b)  $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Adaptado da referência [80].

Nos dois casos, considera-se que o primeiro estágio da redução química se dá a partir de aglomerados como  $Ag_2^+$ ,  $Ag_4^+$ ,  $Ag_9^+$ , etc (generalizado como  $Ag_x$ ).

Segundo os autores, em baixas concentrações dos ânions citrato, os primeiros aglomerados ( $Ag_x$ ) reagem com esses ânions, ocorrendo em seguida aglomeração e formação de partículas maiores, pois ao atingirem o tamanho crítico, tamanho em que os íons citrato se tornam insuficientes para efetiva passivação (entre 1 e 1,5 nm), deixam de

crescer por condensação e passam a aglomerar pela falta dos ânions passivadores (Figura 7-a).

Em concentrações mais altas de ânions citrato, a elevação da força iônica do meio pode causar uma desestabilização da camada de citrato adsorvida na superfície das NPAg levando também a uma aglomeração. Apenas quando se avaliou o crescimento das NPAg em concentrações intermediárias (entre  $1 \times 10^{-4}$  e  $5 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) observou-se que as NPAg continuavam crescendo, mas isso ocorria pela contínua redução dos íons Ag<sup>+</sup> adsorvidos na superfície (Figura 7-b).

Vários outros estudos se seguiram com o objetivo de se entender os mecanismos de formação e crescimentos de NPAg, pela redução química de um sal precursor sob ação de uma molécula orgânica, que atua como agente da redução dos íons Ag<sup>+</sup> e passivante das NPAg formadas.

*Nuzzo e colaboradores* [81] compararam métodos de obtenção de NPAg por redução do íon Ag<sup>+</sup> pelo solvente, como é o caso da N,N-dimetilformamida (DMF), ou por algum outro agente redutor (por exemplo hidreto e borohidreto de sódio).

*O'Connor e colaboradores* [82] descreveram métodos fotoquímicos e eletroquímicos de redução de Ag<sup>+</sup> em solução de DMF. *Shon e Cutler* [83] descreveram a síntese e a estabilização das NPAg por uma monocamada do S-dodeciltiosulfato. *Jana e colaboradores* [84] descreveram a estabilização das NPAg através de sua redispersão, o que elimina os íons Ag<sup>+</sup> livres e retarda o crescimento das nanopartículas.

*Mukherjee e colaboradores* [85] relataram a síntese de NPAg em formamida, que espontaneamente reduz os íons Ag<sup>+</sup> e verificaram que o uso do poli(N-vinil-2-pirrolidona) - (PVP) é necessário para controlar o crescimento das NPAg esféricas formadas.

*Pastoriza-Santos e Liz-Marzán* [86] ilustraram os diferentes tipos de banda plasmon, multipólos e sua dependência com a morfologia das NPAg e apresentaram dados experimentais comparando-os com métodos numéricos, além de descreverem a síntese e crescimento de nanoprismas de Ag<sup>0</sup> em solução de DMF, que atua como redutora [87].

*Pastoriza-Santos e Liz-Marzán* [86] apresentaram um modelo de formação de nanodiscos e nanoprismas pela fotoindução, considerando que em DMF as NPAg inicialmente formadas são esféricas e que a luz induz a aglomeração e formação de outras nanoestruturas pela fusão dessas NPAg, o que foi observado por microscopia eletrônica de

transmissão, pela formação de uma borda bem definida. Esse estudo foi acompanhado pelas variações da banda plasmon, observadas por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Foi observada também, a formação de nanoprismas de diferentes tamanhos.

A elevada razão superfície/volume apresentada pelas NP faz com que seja inevitável o processo de aglomeração na ausência de estabilizantes. Estes estabilizantes têm a função de evitar, diminuir ou organizar as interações entre partículas, impedindo sua aglomeração.

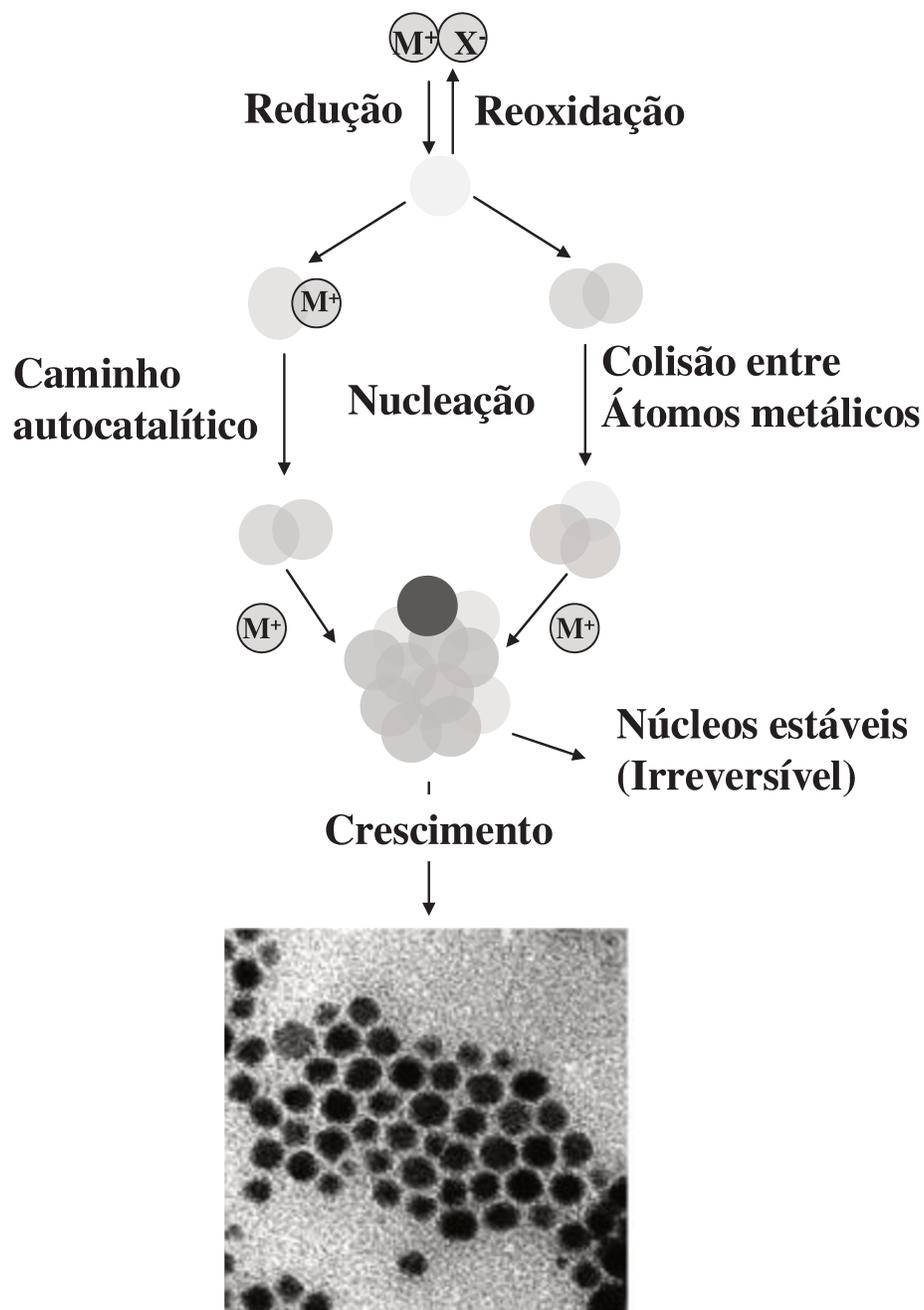
*Richards e Bönnemann* [88] propuseram um modelo de nucleação e crescimento de NPM pela redução química de um sal precursor (Figura 8).

Segundo os autores, na fase inicial da nucleação, o sal precursor do metal dissociado, gera os íons que serão reduzidos a átomos do metal, os quais podem colidir em solução com outros íons de metal, átomos de metal ou aglomerados para formar sementes de núcleos de metal estável no meio estabilizante. O diâmetro dos núcleos formados pode estar bem abaixo de 1 nm, dependendo da força da ligação metal-metal e da diferença entre os potenciais redox do metal e do agente redutor usado [88].

A estabilização de NPM pode ser dividida em dois tipos: i) estabilização eletrostática, que se baseia na repulsão *Coulombiana* entre as partículas, causada pela dupla camada elétrica formada por íons adsorvidos na superfície da partícula (Figura 9-a) e ii) estabilização estérica, em que as moléculas orgânicas coordenadas à superfície da partícula impedem a aproximação entre elas e conseqüente aglomeração (Figura 9-b).

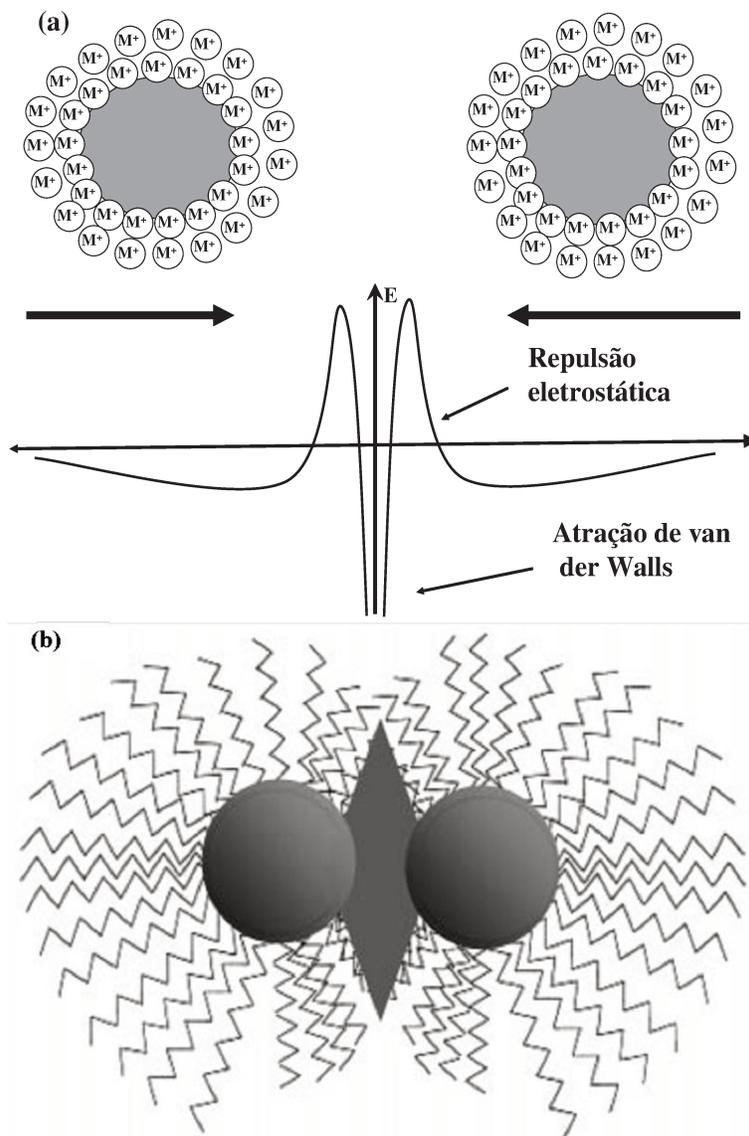
Em geral, substâncias orgânicas passivadoras utilizadas na síntese de NPAg são moléculas dotadas de grupos doadores de elétrons como fósforo (P), nitrogênio (N), oxigênio (O) ou enxofre (S), que podem atuar como redutores dos íons  $\text{Ag}^+$  e estabilizadores das NPAg formadas [88].

Apesar da versatilidade da síntese coloidal de NPAg, uma das dificuldades ainda encontrada é a condição de controle de tamanho e morfologia, a partir do uso de uma molécula orgânica cuja coordenação aos íons do metal ( $\text{Ag}^+$ ) seja suficiente para que o processo de redução e formação das NPAg seja controlado.



**Imagens TEM de  
NPM coloidal**

**Figura 8.** Modelo esquemático da formação de NPM pela redução química de um sal precursor. Adaptado da referência [88].



**Figura 9.** Esquema representativo da estabilização de NPM: (a) estabilização eletrostática e (b) estabilização estérica. Adaptado da referência [88].

#### I.4 - Nanopartículas de prata suportadas

Embora a maioria dos métodos de síntese de NPM se dê em sistema coloidal, é imobilizada em algum suporte que se dá a maior parte das suas aplicações. Normalmente os processos de imobilização de NP em suportes específicos consistem de etapas de

funcionalização do suporte e/ou das NP com substâncias capazes de promover a interação entre o suporte e as NP [89]. Os processos de funcionalização são dispendiosos, pois exigem gasto de substâncias químicas, energia e muitas vezes demandam muito tempo.

Materiais micro e mesoporosos ganharam notoriedade nos últimos anos devido à possibilidade de utilização como catalisadores, trocadores iônicos, membranas, separação de gases, em liberação controlada de drogas, sensores, dispositivos eletrônicos e em aplicações ópticas como lasers, sensores ópticos, etc [90-92].

Dentre as várias características esperadas para estes materiais, pode-se incluir a capacidade de adsorção de gases, seletividade em reações de catálise e separação de gases, além de uma alta área superficial, estabilidade mecânica, térmica e química [93].

Dessa forma, estruturas mesoporosas ordenadas ou não, são bastante interessantes para a incorporação de metais, óxidos metálicos, corantes, e outros, permitindo o desenvolvimento de propriedades multifuncionais, pela combinação de uma forma versátil, das propriedades de cada componente, aliado a alta estabilidade dos sistemas inorgânicos [94, 95].

O uso de ambientes com poros definidos como suporte para as NP permite a geração de sítios de adsorção específica, criando um sistema com potenciais aplicações em catálise [96]. Apresenta também a vantagem adicional de inibir o crescimento de partículas, assim como redução da agregação das partículas, além disso, ao selecionar e manipular as propriedades texturais do suporte poroso, deve ser possível controlar a morfologia das partículas resultantes. Todas essas características levam à possibilidade de obtenção de catalisadores heterogêneos seletivos e reutilizáveis baseados no tamanho das NP em relação às dimensões dos poros [97, 98].

Nesse sentido, materiais micro e mesoporosos podem ser utilizados com o objetivo de confinar e estabilizar NPAg, determinando seu tamanho e morfologia. Materiais assim preparados apresentam potencial aplicação em catálise, adsorção seletiva e dispositivos opto-eletrônicos [99].

*Alves e colaboradores* [100] relataram a síntese de NP de óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) pelo processo de decomposição de precursores metalorgânicos nos poros do vidro poroso Vycor (PVG<sup>®</sup>) e observaram um efetivo controle de tamanho das NP formadas sem

ocorrência de coalescência ou aglomeração. Esse controle foi atribuído aos poros do PVG<sup>®</sup> que atuaram como uma matriz hospedeira e estabilizante.

Ainda no contexto da síntese de NP em suportes, uma outra variedade de materiais com promissora aplicação no confinamento, controle de morfologia e tamanho das NP são os materiais lamelares, cuja aplicação geral baseia-se na modificação da composição estrutural, via substituição isomórfica ou troca catiônica e no ancoramento de moléculas no espaço interlamelar, sendo que estes materiais podem ser utilizados em diversas áreas, tais como: remoção de metais pesados [101], catálise, sendo empregado como suporte ou como catalisador [102], produção de sensores, reagente para a produção de peneiras moleculares [103, 104] e produção de compósitos polímero-silicato lamelar [105], dentre outras aplicações.

Além de exercer um papel importante no controle da morfologia e crescimento da NP, a matriz lamelar pode ainda apresentar novas propriedades decorrentes do sinergismo existente entre os componentes do sistema formado. Dentre essas matrizes lamelares podemos citar os óxidos lamelares de metais de transição [106], fosfatos metálicos lamelares [107], carvões grafiticos [108] e grafenos [109], hidróxidos duplos lamelares [110] e polissilicatos [111].

Poucos trabalhos na literatura relatam a síntese de NP<sub>Ag</sub> *in situ* em matrizes inorgânicas lamelares [112-114]. *Klementová e colaboradores* [115] incorporaram íons Ag<sup>+</sup> por troca iônica em montmorilonita, que foram posteriormente reduzidos com borohidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>) ou formol, levando à formação de NP<sub>Ag</sub> depositadas sobre a superfície externa das lamelas da montmorilonita. Este trabalho mostrou que a redução com formol provoca dispersão uniforme das NP<sub>Ag</sub> e ocorre a formação de partículas de Ag<sub>2</sub>O, como resultado da reação de redução incompleta.

*Patakfalvi e Dékány* [116] sintetizaram NP<sub>Ag</sub> no espaço interlamelar da caulinita, onde os íons Ag<sup>+</sup> foram reduzidos pela adição de NaBH<sub>4</sub> ou radiação ultravioleta. Segundo os autores, o uso de fotorredução leva à formação de NP<sub>Ag</sub> relativamente grandes (8-14 nm de diâmetro).

*Yamaguchi e colaboradores* [117] prepararam nanocompósito Ag-Magadiíta por um método de troca iônica, a partir do íon complexo diaminprata(I) [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> como fonte de íons prata e Magadiíta nas formas sódica (Na<sup>+</sup>-Magadiíta) e ácida (H<sup>+</sup>-Magadiíta). Neste

trabalho, a produção das NPAg levou um tempo de reação elevado e as NP só foram formadas quando o nanocompósito foi aquecido a 120 °C ao ar. Nesse trabalho, vale ressaltar que, além do tempo e consumo de energia, houve apenas a preocupação na síntese de um nanocompósito com potencial aplicação como agente bactericida.

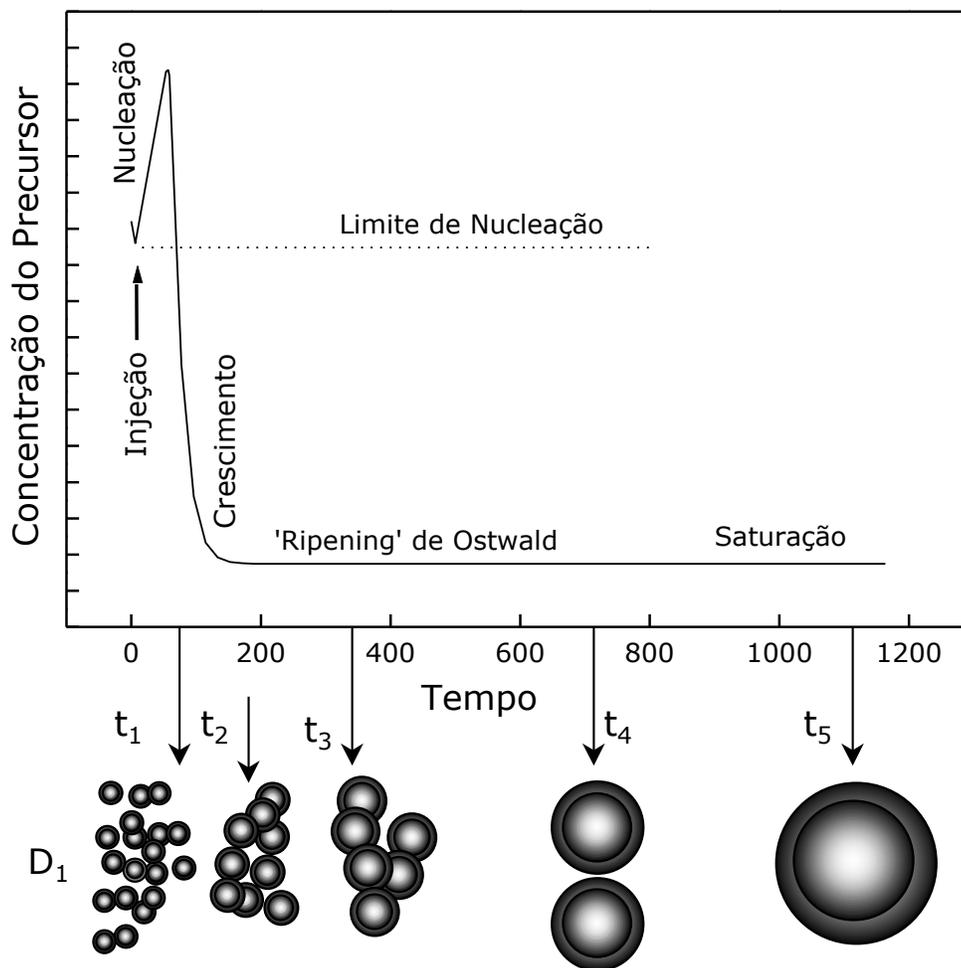
A formação de NPAg em matrizes hospedeiras mesoporosas e lamelares, envolvendo etapas reacionais relativamente simples (eliminando etapas de funcionalização), baixo consumo de energia (processo em condições ambientes) e possibilidade de produção em grande escala, aponta para a formação de nanocompósitos com potencial aplicação em novos materiais com ação bactericida ou ainda como suporte para catálise.

#### **I.4.1 - Matrizes hospedeiras**

A utilização de sólidos mesoporosos e lamelares na síntese *in situ* de NPAg, como apresentado nesse trabalho, aponta para uma alternativa na realização de reações em uma única etapa, além de permitir o efetivo controle do crescimento das NPAg, uma vez que esses sólidos porosos previnem o “*ripening de Ostwald*” (Figura 10) [118].

O *ripening de Ostwald* ocorre quando a concentração de pequenas partículas coloidais é alta e existe uma maior probabilidade de partículas menores serem consumidas na formação de partículas maiores. Sendo assim as dimensões dos poros evitam o contato entre as partículas difundidas ao longo dos poros da matriz hospedeira e interrompe o crescimento.

Dentre os diversos tipos de materiais mesoporosos conhecidos, foi escolhido o vidro poroso Vycor (PVG<sup>®</sup>) que já tem a sua utilização como nanorreator bem consolidada no grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais Funcionais – LMF, no qual esse trabalho foi desenvolvido.



**Figura 10.** Esquema ilustrativo dos estágios de nucleação e crescimento de nanopartículas. Adaptado da referência [118].

O efetivo controle de morfologia, tamanho e grau de dispersão das NPAg exercido pelo PVG<sup>®</sup> foi comparado com dois outros materiais mesoporosos: i) uma sílica mesoporosa desordenada (xerogel), aqui denominada SMD, cuja estrutura se assemelha ao PVG<sup>®</sup> (diferente pela distribuição de tamanho e volume de poros e área superficial) e ii) uma sílica mesoporosa de canais altamente ordenados (SBA-15). Esse estudo permitiu comparar a influência da estrutura dos poros na determinação da morfologia e tamanho das NPAg obtidas.

Matrizes lamelares de diferentes forças de interação interlamelar também foram utilizadas, a fim de se verificar a influência da natureza da interação entre as lamelas na determinação da morfologia e controle de tamanho das NPAg preparadas *in situ*.

Na sequência serão apresentadas as principais características das matrizes utilizadas neste trabalho.

#### **I.4.1.1 - Vidro Poroso Vycor (PVG<sup>®</sup>)**

Os estudos de sistemas onde NP são imobilizadas (ancoradas) num suporte de vidro poroso Vycor (PVG<sup>®</sup>) são de grande interesse em diversas áreas científicas e tecnológicas [119-121].

As vantagens deste suporte são as de um produto tecnologicamente bem desenvolvido, disponível no mercado (Corning Glass), com poros abertos e excelentes propriedades de absorção. Apresenta área interna de até  $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  com diâmetro de poros variando entre 4 e 20 nm. Além disso, é bastante resistente a ataques químicos, tem rigidez e suporta temperaturas superiores a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , exibindo elevada transmitância na região do UV-Visível [120].

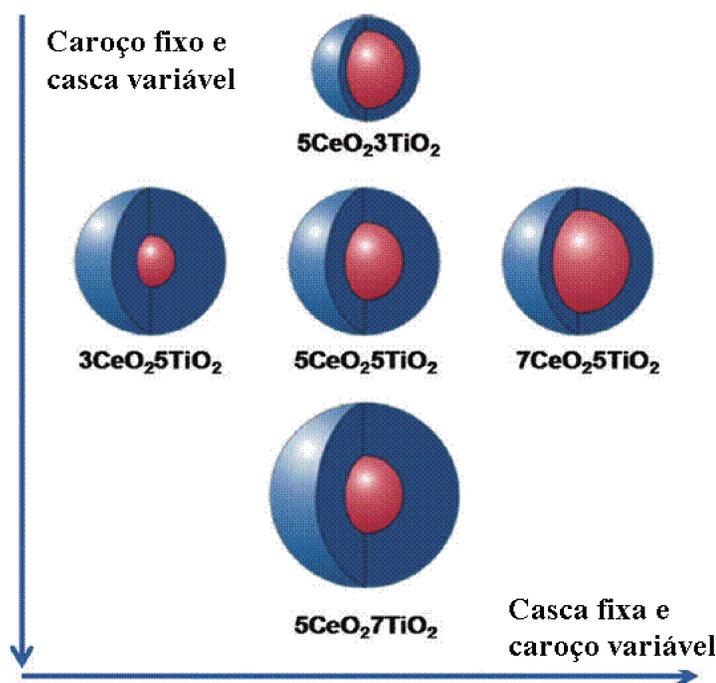
De composição química bem definida ( $\text{SiO}_2 = 96 \%$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 = 3 \%$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 0.40 \%$  e  $\text{R}_2\text{O}_3 \pm \text{RO}_2 < 1 \%$ , sendo  $\text{R} = \text{Al}$  e  $\text{Zr}$ ), outra característica importante do PVG<sup>®</sup> refere-se à alta reatividade dos grupos silanóis ( $-\text{Si}-\text{OH}$ ) presentes na superfície dos poros, que atuam como sítios de interação para os materiais incluídos (convidados) [121,122].

É importante mencionar que o aquecimento (em torno de  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ) do PVG<sup>®</sup> leva à ativação dos grupos  $\text{Si}-\text{OH}$  vizinhos, no interior dos poros, com a eliminação de  $\text{H}_2\text{O}$ . O número de grupos  $-\text{OH}$  na superfície dos poros pode ser controlado pela variação da temperatura de degaseificação do PVG<sup>®</sup>, já que existe uma correlação bem estabelecida entre a quantidade dos grupos  $-\text{OH}$  remanescentes na superfície e a temperatura de tratamento.

Recentemente, *Mazali e colaboradores* [123], publicaram trabalho no qual utilizaram a técnica camada sobre camada (do inglês, *layer by layer*) na síntese de nanoestruturas caroço-casca  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$  suportadas no PVG<sup>®</sup>. A deposição sequencial, via decomposição térmica de precursores metalorgânicos, promoveu um aumento linear de massa nas peças de PVG<sup>®</sup> utilizadas para impregnação. Técnicas de

caracterização como adsorção-dessorção de  $N_2$ , Raman e HR-TEM permitiram inferir sobre a formação dos sistemas caroço-casca, bem como atribuir variações do caroço e da casca conforme proposto na Figura 11.

Na literatura, poucos trabalhos de síntese de NPM nos poros do PVG<sup>®</sup> são apresentados, provavelmente pela possibilidade de formação de alguma fase de óxido do metal em estudo, devido à elevada reatividade dos grupos silanóis da superfície dos poros e tratamento térmico necessário na síntese.



**Figura 11.** Representação esquemática dos sistemas nanoestruturas do tipo caroço-casca  $CeO_2/TiO_2$  e  $TiO_2/CeO_2$  preparados nos poros do PVG<sup>®</sup>. Em análise vertical, fixou-se o diâmetro do caroço de  $CeO_2$  (5 ciclos) e variou a espessura da casca de  $TiO_2$  (3, 5 e 7 ciclos) e em análise horizontal, fixou-se o número de ciclos da casca (5 ciclos) de  $TiO_2$  e variou o diâmetro do caroço (3, 5 e 7 ciclos) de  $CeO_2$ . Adaptado da referência [123].

*Bagratashvili e colaboradores* [124] usaram um complexo de octadieno-hexafluoro-acetilacetato de prata [ $Ag(hfac)COD$ ] como precursor dissolvido em um fluido supercrítico (SCF) de dióxido de carbono para sintetizar NPAg nos poros do PVG<sup>®</sup>. Nesse estudo observou-se que o tratamento térmico a 90 °C foi suficiente para a formação das NPAg que foi confirmada pela banda de absorção de plasmon observada por espectroscopia

de absorção na região do UV-Vis, em torno de 420 nm, atribuída a NPAg esférica. Outras impregnações foram feitas seguidas de igual tratamento térmico, sendo observado apenas aumento de intensidade da banda de absorção de plasmon, o que sugere que ocorreu um aumento da população de NPAg, sem que houvesse aumento de tamanhos das NPAg obtidas. Portanto houve um controle efetivo do tamanho médio e morfologia das NPAg, considerando que os poros da matriz do PVG<sup>®</sup> atuaram impedindo a agregação das partículas formadas.

#### **I.4.1.2 - Sílica mesoporosa desordenada (SMD)**

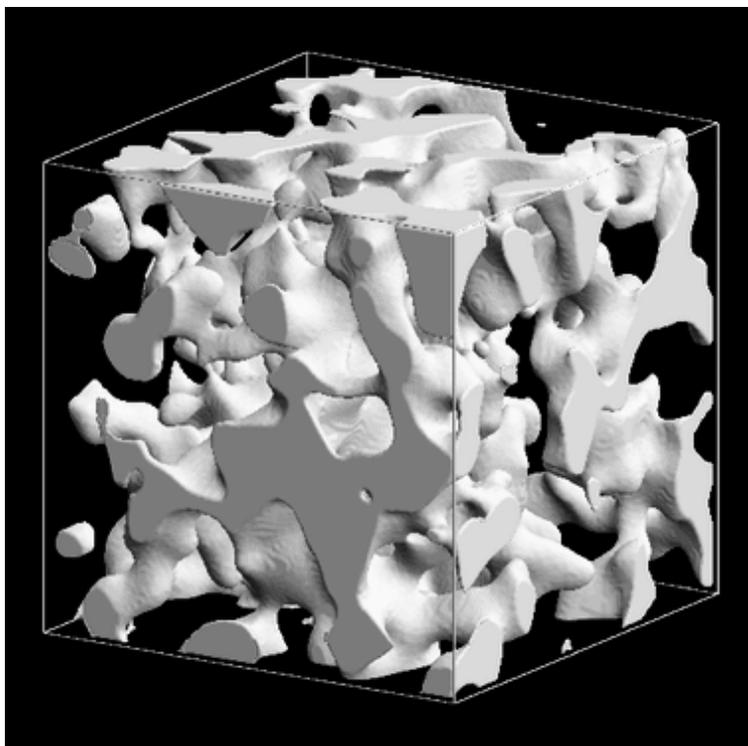
Conhecida no meio científico como sílica xerogel e denominada nesse trabalho como sílica mesoporosa desordenada (SMD), é uma matriz sólida amorfa, de síntese simples. Apresenta propriedades interessantes como: estabilidade química, boa transparência óptica e elevada área de superfície [125].

A SMD apresenta estrutura de poros semelhante ao PVG<sup>®</sup> (Figura 12) com pequenas diferenças de composição química e diferenças apreciáveis de área superficial e distribuição de volume de poros que no contexto deste trabalho pode apresentar influência no crescimento de NPAg com morfologia e tamanho controlados.

Em geral, esse tipo de material apresenta área superficial específica entre 500 e 900 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e poros com diâmetros entre 5 e 40 nm [126]. Apresenta poros desordenados e aleatoriamente interconectados.

Essa sílica mesoporosa pode variar algumas características (diâmetro de poros, área superficial e volume de poros) em função da metodologia de síntese utilizada, sendo o pH reacional uma variável muito importante, pois no método sol-gel o tipo de ácido utilizado como catalisador determina o tamanho médio dos poros.

Em função das suas propriedades químicas e físicas, sílicas do tipo xerogel têm sido aplicadas como suporte para catalisadores, adsorventes e matriz hospedeira em sistemas de carreamento de fármacos [127, 128].

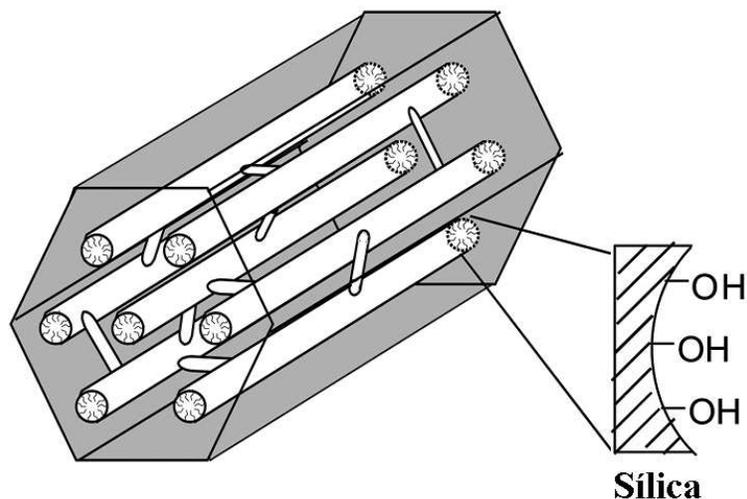


**Figura 12.** Esquema representativo de uma estrutura de poros desordenados. Pode representar o vidro poroso Vycor (PVG<sup>®</sup>) e a sílica mesoporosa desordenada (SMD). Adaptado da referência [126].

#### **I.4.1.3 - Sílica mesoporosa ordenada (SBA-15)**

A SBA-15 é uma sílica mesoporosa da família das M41s sintetizada pela primeira vez em 1998, em condições fortemente ácidas ( $\text{pH} < 2$ ), utilizando copolímeros triblocos (Pluronic P123) como agentes direcionadores de estrutura. Esse material foi desenvolvido na Universidade da Califórnia em Santa Bárbara, nos Estados Unidos, e denominado SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous number 15*) [129]. A SBA-15 é dotada de uma rede de canais hexagonais bidimensionais altamente ordenados (Figura 13).

Apresenta estreita distribuição de tamanho de poros usualmente da ordem de 6 a 30 nm e áreas superficiais em torno de 690 a 1300  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  [129].



**Figura 13.** Esquema representativo da sílica mesoporosa SBA-15. No detalhe uma representação da superfície dos poros. Adaptado da referência [131].

Devido à maior espessura das paredes de seus poros (3,1 a 6,4 nm) ela apresenta uma melhor estabilidade hidrotérmica quando comparado a outras sílicas mesoporosas de estruturas semelhantes [130]. A SBA-15 possui além dos mesoporos primários, mesoporos secundários e microporos não ordenados interconectando suas paredes [131].

Na última década, muitos trabalhos publicados relatam o uso dessa sílica mesoporosa como matriz hospedeira na síntese de NPM, controlando tamanho e morfologia das NP obtidas [132,133].

*Sun e colaboradores* [134] prepararam SBA-15 funcionalizada com aminopropiltrimetoxissilano (APTMS), previamente tratada com trimetilclorossilano (TMCS), formando APTMS-TMCS-SBA-15 que foi submetida à agitação vigorosa em solução de formaldeído em etanol. Após mistura do sólido final lavado e filtrado (HCHO-APTMS-SBA-15) com solução aquosa de nitrato de diaminprata(I)  $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ , este foi seco sob vácuo e em seguida adicionou-se solução de borohidreto de sódio ( $NaBH_4$ ). Um sólido castanho (HCHO-APTMS-SBA-15-Ag) foi obtido e usado para testes como sensor de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ).

Várias rotas de síntese têm sido propostas com o objetivo de confinar NPM de prata, ouro, platina, paládio [135-137] entre outros metais nos canais da SBA-15. No entanto, são

trabalhos que apresentam etapas de funcionalização, com elevados intervalos de tempo de reação, uso de substâncias tóxicas e alto consumo de energia.

No contexto deste trabalho, o uso da matriz de sílica mesoporosa dotada de canais altamente ordenados, permitirá avaliar a ocorrência efetiva de controle de morfologia e tamanho das NPAg pelos canais bidimensionais, bem como a possibilidade de difusão da solução coloidal contendo íons  $\text{Ag}^+$  sem uso de agentes funcionalizantes que induza a interação entre os íons e a matriz.

Neste trabalho, a síntese das NPAg *in situ* se deu utilizando uma metodologia simples, em uma única etapa reacional, usando o PVG<sup>®</sup>, a SMD e a SBA-15 como matrizes hospedeiras, explorando a possibilidade do controle efetivo de morfologia, e tamanho, considerando as diferentes características que cada matriz apresenta (distribuição de tamanho de poros, área superficial, grau de ordenamento e volume de poros), uma vez que as NPAg se encontrarão dispersas na matriz.

#### **I.4.1.4 – $\text{Na}^+$ -Magadiíta**

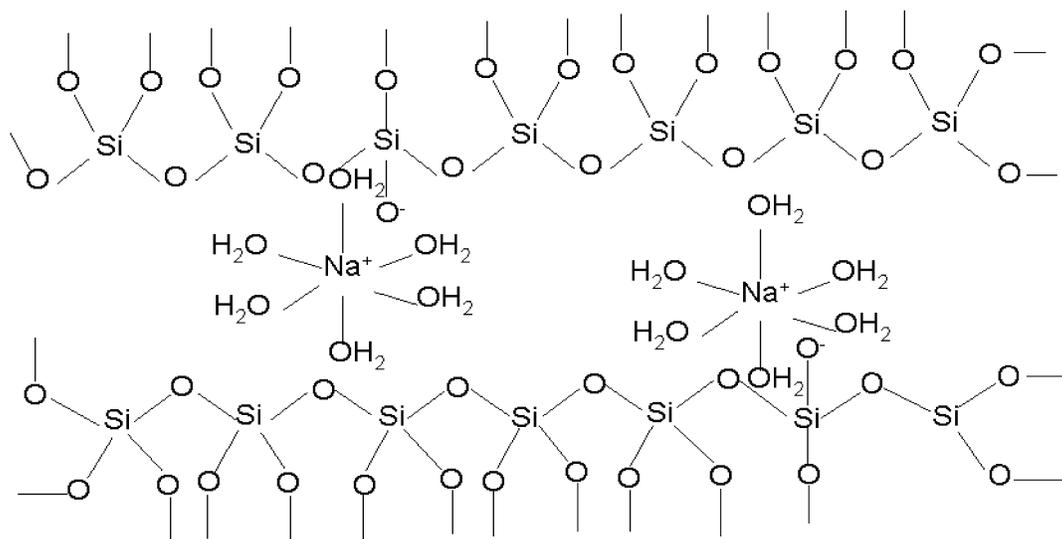
Os silicatos lamelares têm sido amplamente explorados em diversas aplicações, tais como: materiais trocadores iônicos, adsorventes, catalisadores e peneiras moleculares [138, 139].

Duas matrizes hospedeiras lamelares de diferentes forças de interação interlamelar ( $\text{Na}^+$ -Magadiíta e AlPO-Kanemita) foram exploradas neste trabalho, com o interesse de se investigar como essa propriedade poderia alterar o crescimento das NPAg, definindo a morfologia e tamanho das NP obtidas.

A Magadiíta natural foi descoberta em 1967 no lago *Magadi* no *Kenia* [140]. Apesar de ainda não se conhecer sua estrutura cristalográfica, sabe-se que a composição da  $\text{Na}^+$ -Magadiíta contém apenas silício, oxigênio, hidrogênio e o íon  $\text{Na}^+$  como contra-íon, sendo sua fórmula geral representada como  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

A  $\text{Na}^+$ -Magadiíta apresenta um espaço interlamelar em torno de 1,56 nm e aproximadamente 15 % de água interlamelar.

Nessa estrutura, o silício ocupa o centro de sítios tetraédricos ligado a 4 átomos de oxigênio, apresentando na superfície interlamelar um excesso de carga negativa, neutralizada por íons sódio. Um esquema ilustrativo proposto neste trabalho e representado na Figura 14 sugere como seria a estrutura da  $\text{Na}^+$ -Magadiíta.



**Figura 14.** Esquema ilustrativo da estrutura da  $\text{Na}^+$ -Magadiíta.

Devido a sua elevada capacidade de troca catiônica, a  $\text{Na}^+$ -Magadiíta tem sido extensivamente empregada em diversas áreas, sendo sintetizada em laboratório. *Mascarenhas e colaboradores* [138] sintetizaram, em única etapa reacional, Magadiíta intercalada com alquiltrimetilamônio. Os autores relatam a possibilidade de utilização de dois sais de amônio (cetiltrimetilamônio ou tetradeciltrimetilamônio) na síntese da Magadiíta intercalada, que pela extração do orgânico, pode levar à forma ácida ou sódica da Magadiíta.

Em outro trabalho, *Marchese e colaboradores* [141] relataram a modificação da Magadiíta com altas concentrações de alumínio, que pode ser obtida, tanto pela adição direta de um precursor de alumínio na rota tradicional de síntese, quanto pela adição desse mesmo precursor após a formação da  $\text{Na}^+$ -Magadiíta (método da cristalização induzida de alumínio). A combinação dos resultados observados por várias técnicas de caracterização (FTIR, XRD, NMR, etc) demonstraram que essa proposta é interessante, bem como que o novo material é promissor para várias aplicações.

O uso da Magadiíta como matriz suporte na síntese de NPM, não é comum e poucos trabalhos são relatados na literatura. *Mabande e colaboradores* [142] preparam NPM de platina pela intercalação do complexo tetraminplatina(II) ( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ), seguido de calcinação a 600 °C. Os autores relataram a obtenção de NPM de platina altamente dispersas no espaço interlamelar da  $\text{Na}^+$ -Magadiíta e atribuíram o sucesso da síntese à elevada capacidade de troca iônica do silicato.

#### **I.4.1.5 - n-butilamina,n-dodecilamina-AIPO-Kanemita**

Seguindo a estratégia do uso de matriz hospedeira lamelar no controle de morfologia e tamanho das NPAg formadas *in situ*, em rota experimental de única etapa reacional, foi utilizada uma outra matriz lamelar, n-but,n-dod-AIPO-Kanemita, conhecida por apresentar estrutura de lamelas finas de fraca interação interlamelar (interações de van der Waals), provenientes das extensas cadeias carbônicas das aminas utilizadas na síntese (aumenta o espaço interlamelar), representada na Figura 15.

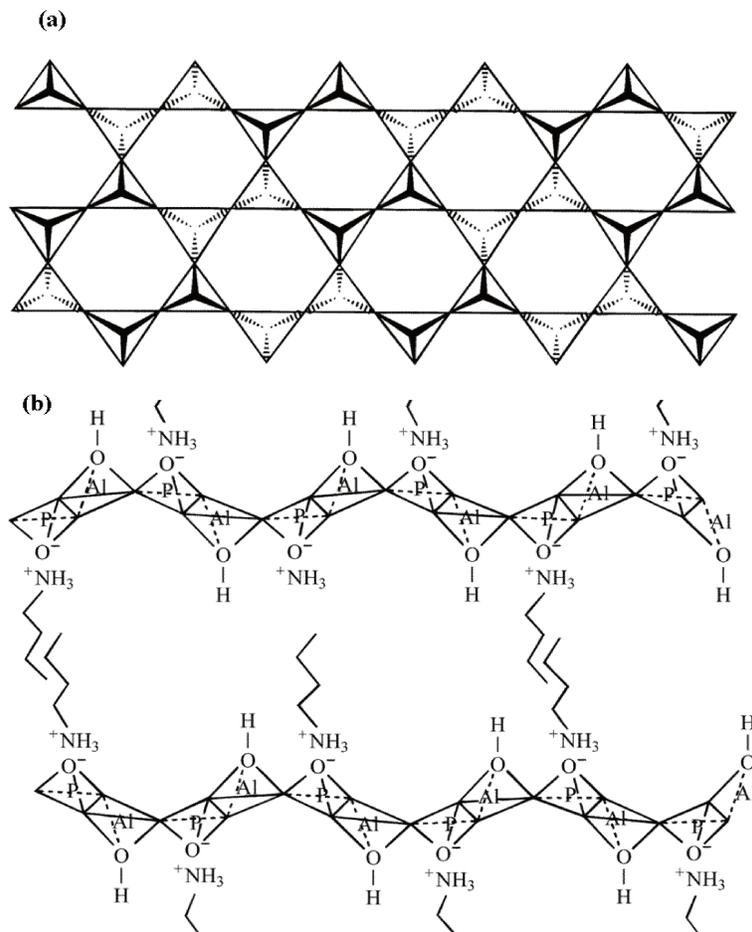
A AIPO-Kanemita consiste de uma estrutura formada pelos ânions complexos aluminato e fosfato alternados na proporção 1:1, sendo que cada ânion complexo apresenta uma estrutura tetraédrica, onde o alumínio(III) e o fósforo(V) estão ligados a oxigênios. As lamelas são formadas por anéis de seis membros, na conformação de bote (Figura 15-a).

*Hsu e colaboradores* [143] sintetizaram a AIPO-Kanemita com estrutura semelhante ao silicato natural kanemita, usando n-alquilaminas como direcionadores, conforme esquematizado na Figura 15-b.

Tem sido muito comum o uso de diaminas ou sais de amônio com diferentes comprimentos de cadeias, com o objetivo de se aumentar o espaço interlamelar da AIPO-Kanemita [144, 145].

Na literatura, não são relatados trabalhos em que NPM foram sintetizadas no espaço interlamelar da AIPO-Kanemita, logo a síntese proposta nesse trabalho pode apontar para uma nova linha de estudo, em que tanto pode-se abordar o aspecto controle de morfologia e

tamanho de NPM quanto se investigar os efeitos sinérgicos que a combinação das propriedades da matriz aliadas às propriedades de diferentes NPM podem trazer.



**Figura 15.** (a) Esquema ilustrativo da projeção de uma lamela formada por um anel de seis membros tetraédricos e (b) empilhamento das lamelas da AlPO-Kanemita com butilamina no espaço interlamelar. Adaptado da referência [143].

### 1.5 – Nanopartículas Carvão@Casca(NCC)

Consideráveis esforços têm sido empregados para o desenho e a síntese de materiais nanoestruturados com propriedades funcionais. Neste contexto o preparo de NP compostas por um carvão envolto por uma casca de diferente natureza, definidas como nanopartículas

caroço@casca (NCC), vem se destacando nos últimos anos como importante e crescente área de pesquisa frente à química dos materiais avançados.

As NCC apresentam propriedades ópticas, eletrônicas, magnéticas, catalíticas e fenômenos químico/biológicos diferenciados, em decorrência da ação sinérgica entre os componentes, justificando as perspectivas de emergente e ativa área das ciências dos materiais contemporâneos. Nesta direção, uma grande variedade de materiais funcionais NCC tem sido recentemente relatada nas áreas da microeletrônica, síntese de pontos quânticos, óptica, magnética, fotoativos e área médica [146].

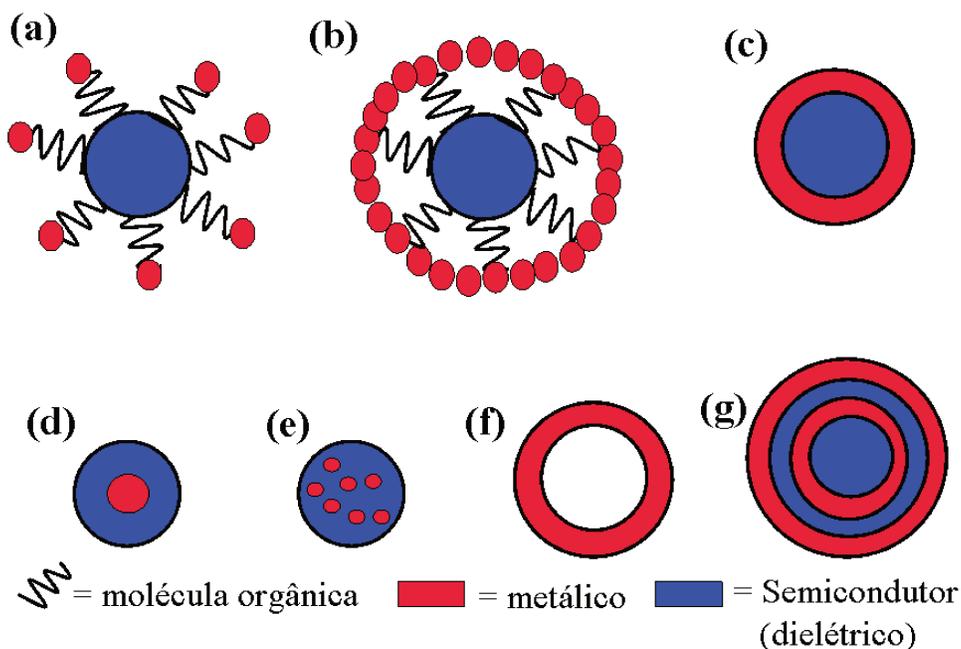
As NCC podem ser classificadas de acordo com as composições do caroço e da casca. Os caroços freqüentemente apresentam componentes tais como: semicondutores, metais, óxidos magnéticos, moléculas encapsuladas, enquanto a casca estabiliza o caroço criando compatibilidade entre o caroço e o ambiente, ou trocando carga, funcionalidade ou reatividade com a superfície. As NCC podem ser classificadas de acordo com a composição química da estrutura caroço@casca tal como: inorgânico@inorgânico, inorgânico@orgânico, orgânico@orgânico, orgânico@inorgânico e inorgânico@biomoléculas [147].

*Morris e Collins* [148] foram pioneiros na síntese de NCC Au@Ag com diâmetro de caroço constante e variando a espessura da casca composta por Ag<sup>0</sup>. Extensivos estudos sobre NCC bimetálicas de metais nobres foram conduzidos por *Mulvaney e colaboradores* [149], usando  $\gamma$ -radiólise como meio de geração de radicais em solução aquosa, permitindo o controle adequado da formação das NP pela redução de sais metálicos, normalmente na presença de um estabilizador. Exemplos de NCC bimetálicas incluem Au@Cd e Au@Tl [149], Au@Pb [149, 150], Au@Sn [151], Ag@In [152], Ag@Pb [152, 153], Ag@Cd [154], sendo reportado sucessivas reduções radiolíticas produzindo a nanopartícula trimetálica Pd@Au@Ag [155] (constituída por uma monocamada de cada componente) com interessantes características ópticas.

Pesquisas voltadas para o preparo de NCC a partir da deposição de óxidos sobre nanopartículas têm sido relatadas, particularmente empregando nanopartículas com caroço metálico. Neste sentido, pretendeu-se usar as propriedades ópticas e eletrônicas de alguns óxidos como TiO<sub>2</sub> ou SnO<sub>2</sub> em combinação com as propriedades de condução do caroço, explorando potenciais aplicações biológicas e eletrônicas [156].

*Kulkarni e colaboradores* [157], em um trabalho de revisão, apresentaram os diversos tipos de NCC conhecidas (Figura 16), propriedades e aplicações desses sistemas nanoestruturados, propondo as formas de interação entre caroço e casca e a importância de monitoramento de diversos parâmetros durante a preparação.

Segundo *Kulkarni e colaboradores* [157] as NCC podem ser formadas pela modificação (funcionalização) da superfície do caroço e subsequente ancoramento de outras partículas que formam a casca, as quais podem estar encapando parcial (Figura 16-a) ou totalmente (Figura 16-b) o caroço. Sugerem a formação de NCC pelo encapamento de um caroço dielétrico (Figura 16-c), ou ainda tendo um dielétrico como casca (Figura 16-d), podendo existir um tipo de NCC formada pela incorporação de NP no interior de uma partícula dielétrica (embebidas), (Figura 16-e), NP oca, pela síntese de uma NCC seguida da remoção do caroço (Figura 16-f) ou ainda partículas com multicamadas de caroço e casca (Figura 16-g).



**Figura 16.** Tipos de nanopartículas caroço@casca: (a) caroço parcialmente encapado, (b) caroço totalmente encapado, (c) caroço dielétrico e casca metálica, (d) caroço metálico e casca dielétrica, (e) NPM embebidas em partícula dielétrica, (f) NPM oca e (g) NCC multicamada. Adaptado da referência [157].

Um outro exemplo é a síntese da NCC Ag@TiO<sub>2</sub> realizada por *Liz-Marzán e colaboradores* [158] através da redução dos íons Ag<sup>+</sup> provenientes do AgNO<sub>3</sub> em mistura de DMF/etanol, na presença de tetrabutóxido de titânio, o qual é condensado na superfície dos caroços de prata. A deposição camada sobre camada resulta em uma NCC, que seguido por dissolução do caroço de Ag<sup>0</sup> com amônia, permite subsequentemente o desenvolvimento de filmes íon-seletivos e biocompatíveis, compostos por nanocascas de TiO<sub>2</sub> os quais foram relatados como usual para o monitoramento da difusão da dopamina, importante composto envolvido nos processos neuroquímicos [158].

Outra aplicação interessante de NPM recobertas por uma casca semicondutora é a fabricação de NCC com ampla capacitância eletrônica. *Mulvaney e colaboradores* [159] exploraram essa possibilidade empregando Au<sup>0</sup> encapsulado com uma casca de SnO<sub>2</sub> policristalino. A idéia baseia-se na grande diferença entre a energia do nível de Fermi do caroço de Au<sup>0</sup> (5,53 eV) [160] e da energia da banda de condução da casca de SnO<sub>2</sub> (3,6 eV) [161], assim os elétrons difundem através da casca podendo ser presos no caroço por um longo período de tempo.

O procedimento experimental e a rota de síntese adotados na formação das NCC constituem alvo de grande importância dentro do conjunto de estratégias para obtenção destes materiais, pois as variáveis: composição, tamanho, razão caroço/casca e a morfologia das NCC, dependentes do protocolo de síntese, determinarão as propriedades finais do material.

Um método químico muito utilizado baseia-se na redução de um sal metálico em presença de um agente estabilizante, para formação de um núcleo metálico, seguido da hidrólise e condensação de precursor alcoóxido, na formação de uma casca dielétrica [162-168].

Nesse trabalho, avaliou-se a possibilidade de síntese de NCC do tipo Ag@SnO<sub>2</sub>, partindo-se de uma metodologia experimental em única etapa reacional, pela redução de um sal precursor do metal e hidrólise e condensação de um precursor alcoóxido, visando a observação da formação de uma casca funcional capaz de interagir com um caroço metálico sem etapas de funcionalização.

### I.5.1 – Óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>)

O óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) é um dos óxidos semicondutores mais utilizados em estudos científicos, acompanhado dos óxidos de zinco (ZnO) e titânio (TiO<sub>2</sub>), devido às suas propriedades, tais como alta condutividade elétrica, alta transparência na região do visível, alta estabilidade térmica, mecânica e química, e às suas diversas aplicações, como catalisadores [169], em dispositivos microeletrônicos [170], fotoeletrônica [171], materiais opticamente transparentes e mostradores (*displays*) de cristal líquido [172], sensores de gás [173], desenvolvimento de células solares, entre outras, sendo estas últimas as suas principais aplicações.

Este material é um semicondutor do tipo-n, com alto valor de banda proibida (*band gap*), aproximadamente 3,6 eV [171]. É muito utilizado como filme fino em substratos de vidro, pois o SnO<sub>2</sub> tem como suas principais características, inércia química e boa aderência ao vidro além de possuir uma elevada temperatura de fusão (>1930 °C) [173].

Nas perspectivas desta tese, uma casca dielétrica de SnO<sub>2</sub> envolvendo um caroço de prata, na formação de uma nanoestrutura caroço@casca do tipo metal@semicondutor, mostra a possibilidade da formação desse tipo de NCC a partir de metodologia de síntese em uma única etapa reacional, bem como permite compreender os mecanismos de formação e estudar eventuais mudanças nas propriedades do novo sistema, comparado às propriedades de cada componente individualmente, que pode ser justificado pelo sinergismo existente entre as partes constituintes do sistema químico integrado resultante dessa auto-organização.

## Capítulo II

# Objetivos

### II.1 – Objetivos Gerais

O *Laboratório de Materiais Funcionais – LMF* – do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UNICAMP vem se dedicando ao desenvolvimento de rotas de síntese de materiais nanoestruturados multifuncionais, com potenciais aplicações nas áreas de catálise heterogênea, sensores, sondas luminescentes e materiais biocompatíveis.

Trabalhos voltados para o controle morfológico e nanoestruturação na síntese e caracterização no estado da arte da Química do Estado Sólido, empregando materiais suportes funcionais e o estudo do sinergismo entre componentes de um sistema químico integrado (*SQI*), além de sínteses em sistema coloidal, tem sido alvo de estudos em trabalhos desenvolvidos no grupo.

Uma nova linha de estudos com base na síntese de NPAG de morfologia, tamanho e grau de dispersão controlado, partindo de rotas de síntese em reações simples, de baixo custo operacional e ambientalmente amigável representa o foco principal de estudo apresentado neste trabalho. A possibilidade de uso de outras matrizes hospedeiras, além do PVG<sup>®</sup>, já estabelecido no grupo, como suporte na síntese *in situ* dessas NPM representam também alvo de investigação proposta neste trabalho.

## II.2 - Objetivos específicos

Representam objetivos específicos:

- i) Estudo da formação e crescimento de NPAg pela redução química e estabilização em N,N-dimetilacetamida (DMA), a partir das propriedades ópticas, relacionando-as com sua morfologia e tamanho;
- ii) Estudo comparativo da síntese de NPAg em DMA com síntese já consolidada, usando N,N-dimetilformamida (DMF), avaliando a influência do grupo eletrodoador (-CH<sub>3</sub>) no controle efetivo da morfologia, tamanho e grau de dispersão das NPAg formadas;
- iii) Síntese de NPAg em diferentes matrizes hospedeiras: a) vidro poroso Vycor (PVG<sup>®</sup>), b) sílica mesoporosa desordenada (SMD), c) sílica mesoporosa de canais altamente ordenados (SBA-15) e espaço interlamelar das matrizes d) Na<sup>+</sup>-Magadiíta e e) AlPO-Kanemita e estudo da influência das propriedades dessas matrizes na morfologia e tamanho das NPAg obtidas;
- iv) Estudo da formação de NCC do tipo Ag@SnO<sub>2</sub> pela combinação, em uma única etapa reacional, dos métodos de síntese: a) redução química de íons Ag<sup>+</sup>, na formação de núcleos de NPAg e b) hidrólise e condensação de precursor alcoóóxido de estanho pelo método sol-gel na formação da casca de SnO<sub>2</sub>.

## Capítulo III

### *Materiais e Métodos*

#### III.1 – Reagentes utilizados

A Tabela 1 apresenta as características dos reagentes utilizados nesse trabalho.

**Tabela 1.** Características dos reagentes utilizados neste trabalho.

REAGENTE	FÓRMULA	PROCEDÊNCIA	PUREZA (%)
Nitrato de prata	AgNO <sub>3</sub>	Sigma Aldrich	> 99
N,N-dimetilformamida	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ON	J. T. Baker	99,98
N,N-dimetilacetamida	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ON	Sigma Aldrich	99,99
Acetilacetona	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Aldrich	> 99
Etanol anidro	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Synth	> 99
Terc-butóxido de estanho	SnC <sub>13</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub>	Aldrich	> 99
Pluronic P123 (MM 5800)	-	Aldrich	99,99
Tetraetilortossilicato	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si	Aldrich	99,99
Ácido fluorídrico	HF	Merck	48 *
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	Merck	63 *
Metassilicato de sódio	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Nuclear	98
Brometo de cetiltrimetilamônio	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> Br	Acros Organics	99,99
Pseudoboemita	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sasol	73,5
Ácido ortofosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Merck	85 *
n- Butilamina	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N	Acros Organics	99,5
n-Dodecilamina	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> N	Aldrich	98,0

\* % dissolvido em água.

### III.2 – Síntese de NPAg em N,N-dimetilacetamida (DMA) e estudo comparativo com síntese em N,N-dimetiformamida (DMF)

As NPAg foram preparadas pela redução dos íons  $\text{Ag}^+$  a partir do  $\text{AgNO}_3$  em DMA (1,0; 5,0 e 10,0  $\text{mmol L}^{-1}$ ) ao abrigo da luz. Foram retiradas alíquotas (a cada 30 min na primeira hora, a cada 1 h até a sexta hora de reação, a cada 3 h até 12 h e a cada 6 h até 24 h de reação) para o estudo cinético durante 24 h, por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, observando-se a evolução da banda de absorção atribuída à ressonância de plasmon de superfície [174].

Foram feitos experimentos de síntese de NPAg em DMA, nas mesmas concentrações, porém em autoclave, a 100 °C, a fim de verificar estabilidade do sistema frente a condições elevadas de temperatura e de pressão. Foram retiradas alíquotas após 30 min, 1 h e 3 h de reação, para análises da evolução da banda de absorção de plasmon.

Com o objetivo de se comparar, a partir das propriedades ópticas, as condições de formação, de estabilização e de crescimento das NPAg, realizou-se reações, sob mesmas condições e nas mesmas concentrações do precursor de prata (1,0; 5,0 e 10,0  $\text{mmol L}^{-1}$ ), usando o solvente orgânico DMF.

### III.3 - Síntese dos suportes porosos funcionais

Para preparação *in situ* das NPM de prata e estudo do controle morfológico foram utilizadas 5 matrizes inorgânicas de diferentes naturezas (ordenamento de poros e força de interação interlamelar).

O vidro poroso Vycor (PVG<sup>®</sup>) foi adquirido da Corning Incorporated Lighting & Materials. As matrizes de sílica mesoporosa desordenada (SMD) e sílica mesoporosa de canais bidimensionais altamente ordenados (SBA-15) foram preparadas no *Laboratório de Química de Superfície (LabQS)*, coordenado pelo *Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem*, do. As matrizes lamelares ( $\text{Na}^+$ -Magadiíta/CTA<sup>+</sup>-Magadiíta e n-but,n-dod-AlPO-Kanemita) foram

preparadas pelo *Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas (GPM<sup>3</sup>)*, coordenado pela *Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore*, a partir de metodologia já consolidada na literatura e cedidas para este estudo.

### **III.3.1 - Preparação do vidro poroso Vycor (PVG<sup>®</sup>)**

O vidro poroso Vycor (PVG<sup>®</sup>), cortado em discos de espessura 0,1 cm por 0,5 cm de diâmetro, foi tratado, para a eliminação de contaminantes, com solução de HCl 2,0 mol L<sup>-1</sup> por 30 min e acetona por 30 min, em ultrassom. Em seguida, os discos foram aquecidos em forno mufla, a 550 °C por 72 h para remoção de água e ativação dos grupos silanóis, e após resfriamento os discos foram transferidos para um dessecador sob vácuo para armazenamento [123].

### **III.3.2 – Síntese da sílica mesoporosa desordenada (SMD)**

Na preparação da sílica mesoporosa desordenada (SMD), uma solução 1:1 de TEOS/etanol e água foi preparada mantendo-se razão molar de TEOS/água 1/4 (v/v). Em seguida 0,1 mL de HF foi adicionado, permanecendo sob agitação vigorosa por 15 min. A mistura resultante foi armazenada por 7 dias em temperatura ambiente. O xerogel obtido foi triturado e o pó foi lavado com etanol em um extrator Soxhlet por 12 h e, posteriormente, submetido a vácuo a 50 °C para remover todo o solvente residual [128].

### III.3.3 – Síntese da sílica mesoporosa SBA-15

A sílica mesoporosa SBA-15 foi preparada pela dissolução de 4,0 g Pluronic P123 em 150 mL de solução aquosa de HCl ( $1,6 \text{ mol L}^{-1}$ ) sob agitação a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  [125]. Em seguida 8,5 g de TEOS foram adicionados nas mesmas condições por 8 min. A mistura permaneceu em repouso por 24 h a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  e em seguida foi submetida a tratamento térmico em recipiente de Teflon em autoclave a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h. O sólido formado foi lavado com água destilada e seco a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 8 h, sendo depois calcinado a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  (taxa de aquecimento de  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) por 6 h [129].

### III.3.4 – Síntese do Silicato lamelar $\text{Na}^+$ -Magadiíta e troca com CTAB

O silicato lamelar  $\text{Na}^+$ -Magadiíta, de fórmula  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}n\text{H}_2\text{O}$ , que foi preparado e cedido pelo *Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas (GPM<sup>3</sup>)*, coordenado pela *Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore*. A síntese foi realizada de acordo com o método publicado por *Marchese e colaboradores* [141], em que 1,77 mol metassilicato de sódio foi dissolvido em 31,8 mL água destilada em pH entre 10,78 e 10,82 com  $\text{HNO}_3$  concentrado. Após 4 h a  $74 \text{ }^\circ\text{C}$  em repouso, o gel foi transferido para um recipiente de Teflon em autoclave para tratamento hidrotérmico por 66 h a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . O sólido obtido foi filtrado e lavado com água destilada até neutralização e seco ao ar. Para a intercalação, 1,0 g de  $\text{Na}^+$ -Magadiíta foi suspensa em 4,0 mL de água destilada e foram adicionados 19,4 g de uma solução de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) agitada por 4 h à temperatura ambiente. O sólido obtido foi filtrado, lavado para remoção do excesso do CTAB e seco.

### III.3.5 – Síntese da n-but,n-dod-AIPO-Kanemita

O aluminofosfato AIPO-Kanemita expandido (n-but,n-dod-AIPO-Kanemita), de fórmula,  $\text{AlPO}_3(\text{OH})(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)(\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2)$ , foi também preparado e cedido para este trabalho *Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas (GPM<sup>3</sup>)*, coordenado pela *Profa. Dra. Heloíse de Oliveira Pastore*. A síntese foi realizada conforme descrito por *Hsu e colaboradores* [143]. Em uma suspensão aquosa do pó pseudoboemita (73,5%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ácido ortofosfórico e água foram adicionados gota a gota, sob agitação vigorosa por 2 h. Após a adição das *n*-alquilaminas (n-butilamina e n-dodecilamina), a mistura foi agitada por mais 2 h e transferida para recipiente de Teflon em autoclave e aquecida a 180 °C por 48 h. O material resultante foi lavado com água destilada em abundância e seco à temperatura ambiente.

### III.4 - Síntese *in situ* de nanopartículas de prata em suporte porosos funcionais

As NP<sub>Ag</sub> foram preparadas *in situ* pela mistura de 200 mg das matrizes hospedeiras (PVG<sup>®</sup>, SMD, SBA-15, CTA<sup>+</sup>-Magadiíta e n-but,n-dod-AIPO-Kanemita), com 50 mL de solução recém preparada de  $\text{AgNO}_3$  (3,0 e 5,0 mmol L<sup>-1</sup>) em DMF, permanecendo 1 h sob ultrassom ao abrigo da luz [175].

Os sólidos obtidos em todos os sistemas foram lavados com DMF, para remoção de íons  $\text{Ag}^+$  da superfície e centrifugados. Os discos de PVG<sup>®</sup> foram apenas lavados com DMF e levados à estufa a vácuo onde permaneceram 12 h a 80 °C para remoção do solvente.

### III.5 - Preparação de nanopartículas caroço@casca Ag@SnO<sub>2</sub>

A uma alíquota de 5 mL da solução de AgNO<sub>3</sub> recém preparadas em DMA ou DMF, conforme descrito no item III.2, adicionou-se 0,4 mol L<sup>-1</sup> de água e misturou-se a 20 mL de solução etanólica de terc-butóxido de estanho 5,0 mmol L<sup>-1</sup> contendo 5,0 mmol L<sup>-1</sup> de acac, previamente preparada sob atmosfera de N<sub>2</sub> (em *glove bag*). A hidrólise do precursor alcoóxido foi realizada sob refluxo por 1,5 h em sistema fechado.

Reação semelhante, apenas na ausência das NPAg, usando o solvente orgânico DMF, foi realizada, a fim de se preparar SnO<sub>2</sub> e verificar a influência das NPAg na morfologia e na distribuição de tamanho das partículas de SnO<sub>2</sub>.

### III.6 - Nomenclatura das amostras estudadas neste trabalho

As amostras obtidas para cada síntese realizada foram nomeadas conforme apresentado a seguir:

- a) No estudo da formação de NPAg pela redução química por N,N-dimetilacetamida (DMA) e por N,N-dimetilformamida (DMF), as amostras foram denominadas Ag-DMA-x e Ag-DMF-x respectivamente, sendo que x representa a concentração de íons Ag<sup>+</sup> utilizada.
- b) Na síntese *in situ* de nanopartículas de prata suportadas, as amostras:
  - i) da síntese de NPAg no vidro poroso Vycor<sup>®</sup>, foram denominadas PVG-Ag-x;
  - ii) da síntese de NPAg na sílica mesoporosa SBA-15, foram denominadas SBA-15-Ag-x;
  - iii) da síntese de NPAg na sílica mesoporosa SMD, foram denominadas SMD-Ag-x;
  - iv) da síntese de NPAg na matriz lamelar CTA<sup>+</sup>-Magadiíta, foram denominadas Maga-Ag-x;
  - v) da síntese de NPAg na matriz lamelar n-but,n-dod-AIPO-Kanemita, foram denominadas n-but,n-dod-AIPO-Kan-Ag-x, sendo x a concentração de íons Ag<sup>+</sup> utilizada.

c) As amostras obtidas na síntese das NCC Ag@SnO<sub>2</sub> foram denominadas:

- i) SnO<sub>2</sub>-DMA, para as amostras do óxido de estanho preparadas na ausência de NPAg;
- ii) Ag@SnO<sub>2</sub>-DMA, para as amostras preparadas com Ag-DMA;
- iii) Ag@SnO<sub>2</sub>-DMF, para amostras preparadas com Ag-DMF.

## **III.7 – Métodos de caracterização**

### **III.7.1 - Difractometria de Raios X (XRD)**

Os difratogramas de raios X das amostras na forma de pó, foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD-7000, operando em modo de varredura com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ), voltagem 40 kV, corrente 30 mA, velocidade de varredura de  $(2\theta) = 0,01 \text{ min}^{-1}$ , com tempo de aquisição de 5 s para cada passo. A calibração do ângulo de varredura ( $2\theta$ ) foi feita usando-se silício policristalino.

### **III.7.2 - Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)**

Estudo da evolução da banda de ressonância de plasmon das NPAg em função do tempo foi feito em espectrofotômetro de arranjo de diodos UV-Vis Agilent. As amostras foram analisadas como preparadas sem diluição prévia, usando cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico. As análises de espectroscopia na região do UV-Vis foram realizadas utilizando acessório de reflectância difusa (Diffuse Reflectance Spectroscopy-DRS), em um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 500, equipado com acessório DRS da Harrick, de geometria Praying Mantis. A faixa de comprimento de onda utilizada foi de 200 a 800 nm. O BaSO<sub>4</sub> foi utilizado como referência. Essa análise foi utilizada para identificar as

espécies de NPAg nas matrizes hospedeiras e das NCC Ag@SnO<sub>2</sub>. O valor da energia da banda proibida ( $E_g$ ) para as amostras de SnO<sub>2</sub> e Ag@SnO<sub>2</sub> foi obtido a partir da extrapolação da banda de absorção do gráfico de  $F(R).E_g^{0,5}$  em função de  $E_g$  (eV).

### **III.7.3 - Espectroscopia vibracional de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Foi utilizado um espectrofotômetro com transformada de Fourier Perkin Elmer 1600 FTIR, na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 2 cm<sup>-1</sup> e 64 acumulações. Utilizaram-se pastilhas preparadas a partir da dispersão dos sólidos em KBr, na proporção de 1:100 em massa.

### **III.7.4 – Microscopia eletrônica de varredura (SEM)**

A morfologia das matrizes hospedeiras SMD, SBA-15, CTA<sup>+</sup>-Magadiíta e n-but,n-dod-AIPO-Kanemita foi estudada usando um microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL 6360LV, com aceleração de 20 kV. As amostras sólidas previamente trituradas foram dispersas em porta-amostra metálico contendo uma fita adesiva de carbono. Uma cobertura fina de ouro foi aplicada sobre as amostras utilizando um *Sputter Coater* BAL-TEC MED 020. Esta camada de ouro é essencial para conferir a condutividade elétrica suficiente para a geração de boas imagens.

### **III.7.5 - Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)**

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram obtidas no microscópio eletrônico de transmissão TEM-MSJ JEOL 2100, operando com aceleração de 200 kV, do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) - propostas TEM-MSJ

9096, 9642, 11206, 11273 e 12249. As amostras de suspensão coloidal de NPAg foram gotejadas diretamente na grade de cobre e as amostras sólidas foram dispersas em álcool isopropílico em ultrassom por 60 min e gotejadas em grade de cobre (*Ultrathin carbon film-hole carbon 400 mesh Cooper grids*) recoberta por carbono (~ 4 nm).

Foram feitas análises de difração de elétrons de área selecionada (SAED) das amostras de Ag-DMA e Ag-DMF, a partir de acessórios do microscópio.

### **III.7.6 – Análise elementar**

O conteúdo de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras de Na<sup>+</sup>-Magadiíta após a intercalação com o CTAB (CTA<sup>+</sup>-Magadiíta) e da n-but,n-dod-AIPO-Kanemita, após formação *in situ* das NPAg, foram medidos em um Analisador Perkin-Elmer, modelo PE 2400.

### **III.7.7 - Adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>**

As isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> foram obtidas em um instrumento Quantachrome - modelo Autosorb 1. As amostras (PVG-Ag, SMD-Ag e SBA-15-Ag) foram previamente submetidas a um tratamento térmico (150 °C) sob vácuo por 6 h para remoção de água adsorvida. O método Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi empregado para o cálculo da área superficial específica ( $S_{BET}$ ). As distribuições de diâmetro de poros foram obtidas utilizando o modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

### **III.7.8 – Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)**

As medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) da sílica de canais altamente organizados SBA-15 foram realizadas usando a linha D11A-SAXS (propostas

D11A-SAXS1-9773, 10579 e 11652), do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando comprimento de onda de radiação de 1,5417 Å.

### **III.7.9 – Modelagem computacional GAMESS-DFT**

Cálculos mecânico-quânticos foram realizados para as moléculas de DMF e DMA no software GAMESS, através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), usando funcionais híbridos como B3LYP e PBE0 e não híbridos como BLYP e PW91. Os cálculos foram realizados com a colaboração do Prof. Dr. André Luiz Barboza Formiga do Instituto de Química da UNICAMP.

### **III.7.10 – Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS)**

Foram feitas medidas de GC-MS dos solventes orgânicos DMF e DMA a fim de se verificar a presença de contaminantes voláteis que pudessem causar modificações nos resultados obtidos. As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de espectrometria de massas, GC-MS (Tof) GCT-Premier da Waters, coluna HP-5MS 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. As condições utilizadas foram: temperatura da coluna 250 °C, temperatura de injeção 250 °C sob fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup> de gás hélio e temperatura do detector de 200 °C.

### **III.7.11 – Voltametria cíclica**

A análise eletroquímica dos solventes DMF e DMA e das amostras Ag-DMA-5 e Ag-DMF-5 foram realizadas usando uma cela eletroquímica de três eletrodos: eletrodo de trabalho de carbono vítreo (*Metrohm*) de área igual a 0,07 cm<sup>2</sup>, eletrodo de referência de

prata metálica e contra-eletródo de platina. As medidas foram feitas usando um PGSTAT 302N da Autolab, purgado com  $N_2$  (durante 10 min) e com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  (na faixa de -1,0 a 2,0 V) em ciclo anódico. Para as medidas dos solventes foram preparadas soluções  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  de iodeto de tetrabutylamônio (como eletrólito) com cada um dos solventes. Para as amostras Ag-DMA-5 e Ag-DMF-5 não acrescentou o eletrólito, pois o sal de prata utilizado foi o  $AgNO_3$ , cujo ânion  $NO_3^-$  atuou como eletrólito para as análises.

### **III.7.12 – Titulação Karl Fisher**

A determinação do teor de água nos solventes orgânicos DMF e DMA foi feita em titulador automático Karl Fisher Tritino modelo 809 Metron, equipamento Swiss, usando software *TIAMO* para gerenciamento dos dados obtidos.

### **III.7.13 – Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP)**

A quantificação de prata das amostras Maga-Ag e n-but,n-dod-AIPO-Kan-Ag foi feita pela abertura das amostras em solução  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido nítrico e análise por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP), em aparelho da marca Perkin Elmer Optmar 3000 DV.

## *Capítulo IV*

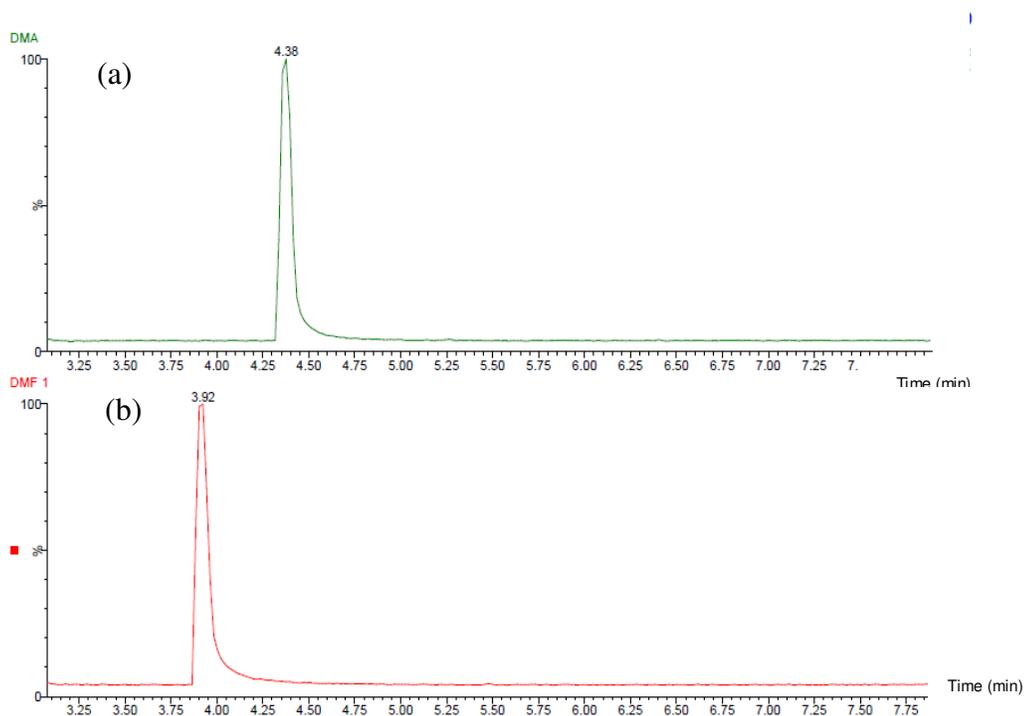
# *Resultados e Discussão*

### **IV.1 - Síntese de nanopartículas de prata coloidal em N,N-dimetilacetamida (DMA) e estudo comparativo com síntese em N,N-dimetiformamida (DMF)**

Os íons  $\text{Ag}^+$  apresentam elevado potencial de redução (0,7996 V, frente ao eletrodo padrão de hidrogênio) sendo facilmente reduzidos a  $\text{Ag}^0$  por componentes orgânicos misturados a água [174]. A fim de confirmar o elevado grau de pureza dos solventes orgânicos (DMA e DMF) utilizados nas sínteses deste trabalho, foram realizadas análises para identificação de eventuais contaminantes voláteis que possam causar interferências nas reações.

Na Figura 17, são apresentados os cromatogramas e nas Figuras 18 e 19 os espectros de massas obtidos das amostras comerciais do DMA e do DMF. Nas análises por GC-MS foram identificados apenas picos referentes aos solventes orgânicos DMA e DMF (Figura 17), o que permite inferir sobre o elevado grau de pureza (grau espectroscópico), conforme as informações contidas nas especificações técnicas comerciais. O tempo de retenção do DMA indica que esse solvente é mais apolar que o DMF, pois o tipo de coluna cromatográfica usada (HP-5MS) apresenta propriedades apolares. Nos espectros de massa da DMA (Figura 18) e da DMF (Figura 19) foram identificados apenas os picos referentes aos solventes em análise, em comparação com dado similar em busca feita em biblioteca de

dados do sistema, corroborando com os cromatogramas no que se refere ao elevado grau de pureza dos solventes empregados neste trabalho.

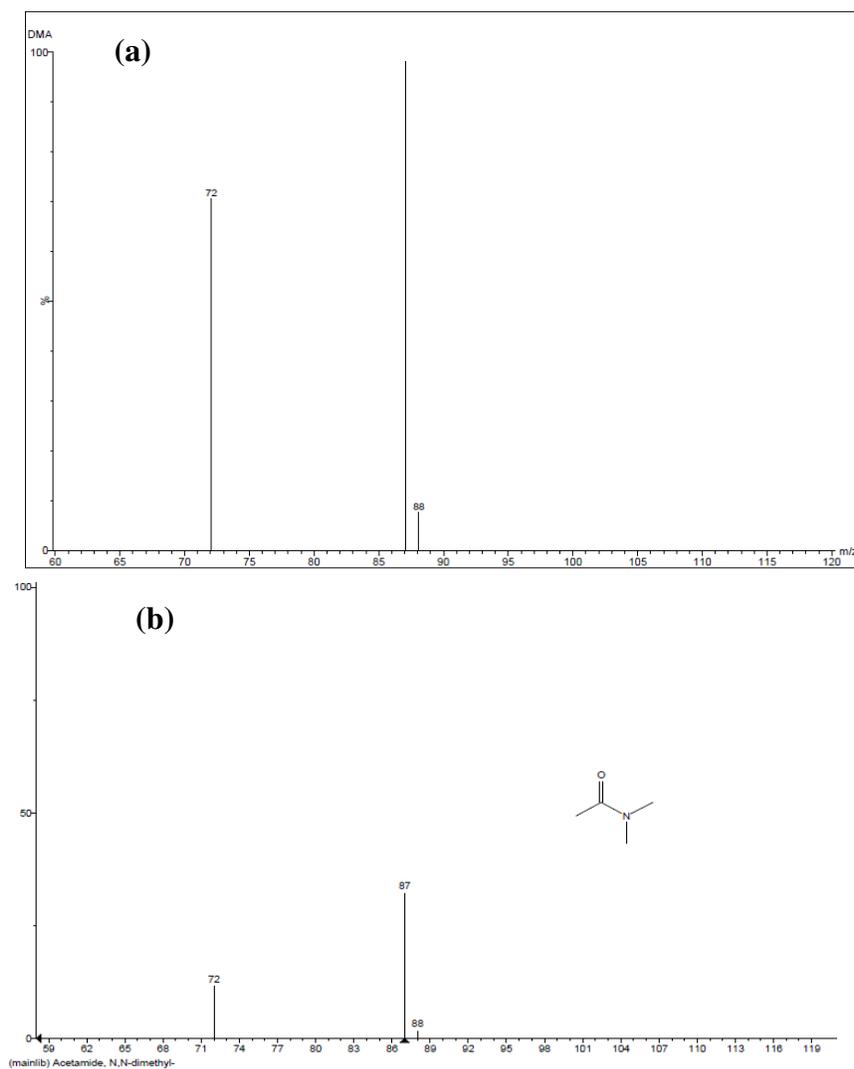


**Figura 17.** Cromatogramas GC-MS dos solventes: (a) DMA e (b) DMF empregados neste trabalho.

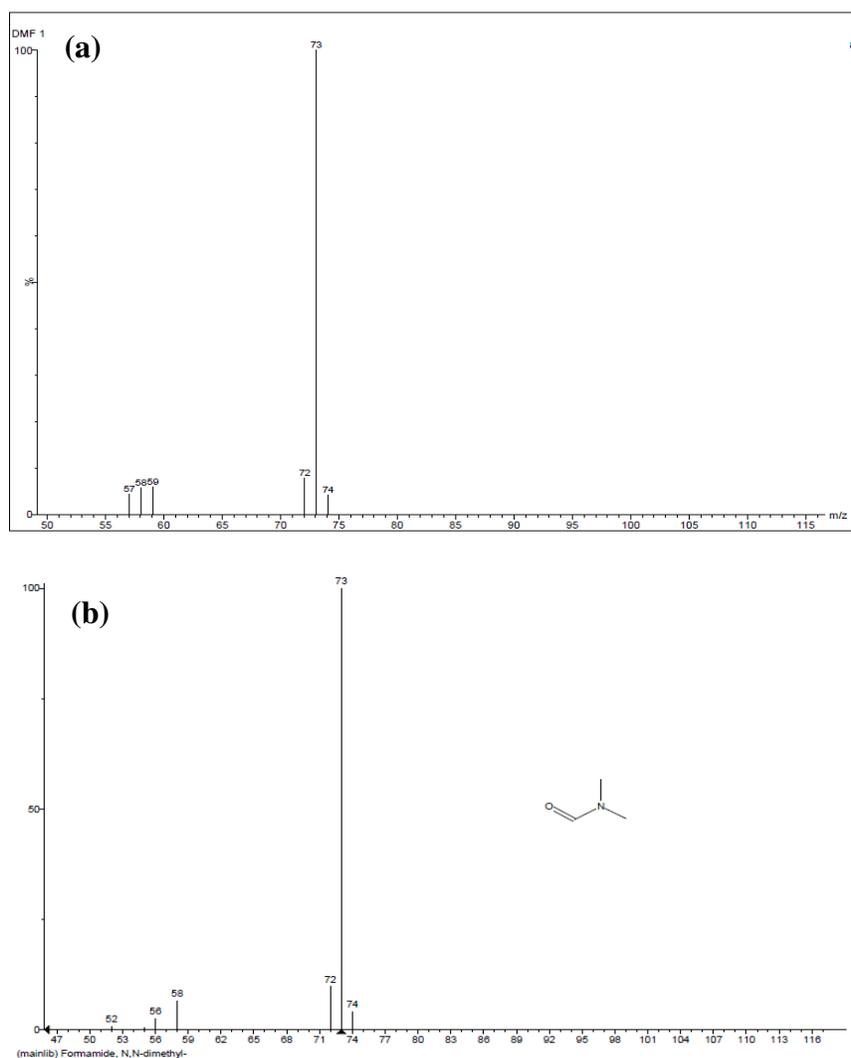
Seguindo com as análises dos solventes DMA e DMF, amostras dos dois solventes foram destiladas e acondicionadas em recipiente com peneira molecular (zeólito A) de 4 Å de diâmetro de poros, a fim de remover umidade. Foram feitas análises por titulação *Karl Fisher* dos solventes comerciais como utilizados nas sínteses e das amostras destiladas, para verificação de teor de água contido nas amostras que poderiam alterar resultados obtidos nas reações (Tabela 2).

**Tabela 2.** Teor de água determinada por titulação *Karl Fisher* para amostras como fornecidas e destiladas dos solventes orgânicos DMA e DMF.

Amostra	Teor de água por <i>Karl Fisher</i> (%)
DMA	0,29
DMF	0,61
DMA destilado	0,26
<i>DMF destilado</i>	0,32



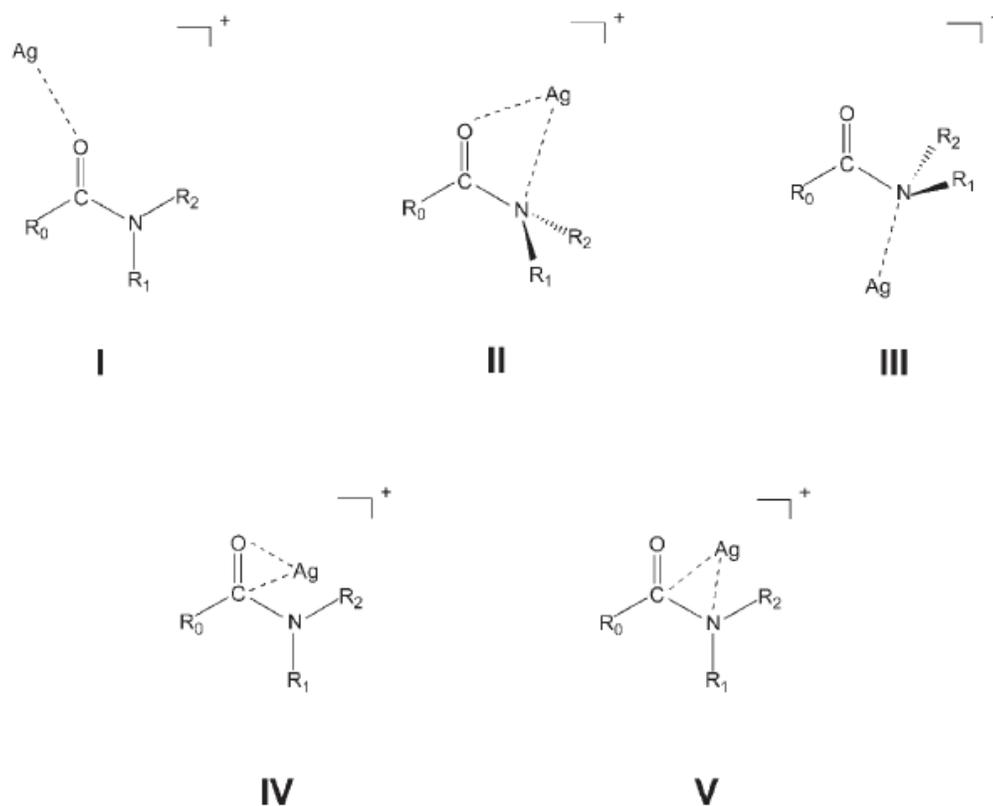
**Figura 18.** Espectros de massas: (a) do DMA empregado neste trabalho e (b) comparação com similar da biblioteca de dados.



**Figura 19.** Espectros de massas: (a) DMF empregado neste trabalho e (b) comparação com similar da biblioteca de dados.

*Ma e colaboradores* [176] fizeram um estudo teórico-experimental sistemático da afinidade dos íons  $\text{Ag}^+$  com 6 diferentes amidas, cuja principal diferença foi a substituição de hidrogênios por grupos metila nos átomos de carbono e/ou nitrogênio da formamida. Os autores examinaram cinco prováveis modos de ligação na formação de complexos  $\text{Ag}^+$ -amida (Figura 20), incluindo modos monodentados, pelo oxigênio ou pelo nitrogênio ou bidentados pelo par nitrogênio-oxigênio ou carbono-oxigênio ou nitrogênio-carbono. Os autores relataram, após comparação entre os dados termodinâmicos teóricos e

experimentais, que no caso da afinidade  $\text{Ag}^+$ -DMA, o modo de ligação bidentado ocorre através do par nitrogênio-oxigênio. Concluíram ainda que a interação do íon  $\text{Ag}^+$  com a DMA é mais forte que com a DMF e que de um modo geral, quanto mais grupos metila substituintes apresentar uma amida maior será sua interação com os íons  $\text{Ag}^+$  na formação do complexo  $\text{Ag}^+$ -amida.



**Figura 20.** Esquema das possibilidades de modos de ligação na formação de complexos  $\text{Ag}^+$ -amida ( $\text{R}_0$ ,  $\text{R}_1$  e  $\text{R}_2$  equivalem a H ou  $-\text{CH}_3$ ). Adaptado da referência [176].

Neste trabalho foram investigadas a capacidade de coordenação das moléculas de DMA às espécies  $\text{Ag}_n^+$  e sua contribuição no processo de estabilização, com efetivo controle da morfologia e tamanho das NP $\text{Ag}$  formadas.

Todas as soluções de  $\text{AgNO}_3$  em DMA ( $1,0$ ;  $5,0$  e  $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) apresentaram igual coloração amarelo claro durante todo o tempo de reação (Figura 21). Essa coloração sugere a formação de NP $\text{Ag}$ , uma vez que o solvente é incolor.



**Figura 21.** Foto da suspensão coloidal de NPAg após 1 h de reação (Ag-DMA-5).

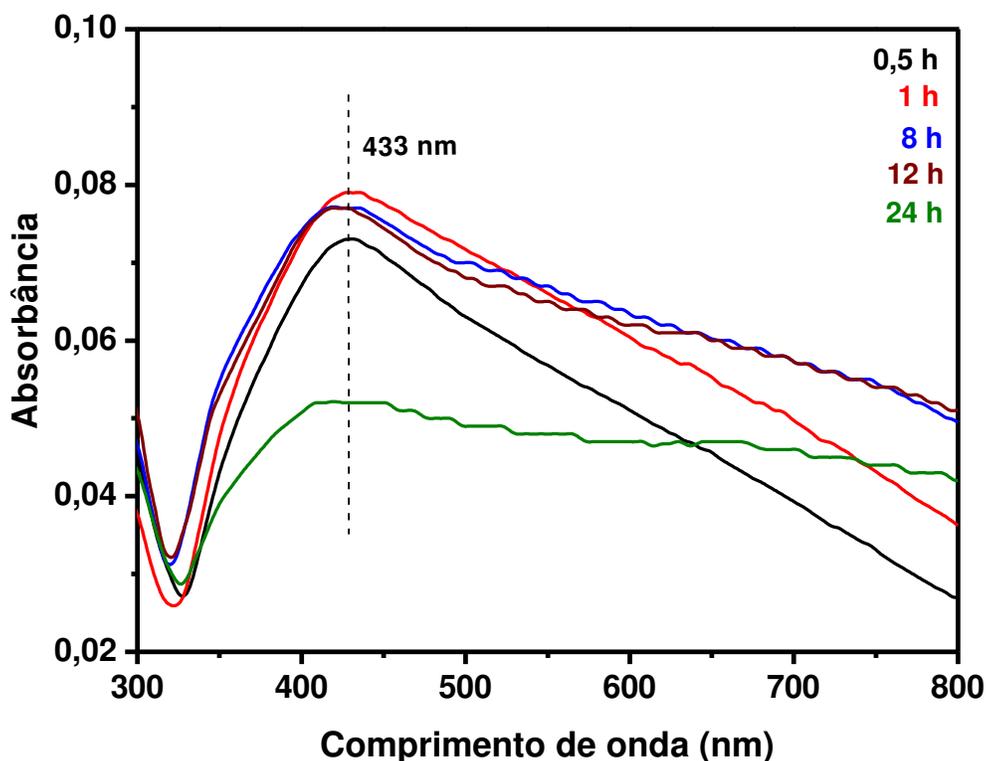
Após 24 h de reação não se percebeu modificação apreciável da coloração para todas as soluções, sendo observadas apenas algumas modificações nas análises por espectroscopia de absorção na região do UV-Vísível que podem estar relacionadas à formação e aumento de população de NPAg. Essas análises trazem informações sobre o fenômeno óptico proveniente da interação com a radiação eletromagnética na região do UV-Vísível, denominada ressonância de plasmon de superfície [47, 87].

Estudo feito por espectroscopia de absorção na região do UV-Visível, para a amostra Ag-DMA-1 (Figura 22), evidencia a formação de NPAg esféricas, a partir da banda plasmon em torno de 433 nm [164, 165].

Nanopartículas de prata esféricas apresentam o máximo da banda de ressonância de plasmon entre 390 e 440 nm [86, 87], podendo ocorrer variações dentro dessa faixa em função do tamanho, interação entre as partículas e da constante dielétrica do meio em que se encontram as NPAg.

As bandas plasmon das amostras equivalentes a 0,5 h e 1 h de reação sugerem um aumento da população de NPAg esféricas formadas. Para 8 h e 12 h de reação as bandas apresentaram o mesmo perfil, com leve deslocamento para regiões de menor energia, além

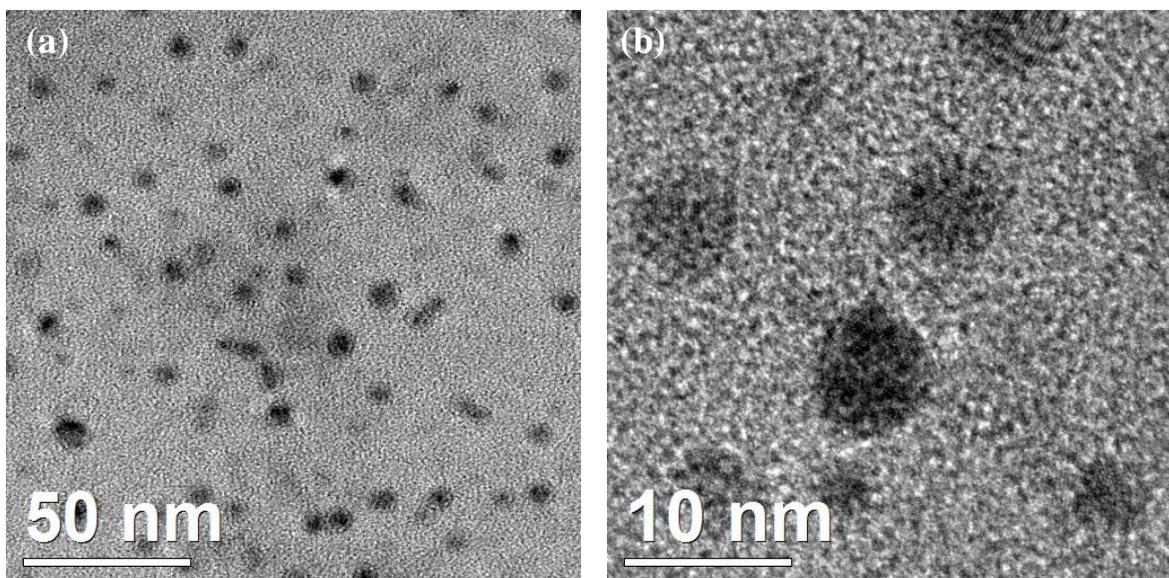
de alargamento. Deslocamentos desse tipo sugerem redução do tamanho das NPAg, porém o fato de estar ocorrendo alargamento pode estar relacionado à ocorrência de interações entre partículas vizinhas ou ainda processo de aglomeração [36, 42].



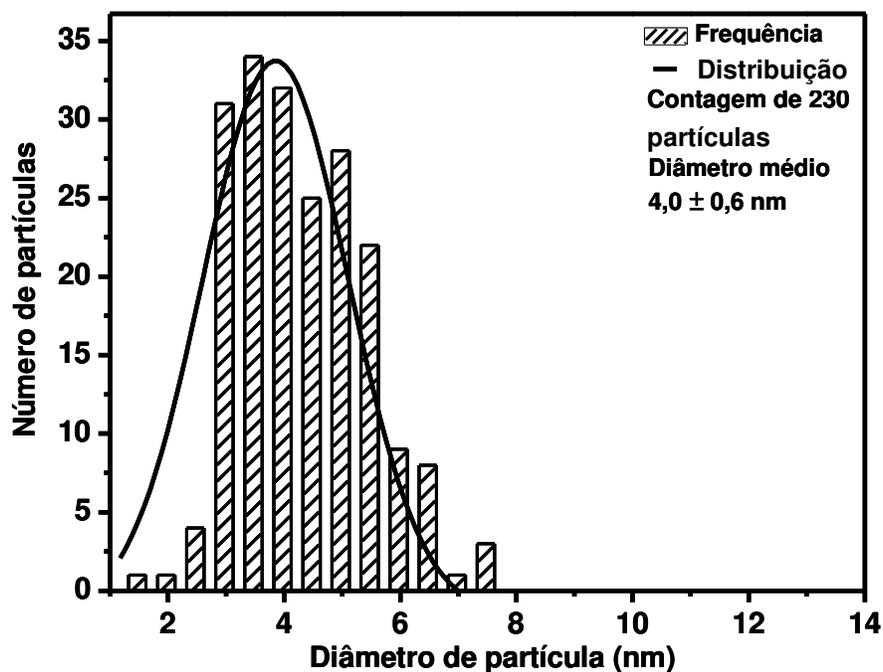
**Figura 22.** Espectros de UV-Vis: evolução da banda plasmão em função do tempo de redução dos íons  $\text{Ag}^+$  em N,N-dimetilacetamida (DMA). Espectros apresentados referente à amostra Ag-DMA-1.

As imagens TEM da amostra Ag-DMA-1 com 1 h de reação (Figura 23), mostram que as NPAg formadas apresentam forma esferoidal de variados tamanhos, com sinais de aglomeração em algumas regiões (Figura 23-a), que pode estar relacionado com o alargamento observado por espectroscopia de UV-Vis. A Figura 23-b mostra os diferentes tamanhos das NPAg formadas e para algumas partículas foi possível verificar a ocorrência de planos cristalinos.

A distribuição de tamanho das NPAg da amostra Ag-DMA-1, formadas com 1 h de reação, indica a obtenção de população de partículas com diâmetro médio da ordem de  $4,0 \pm 0,6$  nm, conforme apresentado na Figura 24.



**Figura 23.** Imagens TEM: (a) e (b) da amostra Ag-DMA-1 com 1 h de reação.



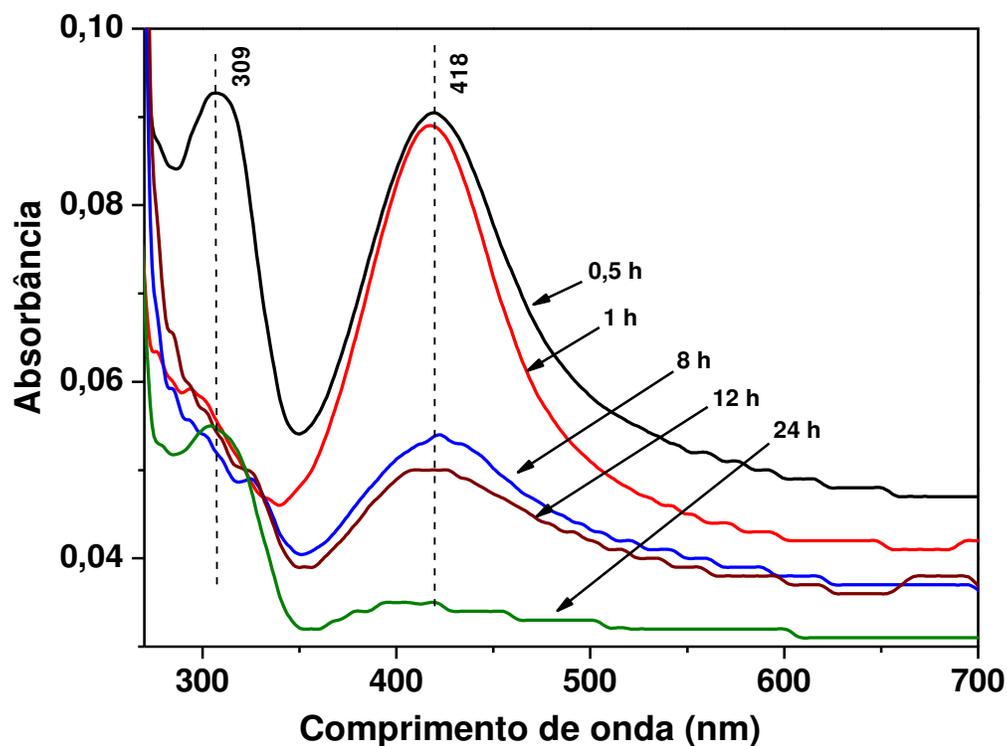
**Figura 24.** Histograma de distribuição de tamanho de NPAg da amostra Ag-DMA-1 no tempo de 1 h de reação. Contagem feita por amostragem em várias imagens da amostra.

Para a amostra Ag-DMA-5, no estudo por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis (Figura 25), a banda em 309 nm, observada após 0,5 h de reação, pode ser atribuída à formação de espécies  $\text{Ag}_2^+$ ,  $\text{Ag}_3^{2+}$  ( $\text{Ag}_n^+$ ) entre outras espécies geradas pela

adsorção de íons  $\text{Ag}^+$  na superfície das NPAg formadas e/ou a transições intraconfiguracionais  $d-d$ , de acordo com trabalho publicado por *Ershov e Henglein* [177]. Essa banda não foi observada na amostra Ag-DMA-1 (Figura 22).

Adicionalmente, a presença de uma banda bem definida na região de 300 a 330 nm para NPAg está relacionada com uma transição eletrônica interbanda, em que elétrons são promovidos da banda de valência à banda de condução por absorção de energia [52, 53, 178,179].

Observa-se um aumento da intensidade de absorção da banda plasmon na primeira 0,5 h de reação, certamente pelo aumento da quantidade de NPAg formadas, sem haver deslocamento no máximo de absorção, o que sugere que não houve aumento de tamanho das nanopartículas.

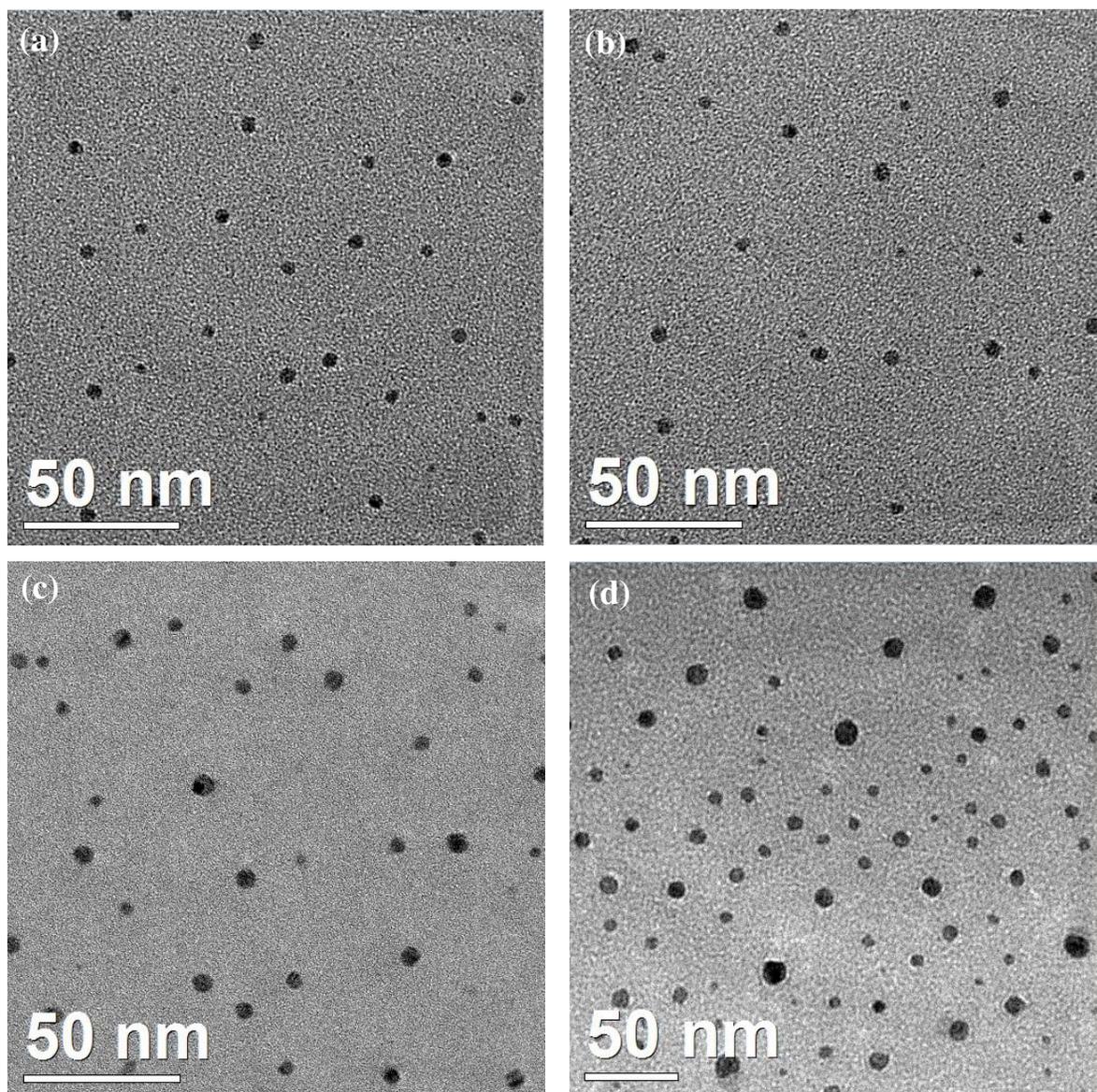


**Figura 25.** Espectros de UV-Vis: evolução da banda plasmon em função do tempo de redução dos íons  $\text{Ag}^+$  em N,N-dimetilacetamida (DMA). Espectros apresentados referente à amostra Ag-DMA-5.

Após 1 h de reação observa-se uma brusca redução da banda em 309 nm, que pode estar relacionada com a diminuição das espécies  $\text{Ag}_n^+$  pela redução dos íons  $\text{Ag}^+$  adsorvidos

na superfície das NPAg. Ocorre, simultaneamente, uma discreta redução na intensidade da banda em 418 nm que após 8 h de reação, reduz ainda mais a intensidade, devido à deposição de NPAg na superfície do reator, conforme já relatado por *Liz-Marzán e colaboradores* [180].

As imagens TEM das NPAg formadas em DMA da amostra Ag-DMA-5 (Figura 26), mostram que as NP apresentam forma esferoidal com elevado grau de dispersão.

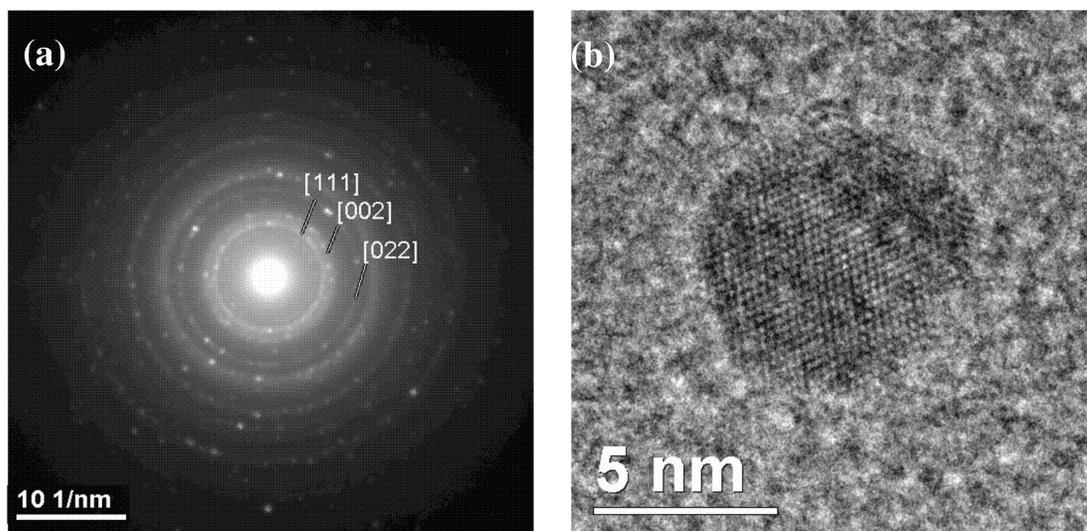


**Figura 26.** Imagens TEM da amostra Ag-DMA-5: (a) 1 h, (b) 8 h, (c) 12 h e (d) 24 h de reação.

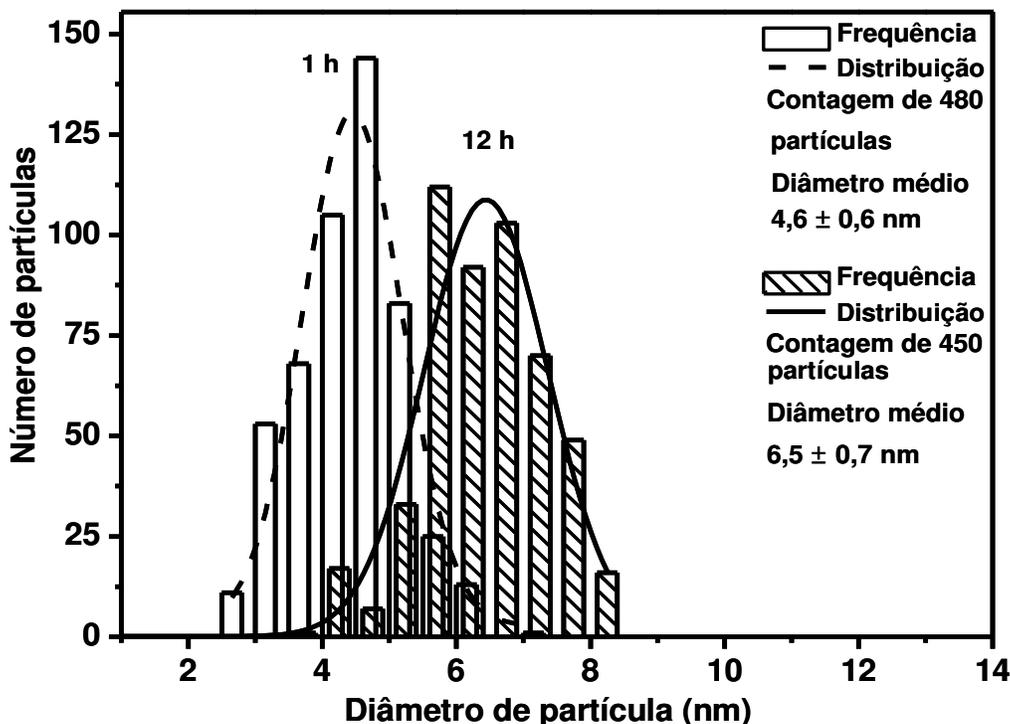
A partir das imagens TEM (Figura 26) observa-se que as NPAg obtidas na amostra de concentração  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$  não apresentam crescimento apreciável nas primeiras 8 h de reação (Figuras 26-a e 26-b). A partir de 12 h de reação, apesar de se perceber o crescimento das NPAg formadas (Figura 26-c), não são observadas evidências de aglomeração.

Para o mesmo sistema reacional, após 24 h de reação, as imagens de TEM (Figura 26-d), mostram a formação de uma maior população de NPAg além do aumento do tamanho médio das partículas, que mesmo estando mais próximas umas das outras, não apresentaram sinais de aglomeração.

As NPAg obtidas por essa metodologia apresentaram estrutura cristalina cúbica de face centrada (*FCC*), conforme resultados obtidos a partir da difração de elétrons de área selecionada, SAED, de uma partícula (Figura 27-a). Os resultados das distâncias entre os planos cristalinos foram indexados para os planos (1 1 1), (0 0 2) e (0 2 2), (Figura 27-a). A distribuição de tamanho mostra a formação de NPAg, com diâmetro médio da ordem de  $4,7 \pm 0,6 \text{ nm}$  (Figura 28), para amostra Ag-DMA-5, com 1 h de reação.



**Figura 27.** (a) Difração de elétrons de área selecionada (SAED) de NPAg e (b) imagem HR-TEM de uma NPAg com 12 h de reação (amostra Ag-DMA-5).

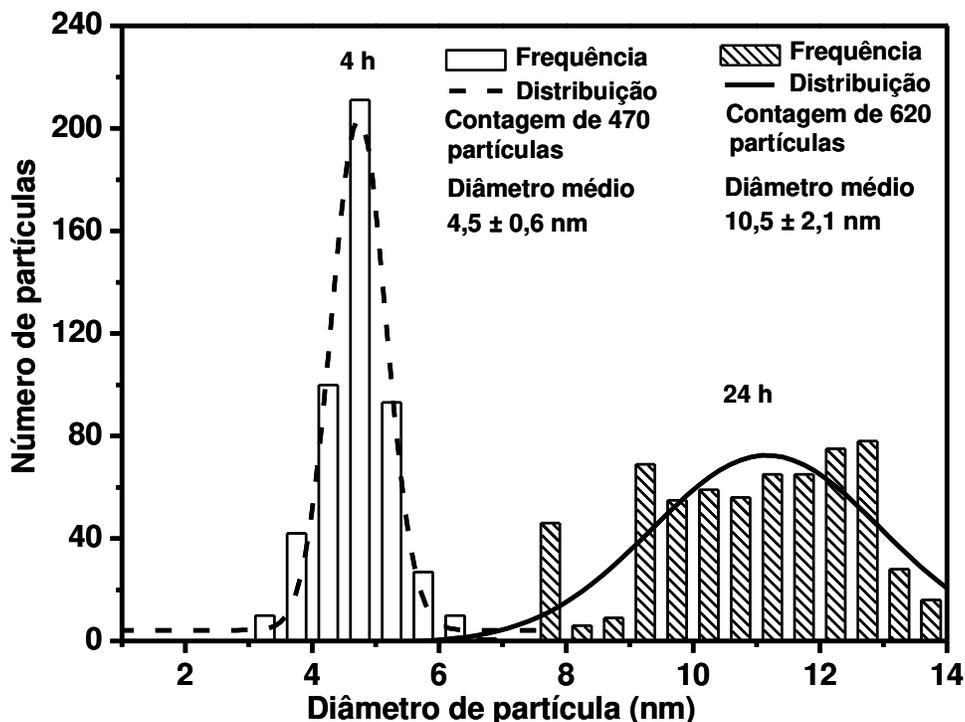


**Figura 28.** Histograma de distribuição de tamanho de NPAg (Ag-DMA-5). Contagem feita por amostragem em várias imagens das amostras nos tempos: 1 h e 12 h de reação.

As NPAg apresentaram uma estreita variação de tamanho até 4 h de reação, de tamanho médio  $4,5 \pm 0,6$  nm, (Figura 29), com elevada regularidade da morfologia e tamanho.

É importante ressaltar que a preparação das telas de cobre (porta-amostra) para obtenção de imagens de TEM, se deu pelo gotejamento direto da amostra, sem diluição prévia (comum quando se dispersa amostras em solvente mais volátil, como por exemplo, o isopropanol) e secas em vácuo a  $120$  °C, para a eliminação do solvente.

*Huang e Chen* [71] verificaram a formação espontânea de NPAg pela redução dos íons  $\text{Ag}^+$  em mistura de DMA e polietilenoglicol (PEG) e atribuíram a ação redutora e estabilizante ao polímero. Segundo os autores, o tamanho final das NPAg obtidas estaria diretamente relacionado com a concentração do sal precursor do metal e a razão molar entre este e o polímero utilizado, tornando-se importante também a escolha de um solvente, que permita homogênea dissolução e dispersão do polímero.

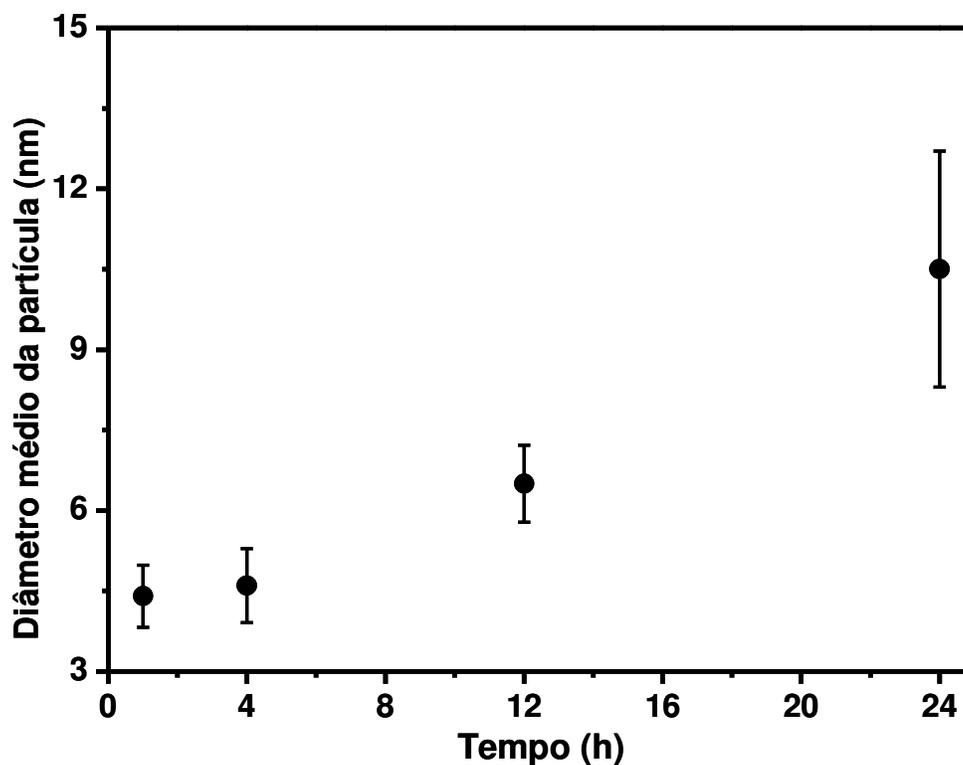


**Figura 29.** Histograma de distribuição de tamanho de NPAg (Ag-DMA-5). Contagem feita por amostragem em várias imagens das amostras nos tempos: 4 h e 24 h de reação.

Com 12 h de reação, houve um aumento no tamanho das NPAg para aproximadamente  $6,5 \pm 0,7$  nm (Figura 28). Após 24 h de reação pode-se observar um aumento substancial no tamanho médio das NPAg, para  $10,5 \pm 2,1$  nm, conforme representado no gráfico da evolução do crescimento das NPAg (Figura 30), porém com uma larga distribuição de população de NPAg.

A amostra Ag-DMA-10, também apresentou coloração amarelo claro durante todo o período de estudo, semelhante às amostras Ag-DMA-1 e Ag-DMA-5, conforme representado na Figura 21.

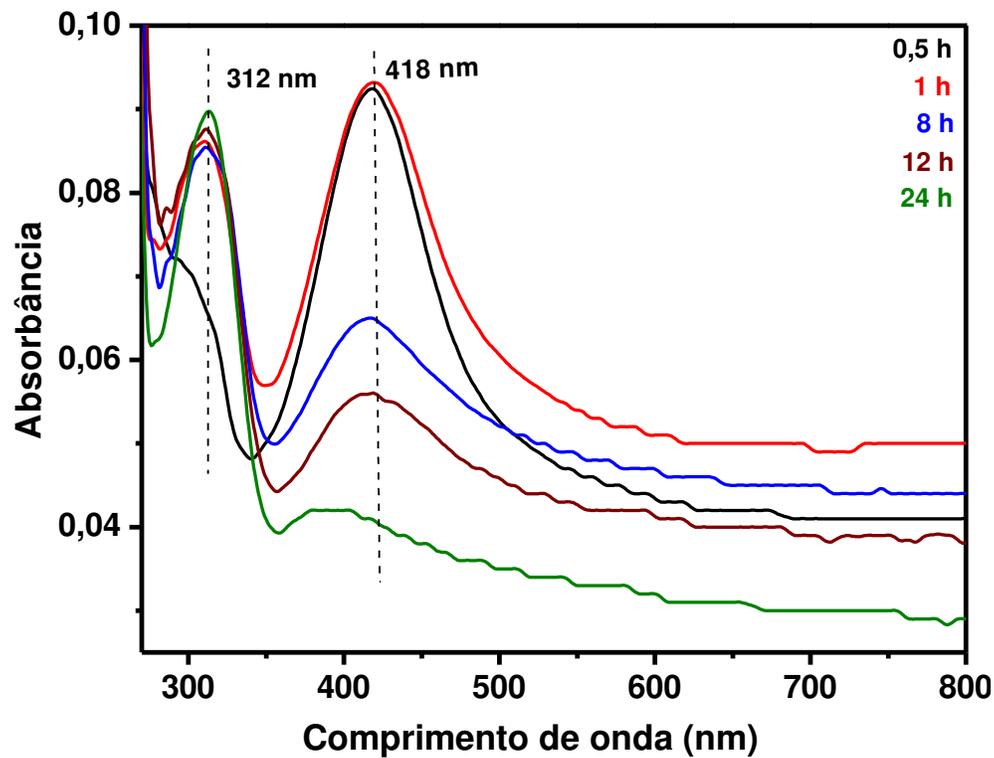
Em estudo por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis (Figura 31), observou-se além da banda plasmon centrada em 418 nm, uma banda em 312 nm, presente em todos os espectros durante todo o período de análise, sendo menos intensa na primeira 0,5 h de reação e permanecendo sem alteração até 24 h de reação. Esta banda foi atribuída à formação de espécies  $Ag_2^+$ ,  $Ag_3^{2+}$  entre outras espécies geradas pela adsorção de íons  $Ag^+$  na superfície das NPAg formadas e/ou a transições intraconfiguracionais  $d-d$  [177].



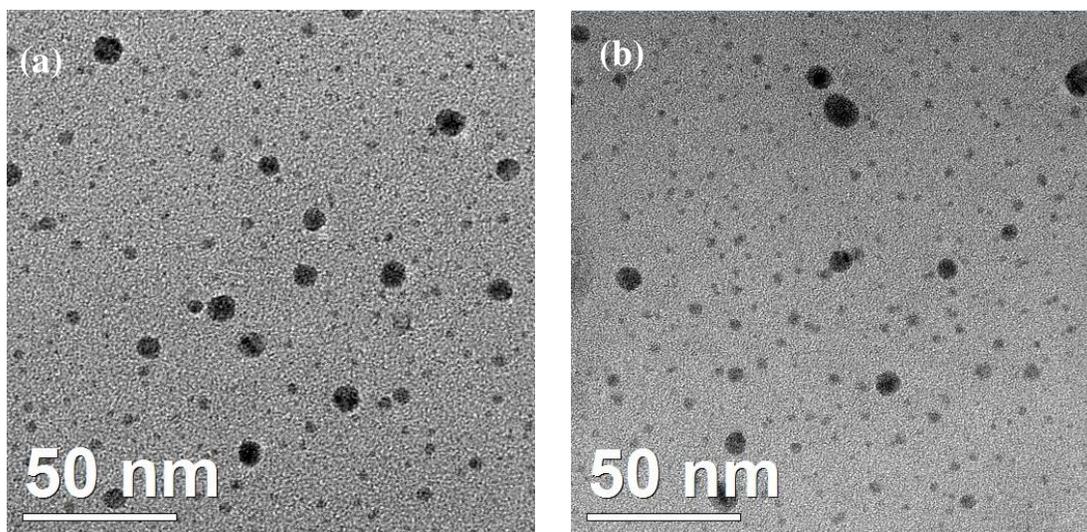
**Figura 30.** Evolução do crescimento das NPAg preparadas em DMA em função do tempo (Ag-DMA-5).

O perfil da banda plasmon se assemelha ao que foi observado para a concentração  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (amostra Ag-DMA-5), apresentando mesmo valor do máximo de absorção (418 nm), porém com indícios de formação de muitas espécies provenientes da adsorção de íons  $\text{Ag}^+$  na superfície das NPAg formadas, considerando elevada intensidade da banda em 312 nm. A redução de intensidade da banda plasmon com o tempo também já foi observado e refere-se à deposição de NPAg na superfície do reator [180].

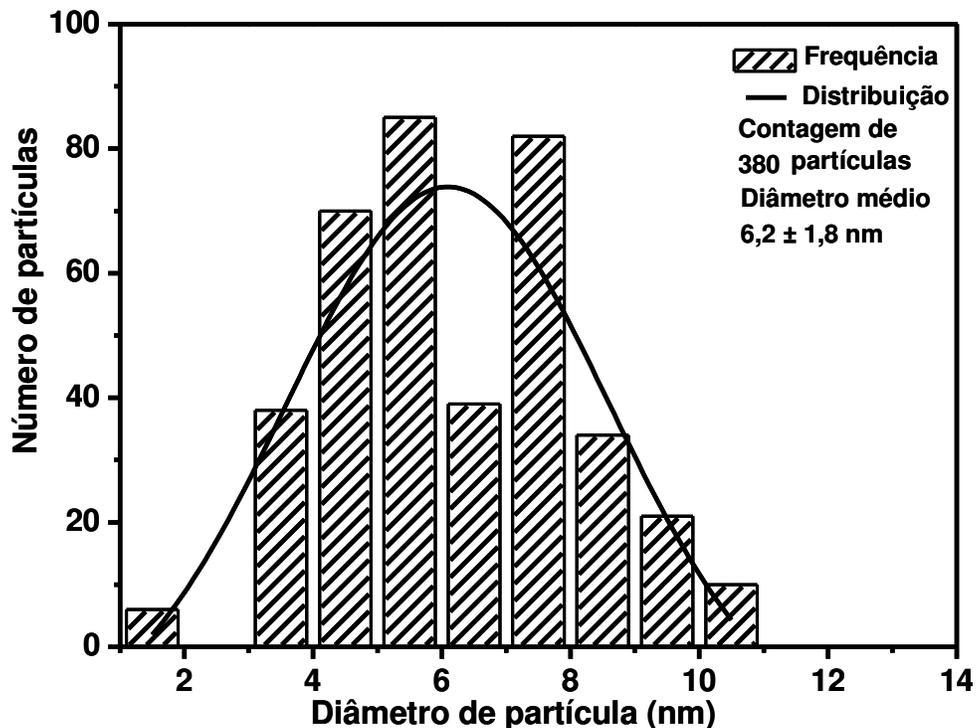
Imagens TEM da amostra Ag-DMA-10 mostram que as NPAg obtidas apresentam crescimento apreciável na primeira 1 h de reação (Figuras 32-a e 32-b). As NPAg de morfologia esférica preparadas a partir da concentração  $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$  apresentaram larga variação de tamanho já na primeira hora de reação com diâmetro médio de  $6,2 \pm 1,8 \text{ nm}$  (Figura 33).



**Figura 31.** Espectros de UV-Vis: evolução da banda plasmon em função do tempo de redução dos íons  $\text{Ag}^+$  em N,N-dimetilacetamida (DMA). Espectros apresentados referente à amostra Ag-DMA-10.



**Figura 32.** Imagens TEM da amostra Ag-DMA-10: (a) e (b) 1 h de reação.



**Figura 33.** Histograma de distribuição de tamanho de NPAg da amostra Ag-DMA-10. Contagem feita por amostragem em várias imagens no tempo 1 h de reação.

Durante todo o tempo de estudo não foram percebidos sinais de aglomeração nem coalescência para esta amostra (Ag-DMA-10), o que sugere que a DMA é um eficiente agente estabilizante, levando-se em consideração a concentração do sal precursor.

As NPAg obtidas a partir da concentração  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$ , amostra Ag-DMA-5, apresentaram morfologia esferoidal, conforme imagens TEM (Figura 26), sem sinais de aglomeração e com elevado grau de dispersão (em relação a aglomeração), demonstrando que a concentração do sal precursor desempenha papel importante na formação das sementes metálicas e no processo de crescimento das NPAg, semelhante ao proposto por *Richards e Bonnemann* [88], conforme apresentado na introdução desta tese.

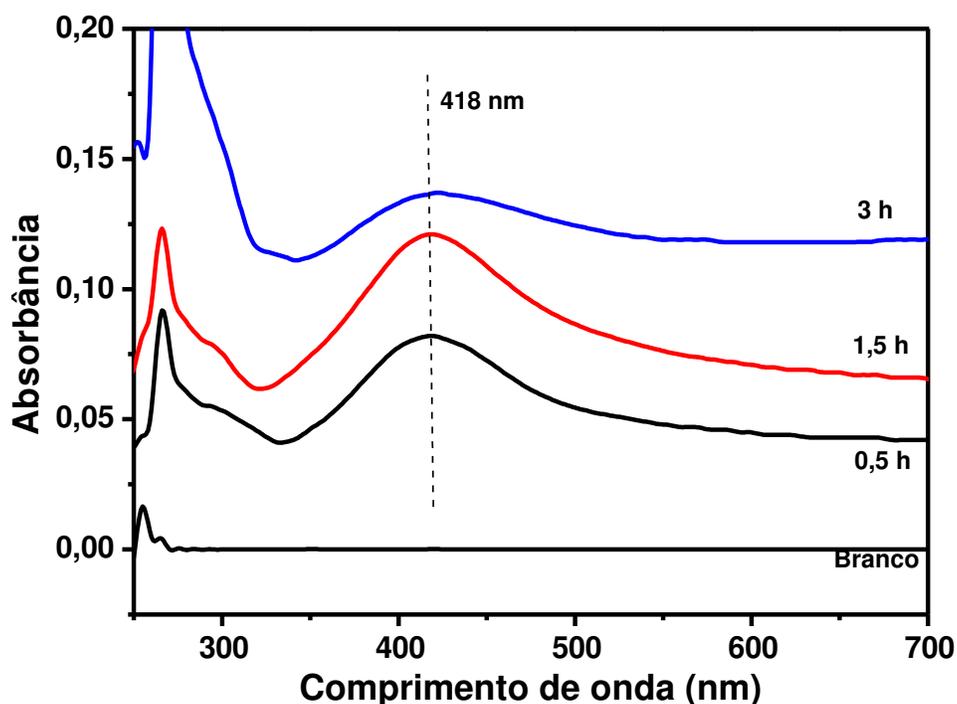
No presente trabalho observou-se que a DMA atua, provavelmente, como agente redutor dos íons  $\text{Ag}^+$  e passivante das NPAg, considerando que não houve a necessidade de se adicionar nenhuma substância estabilizante, o que é comum em muitas das reações de redução química na preparação de NPM.

Com o intuito de avaliar como a temperatura e a pressão poderiam causar variações na morfologia das NPAg resultantes foi realizada uma síntese da amostra Ag-DMA-5, em recipiente de Teflon em autoclave a 100 °C e recolhidas algumas alíquotas para análises.

A partir das análises por espectroscopia de UV-Vis (Figura 34) pode-se perceber que ocorreu a formação das NPAg, confirmada pela formação da banda plasmon em 418 nm.

Foi observada a formação de um ombro em 309 nm na 0,5 h inicial de reação, que foi anteriormente atribuído à presença de espécies  $\text{Ag}_2^+$ ,  $\text{Ag}_3^{2+}$  entre outras [177], talvez por que sob condições mais drásticas a redução dos íons  $\text{Ag}^+$  ocorre de uma forma mais rápida, reduzindo a adsorção dos íons na superfície das NPAg.

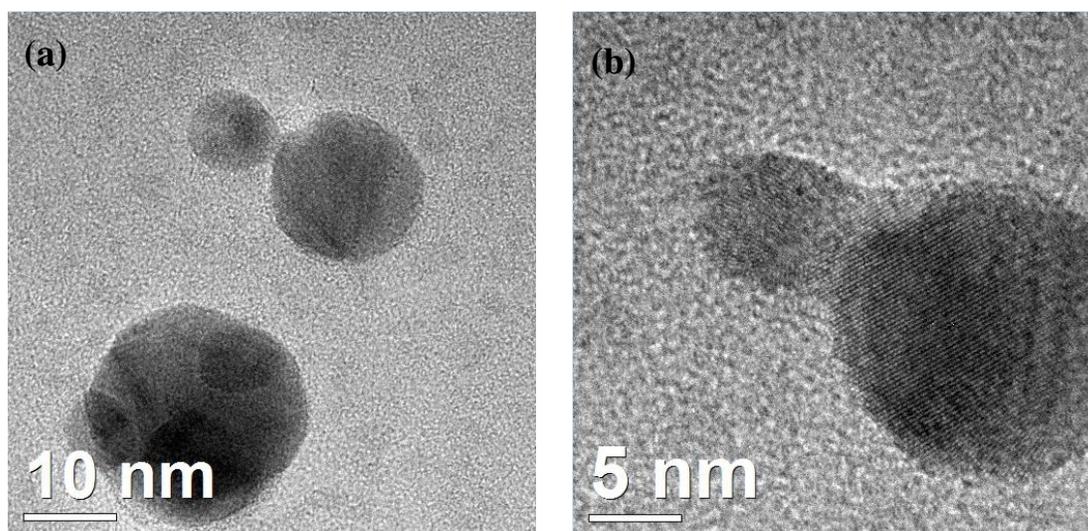
O aumento da intensidade da banda centrada em 418 nm (típica de NPAg esferoidais), até 3 h de reação, sugere a formação de uma população maior de NPAg, comparando-se à mesma situação em condições normais (Figura 25). Portanto, mesmo sob condições de maior temperatura e pressão, observa-se um mesmo valor no máximo dessas bandas, o que sugere que não houve praticamente, aumento de tamanho das NPAg durante esse tempo, evidenciando a capacidade de coordenação da DMA, que atua como passivante as NPAg formadas



**Figura 34.** Espectros UV-Vis da amostra Ag-DMA-5 preparada em autoclave a 100 °C.

Em 3 h de reação, ocorre um leve deslocamento para regiões de menor energia, acompanhado de alargamento da banda, que pode estar associado à formação de aglomerados das nanopartículas. Após 3 h de reação não foi possível fazer observações por espectroscopia de UV-Vis desse sistema, pois houve uma redução acentuada da intensidade da banda plasmon. Foi observada ainda nesse tempo de reação, a formação de uma camada marrom no recipiente de Teflon, devido à adsorção de NPAg, sugerindo que ocorreu aumento significativo no tamanho das NPAg, mas que ficaram adsorvidas no recipiente.

A partir de imagens TEM obtidas das amostras após 0,5 h de reação (Figuras 35-a e 35-b), observou-se a formação de NPAg com morfologia esferoidal.

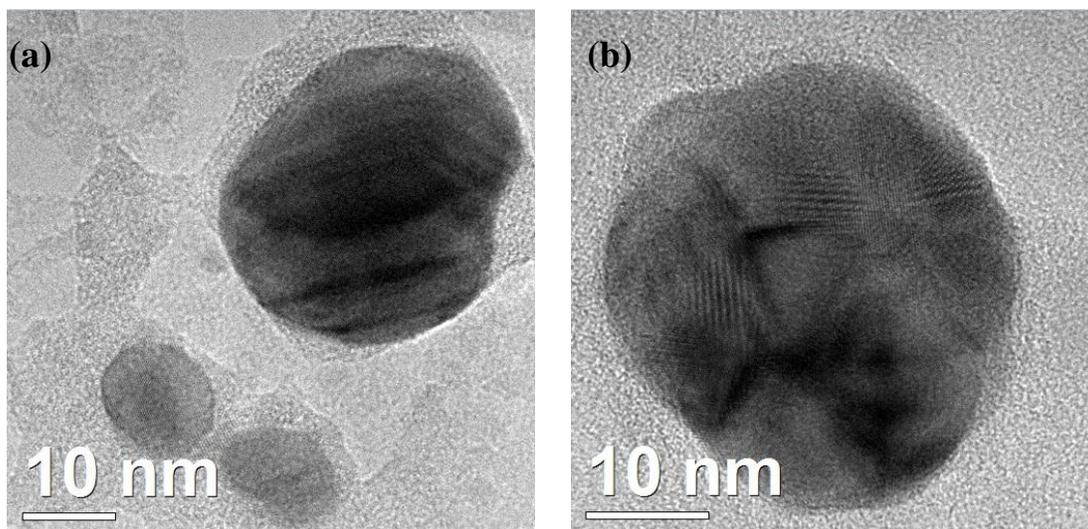


**Figura 35.** Imagens TEM das NPAg (Ag-DMA-5) obtidas em autoclave após 0,5 h de reação.

A análise das imagens TEM para a reação com 1,5 h e 3 h de reação em autoclave (Figura 36-a e 36-b) mostraram a formação de NPAg de forma esferoidal, de variados tamanhos, sendo que na reação de 3 h, as partículas apresentam um aspecto facetado, que sugerem partícula formada por coalescência.

Os resultados observados por microscopia eletrônica de transmissão corroboram as observações feitas por espectroscopia UV-Vis, uma vez que os diâmetros médios das partículas estão de acordo com o valor do máximo de absorção da banda plasmon,

observado para as demais amostras Ag-DMA, bem como o indicativo de aumento de tamanho das partículas, pelo alargamento da banda, após 3 h de reação.



**Figura 36.** Imagens TEM das NPAg (Ag-DMA-5) obtidas em autoclave: (a) após 1,5 h de reação e (b) após 3 h de reação.

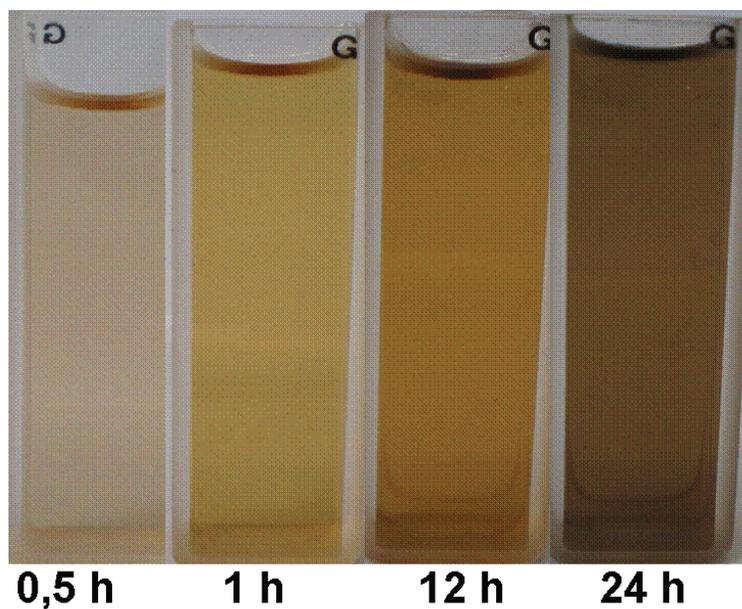
Foi feito um estudo comparativo de reação de obtenção de NPAg, sob as mesmas condições, com a N,N-dimetilformamida (DMF), cujo processo já é bem consolidado na literatura [81, 82, 85-87, 178].

A DMF ( $HCONMe_2$ ) é uma amida dissustituída estável que na presença de água sob condições de alta energia sofre decomposição, porém frente aos íons  $Ag^+$  essa decomposição ocorre em condições ambientes, formando o ácido carbâmico ( $Me_2NCOOH$ ) e íons  $H^+$  [85, 87] segundo a equação 3:

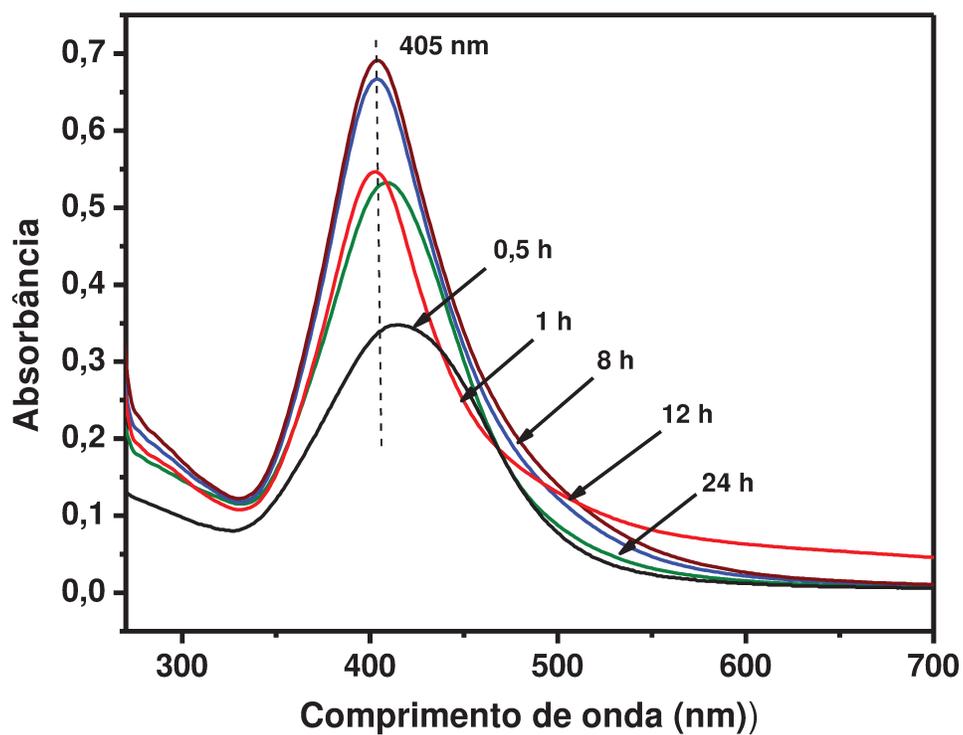


Em DMF, na primeira 0,5 h de reação, verifica-se uma coloração amarela (Figura 37), mais intensa que para a reação sob mesmas condições com DMA (Figura 21), sendo que essa coloração fica mais acentuada e passa ao marrom após 24 h de reação.

No estudo por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis (Figura 38), pode-se observar uma banda plasmon centrada em 405 nm, característica de NPAg esferoidais.



**Figura 37.** Foto da suspensão coloidal de NPAg preparadas em DMF (Ag-DMF-5) em diferentes tempos de reação.



**Figura 38.** Espectros UV-Vis: evolução da banda plasmon em função do tempo de redução dos íons  $\text{Ag}^+$  em N,N-dimetilformamida (DMF). Espectros apresentados referente à amostra Ag-DMF-5.

Não foi observada a formação da banda em torno de 309 nm, que tem sido atribuída à presença de íons  $\text{Ag}^+$  adsorvidos na superfície das NPAg formadas, o que sugere que todos os íons foram reduzidos na presença de DMF, indicando elevada capacidade redutora desse solvente orgânico. A banda menos intensa na região de 300 nm, pode ser atribuída unicamente às transições eletrônicas interbanda.

As bandas centradas entre 405 e 418 nm são coerentes com a formação de NPAg esféricas e seus deslocamentos são ainda atribuídos a variações de tamanho que essas NPAg sofrem ao longo do tempo.

Vale ressaltar que nesse estudo comparativo, o fator constante dielétrica do meio em que se encontram as NPAg não contribui para os deslocamentos da banda plasmon observados, pois os solventes DMA e DMF apresentam valores de constantes dielétricas muito próximas, 38,36 e 38,25 respectivamente [179].

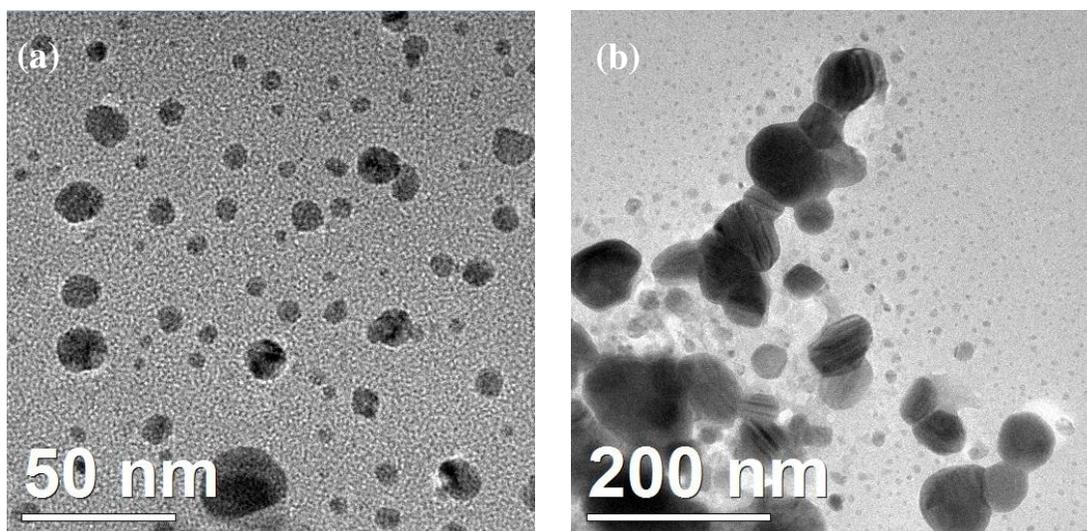
A intensidade da banda plasmon é atribuída à maior população de NPAg formadas, se comparado ao verificado para a síntese em DMA (Figura 24) sendo que para a DMF observa-se um aumento de intensidade de 10 vezes em relação ao DMA, o que corrobora a ideia da maior capacidade redutora da DMF já comentada. Pode-se observar a redução de intensidade da banda plasmon com o passar do tempo, o que foi relatado por *Liz-Marzán e colaboradores* [180] e atribuído à deposição de NPAg nas paredes do reator.

Avaliando o aspecto morfológico, as NPAg provenientes da redução por DMF são esféricas (Figura 39), confirmando observação da posição da banda de absorção de plasmon feita por espectroscopia de UV-Vis. Em 30 min de reação (Figura 39-a), as NPAg em DMF apresentam tamanho médio superior às NPAg preparadas em DMA com mesmo tempo reacional.

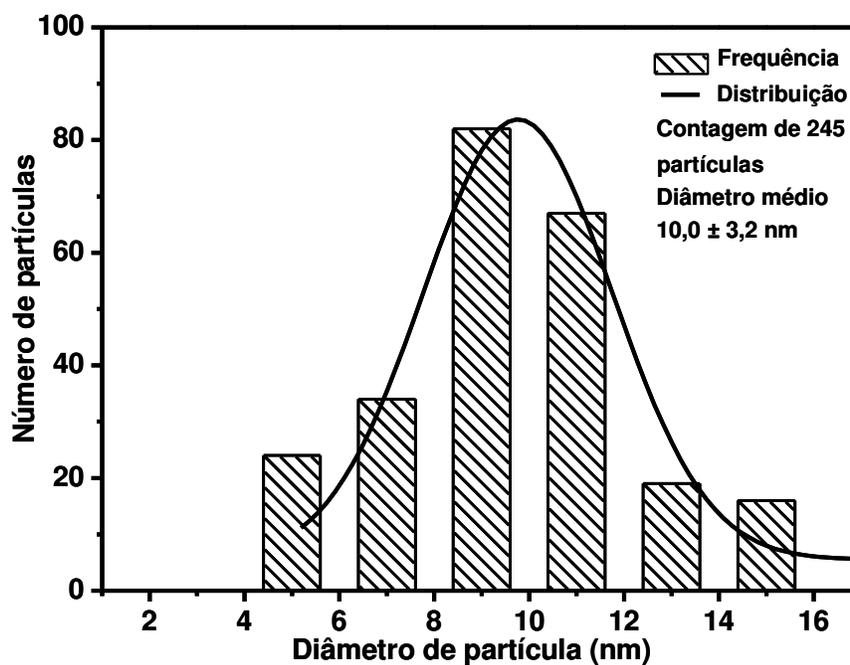
Para o sistema com 12 h de reação pode-se perceber a formação de aglomerados, que embora sugiram a formação de NPAg alongadas (Figura 39-b), são esféricas, talvez isso não tenha afetado o perfil da banda de absorção de plasmon. É bem conhecido que formação de duas bandas de absorção, uma em regiões abaixo de 400 nm e outra acima de 500 nm é característica de NPAg alongadas (nanobastões, nanoprismas, etc), devido à orientação do campo elétrico gerando duas oscilações, transversal e longitudinal [181].

A partir da distribuição de tamanho das partículas da amostra Ag-DMF-5, com 1 h de reação (Figura 40), pode-se perceber que a capacidade de estabilização da DMA é

superior à DMF, pois sob mesmas condições reacionais e concentração do precursor em DMA o diâmetro médio das NPAg é  $4,6 \pm 0,6$  nm e para o DMF é de  $10,0 \pm 3,2$  nm.



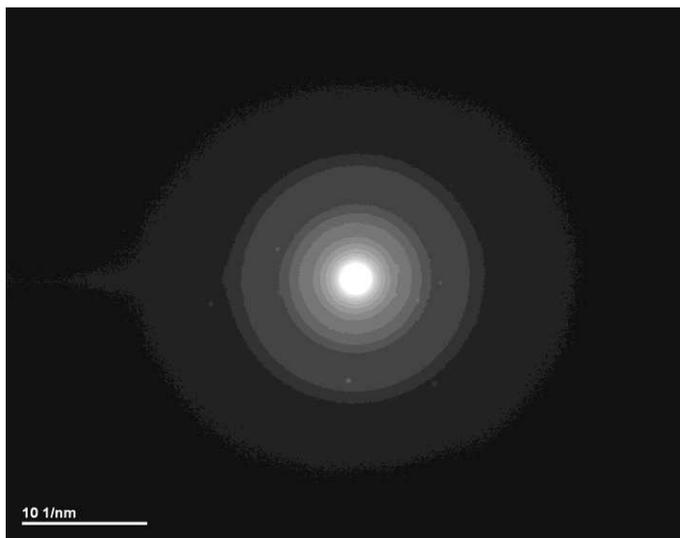
**Figura 39.** Imagens TEM da amostra Ag-DMF-5: (a) após 1 h de reação e (b) após 12 h de reação.



**Figura 40.** Histograma de distribuição de tamanho de NPAg da amostra Ag-DMF-5. Contagem feita por amostragem em várias imagens no tempo 1 h de reação.

Para a amostra Ag-DMF-5 com 12 h de reação, observou-se a formação de NPAg de diâmetro médio entre 40,0 e 60,0 nm (não foram obtidas imagens suficientes para contagem), com evidências de aglomeração.

A difração de elétrons de área selecionada (SAED), apresentada na Figura 41, da amostra Ag-DMF-5, após 12 h de reação indica a formação de NPAg cristalinas cúbicas de face centrada (FCC). Observa-se a formação de halos com alguns pontos (*spots*) de difração, característico de material policristalino.

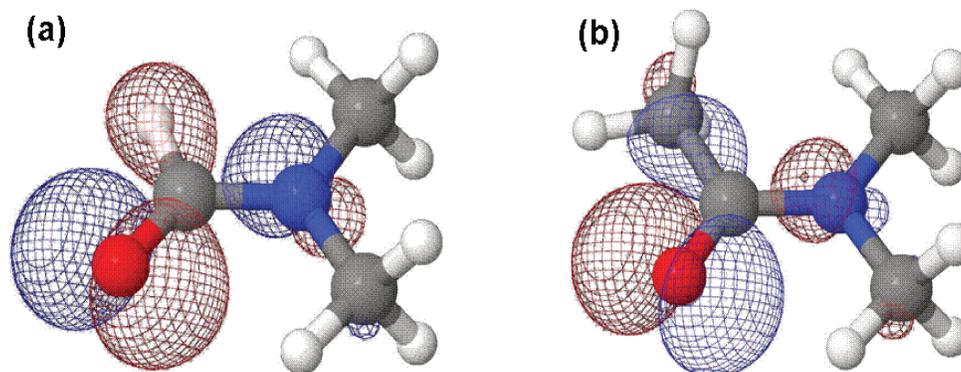


**Figura 41.** Difração de elétrons de área selecionada (SAED) de NPAg da amostra Ag-DMF-5 com 12 h de reação.

Cálculos mecânico-quânticos foram realizados para as moléculas de DMF e DMA no software GAMESS (*General Atomic and Molecular Electronic Structure System*) [182] através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), usando funcionais híbridos como B3LYP [183, 184] e PBE0 [185] e não híbridos como BLYP [186, 187] e PW91 [188, 189]. Na Figura 42 estão representadas as moléculas de DMF (Figura 42-a) e DMA (Figura 42-b) com os orbitais de fronteira de baixa energia que contém 1 elétron (*SOMO, do inglês, Singly Occupied Molecular Orbital*) disponível para promover a redução dos íons  $\text{Ag}^+$ , calculado por UHF/BLYP [186].

Através da DFT foi possível simular as geometrias de equilíbrio para as moléculas estudadas, e algumas propriedades eletrônicas [energia de ionização, afinidade eletrônica e

dureza absoluta (Tabela 3)]. A DFT permite calcular essas propriedades através do cálculo da densidade eletrônica tridimensional para um sistema polieletrônico, seja ele atômico, molecular ou até mesmo um retículo cristalino [189, 190].



**Figura 42.** Representação das moléculas de: (a) DMF e (b) DMA com simulação do *SOMO* de fronteira. As esferas cinza representam o carbono, as brancas o hidrogênio, a esfera azul representa o nitrogênio e a vermelha o oxigênio.

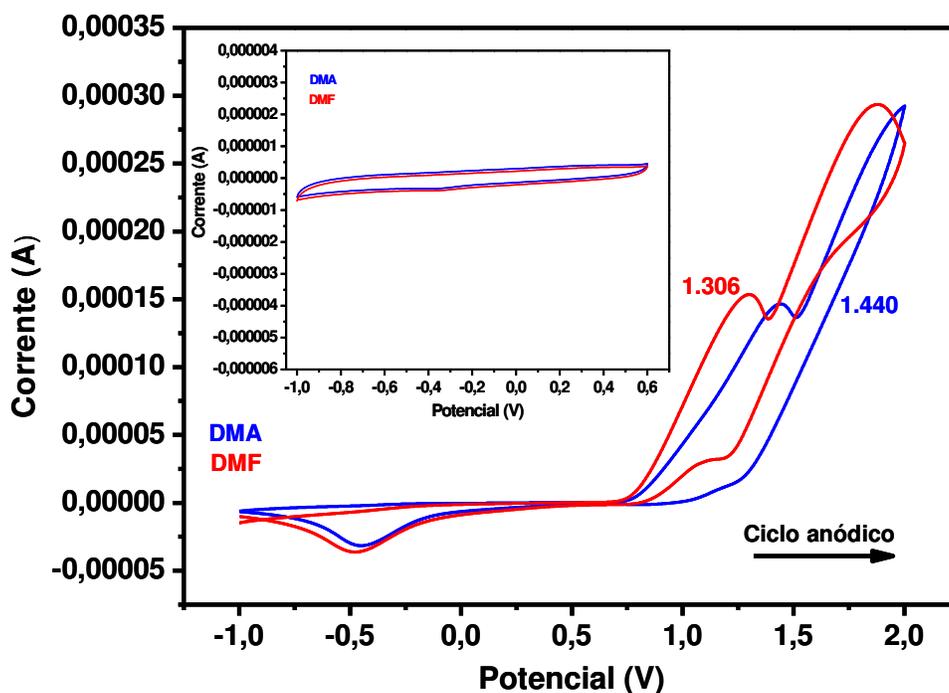
**Tabela 3.** Energia de ionização (IE), energia de afinidade eletrônica (EA), dureza absoluta ( $\eta$ ) e diferença *SOMO-LUMO* ( $\Delta SL$ ) para as moléculas de DMF e DMA calculados por DFT (em eV).

	DMF				DMA			
	IE(eV)	EA(eV)	$\eta$	$\Delta SL$	IE(eV)	EA(eV)	$\eta$	$\Delta SL$
B3LYP	9.19	-0.48	4.84	6.45	8.87	-0.47	4.67	6.23
BLYP	9.04	-0.45	4.74	5.00	8.68	-0.44	4.56	4.70
PW91	9.21	-0.33	4.77	5.08	8.85	-0.31	4.58	4.76
PBE0	9.26	-0.45	4.84	6.94	8.92	-0.44	4.68	6.71

A energia de ionização da DMF é maior que da DMA, calculada a partir de todos os híbridos funcionais, portanto essa última amida dissustituída apresenta maior facilidade de se ionizar. Os resultados de dureza absoluta, obtidos através da simulação computacional indicam que a DMA é uma base mais mole que a DMF, portanto sua coordenação aos íons  $Ag^+$  é mais efetiva, passivando melhor as espécies  $Ag_n^+$ , sendo que os híbridos B3LYP e PBE0 apresentaram melhores correlações.

Foram feitas medidas eletroquímicas por voltametria cíclica dos solventes DMA e DMF para verificar o potencial de oxidação desses solventes orgânicos e compreender os fenômenos de oxidação-redução que estão ocorrendo nessa síntese.

Os voltamogramas cíclicos dos solventes DMF e DMA, apresentados na Figura 43, permitiram determinar os potenciais de oxidação do DMF = + 1,306 V e do DMA = + 1,440 V, frente ao eletrodo de referência de prata metálica.

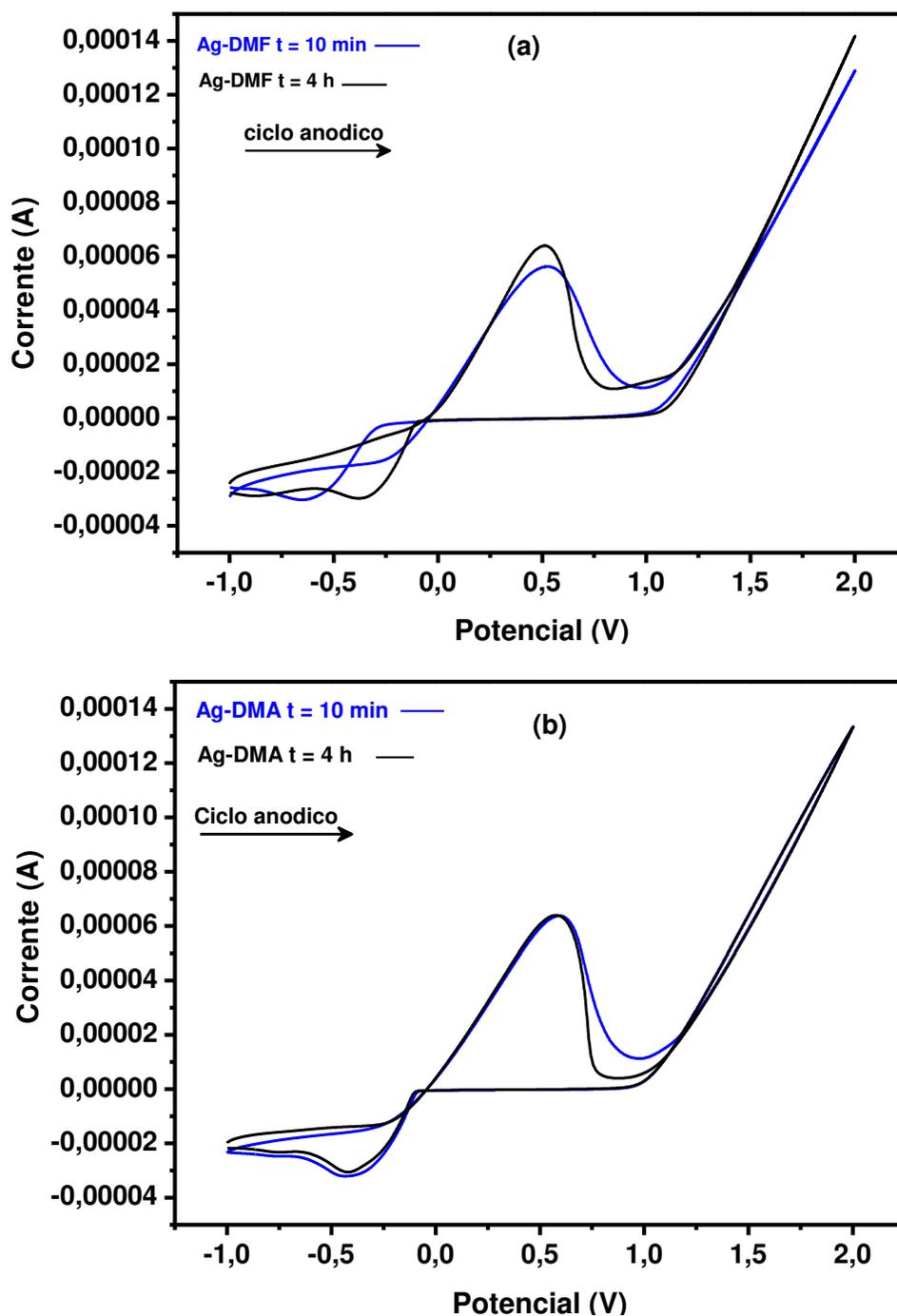


**Figura 43.** Voltamogramas cíclicos dos solventes DMA e DMF. Inseridos voltamogramas de DMA e DMF com ciclo entre -1,0 e 0,6 V.

O pico em torno de -0,45 V na região catódica se refere à redução dos produtos de oxidação do DMA e DMF. Isto é confirmado pelo fato que quando o ciclo anódico iniciado em -1,0 V é conduzido até 0,6 V não se observa o pico de redução na região catódica (inserção na Figura 43).

Considerando o elevado grau de pureza e o baixo percentual de água dos solventes orgânicos (DMF e DMA) e sabendo-se que os processos que estão ocorrendo na síntese das NPAg passam pela oxidação das moléculas orgânicas, foram feitas medidas de voltametria

cíclica das amostras Ag-DMF-5 e Ag-DMA-5, no início da reação (após 10 min) e após 4 h, (Figura 44), a fim de estudar o comportamento do sistema reacional.



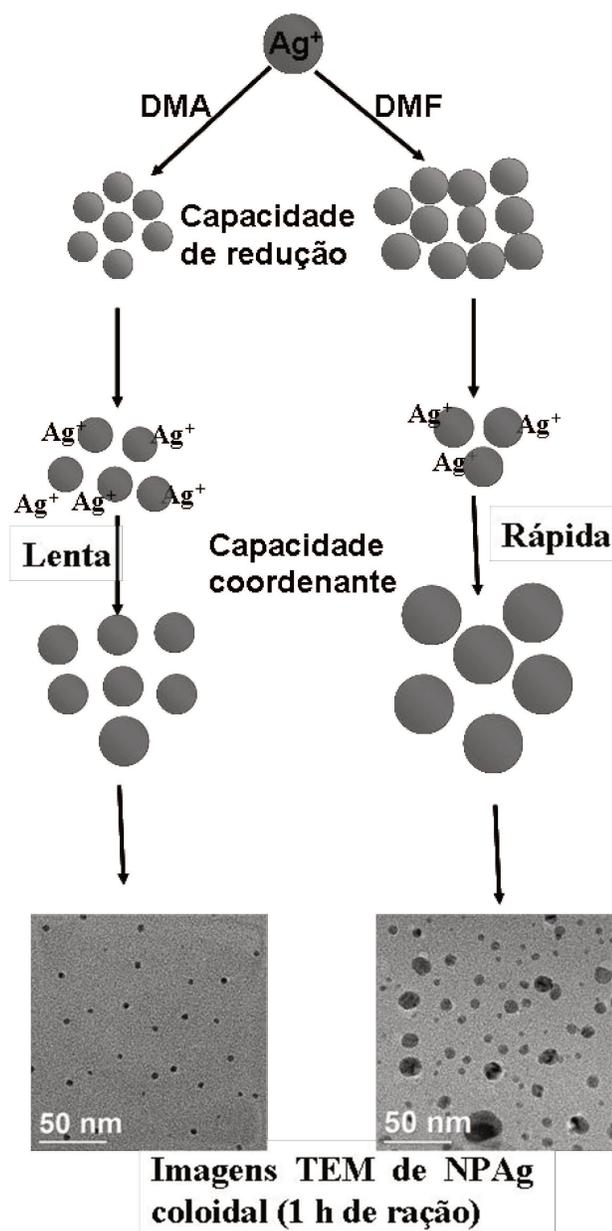
**Figura 44.** Voltamogramas cíclicos de: (a) Ag-DMF-5 e (b) Ag-DMA-5 após diferentes tempos de reação.

Nos voltamogramas cíclicos de Ag-DMF-5 e Ag-DMA-5, independentemente do tempo de reação, observa-se o pico de oxidação da prata em torno de 0,514 V e 0,586 V respectivamente, mostrando que mesmo com poucos minutos de reação os solventes DMF e DMA são efetivos na redução dos íons  $\text{Ag}^+$ . A região do voltamograma característica da oxidação do solvente é bastante modificada em relação aos solventes puros, pois se observa a contínua ação dos solventes na redução dos íons  $\text{Ag}^+$  enquanto o potencial anódico promove a oxidação das NPAg formadas. No sentido catódico dos voltamogramas cíclicos, não se observa o pico de redução dos íons  $\text{Ag}^+$ , demonstrando a efetiva ação redutora dos solventes DMF e DMA. Os picos em torno de -0,45 V observados nas Figuras 44-a e 44-b referem-se à redução dos produtos de oxidação dos solventes, como discutido anteriormente.

Os resultados experimentais mostram que a DMF é melhor agente redutor em relação à DMA para os íons  $\text{Ag}^+$ . Esses dados são confirmados pelo fato da amostra Ag-DMF-5 exibir banda plasmon muito mais intensa nos espectros UV-Vis em relação ao Ag-DMA-5, sob mesmas condições reacionais. Este fato mostra que um maior número de núcleos de  $\text{Ag}^0$  é formado em DMF, em mesmo intervalo de tempo e mesmas condições reacionais, em relação à DMA. Os núcleos em DMF também são maiores em relação aos formados em DMA, pois, o máximo da banda plasmon na DMF está em 405 nm (Figura 38) e desloca-se para 418 nm (Figura 25) na DMA, indicando menores partículas em DMA. Adicionalmente, os cálculos por DFT demonstraram a maior capacidade coordenante da DMA em relação ao DMF. Isso é confirmado pelo fato da amostra Ag-DMA-5 exibir banda em 309 nm no espectro de UV-Vis (atribuído às espécies  $\text{Ag}_n^+$ ), fato não observado para a amostra Ag-DMF-5, para 0,5 h de reação.

Portanto, após a formação dos núcleos (sementes) de  $\text{Ag}^0$ , ocorre a adsorção de íons  $\text{Ag}^+$  originando espécies  $\text{Ag}_n^+$ . O melhor efeito coordenante da DMA sobre as espécies  $\text{Ag}_n^+$  reduz a cinética de redução dos íons  $\text{Ag}^+$  sobre a superfície dos núcleos de prata formados. Logo, o menor poder redutor da DMA aliado à sua maior capacidade coordenante, atribui a esta molécula um controle mais efetivo sobre a morfologia e tamanho das NPAg em sistema coloidal.

Considerando os modelos propostos por *Henglein e Giersig* [80], Figura 7, e *Richards e Bönnemann* [88], Figura 8, pode-se consolidar os resultados obtidos para os sistemas Ag-DMA e Ag-DMF no modelo esquemático ilustrado na Figura 45.



**Figura 45.** Modelo esquemático da formação e estabilização de NPAg nos solventes orgânicos DMA e DMF.

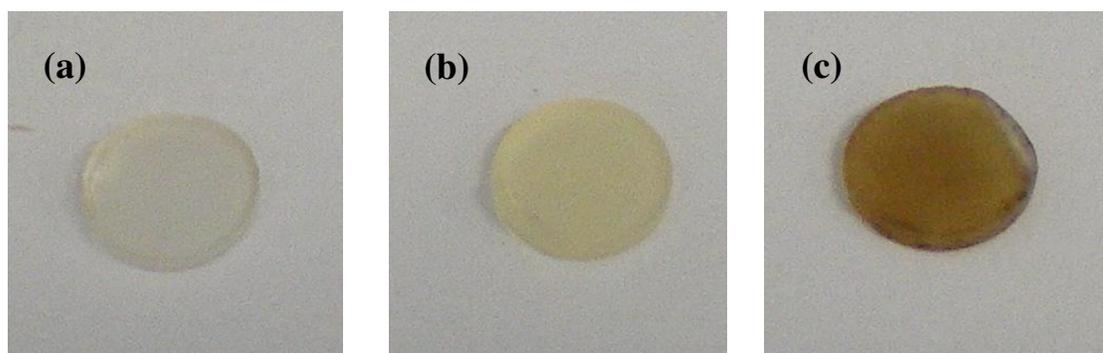
## IV.2 - Síntese de nanopartículas de prata (*in situ*) em matrizes hospedeiras: controle de morfologia e de tamanho

O uso de matrizes hospedeiras na síntese de NPM é ainda pouco explorado, embora aponte para uma área promissora na síntese de NP de tamanho e morfologia controlados, além da possibilidade de combinação das propriedades de cada componente na formação de sistemas sinérgicos.

Todas as sínteses que serão discutidas nesta sessão foram feitas usando o DMF como solvente orgânico responsável pela redução dos íons  $\text{Ag}^+$ , pois para testes realizados em DMA não foi observada a formação das NPAg.

### IV.2.1 - Síntese de nanopartículas de prata no vidro poroso Vycor (PVG<sup>®</sup>)

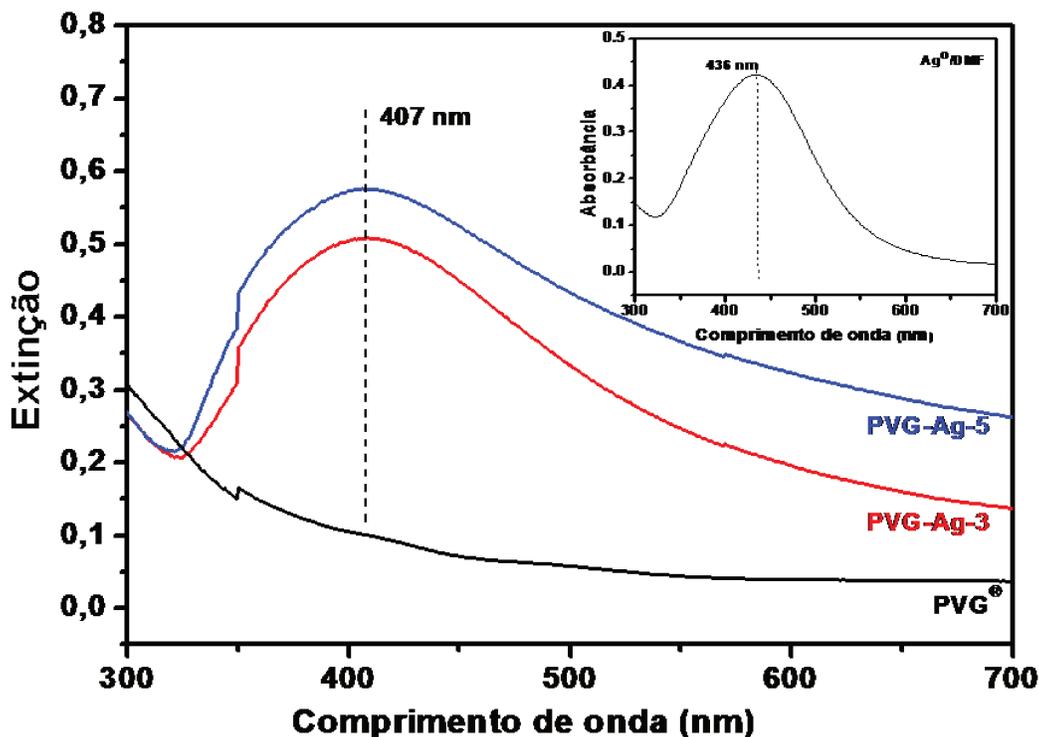
O primeiro indício de formação de NPAg é a modificação da cor da matriz, pois o PVG<sup>®</sup> é um vidro incolor (Figura 46-a) e após a síntese das NPAg percebe-se que houve uma modificação para amarelo da amostra PVG-Ag-3 (Figura 46-b) e marrom para a amostra PVG-Ag-5 (Figura 46-c).



**Figura 46.** Fotos: (a) PVG<sup>®</sup>, (b) PVG-Ag-3 e (c) PVG-Ag-5.

As análises por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis (Figura 47) confirmam a presença de NPAg.

A banda plasmon centrada em 407 nm é característica de NPAg esféricas. O deslocamento para regiões de maior energia (*blue shift*), observado quando se compara à formação das NPAg em solução de DMF (espectro inserido na Figura 47) sob mesmas condições, exceto pelo uso dos ultrassom para as matrizes, pode estar associado aos tamanhos das NPAg formadas, pois quando preparadas em suspensão coloidal foram obtidas NPAg de tamanhos da ordem de 40-60 nm, valores superiores à média de tamanho dos poros do PVG<sup>®</sup>, o que pode ser um indício do confinamento das NPAg assim sintetizadas.



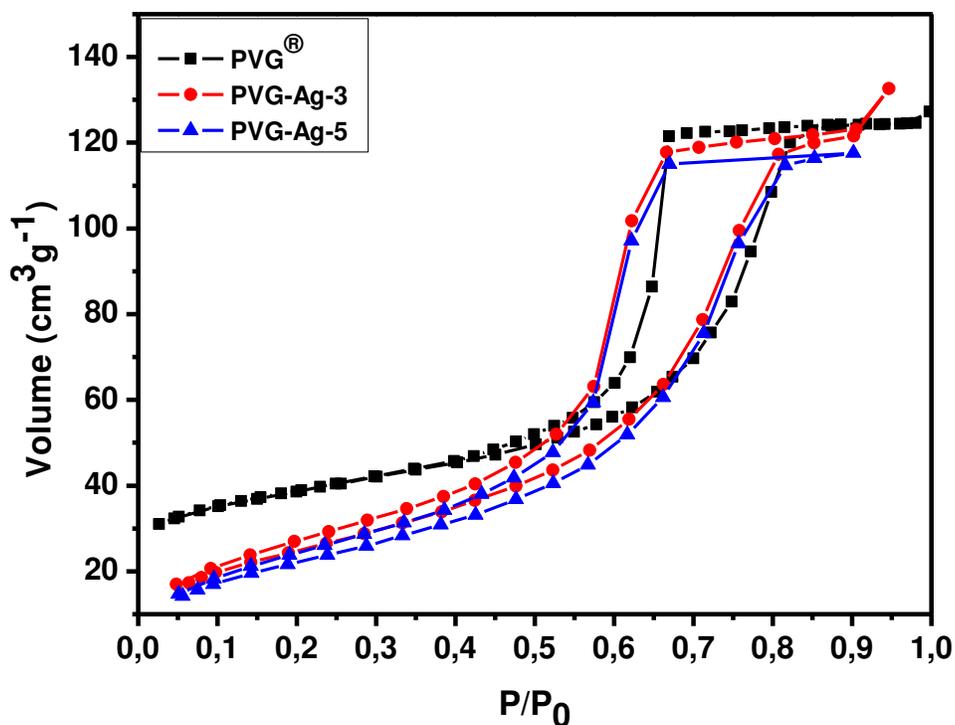
**Figura 47.** Espectros UV-Vis-DRS de: PVG<sup>®</sup>, PVG-Ag-3 e PVG-Ag-5. Inserido o espectro da Ag-DMF-5, feito sob mesmas condições reacionais.

Tal deslocamento pode ainda estar relacionado com a diferença de constante dielétrica do meio em que se encontram as NPAg, pois há uma mudança valor de constante dielétrica de 38,25 (293,2 K) [179] do DMF para 3,1 do PVG<sup>®</sup> [36].

O valor do máximo de absorção e o alargamento das bandas são coerentes quando se compara o sistema coloidal com as NPAg suportadas no vidro, sendo observado que com o aumento de concentração do precursor de prata ocorre um aumento de intensidade da banda, sem que haja variações de posição da banda, indicando que o aumento da concentração leva a um aumento de população de NPAg, sem que ocorra aumento de tamanho.

Para a amostra PVG-Ag-5, observa-se um alargamento da banda de absorção da RPS, em relação à banda da amostra PVG-Ag-3, que pode estar relacionado com interações entre as partículas ou mesmo aglomerações em algumas regiões (poros) do vidro [124].

A estrutura de poros do PVG<sup>®</sup> foi investigada através das medidas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> (Figura 48), a fim de verificar variações do volume total dos poros após a síntese dos compósitos PVG-Ag e confirmar a ocorrência da síntese *in situ* das NPAg nos poros do PVG<sup>®</sup>. O PVG<sup>®</sup> apresenta isoterma de adsorção do tipo IV, típica de material mesoporoso, com histerese tipo H2, de acordo com a classificação IUPAC [191] consistindo de estrutura porosa desordenada e ampla variação de tamanho de poros.



**Figura 48.** Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> de: PVG<sup>®</sup>, PVG-Ag-3 e PVG-Ag-5.

A variação do perfil das isotermas em regiões de menor pressão (região de microporos) das amostras dos nanocompósitos (PVG-Ag-3 e PVG-Ag-5) em relação ao sólido puro (PVG<sup>®</sup>), sugere a ocupação preferencial das NPAg nos microporos da matriz, o que estaria de acordo com a idéia que os íons Ag<sup>+</sup>, inicialmente dissolvidos em DMF, difundem pela matriz e sofrem redução (processo de nucleação), tendo o crescimento controlado pelos poros, sendo que os microporos são alterados.

Os resultados obtidos da análise textural após redução *in situ* dos íons Ag<sup>+</sup> nos poros do PVG<sup>®</sup> indicam que não houve alterações na estrutura de mesoporos do vidro, apesar de uma discreta redução do volume total dos poros e área superficial (Tabela 4).

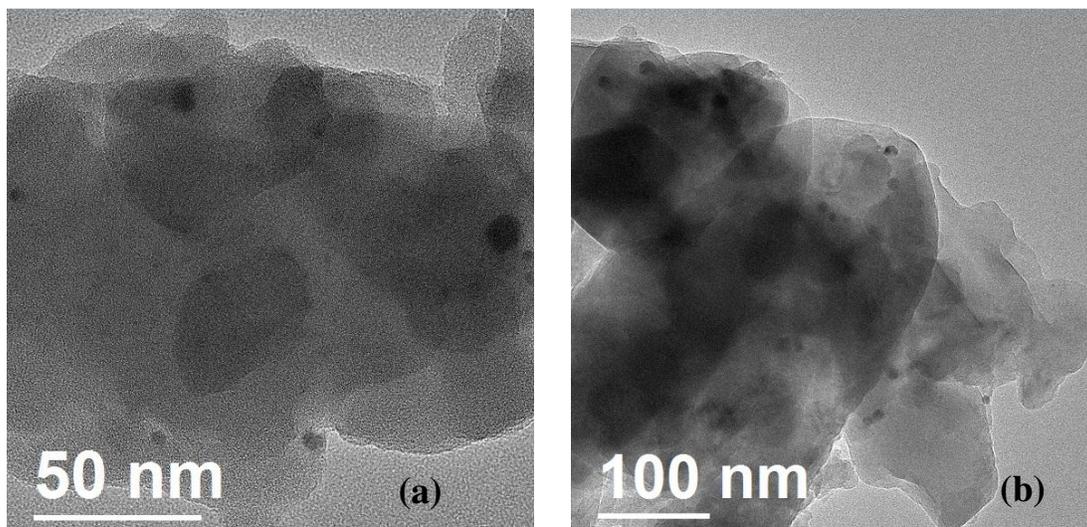
**Tabela 4.** Análise textural do PVG<sup>®</sup> e dos nanocompósitos PVG-Ag.

<b>Amostra</b>	<b>Volume total de poros (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área superficial específica (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>
PVG <sup>®</sup>	0,21	124
PVG-Ag-3	0,21	114
PVG-Ag-5	0,20	112

Não foi observada redução significativa de volume dos poros do PVG<sup>®</sup> e apenas uma pequena redução da área superficial do vidro na formação dos nanocompósitos PVG-Ag-3 e PVG-Ag-5, que pode estar associada à formação de pequena população de NPAg no interior dos poros. Sendo o PVG<sup>®</sup> um vidro com baixo volume de poros é de se esperar que uma menor quantidade de íons Ag<sup>+</sup> difunda pela matriz, conseqüentemente ocorre a formação de uma menor população de NPAg.

As imagens TEM das amostras PVG-Ag-3 (Figura 49-a) e PVG-Ag-5 (Figura 49-b), confirmam a formação de NPAg nos poros do vidro.

As NPAg formadas na matriz do PVG<sup>®</sup> apresentam morfologia esferoidal com elevado grau de dispersão, não sendo observados sinais de aglomeração. As NPAg apresentam tamanho entre 6,0 e 14,0 nm (não foram obtidas imagens suficientes para contagem), sendo que esses valores condizem com as dimensões dos poros do vidro, indicando que essa matriz é eficiente no processo de estabilização de nanopartículas metálicas.

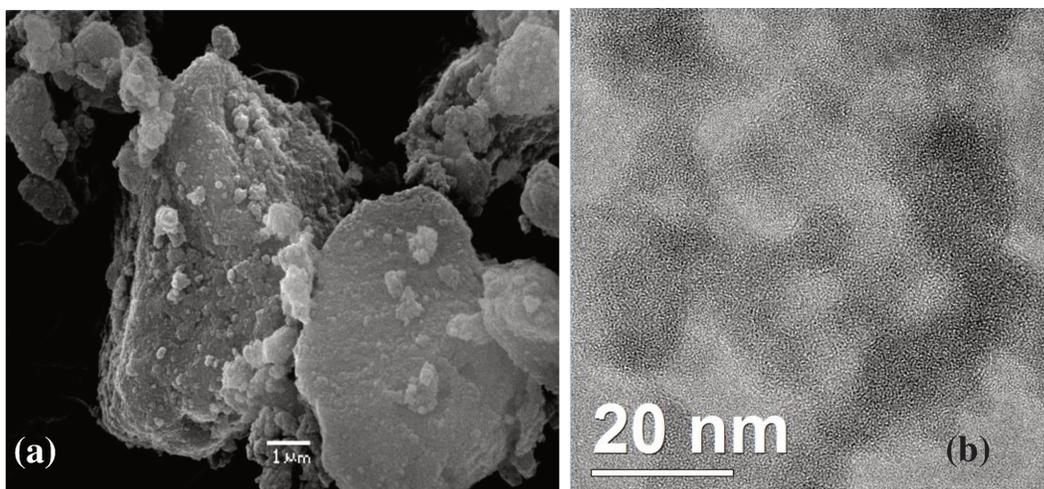


**Figura 49.** Imagens TEM de: (a) PVG-Ag-3 e (b) PVG-Ag-5.

Para as duas concentrações do precursor de prata utilizadas (PVG-Ag-3 e PVG-Ag-5), o diâmetro das NPAg formadas foi muito próximo, provavelmente por que tiveram o crescimento interrompido pelos poros do vidro. A intensidade da banda plasmon (407 nm) e o deslocamento para regiões de menor energia, quando comparada à formação das NPAg em solução sob mesmas condições, sugere que houve um controle de tamanho das NPAg esferoidais formadas nos poros do vidro poroso Vycor.

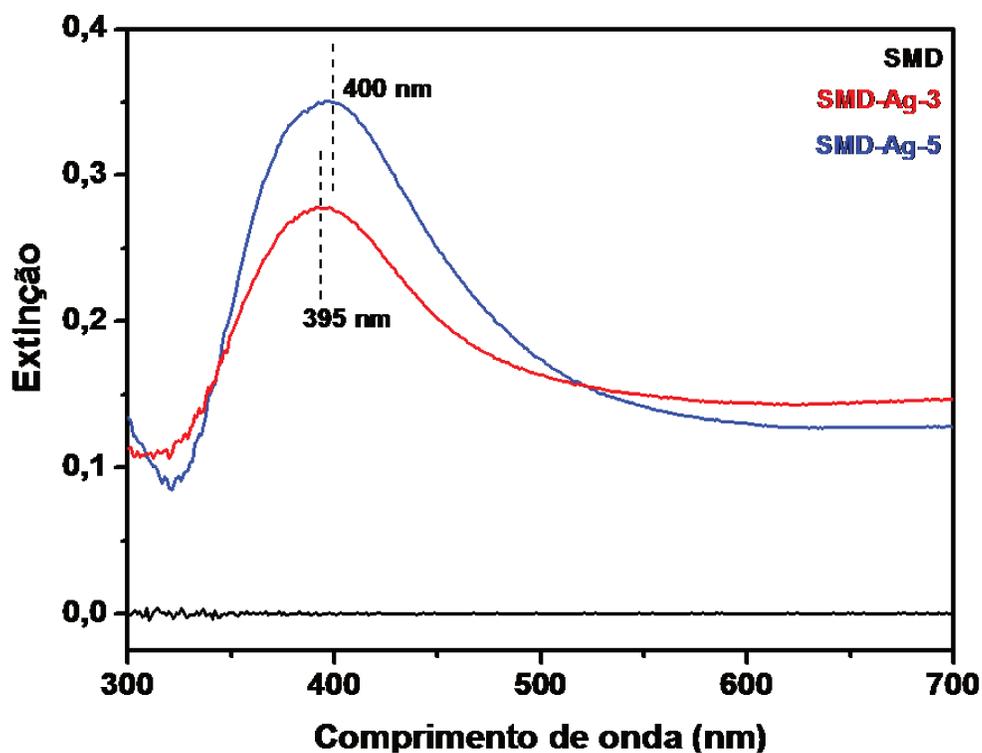
#### **IV.2.2 – Síntese de nanopartículas de prata na sílica mesoporosa desordenada (SMD)**

Após a síntese da sílica SMD foi feita análise morfológica a partir da microscopia eletrônica de varredura (Figura 50-a), observando-se a ocorrência de partículas sem uniformidade de tamanho e morfologia. Imagens TEM confirmaram a formação de material sólido amorfo sem nenhum ordenamento de poros (Figuras 50-b).



**Figura 50.** Imagem (a) SEM e (b) TEM da sílica SMD.

A mudança de coloração do sólido, de branco para amarelo, sugere a formação de NPAg. A partir da análise por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis (Figura 51), observou-se apenas uma banda de ressonância de plasmon em torno de 395 nm para a amostra SMD-Ag-3, característica de NPAg esférica [124].



**Figura 51.** Espectros UV-Vis-DRS de: SMD, SMD-Ag-3 e SMD-Ag-5.

Com o aumento da concentração do precursor de prata (SMD-Ag-5), observa-se o aumento da intensidade do máximo de absorção da banda de ressonância de plasmon, acompanhado de um discreto deslocamento para 400 nm e alargamento da banda, o que sugere tanto aumento de população, quanto aumento de tamanho das NPAg esferoidais formadas [24, 26, 47, 83].

O valor do máximo de absorção da banda plasmon dos nanocompósitos SMD-Ag, sugere ainda que as NPAg formadas são menores que aquelas formadas nos poros do vidro poroso Vycor, pois apresenta um acentuado deslocamento para regiões de menor energia, de 395 nm para 407 nm do PVG<sup>®</sup>, provavelmente por que esse xerogel apresenta diâmetro médio de poros menor que do vidro, o que representa o controle de tamanho das NPAg pela estrutura porosa.

Considerando que as duas matrizes (PVG<sup>®</sup> e SMD) apresentam composição semelhante, pode-se admitir que apresentam constantes dielétricas da mesma ordem, portanto o deslocamento observado deve estar relacionado exclusivamente ao confinamento das NPAg formadas.

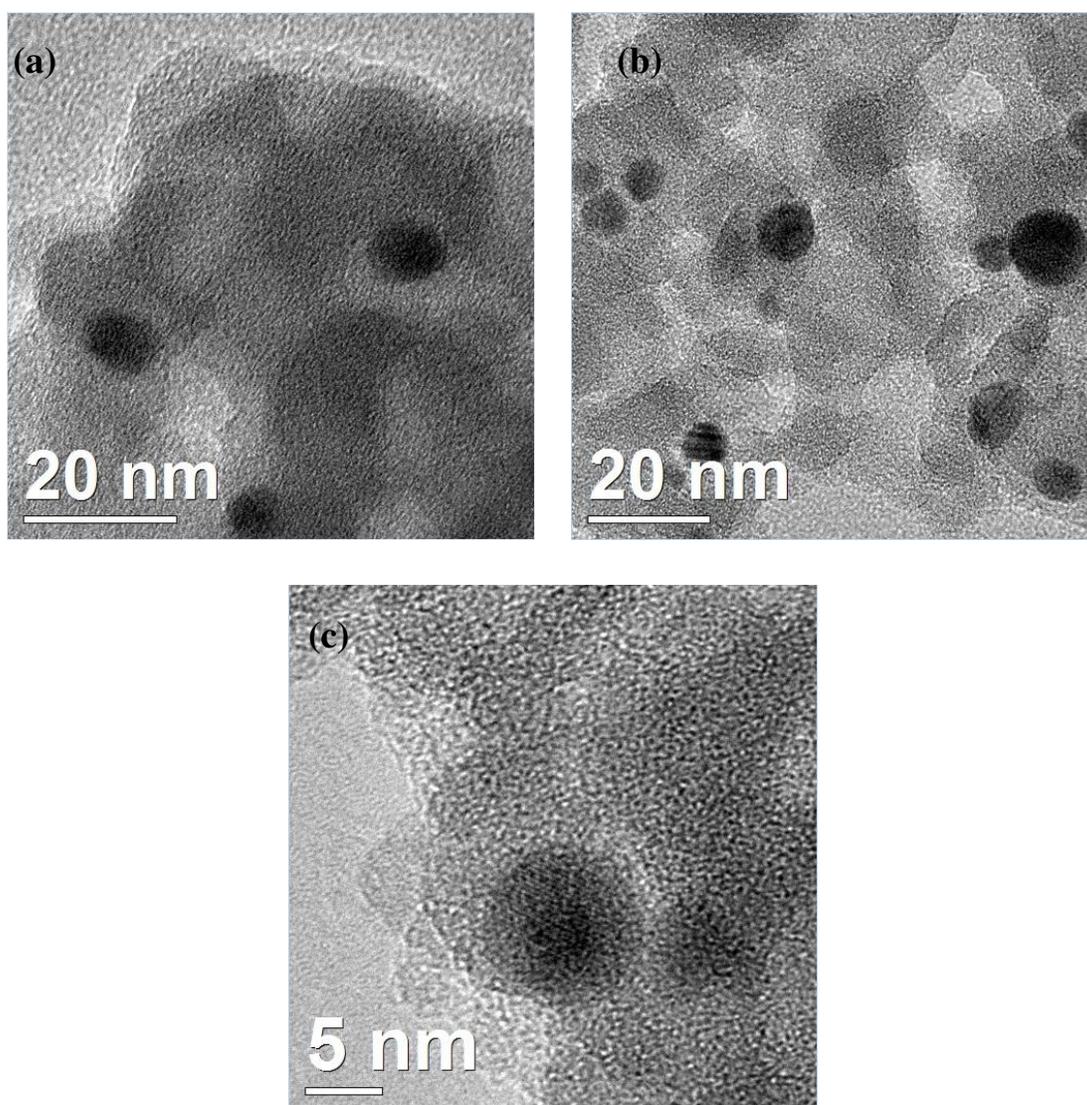
As imagens de TEM (Figura 52) evidenciam a formação das NPAg esferoidais dispersas na matriz da sílica SMD, que estão de acordo com os dados obtidos por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis por reflectância difusa.

Observando a imagem TEM da amostra SMD-Ag-5 (Figura 52-b), percebe-se a ocorrência de partículas próximas, mas que não sofrem processo de aglomeração ou coalescência, pois estão separadas pelo poro da matriz, sugerindo que esse tipo de material pode ser utilizado como matriz hospedeira na síntese de NPM de morfologia e tamanho controlados.

Foram obtidas NPAg de morfologia esferoidal e tamanho médio de  $6,5 \pm 0,8$  nm, conforme histograma de contagem de partículas (Figura 53), com elevado grau de dispersão na matriz (Figura 52).

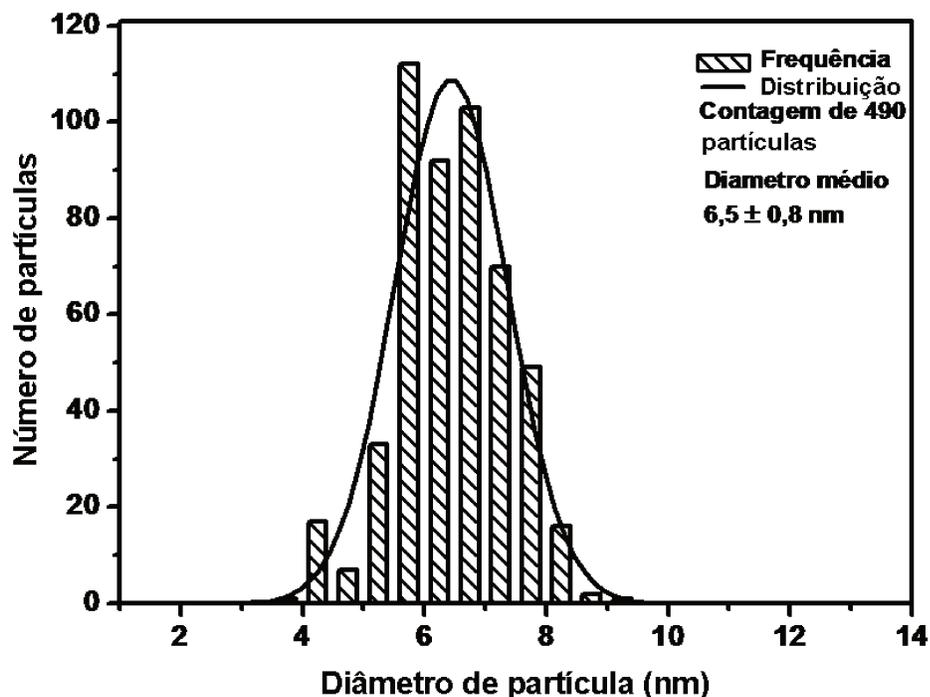
Semelhantemente ao que aconteceu com a matriz do vidro poroso Vycor, não foram observadas diferenças de diâmetro médio das NPAg formadas com o aumento de concentração do precursor do metal proposta neste trabalho, provavelmente por que o controle de tamanho é feito pelo diâmetro dos poros da sílica.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio da SMD e dos nanocompósitos SMD-Ag-3 e SMD-Ag-5, apresentadas na Figura 54, são todas do tipo IV, típicas de material mesoporoso [125]. As histereses tipo H1 (caracterizada por dois ramos da isoterma quase paralelos) também são comuns a todas as amostras e são associadas a materiais mesoporosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme (de 8 a 12 nm), com elevado grau de uniformidade e ordenadas regularmente, indicando que a formação das NPAg nos poros não alterou as propriedades texturais da sílica SMD.



**Figura 52.** Imagens TEM de: (a) SMD-Ag-3, (b) SMD-Ag-5 e (c) imagem HR-TEM de SMD-Ag-5.

As diferenças observadas são associadas à quantidade de N<sub>2</sub> adsorvida, o que sugere modificação da área superficial específica e do volume dos poros, indicando que as NPAg formadas ocupam os poros da sílica.

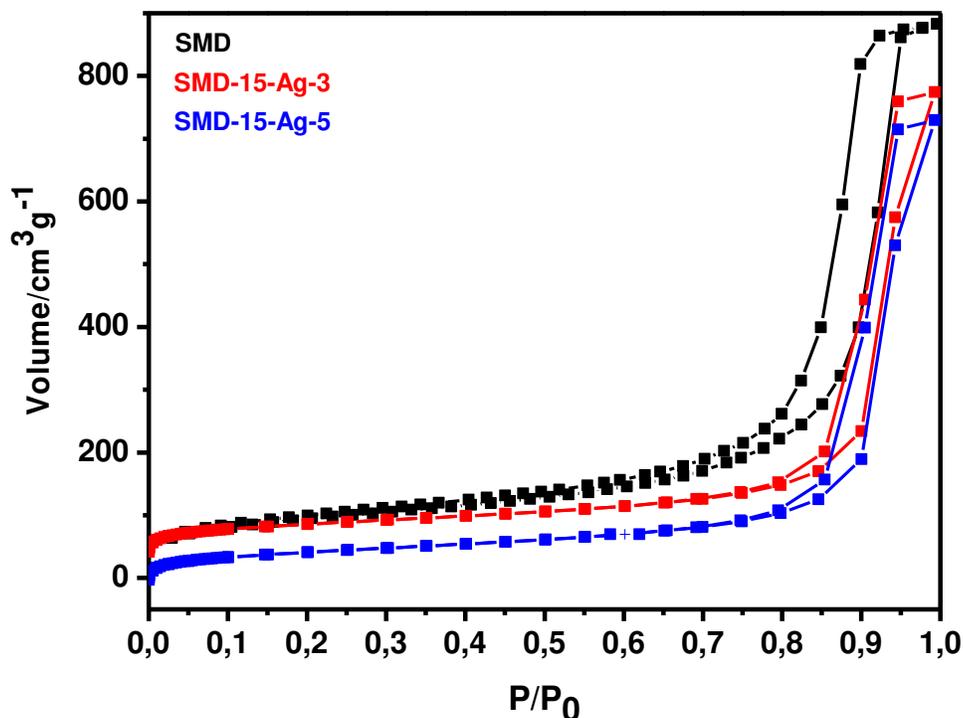


**Figura 53.** Histograma de distribuição de tamanho de NPAg da amostra SMD-Ag-5. Contagem feita por amostragem em várias imagens da amostra.

Na Tabela 5 são apresentadas as modificações pela análise textural da SMD e dos nanocompósitos SMD-Ag.

**Tabela 5.** Análise textural da sílica SMD e dos nanocompósitos SMD-Ag.

Amostra	Volume total de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Área superficial específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
SMD	0,60	390
SMD-Ag-3	0,56	360
SMD-Ag-5	0,54	340



**Figura 54.** Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> de: SMD, SMD-Ag-3 e SMD-Ag-5.

Comparando ao PVG<sup>®</sup>, observa-se uma discreta redução de volume de poro e área superficial um pouco maior, considerando a maior probabilidade de difusão dos íons Ag<sup>+</sup>, uma vez que a SMD apresenta maior área de contato, pois a síntese se deu na forma de pó do xerogel, enquanto que para o PVG<sup>®</sup>, na síntese foram utilizados discos do vidro, resultando em uma área de contato menor.

Na SMD ocorre uma variação mais significativa da área superficial, considerando que a área da SMD é cerca de 3 vezes superior ao PVG<sup>®</sup>.

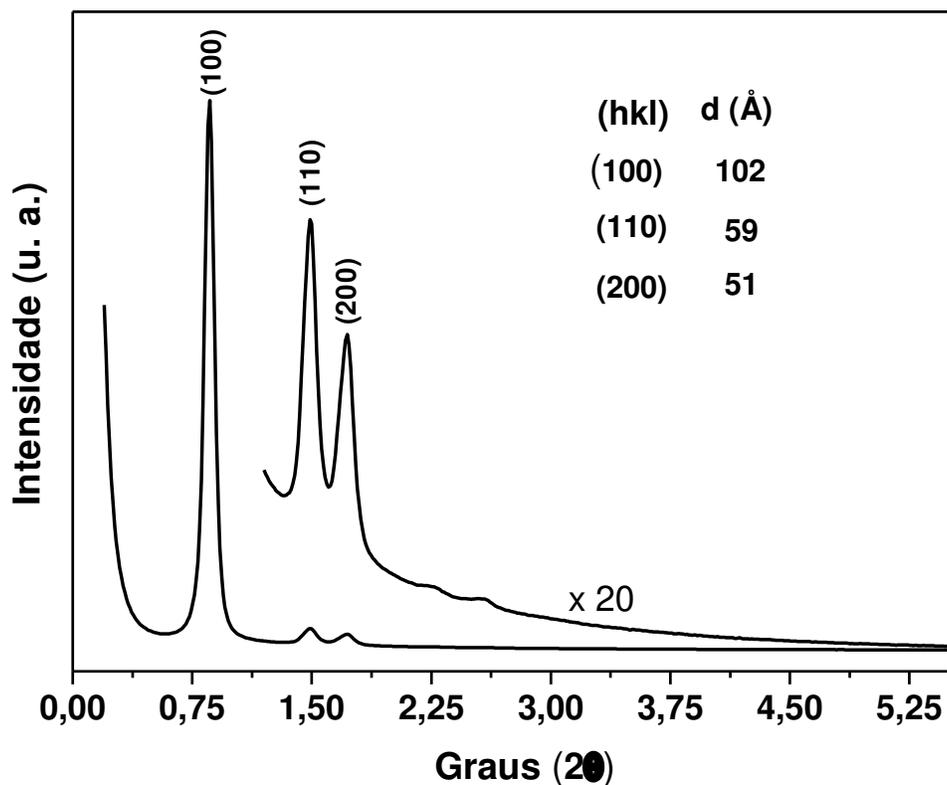
#### IV.2.3 – Síntese de nanopartículas de prata na sílica SBA-15

A sílica mesoporosa SBA-15 apresenta canais com organização de longo alcance e diâmetro médio de poros da ordem de 6 a 10 nm, além de apresentar elevada resistência química, mecânica e térmica, podendo ser aplicada em diversas áreas científica e

tecnológica. No contexto desse trabalho, foi utilizada como matriz hospedeira visando o controle morfológico de NPAg.

A organização da estrutura porosa da SBA-15 foi avaliada por espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), apresentado na Figura 55.

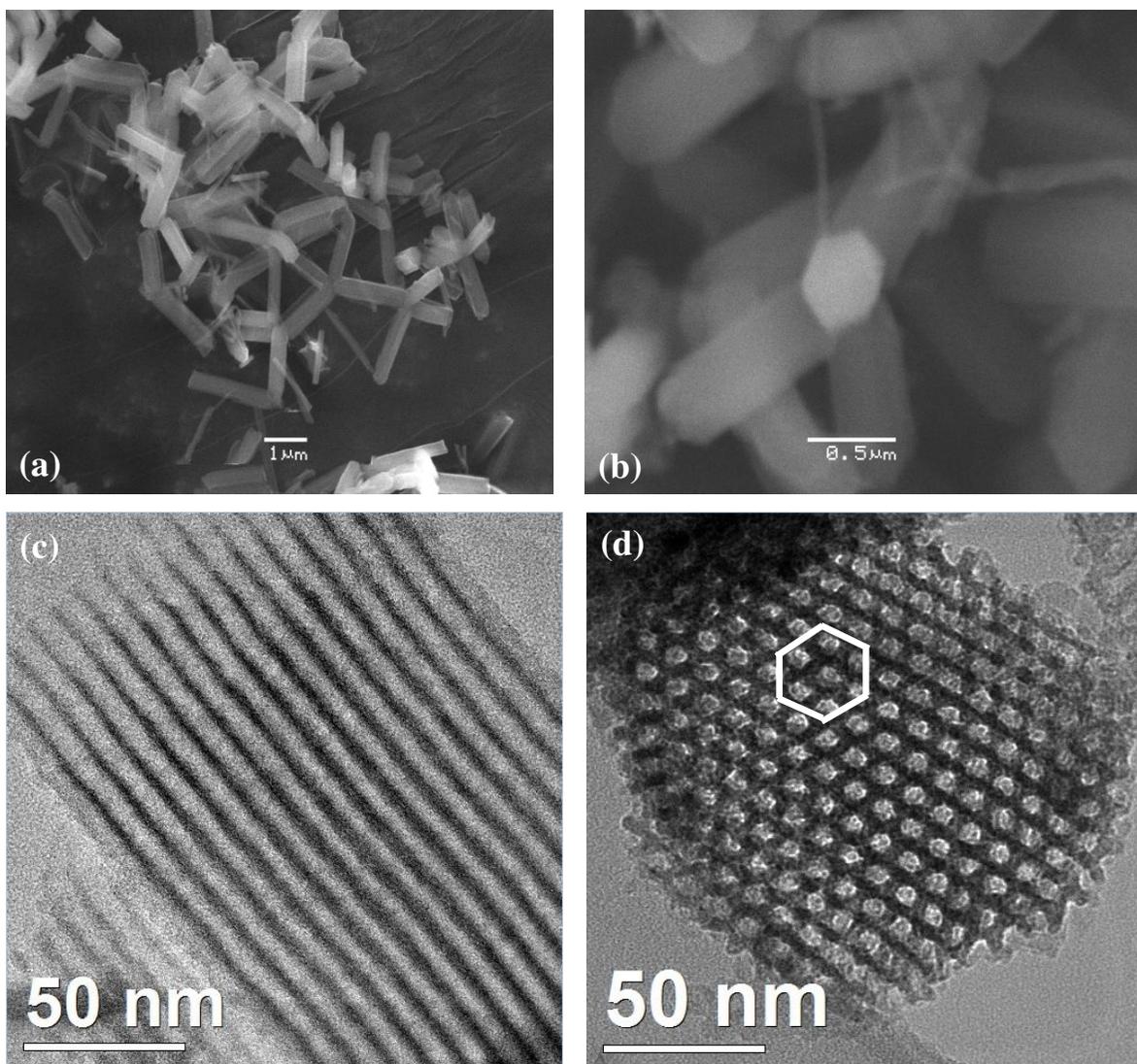
O padrão de SAXS mostra três picos bem definidos que foram indexados como reflexões (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0), atribuídas à simetria hexagonal  $P6m$ . Os espaçamentos correspondentes são 102, 59 e 51 Å, estando de acordo com o relatado na literatura para a SBA-15 [125].



**Figura 55.** Espectro de Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) da amostra de SBA-15 utilizada neste trabalho.

Análise microestrutural da SBA-15 feita por SEM permitiu observar a morfologia de bastões das partículas (Figuras 56-a) e a morfologia hexagonal da seção transversal de um bastão (Figuras 56-b). A partir das imagens TEM foi possível confirmar o ordenamento de longo alcance dos canais (Figura 56-c) da SBA-15, onde se percebe canais ordenados paralelamente, sendo a área clara da partícula o canal e a parte escura a parede. A imagem

TEM de uma partícula mostra o conjunto de poros que forma essa sílica mesoporosa com empacotamento hexagonal (Figura 56-d).

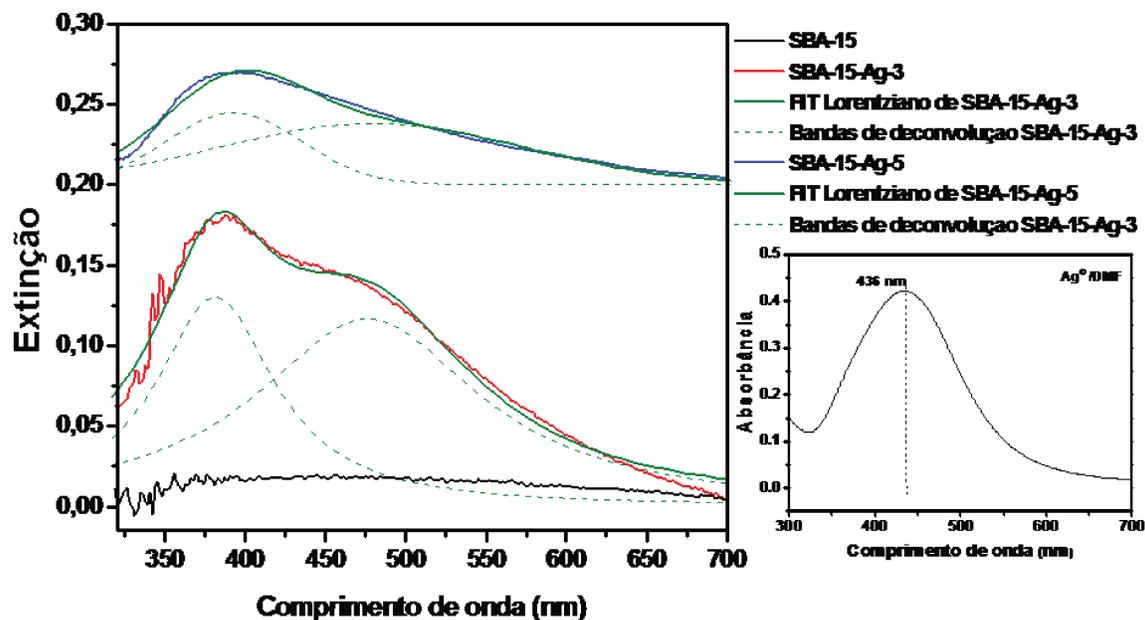


**Figura 56.** Imagens: (a), (b) SEM e (c), (d) TEM da SBA-15.

Após reação de redução *in situ* de íons  $\text{Ag}^+$  na matriz, observa-se uma modificação da cor branca para amarelo mais claro para a amostra SBA-15-Ag-3 e castanho claro para a amostra SBA-15-Ag-5, que é a primeira evidência de formação das NPAg.

Os resultados de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis da matriz de SBA-15 e dos nanocompósitos SBA-15-Ag são apresentados na Figura 57. A presença de uma banda RPS em torno de 382 nm é característica de NPAg esférico e/ou da oscilação

transversal dos elétrons em NPAg alongadas e a formação de uma banda acima de 480 nm pode ser atribuída à oscilação longitudinal de elétrons em NPAg alongadas [192].



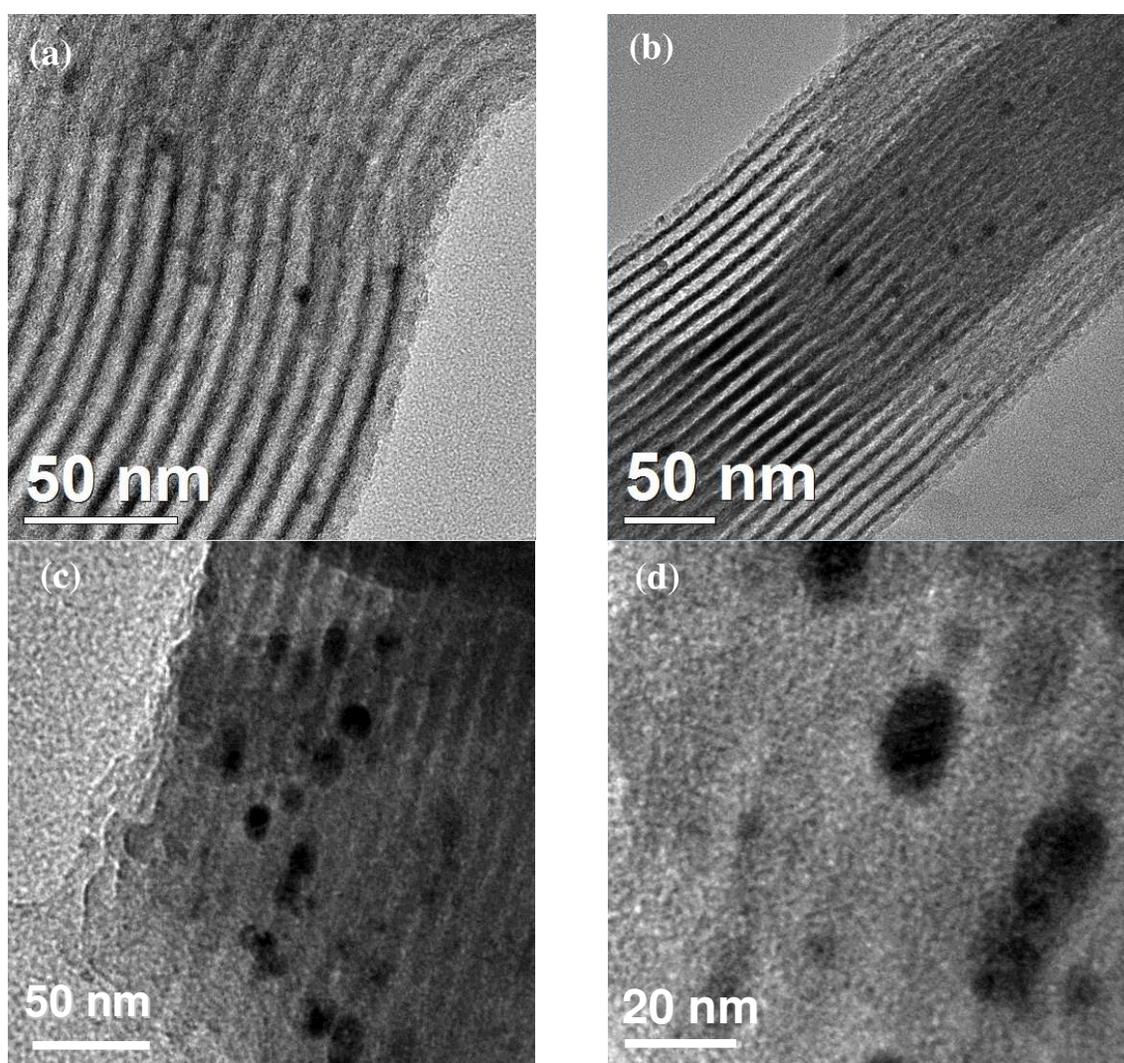
**Figura 57.** Espectros UV-Vis-DRS de: SBA-15, SBA-15-Ag-3 e SBA-15-Ag-5, com respectivas curvas de FIT Lorentziano e bandas de deconvolução. Inserido espectro de Ag-DMF-5, feito sob mesmas condições reacionais.

Os espectros de UV-Vis da SBA-15-Ag sugerem a presença de NPAg alongadas (elipsoidais), devido ao desdobramento da banda plasmon em uma banda bem definida em torno de 382 nm e um ombro em torno de 480 nm, que indicam as diferentes oscilações dos elétrons de condução conforme relatado por *Argibay e colaboradores* [192].

Verificou-se deslocamento da banda de 480 nm (amostra SBA-15-Ag-3) para aproximadamente 500 nm (amostra SBA-15-Ag-5), que sugere aumento da população de NPAg alongadas, além de aumento de intensidade das bandas que está realacionada ao aumento de população de NPAg em geral, com o aumento da concentração do precursor de prata. Adicionalmente, para a amostra SBA-15-Ag-5, verificou-se um alargamento das bandas, que pode indicar efeito de interação entre as partículas, considerando maior concentração e consequentemente maior população de NPAg.

Comparando as posições das bandas RPS das NPAg preparadas no solvente DMF, sob mesmas condições (espectro inserido na Figura 57) com as bandas RPS desses nanocompósitos de SBA-15-Ag, foi possível atribuir o deslocamento da banda de  $\sim 436$  nm para  $\sim 382$  nm, à formação de NPAg esferoidal ( $\sim 5$  nm) para os nanocompósitos, diferente da média de 40-60 nm para Ag-DMF coloidal, observado na seção IV.1 desta tese, indicando o confinamento das NPAg nos canais da sílica com efetivo controle de tamanho.

As imagens TEM (Figuras 58-a e 58-b) das amostras SBA-15-Ag-3 e SBA-15-Ag-5 respectivamente, evidenciam a formação das NPAg nos canais da SBA-15, que se apresentam nas imagens como pontos escuros dispersos na matriz inorgânica.



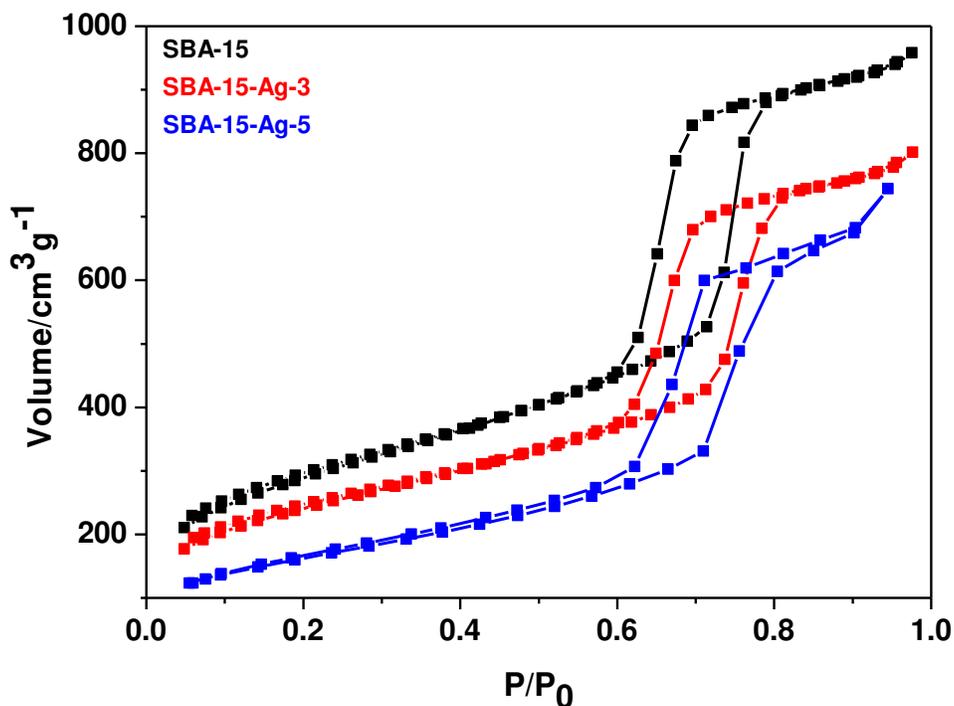
**Figura 58.** Imagens TEM de: (a) SBA-15-Ag-3, (b) SBA-15-Ag-5, (c) e (d) detalhes da SBA-15-Ag-5, mostrando formação de partículas alongadas.

Pode-se perceber a ocorrência preferencial de NPAg esferoidais para a amostra SBA-15-Ag-3 (Figura 58-a) e com o aumento da concentração do precursor do metal NPAg, para amostra SBA-15-Ag-5 (Figura 58-b), NPAg alongadas podem ser identificadas com crescimento preferencial ao longo do canal.

Nas Figuras 58-c e 58-d, da amostra SBA-15-Ag-5, observa-se a presença de NPAg alongadas, que corrobora os dados obtidos por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Portanto, os canais da SBA-15 podem controlar a direção do crescimento das NPAg no espaço entre as paredes da sílica, definindo a morfologia final das NPAg formadas *in situ*.

Provavelmente a formação das NPAg alongadas está relacionada com a alta concentração de íons  $\text{Ag}^+$  em determinadas regiões dos canais da SBA-15, pois à medida em que os íons  $\text{Ag}^+$  são reduzidos, as NPAg crescem e passam a obstruir o canal, dificultando a difusão, o que causa a formação de NPAg de morfologia orientada pela forma dos canais cilíndricos da sílica.

As isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  da SBA-15 e dos nanocompósitos SBA-15-Ag-3 e SBA-15-Ag-5 (Figura 59) são do tipo IV, típicas de material mesoporoso [125].



**Figura 59.** Isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  de: SBA-15, SBA-15-Ag-3 e SBA-15-Ag-5.

As histereses tipo H1 também são comuns a todas as amostras, associadas a materiais porosos de canais cilíndricos com elevado grau de uniformidade dos poros, indicando que a formação das NPAg não alterou as propriedades texturais da sílica SBA-15.

A região de menor pressão (região de microporos), observada nas isotermas (Figura 59) sofreu modificação para as amostras dos nanocompósitos (SBA-15-Ag-3 e SBA-15-Ag-5) em relação ao sólido puro (SBA-15), o que está relacionado com a ocupação de NPAg nos microporos existentes na matriz de SBA-15, que interligam os canais ordenados dessa sílica.

Por outro lado, há diferenças associadas à quantidade de N<sub>2</sub> adsorvida, o que sugere modificação da área superficial específica e volume dos poros, que está associada à ocupação dos canais da sílica por NPAg formadas.

As propriedades texturais da sílica SBA-15 e dos seus nanocompósitos (SBA-15-Ag-3 e SBA-15-Ag-5) estão resumidas na Tabela 6.

**Tabela 6.** Análise textural da sílica SBA-15 e dos nanocompósitos SBA-15-Ag.

<b>Amostra</b>	<b>Volume total de poros (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área superficial específica (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>
SBA-15	1,50	1030
SBA-15-Ag-3	1,20	893
SBA-15-Ag-5	1,08	633

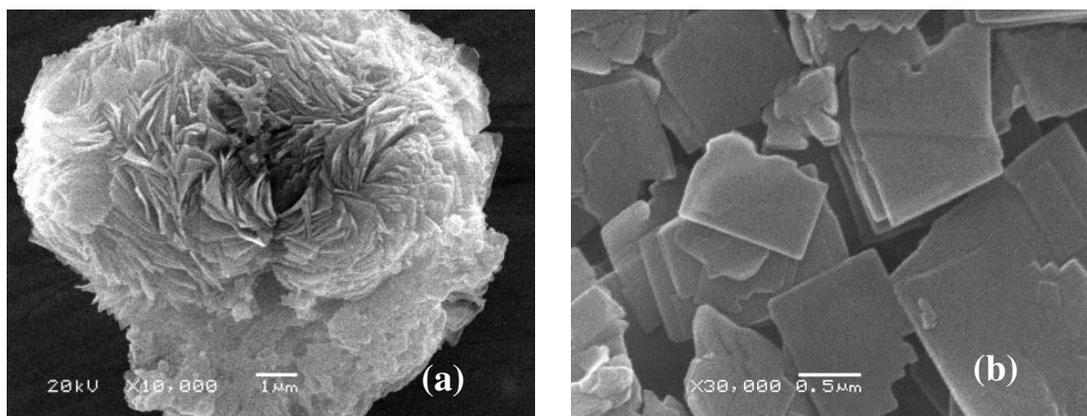
Os nanocompósitos SBA-15-Ag apresentaram uma diminuição de suas áreas superficiais específicas e do volume total de poros, coerentes com o aumento de concentração do precursor de prata utilizada em cada amostra, diferente do que foi observado para as matrizes de PVG<sup>®</sup> e SMD, o que está relacionado com o fato da SBA-15 apresentar maior volume de poros e grande área superficial comparando com as outras matrizes.

#### IV.2.4 – Síntese de nanopartículas de prata na $\text{CTA}^+$ -Magadiíta

Seguindo a idéia de síntese de NPAg de morfologia e tamanho controlados, matrizes lamelares podem representar uma notável categoria de matriz hospedeira, considerando a versatilidade de aplicações que esse tipo de material apresenta, podendo ainda melhorar algumas das suas características.

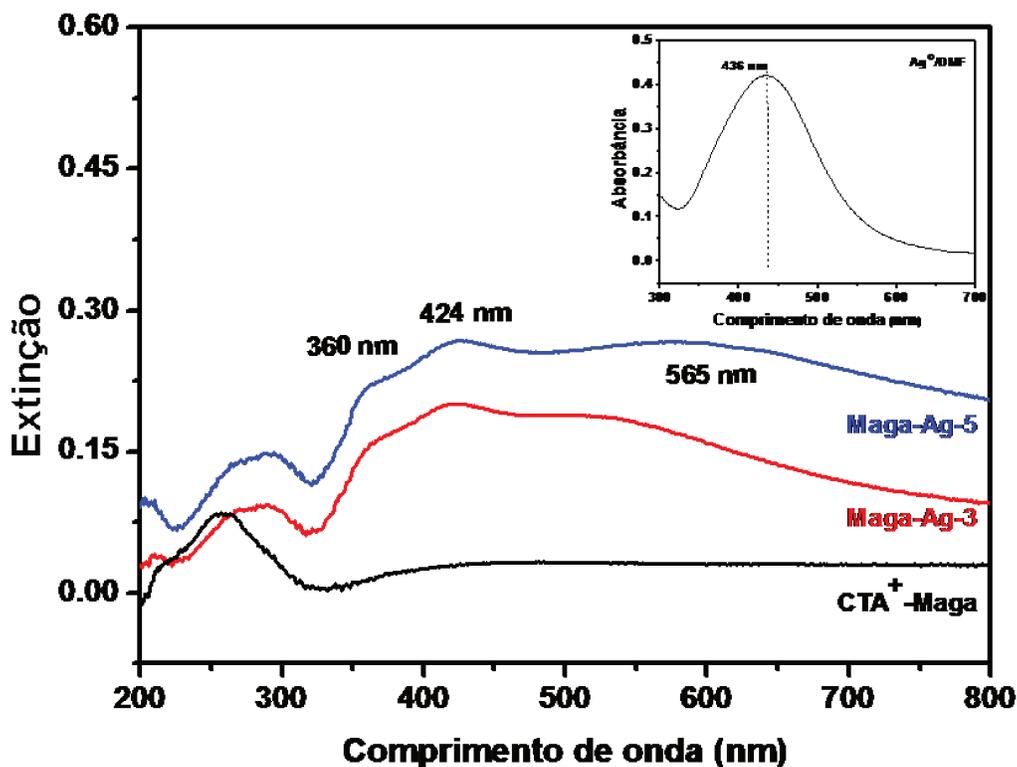
A matriz lamelar da  $\text{Na}^+$ -Magadiíta é conhecida por apresentar morfologia composta por camadas de silicato interligadas na forma esférica semelhante a uma rosa [193], conforme verificado por microscopia eletrônica de varredura (Figura 60-a).

Após troca iônica com CTAB, para a formação da  $\text{CTA}^+$ -Magadiíta, essa morfologia é modificada, provavelmente pela ruptura de ligações de hidrogênio e expansão do espaço basal, levando a um arranjo paralelo das lamelas (Figura 60-b).



**Figura 60.** Imagens SEM: (a)  $\text{Na}^+$ -Magadiíta e (b)  $\text{CTA}^+$ -Magadiíta.

Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis das NPAg dispersas na matriz Magadiíta (Figura 61) mostram três diferentes bandas de RPS localizadas em  $\sim 360$  nm,  $\sim 424$  nm e  $\sim 565$  nm.



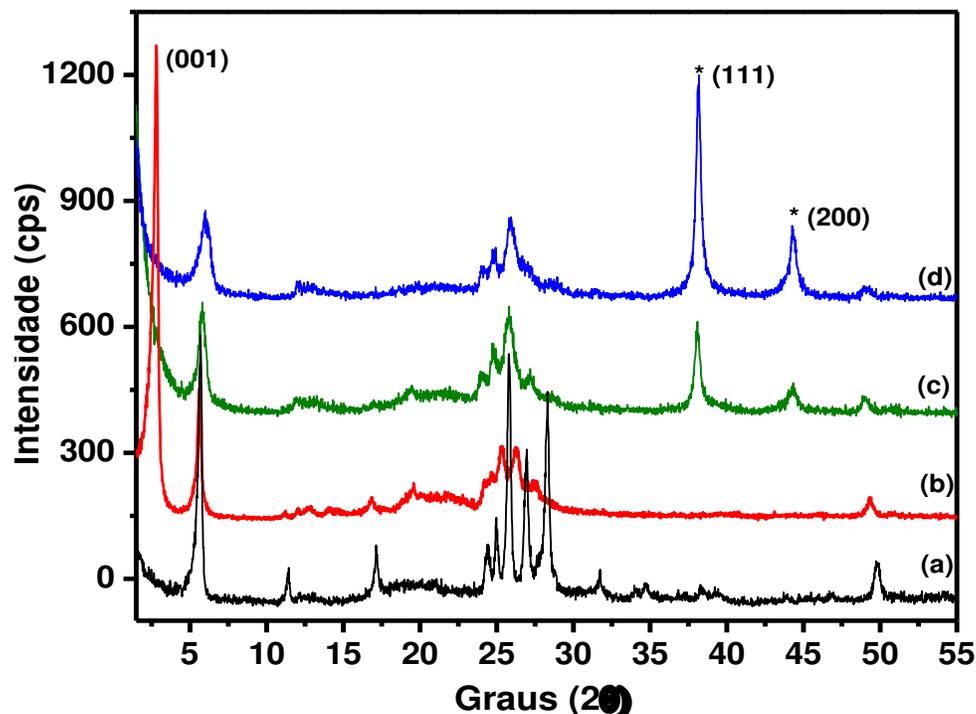
**Figura 61.** Espectros de UV-Vis-DRS: CTA<sup>+</sup>-Magadiíta, Maga-Ag-3 e Maga-Ag-5. Espectro de UV-Vis inserido de NPAg em DMF preparadas sob mesmas condições.

As bandas localizadas em ~ 360 nm e ~ 565 nm são atribuídas à ressonância quadrupolar [179] devido à ressonância transversal e longitudinal respectivamente. *Lombardi e colaboradores* [179] relataram a conversão de prismas para nanodiscos de prata, e observaram três bandas de ressonância de plasmon: em 331, 500 e 699 nm para NPAg com morfologia de prismas e a discos.

De acordo com *Lombardi e colaboradores*, a banda em 699 nm desaparece acompanhado do surgimento de um ombro em torno de 520 nm quando ocorre a transição de nanoprismas a nanodiscos. Assim, a banda em torno de 565 nm na região do espectro dos Ag-nanocompósitos pode estar relacionada com a formação de nanodiscos de prata intercalados entre as lamelas de Magadiíta.

A banda plasmon em 424 nm está associada a ocorrência de NPAg esferoidais, conforme observações em estudos em sistema coloidal e para outras matrizes utilizadas, no caso particular das amostras com CTA<sup>+</sup>-Magadiíta, pode estar ocorrendo a formação de NPAg esferoidais na superfície externa da matriz.

O padrão de difração de raios X da matriz Magadiíta sódica, da Magadiíta expandida com CTAB e dos nanocompósitos contendo concentrações diferentes de íons  $\text{Ag}^+$  está representado na Figura 62.



**Figura 62.** Difratogramas de raios X de: (a)  $\text{Na}^+$ -Magadiíta, (b)  $\text{CTA}^+$ -Magadiíta, (c) Maga-Ag-3 e (d) Maga-Ag-5.

A  $\text{Na}^+$ -Magadiíta apresenta um pico intenso em  $5,17^\circ$  ( $2\theta$ ), distância 1,71 nm, referente aos planos da família de compostos lamelares (0 0 1) e outros picos correspondentes a distâncias  $hkl$  com  $k$  e/ou  $l \neq 0$ , indicando a presença de cristalitos bem ordenados de  $\text{Na}^+$ -Magadiíta (Figura 62-a).

Após reação com CTAB (Figura 62-b), a distância interplanar referente ao plano (0 0 1) aumentou para 3,40 nm ( $2\theta = 2,60^\circ$ ) indicando a intercalação do CTAB no espaço interlamelar, o que já foi relatado anteriormente por *Mascarenhas e colaboradores* [138] que obteve um valor para a distância (0 0 1) de 3,00 nm quando da intercalação de Magadiíta por CTAB.

O pico observado em  $5,17^\circ$  ( $2\theta$ ) após intercalação com  $\text{CTA}^+$  (Figura 62-b) pode ser devido a uma quantidade residual de material não intercalado, mas provavelmente

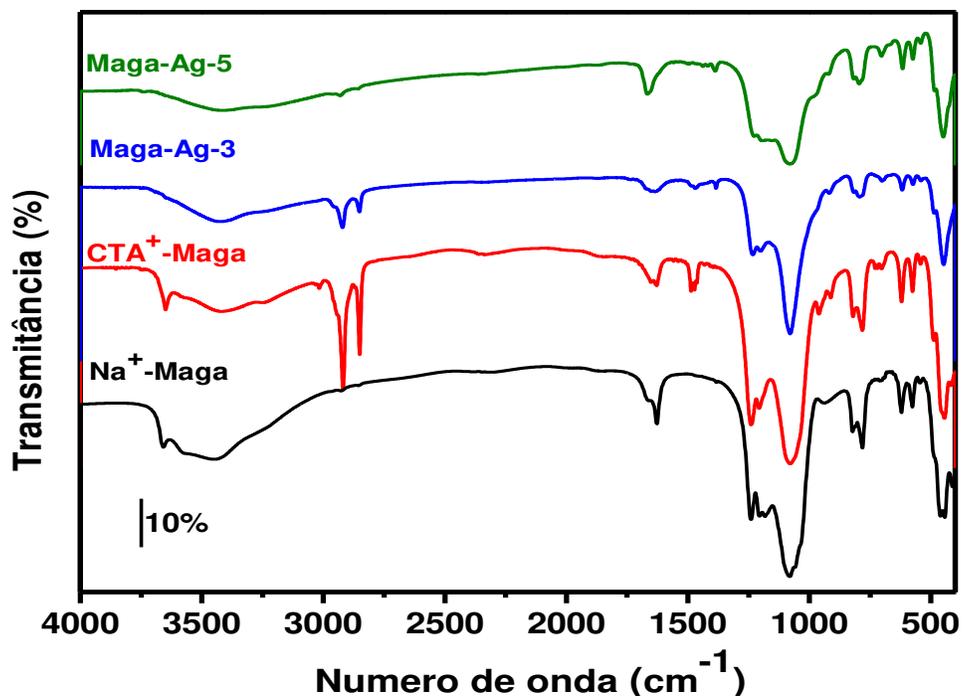
corresponde à segunda ordem de planos de distância (0 0 2) da reflexão principal da forma intercalada. A maioria dos outros picos das camadas de Magadiíta (entre  $2\theta = 25,0^\circ$  e  $30,0^\circ$ ) sugerem empacotamento estratificado, comum para muitos argilominerais.

Os perfis de difração de raios X dos nanocompósitos Maga-Ag são muito semelhantes aos da Magadiíta ácida ( $H^+$ -Magadiíta) relatado por *Yamaguchi e colaboradores* [117]. Na literatura, o plano (0 0 1) da forma ácida da  $H^+$ -Magadiíta surge aproximadamente em  $2\theta$  igual a  $5,80^\circ$ , indicando que os íons  $H^+$  que ocupam a região interlamelar foram formados, sugerindo que, quando  $CTA^+$ -Magadiíta é colocado em contato com  $AgNO_3$  em DMF, ao ocorrer a redução dos íons  $Ag^+$  pelo DMF com liberação de  $H^+$  conforme sugerido por *Liz-Marzán e colaboradores* [179], esses íons  $H^+$  ocupam o espaço interlamelar pela troca de cátions  $CTA^+$  da  $CTA^+$ -Magadiíta na formação do nanocompósito. Além disso, os picos na região do difratograma (Figuras 62-c e 62-d) em  $2\theta$  de  $38,0^\circ$  e  $44,4^\circ$  podem ser atribuídos respectivamente aos planos (1 1 1) e (2 0 0) de cristais de prata com estrutura cúbica de face centrada (FCC) [174].

A análise por FTIR da  $Na^+$ -Magadiíta (Figura 63) mostrou uma banda larga e intensa na região de  $3640-3590\text{ cm}^{-1}$  atribuída à presença de vibrações de estiramento O-H, da água ligada aos centros ácidos do espaço interlamelar inorgânico, seguidos pelas bandas de vibração no intervalo de  $1670-1625\text{ cm}^{-1}$ .

As bandas de absorção dos grupos silicatos das lamelas são observados na faixa de  $1400-1500\text{ cm}^{-1}$ , enquanto as bandas  $1000-1250\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações do grupo  $-SiO_4$ . Observou-se um estiramento assimétrico em  $1071\text{ cm}^{-1}$ , relacionado a Si-O-Si ( $\nu_{as}$  Si-O-Si) e as ligações terminais de Si-O- ( $\nu$  Si-O-) [194]. As vibrações do estiramento simétrico Si-O-Si ( $\nu_s$  Si-O-Si) são observadas na faixa  $700-950\text{ cm}^{-1}$  e bandas de deformação que correspondem aos grupos Si-O-Si-O e Si-O ( $\delta$  Si-O) são observadas em  $400-700\text{ cm}^{-1}$ .

Quando os íons  $Na^+$  foram trocados por cátions  $CTA^+$  as bandas das lamelas inorgânicas foram mantidas, de modo que o espectro resultante é muito semelhante ao do material de partida.



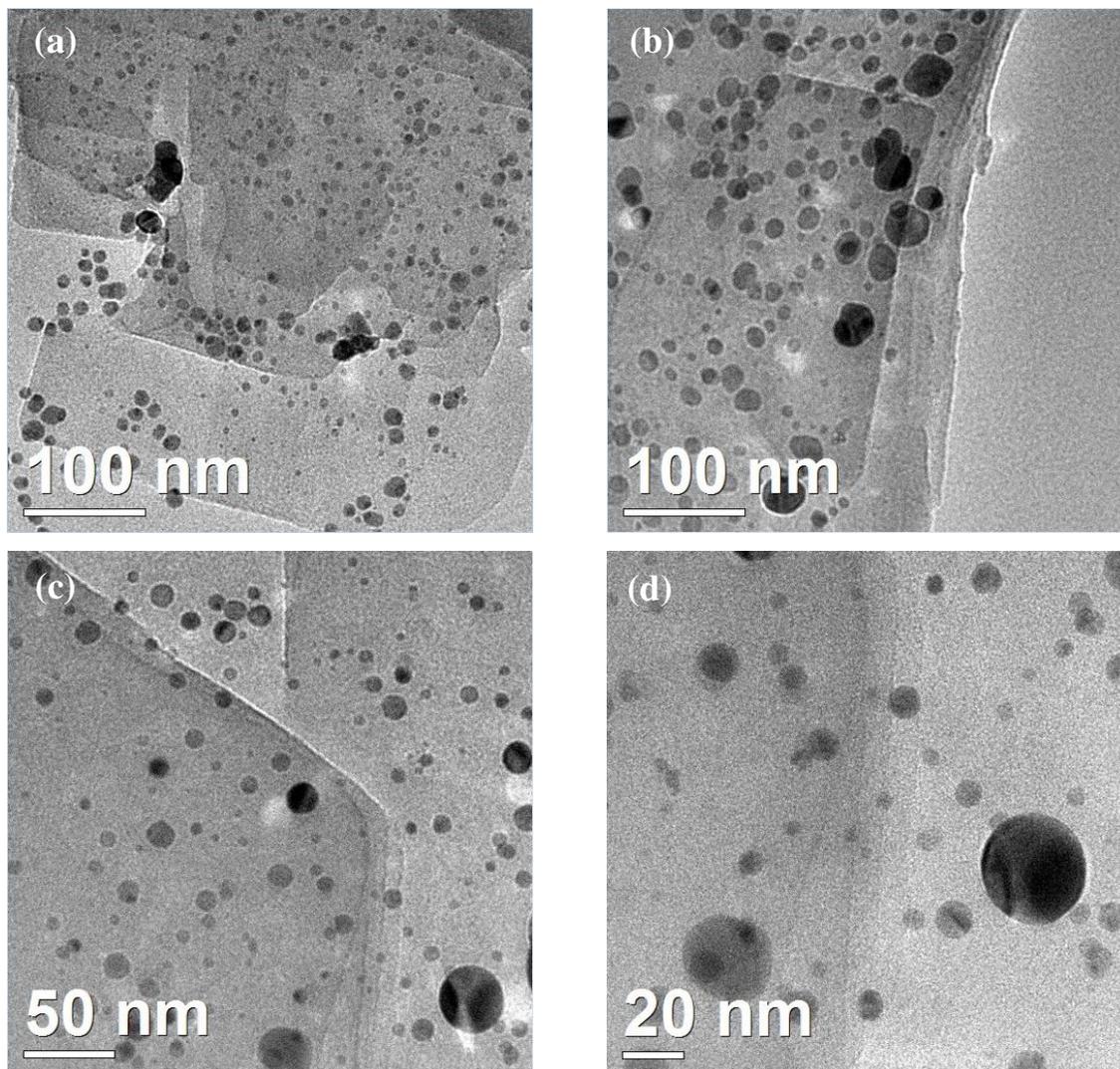
**Figura 63.** Espectros de FTIR de:  $\text{Na}^+$ -Magadiíta,  $\text{CTA}^+$ -Magadiíta, Maga-Ag-3 e Maga-Ag-5.

Bandas de absorção relacionados com os cátions  $\text{CTA}^+$  foram observadas, em 2920 e 2855  $\text{cm}^{-1}$ , a partir do estiramento assimétrico do grupo  $-\text{CH}_2$  ( $\nu_{\text{as}}-\text{CH}_2$ ) e em 1474  $\text{cm}^{-1}$ , devido à presença da deformação simétrica do grupo  $-\text{CH}_2$  ( $\delta-\text{CH}_2$ ).

Após a incorporação das NPAg as bandas em 2850  $\text{cm}^{-1}$  e 2921  $\text{cm}^{-1}$  diminuíram em Maga-Ag-3 e o mesmo efeito é mais pronunciado para Maga-Ag-5 que contém maior quantidade de NPAg. Essas vibrações se tornaram mais largas e menos intensas o que sugere que ocorreu a troca iônica entre  $\text{CTA}^+$  e  $\text{H}^+$  e/ou  $\text{Ag}^+$  como foi observado por difração de raios X. É importante também observar que a banda de absorção em 3670  $\text{cm}^{-1}$  relacionada à vibração terminal Si-OH silanol praticamente desapareceu quando as NPAg foram formadas na região interlamelar da Magadiíta.

Imagens TEM (Figura 64) confirmaram a formação de NPAg no espaço interlamelar da Magadiíta, o que corrobora as observações feitas na análise por espectroscopia na região do UV-Vis, provavelmente formando nanodiscos de prata, considerando que a estrutura lamelar rígida da Magadiíta pode controlar o crescimento das NPAg, induzindo a formação de nanodiscos e a variação de concentração de íons  $\text{Ag}^+$  não

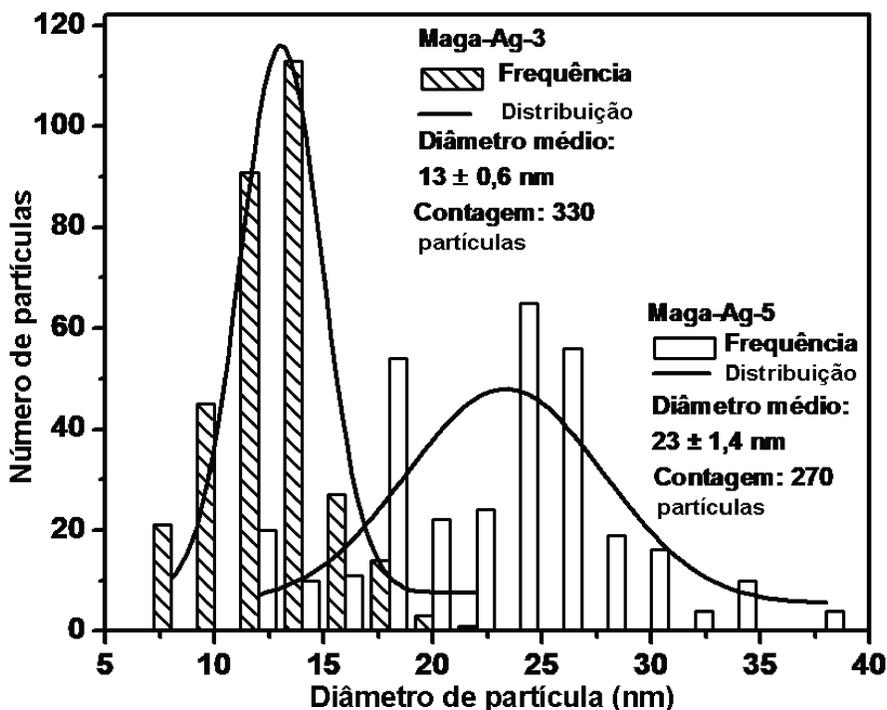
alterou o espaçamento basal, provavelmente por que a concentração dos íons é determinante no diâmetro dos discos.



**Figura 64.** Imagens TEM de: (a) Maga-Ag-3, (b) Maga-Ag-5, (c) e (d) detalhes da amostra Maga-Ag-5.

A formação de NPAg esferoidais na superfície da matriz lamelar pode ser confirmada pelas imagens TEM, pelas partículas mais escuras, pois apresenta maior densidade eletrônica, o que está de acordo com a banda plasmon em 424 nm observada (Figura 61), enquanto que os nanodiscos de  $\text{Ag}^0$  apresentam transparência, sendo possível a observação de outras partículas abaixo (Figuras 64-b e 64-d).

Embora não seja um fator de fácil controle, pode-se perceber que o nanocompósito Maga-Ag-3 apresenta nanodiscos de  $\text{Ag}^0$  de diâmetro médio em torno de 10 a 16 nm enquanto que para Maga-Ag-5 verificou-se formação de nanodiscos de  $\text{Ag}^0$  de diâmetro médio em torno de 15 a 30 nm (Figura 65). O aumento da concentração do precursor do metal provoca um maior grau de dispersão de diâmetro dos nanodiscos de prata.



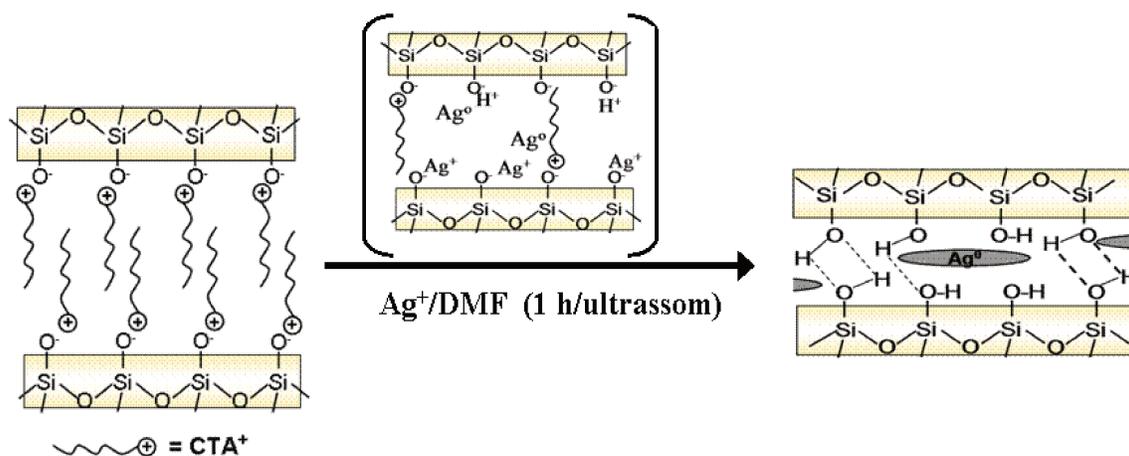
**Figura 65.** Histograma de distribuição de diâmetro dos nanodiscos de  $\text{Ag}^0$  das amostras Maga-Ag-3 e Maga-Ag-5. Contagem feita por amostragem em várias imagens da amostra.

Foram feitas análises de percentual de C, N, H e de Ag das amostras  $\text{CTA}^+$ -Magadiíta e dos nanocompósitos Maga-Ag-3 e Maga-Ag-5, apresentadas na Tabela 7, que indicam a troca dos íons  $\text{CTA}^+$  por  $\text{Ag}^+$ .

A formação de ligações de hidrogênio interlamelar e a rigidez das lamelas são, provavelmente, responsáveis pelo crescimento preferencial das NP $\text{Ag}$  ao longo do plano xy, limitando a formação de nanodiscos de prata metálica, conforme proposto no esquema apresentado na Figura 66, o que está de acordo com as bandas observadas nas análises por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.

**Tabela 7.** Análise elementar de C, N e H (CHN) e de prata (ICP) da matriz CTA<sup>+</sup>-Maga e dos nanocompósitos Maga-Ag-3 e Maga-Ag-5.

Amostras	% C	% N	% H	% Ag
CTA <sup>+</sup> -Maga	31,64	2,23	6,05	-
Maga-Ag-3	11,24	0,84	2,95	3,10
Maga-Ag-5	5,02	0,39	1,14	4,80



**Figura 66.** Representação esquemática da formação de nanodiscos de prata no espaço interlamelar da CTA<sup>+</sup>-Magadiíta.

Os dados apresentados confirmam a troca dos íons CTA<sup>+</sup> por íons Ag<sup>+</sup> na formação dos nanocompósitos, corroborando resultados obtidos por FTIR, UV-Vis e TEM.

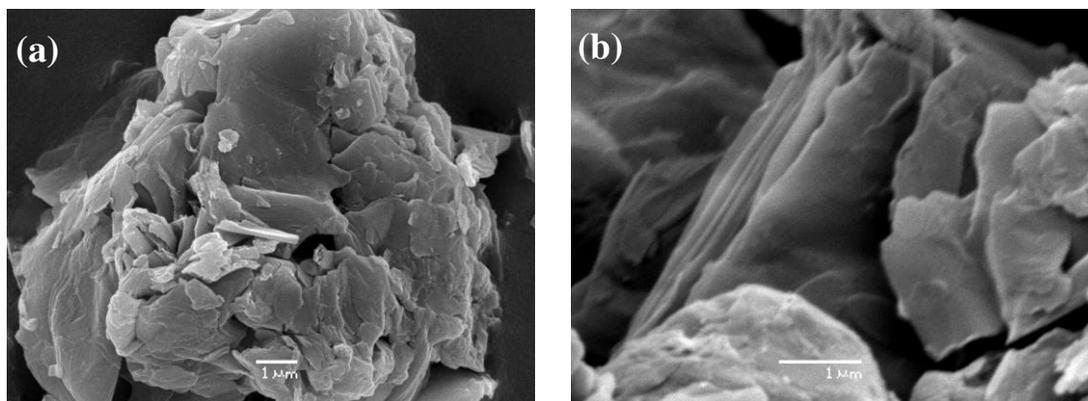
#### IV.2.5 - Síntese de nanopartículas de prata na n-but,n-dod-AlPO-Kanemita

A síntese *in situ* de NPAg no espaço interlamelar foi realizada na matriz de n-but,n-dod-AlPO-Kanemita, com o objetivo de se avaliar a interferência das forças interlamelares

das matrizes na morfologia das NPAg obtidas, considerando se tratar essa matriz de um material de força interlamelar fraca (forças de van der Waals), cuja síntese se dá usando n-butilaminas capazes de aumentar o espaçamento interlamelar.

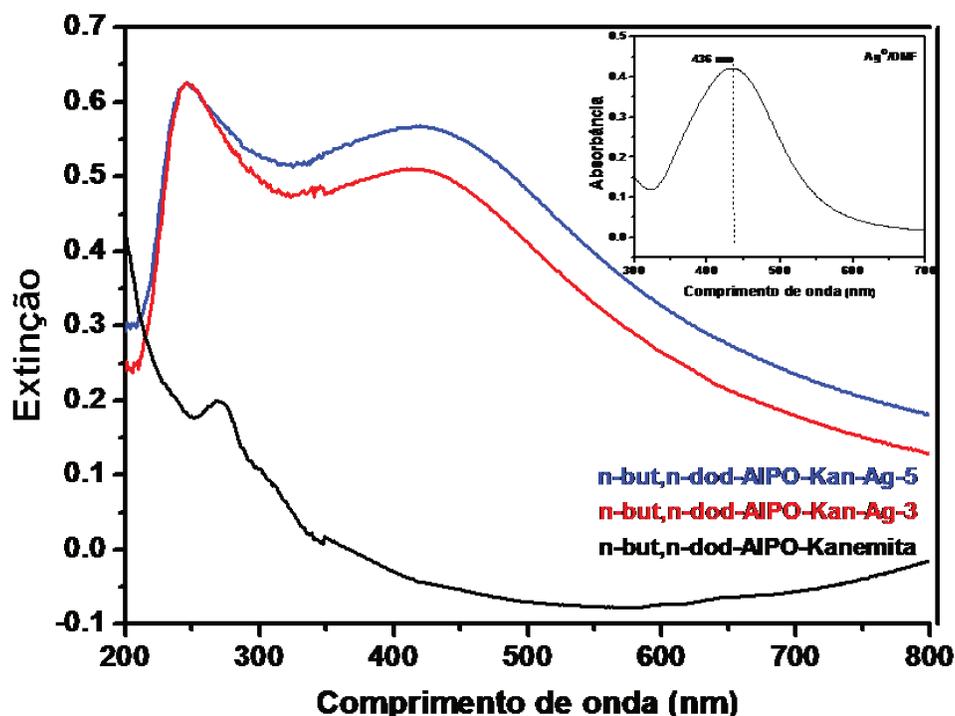
Imagens SEM da n-but,n-dod-AIPO-Kanemita, apresentadas na Figura 67, mostram uma morfologia típica para a AIPO-Kanemita que é um material lamelar. A n-but,n-dod-Kanemita é composta por lamelas ordenadas, apresentando algumas regiões com placas agregadas (Figura 67-a). Na Figura 67-b, pode-se perceber um grau de ordenamento que esse material apresenta em algumas regiões, conforme foi relatado em trabalhos de síntese dessa matriz [145].

Após troca iônica com os íons  $\text{Ag}^+$ , observa-se a modificação da cor branca da n-but,n-dod-AIPO-Kanemita como sintetizada para a cor amarelo-claro (amostra n-but,n-dod-AIPO-Kan-Ag-3) e marrom (amostra n-but,n-dod-AIPO-Kan-Ag-5).



**Figura 67.** Imagens SEM: (a) e (b) da n-but,n-dod-AIPO-Kanemita sintetizada neste trabalho.

Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis de NPAg dispersas na matriz n-but,n-dod-AIPO-Kanemita (Figura 68) mostram duas diferentes bandas de absorção, sendo que a banda em 423 nm corresponde à ressonância de plasmon de superfície para NPAg esféricas e a banda em torno de 260 nm pode estar relacionada à transferência de carga entre nitrogênio da n-butilamina e n-dodecilamina (orgânicos usados na síntese da matriz) e oxigênio da matriz.

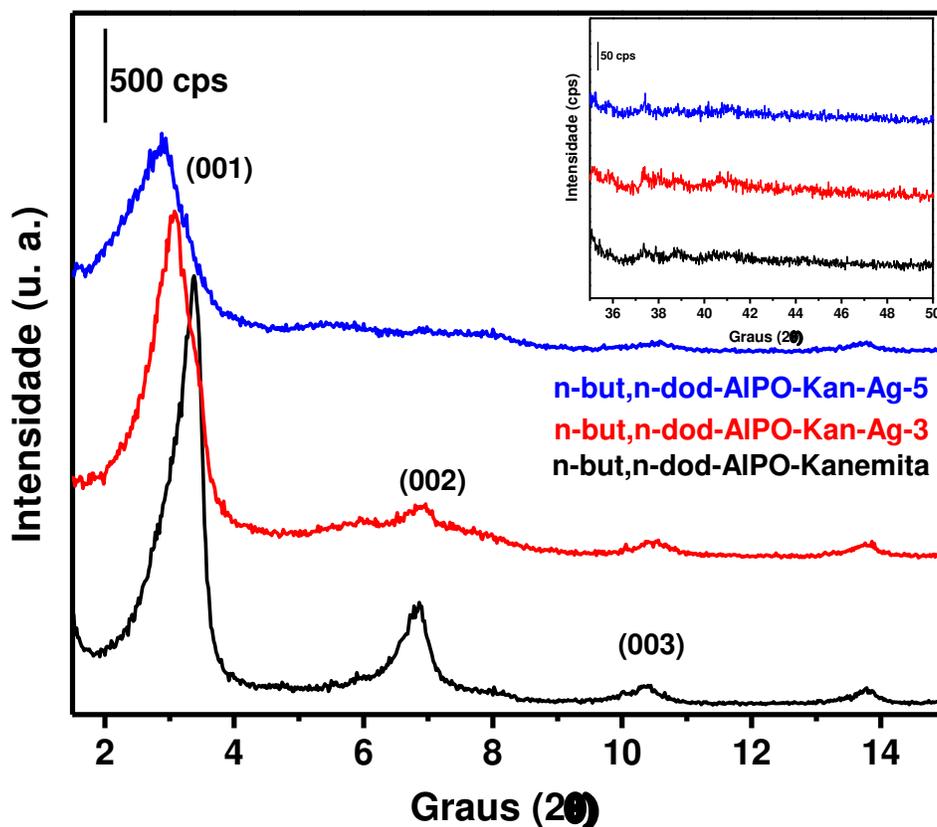


**Figura 68.** Espectros de UV-Vis-DRS de: n-but,n-dod-AIPO-Kanemita, n-but,n-dod-AIPO-Kan-Ag-3 e n-but,n-dod-AIPO-Kan-Ag-5.

Observa-se claramente a ocorrência de diferença entre as propriedades ópticas dos nanocompósitos (Maga-Ag-3 e Maga-Ag-5) preparados na matriz de Magadiíta (Figura 61) comparados com nanocompósitos (n-but,n-dod-AIPO-Kan-Ag-3 e n-but,n-dod-AIPO-Kan-Ag-5) preparados a partir da matriz n-but,n-dod-AIPO-Kanemita (Figura 68).

A única banda de ressonância de plasmon em 423 nm sugere apenas a existência de NPAg esférica, ou seja, havendo interações mais fracas entre as lamelas da n-but,n-dod-AIPO-Kanemita não haverá formação de nanodiscos de prata como observado para a matriz  $\text{Na}^+$ -Magadiíta.

A Figura 69 mostra um difratograma padrão de raios X da matriz pura como sintetizada e das amostras após intercalação das NPAg. O padrão da n-but,n-dod-AIPO-Kanemita é predominantemente constituído por uma série de picos relacionados aos espaçamentos 2,69; 1,29 e 0,86 nm, correspondente aos planos de difração (0 0 1), (0 0 2) e (0 0 3), típicos de estrutura lamelar.



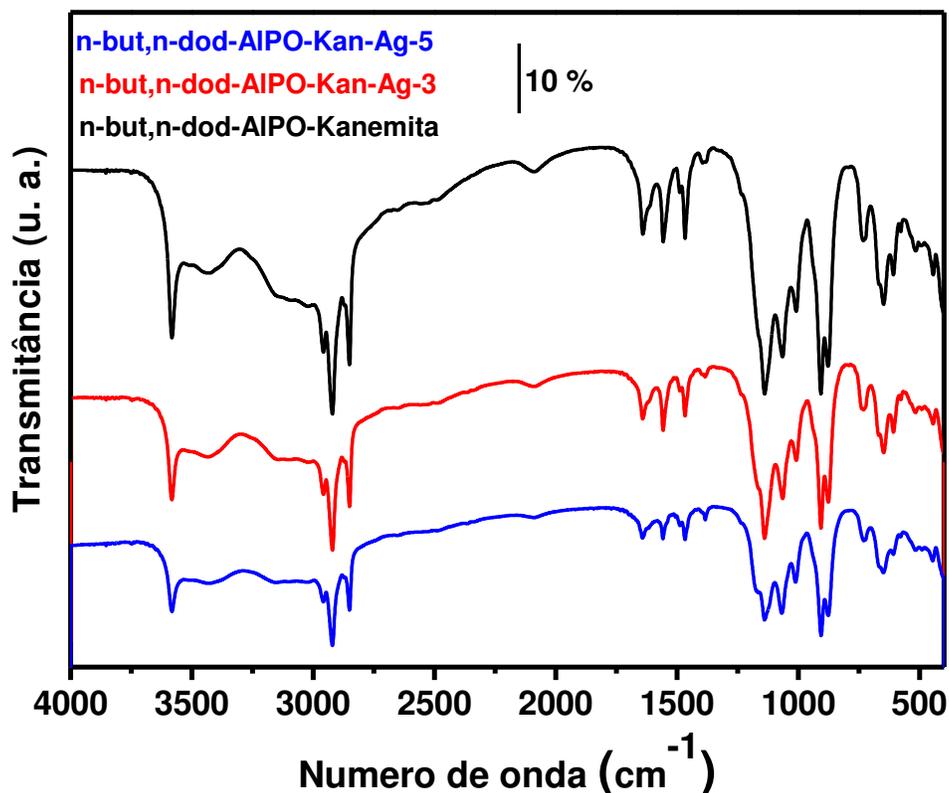
**Figura 69.** Difratomogramas de raios X em baixos ângulos de: n-but,n-dod-AIPO-Kanemita, n-but,n-dod-AIPO-Kan-Ag-3 e n-but,n-dod-AIPO-Ag-Kan-5. Inserido o padrão de difração de raios X em altos ângulos das amostras.

A síntese das NPAg no espaço interlamelar da n-but,n-dod-AIPO-Kanemita causa importantes mudanças na estrutura do material. A primeira diferença nos perfis de difração de raios X é a mudança de posição do pico (0 0 1) para ângulos menores e o espaço interlamelar aumenta de 2,69 nm para 2,95 nm (amostra n-but,n-dod-AIPO-Kan-Ag-3) e para 3,10 nm (n-but,n-dod-AIPO-Kan-Ag-5). Essa diferença observada pode ser uma indicação de que as NPAg são formadas entre as camadas organomodificadas do aluminofosfato. Para os nanocompósitos, os padrões de difração apresentam também picos de intensidades baixas, que sugerem diminuição da ordem cristalina da matriz.

Diferente do que foi observado para a matriz de CTA<sup>+</sup>-Magadiíta (Figura 62), os picos de difração referentes aos cristais de prata em ângulo 2θ de 38,0° e de 44,0° não foram observados, provavelmente por que na matriz Magadiíta, NPAg esferoidais maiores

se formaram na superfície externa das lamelas e estas são responsáveis pela difração, enquanto que na matriz do aluminofosfato as NPAg se formaram no espaço interlamelar ou ainda em concentração abaixo do limite de detecção da técnica, conforme difratograma inserido na Figura 69. Adicionalmente,

A análise por FTIR (Figura 70) indicou a presença de banda em  $3577\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída às vibrações de tetraedros de Al-OH de acordo com a literatura [143].

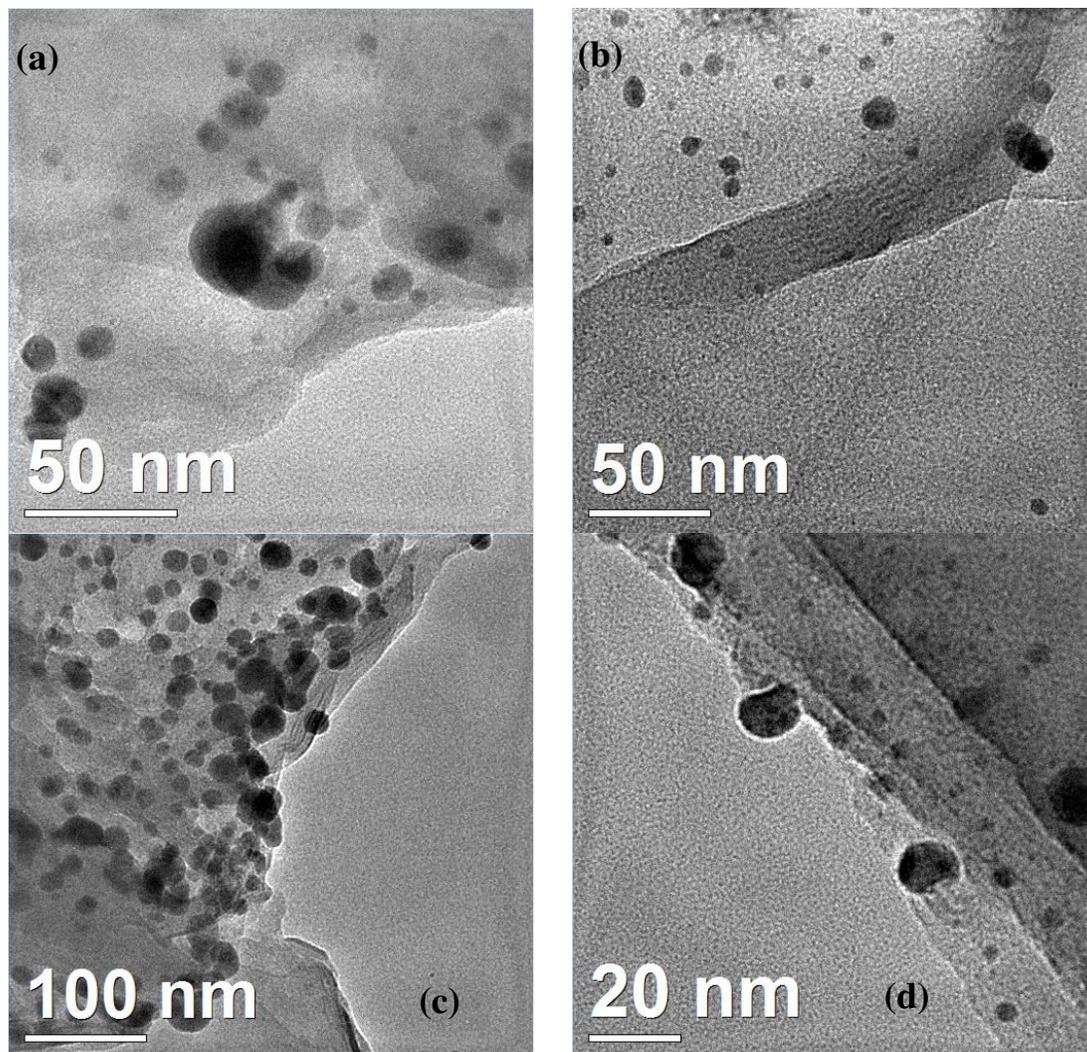


**Figura 70.** Espectros FTIR de: n-but,n-dod-AIPO-Kanemita, n-but,n-dod-AIPO-Kan-3 e n-but,n-dod-AIPO-Kan-5.

Os grupos alquílicos da n-butilamina e n-dodecilamina (orgânicos usados na síntese) aparecem em  $2962$  e  $2875\text{ cm}^{-1}$ , estiramentos C-H assimétrico e simétrico em grupos  $\text{CH}_3$  e  $2934$  e  $2864\text{ cm}^{-1}$  devido a estiramentos assimétrico e simétrico C-H em grupos  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$  [179]. Uma banda larga em aproximadamente  $3100\text{ cm}^{-1}$  sugere a sobreposição com bandas de absorção de amônio que indica que o n-butilamina e n-dodecilamina adicionados no gel de síntese são encontrados no espaço interlamelar como

cátions n-butilamônio e n-dodecilamônio [182]. Os espectros dos nanocompósitos apresentaram as absorções acima descritas, sugerindo que a incorporação de NPAg na região interlamelar não perturbam as vibrações da estrutura da AlPO-Kanemita.

Analisando as imagens TEM das amostras de Ag-AlPO-Kanemita (Figura 71), foi possível confirmar os dados obtidos pela espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, no que se refere à morfologia esférica das NPAg.



**Figura 71.** Imagens TEM de: (a), (b) n-but,n-dod-AlPO-Kan-Ag-3 e (c), (d) n-but,n-dod-AlPO-Kan-Ag-5.

O valor de banda plasmon ( $\sim 423$  nm) característica de NPAg esférica, indica que pelo fato da matriz de AlPO-Kanemita apresentar interações mais fracas entre as lamelas do

que a Magadiíta, não direciona a morfologia, podendo apresentar apenas controle de tamanho. A partir das imagens apresentadas na Figura 71, é possível perceber a organização das lamelas da matriz AIPO-Kanemita, além da presença das NPAg esféricas de tamanhos menores, provavelmente por terem o crescimento controlado pelas lamelas, enquanto que outras de tamanhos maiores aparecem na superfície da matriz hospedeira em menor quantidade que na matriz Magadiíta. As NPAg obtidas na amostra n-but,n-dod-AIPO-Kan-Ag-3 apresentaram morfologia esférica com larga distribuição de tamanho com maior população de partículas entre 12 e 17 nm (Figura 72-a).

Com o aumento da concentração do sal precursor do metal, observa-se formação de uma população maior de NPAg, o que corrobora o que foi observado pela espectroscopia de absorção de UV-Vis, de tamanho médio entre 18 e 24 nm (Figura 72-b).

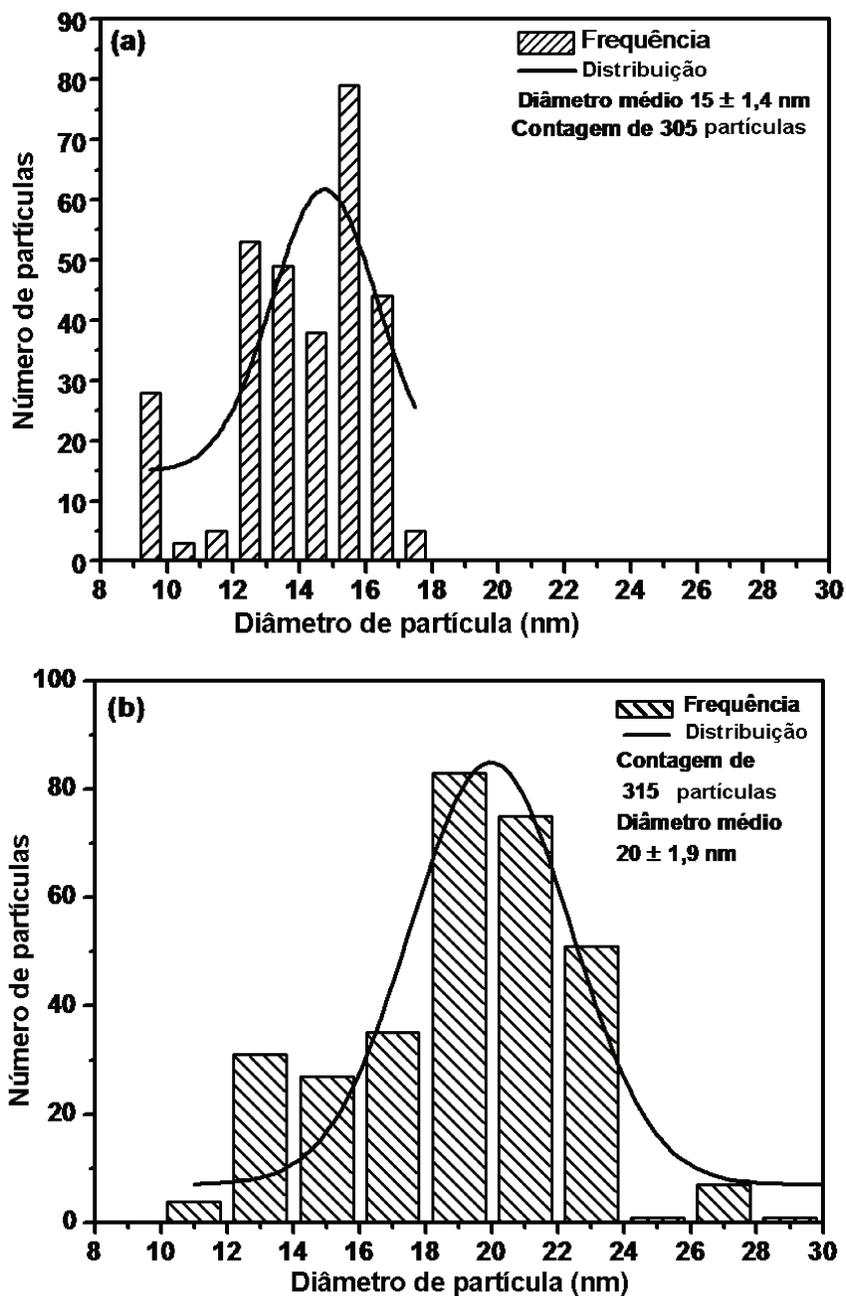
Foram feitas análises de percentual de C, N, H (CHN) e de Ag (ICP) das amostras n-but,n-dod-AIPO-Kanemita e dos nanocompósitos n-but,n-dod-AIPO-Kan-Ag-3 e n-but,n-dod-AIPO-Kan-Ag-5, apresentadas na Tabela 8.

**Tabela 8.** Análise elementar de C, N e H (CHN) e de prata (ICP) da n-but,n-dod-AIPO-Kanemita e dos nanocompósitos n-but,n-dod-AIPO-Kan-Ag-3 e n-but,n-dod-AIPO-Kan-Ag-5.

Amostras	% C	% N	% H	% Ag
n-but,n-dod-AIPO-Kanemita	33,92	4,36	7,24	-
n-but,n-dod-AIPO-Kan-Ag-3	31,41	3,41	7,11	2,42
n-but,n-dod-AIPO-Kan-Ag-5	31,19	3,36	6,73	3,16

Os dados sugerem a inserção das NPAg no espaço interlamelar da matriz, pela troca iônica dos sais de amônio, comprovado pela redução dos percentuais de C, N e H que são proporcionais ao aumento da concentração de prata.

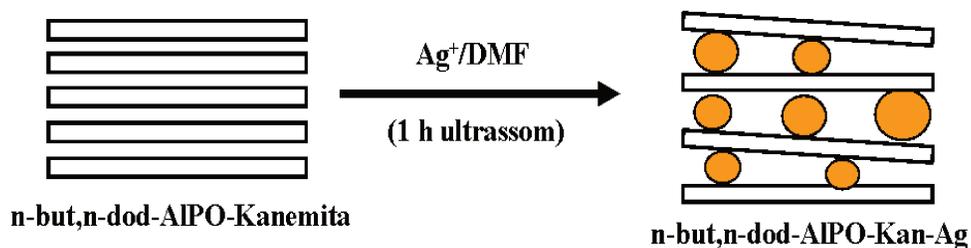
A partir das observações por UV-Vis, pode-se sugerir que houve a formação apenas de NPAg esféricas, conforme esquema apresentado na Figura 73.



**Figura 72.** Histograma de distribuição de tamanho médio de NPAg das amostras: (a) n-but,n-dod-AIPO-Kan-Ag-3 e (b) n-but,n-dod-AIPO-Kan-Ag-5. Contagem feita por amostragem de várias imagens das amostras.

Além das análises por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis (Figura 68), que permitiram inferir sobre a morfologia esferoidal das NPAg obtidas, o estudo por difratometria de raios X (Figura 69), permitiu propor o modelo apresentado na Figura 73,

considerando a redução de intensidade dos picos de difração que foi atribuído à diminuição da ordem cristalina da matriz, além do deslocamento e alargamento.



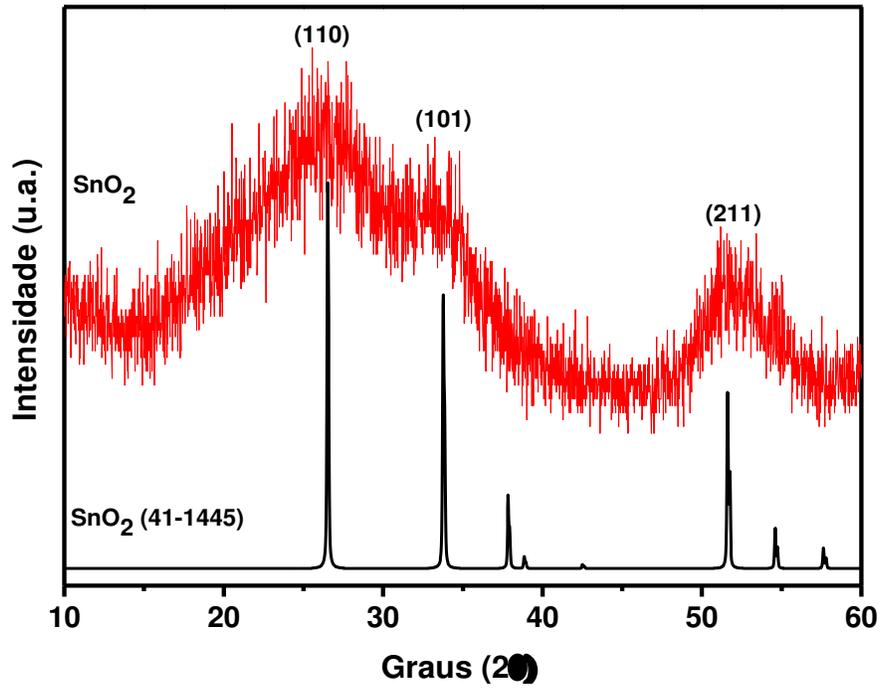
**Figura 73.** Representação esquemática da formação de NP Ag no espaço interlamelar da n-but-n,dod-AIPO-Kanemita.

### IV.3 – Síntese de nanopartículas Carço@Casca Ag@SnO<sub>2</sub>

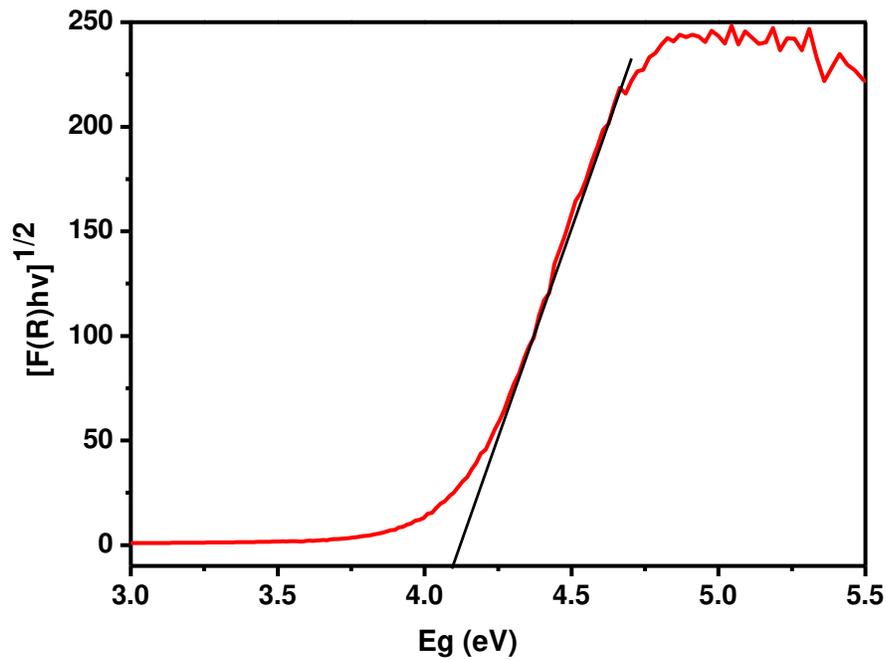
Neste trabalho foram preparadas inicialmente, NP de SnO<sub>2</sub>, a partir da reação de hidrólise do terc-butóxido de estanho na ausência das NP Ag, a fim de se ter entendimento da formação dessas NP e sondar o quanto a presença das NP Ag poderiam afetar sua morfologia.

A Figura 74 mostra o difratograma de raios X do SnO<sub>2</sub> obtido a partir da hidrólise do terc-butóxido de estanho. São observados picos largos de baixa intensidade na região dos picos de difração (1 1 0), (1 0 1) e (2 1 1) que podem ser indexados à estrutura rutilo de SnO<sub>2</sub>, (JCPDS nº 41-1445) [196-200]. Esse perfil de difração largo e de baixa intensidade do SnO<sub>2</sub> sugere formação de partículas de baixa cristalinidade e/ou muito pequenas.

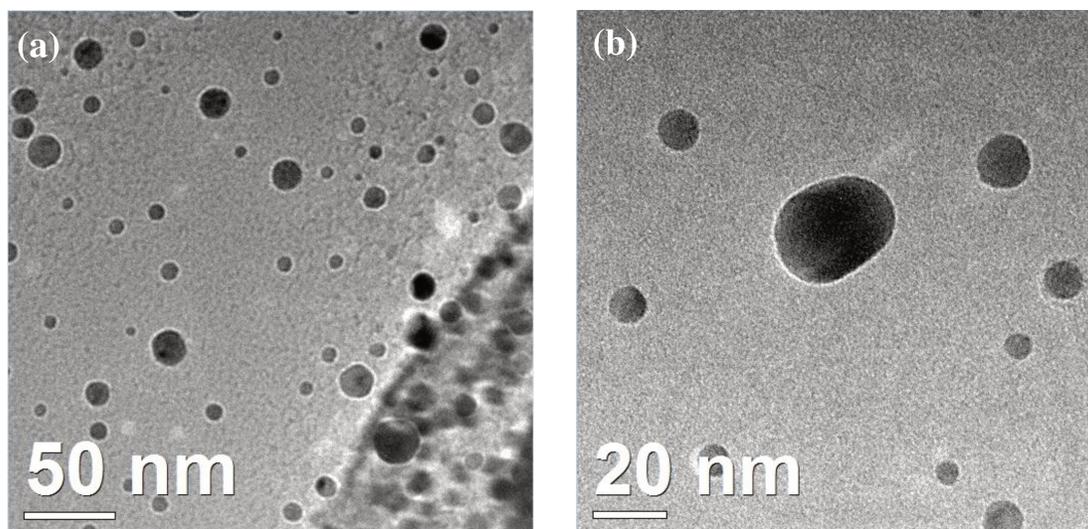
O SnO<sub>2</sub> é um semicondutor de banda proibida ( $E_g$ ) indireta de 3,6 eV para o sólido estendido, nas condições ambientes. A partir da análise por espectroscopia na região do UV-Vis e utilizando a função de Kubelka-Munk [201] foi possível estimar o valor da banda proibida para o SnO<sub>2</sub> sintetizado em torno de 4,10 eV (Figura 75), que coincide com valor reportado na literatura para NP de SnO<sub>2</sub> sintetizadas pelo método sol-gel com tamanho de cristalito da ordem de 15 nm [200]. O tamanho médio da partícula (~13 nm) foi confirmado a partir de imagens TEM (Figura 76).



**Figura 74.** Difratoograma de raios X do óxido de estanho sintetizado a partir da hidrólise do terc-butóxido de estanho.

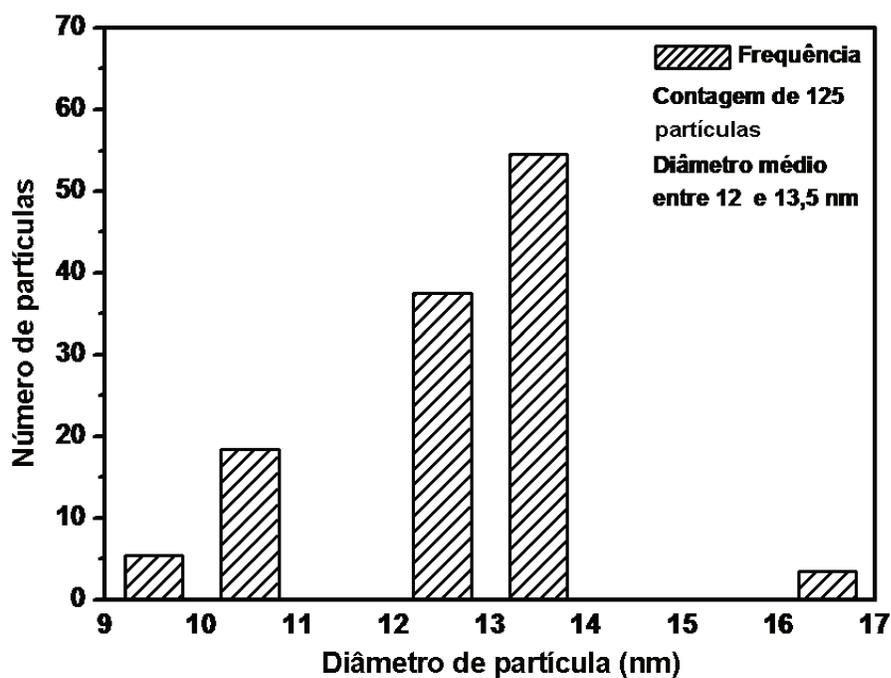


**Figura 75.** Espectro UV-Vis-DRS com a função Kubelka-Munk do SnO<sub>2</sub> sintetizado neste trabalho.



**Figura 76.** Imagens TEM das nanopartículas de SnO<sub>2</sub> sintetizadas a partir da hidrólise do terc-butóxido de estanho.

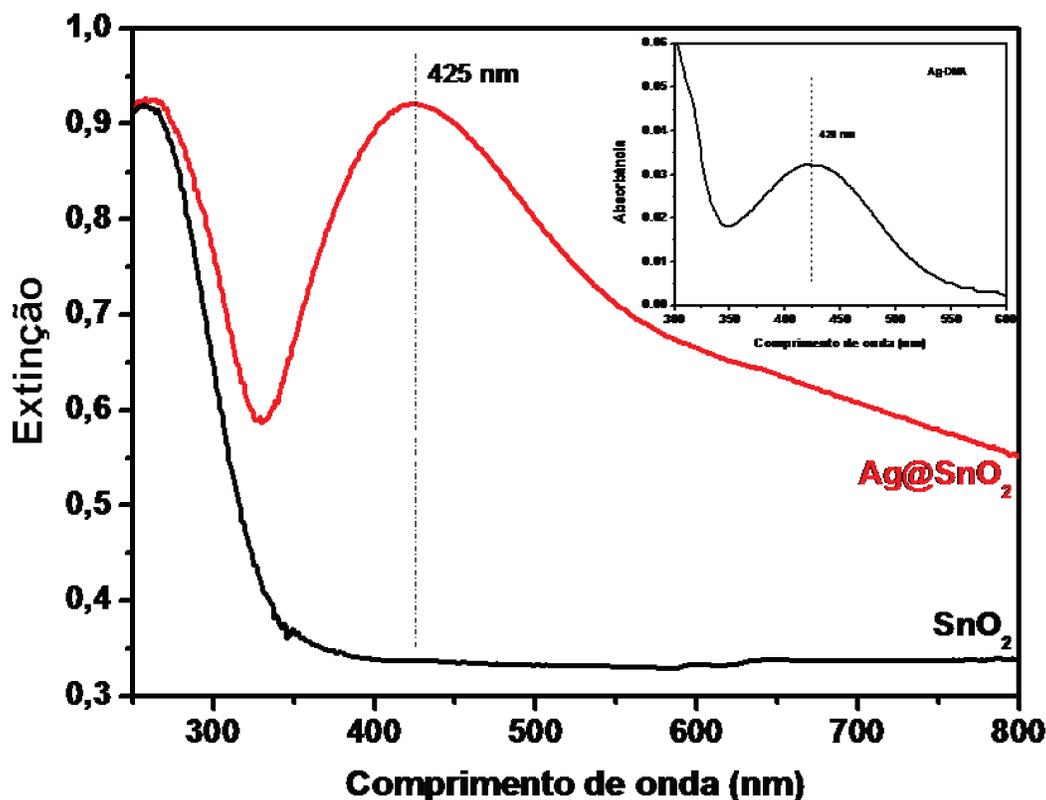
As nanopartículas de SnO<sub>2</sub> apresentam morfologia esferoidal com diâmetros variados sem evidência de aglomeração ou coalescência. Apresenta larga distribuição de tamanhos (Figura 77) com maior população entre 12,0 e 13,5 nm.



**Figura 77.** Histograma de distribuição de tamanho médio de NP de SnO<sub>2</sub> sintetizadas a partir da hidrólise do terc-butóxido de estanho.

Após reação de hidrólise do terc-butóxido de estanho junto à suspensão coloidal de NPAg em ambos os solventes, observou-se uma coloração marrom que equivale à presença de NPAg esferoidal. Essas NPAg devem estar estabilizadas pelo recobrimento com óxido de estanho, uma vez que o aquecimento e a substituição de meio alcoólico para a água em pH neutro não provocaram alterações na coloração do sistema nem se observou ocorrência de precipitação após 10 meses de armazenamento. Todas essas características são fortes indícios de que a estabilização das NPAg se dá por recobrimento pelo óxido de estanho.

Quando a suspensão contendo apenas as NPAg fica exposta a luz ambiente, em 24 h percebe-se mudança de coloração da suspensão até atingir a cor cinza seguido da precipitação de material. O estudo feito por espectroscopia na região do UV-Vis do produto da reação de hidrólise do alcoóxido de estanho sobre as NPAg preparadas em DMA, (Figura 78) mostra as bandas equivalentes ao  $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnO}_2$  com NPAg.



**Figura 78.** Espectros de UV-Vis-DRS de: NP de  $\text{SnO}_2$  e NCC de  $\text{Ag@SnO}_2$  preparadas com NPAg em DMA. Espectro inserido de NPAg em DMA em mesmo tempo de reação.

O espectro das NPAg preparadas em DMA sob mesmas condições está inserido nessa Figura. Um discreto deslocamento para menor energia ( $\sim 5$  nm) pode ser percebido, o que pode estar relacionado com efeito sinérgico entre o caroço de prata e a casca de  $\text{SnO}_2$  e/ou efeito da constante dielétrica do  $\text{SnO}_2$ .

*Tripathy e colaboradores* [201] que preparam sistema semelhante pela reação de hidrólise do hexa-hidroxoestanoato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) sobre NPAg recém preparadas pelo método citrato em meio básico, obtiveram NCC de cerca de 15 nm. Eles observaram um deslocamento para região de menor energia (*red shift*) da ordem de 13 nm e atribuíram ao índice de refração do óxido de estanho (2,0) maior que o da água (1,3). A DMA apresenta índice de refração em torno de 1,4, provavelmente efeito semelhante pode estar acontecendo nesse sistema.

Na obtenção de NCC de  $\text{Au}@\text{SnO}_2$ , *Haldar e colaboradores* [202] atribuíram esse deslocamento (*red shift*) à ocorrência de transferência de energia que ocorre quando dois componentes de níveis de Fermi diferentes entram em contato, pois a transferência para o metal é termodinamicamente favorável quando o  $\text{SnO}_2$  é excitado.

Para filmes de  $\text{Au}@\text{SnO}_2/\text{PVA}$  depositado em substrato de vidro, *Tripathy e colaboradores* [203] atribuíram semelhante deslocamento óptico à transferência de carga eletrônica entre o núcleo e a casca, porém um aumento do número de camadas do filme causa semelhante deslocamento da ordem de 20 nm no máximo de absorção da banda plasmon, que poderia estar associado com formação de agregados de nanopartículas.

A extrapolação da banda de absorção do gráfico de  $F(R) \cdot E_g^{1/2}$  em função de  $E_g$  (eV), obtido da função Kubelka-Munk permitiu estimar a variação da banda  $E_g$  de 4,1 eV ( $\text{SnO}_2$ ) para 3,9 eV ( $\text{Ag}@\text{SnO}_2$ ) após o recobrimento. Em estudo teórico comparado com dados experimentais obtidos da estrutura eletrônica das NCC  $\text{ZnSe}@\text{ZnS}$  e  $\text{ZnS}@\text{ZnSe}$  realizado por *Goswami e colaboradores* [204], foi relatado que deslocamentos para regiões de menor energia podem estar relacionadas com o fato de que com o crescimento da casca a função de onda eletrônica é estendida e sua energia de confinamento é reduzida, podendo ainda este deslocamento estar relacionado à predominância de mecanismos de recombinação não radiativa, provavelmente envolvendo estados de superfície.

Na síntese de NCC do tipo  $\text{Ag}@\text{AgI}$ , *Pedersen e Wang* [205], usaram o estudo por espectroscopia de UV-Vis e o deslocamento da banda de ressonância de plasmon das NPAg

para justificar a formação de uma casca de AgI após tratamento de NPAg com I<sub>2</sub> em fase gasosa. Os deslocamentos observados foram atribuídos ao recobrimento das NPAg bem como a interações com transferência de energia ocorridas entre os dois componentes do sistema formado, além da influência da espessura da casca e do índice de refração em torno do caroço metálico.

Segundo *Ilknur Tunc e colaboradores* [206], dois fatores podem causar deslocamentos da banda plasmon, aqueles relacionados com o meio dielétrico em que as partículas estão dispersas e variações de densidade eletrônica do metal por transferências eletrônicas. Em recente trabalho de determinação de banda proibida em filmes de NCC Ag@TiO<sub>2</sub>, eles propuseram modelo que sugere a ocorrência de transferência de carga da casca de TiO<sub>2</sub> para o caroço de Ag<sup>0</sup>, considerando que esse tipo de contato leva a um equilíbrio entre os níveis de Fermi dos dois componentes que formam as NCC.

Segundo *Zhou e colaboradores* [207] deslocamentos para regiões de maior ou menor energia estão eventualmente relacionados com o a variação do índice de refração sentido pelos núcleos em sistemas caroço@casca. Para o sistema Ag@TiO<sub>2</sub> por eles estudado, além do aumento do índice de refração sentido pelas NPAg, pode estar ocorrendo também uma injeção de elétrons na banda de condução do metal, que afetaria diretamente a banda plasmon, pois esta é proporcional à raiz quadrada recíproca da densidade de elétrons na partícula metálica.

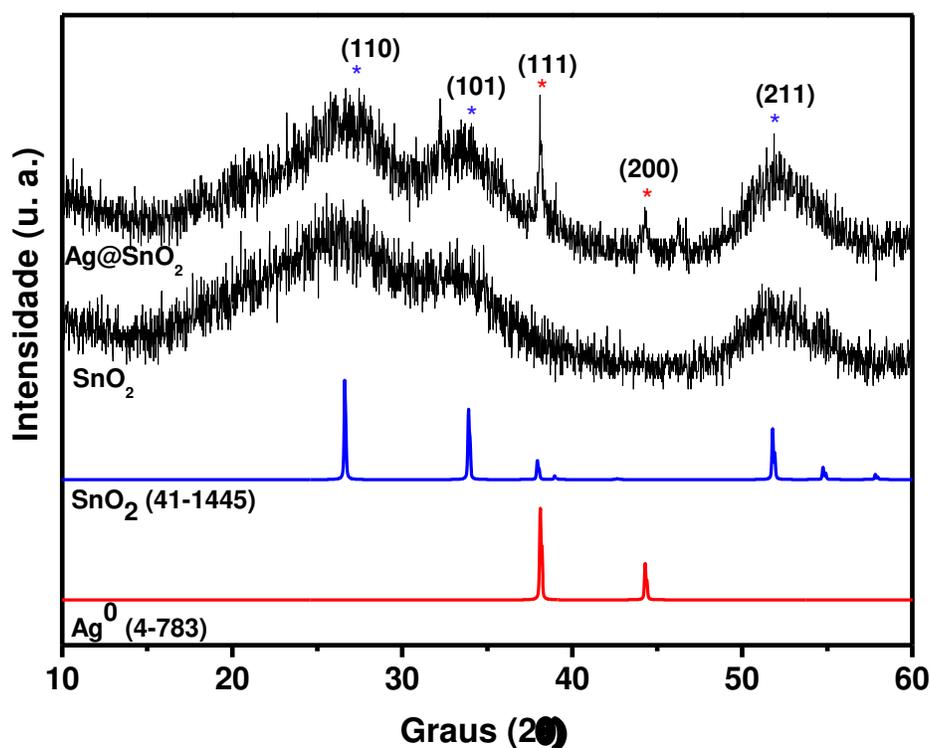
Para *Pastoriza-Santos e Colaboradores* [158], o deslocamento para regiões de menor energia (*red shift*) em sistema Ag@TiO<sub>2</sub> está relacionado ao alto índice de refração do TiO<sub>2</sub> (2,9) quando comparado ao índice de refração da água e outros solventes envolvidos na síntese, explicação semelhante foi proposta por *Vaidya e colaboradores* [194] quando prepararam NCC Ag@TiO<sub>2</sub> variando as proporções entre o caroço e a casca.

*Sun e Li* [208] sintetizaram NCC do tipo Ag@C e investigaram, a partir das propriedades ópticas, a variação de forma das NPM e atribuíram deslocamentos para o vermelho à espessura da casca de carbono amorfo formada e à mudança de índice de refração do meio em que as NP foram formadas.

No presente trabalho, os resultados obtidos por espectroscopia de absorção na reação do UV-Vis sugerem o encapsamento das NPAg pelo óxido de estanho, o

deslocamento da banda plasmon e a variação da banda proibida, estariam associados com efeitos sinérgicos entre os componentes do sistema.

Na Figura 79 estão apresentados resultados de difração de raios X do sistema Ag@SnO<sub>2</sub> preparados com NPAg em DMA.



**Figura 79.** Difratomogramas de raios X de: a) NP de SnO<sub>2</sub> e b) NCC Ag@SnO<sub>2</sub> preparadas com NPAg em DMA.

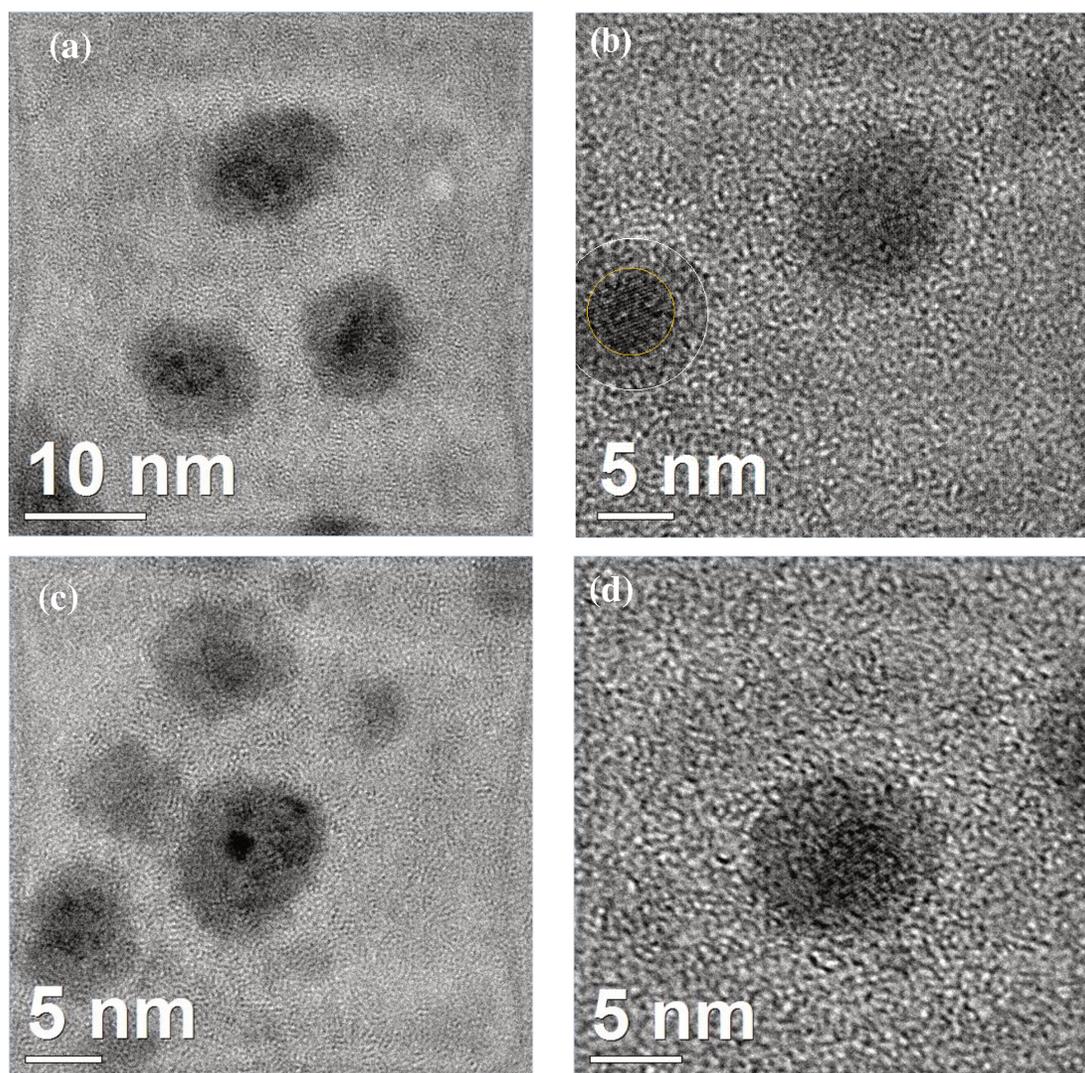
Todos os picos são consistentes com a fase de SnO<sub>2</sub> já indexadas na síntese do SnO<sub>2</sub> puro, além da presença dos picos que podem ser atribuídos aos planos (1 1 1) e (2 0 0) de cristais de prata de estrutura cúbica de face centrada (FCC).

O alargamento dos picos difração de raios X das NCC Ag@SnO<sub>2</sub> sugere a formação de partículas de baixa cristalinidade e/ou muito pequenas.

Imagens TEM (Figura 80) confirmam a formação de NCC Ag@SnO<sub>2</sub> e evidenciam total encapamento das NPAg pelo SnO<sub>2</sub>. Nas imagens TEM foram observados núcleos de prata metálica completamente recobertos por SnO<sub>2</sub> e elevado grau de dispersão das NCC do

tipo Ag@SnO<sub>2</sub> formadas, embora o encapsamento não se apresente de forma homogênea em termos de espessura.

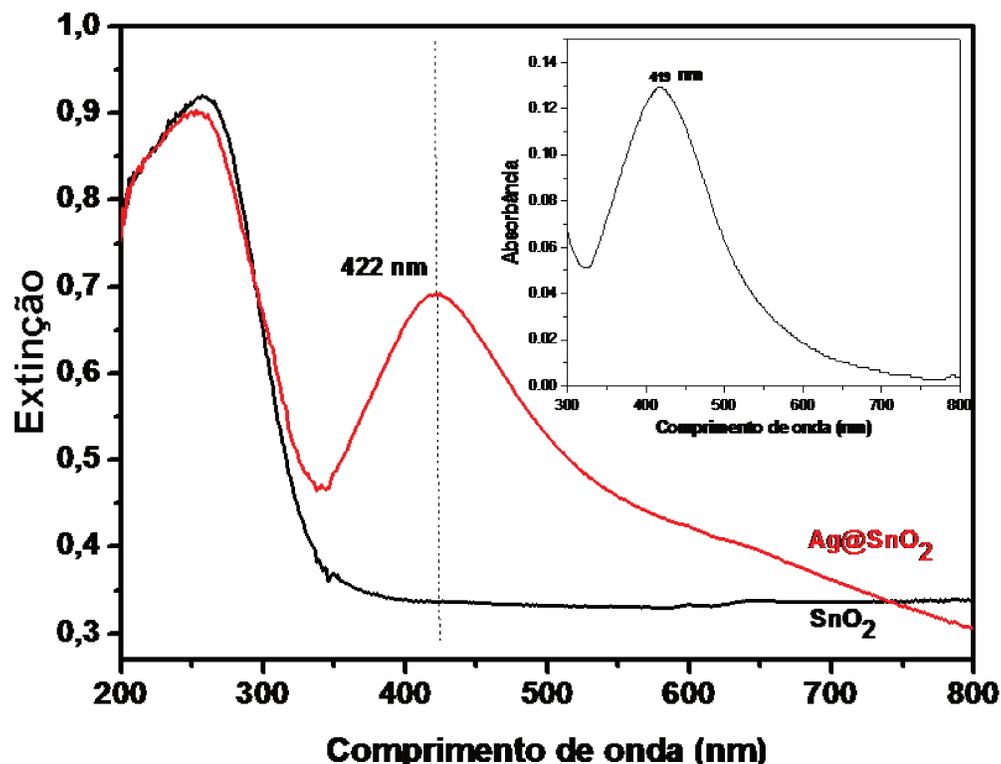
Quando a síntese das NCC Ag@SnO<sub>2</sub> se dá com a hidrólise do precursor alcoóxido sobre NPAg formada em DMF, os resultados obtidos para cálculo de banda Eg apresentam valor 4,05 eV, muito próximo para NP de SnO<sub>2</sub>, provavelmente por que um número menor de NPAg foi recoberta ou espessura da casca de SnO<sub>2</sub> é muito maior, podendo haver grande população de NPAg sem recobrimento e uma outra população de NP de SnO<sub>2</sub> isolada.



**Figura 80.** Imagens TEM das NCC Ag@SnO<sub>2</sub> preparadas com NPAg obtidas em DMA.

O valor calculado está coerente com um deslocamento da banda plasmon da ordem de 3 nm aproximadamente (Figura 81), valor que poder ser considerando insignificante,

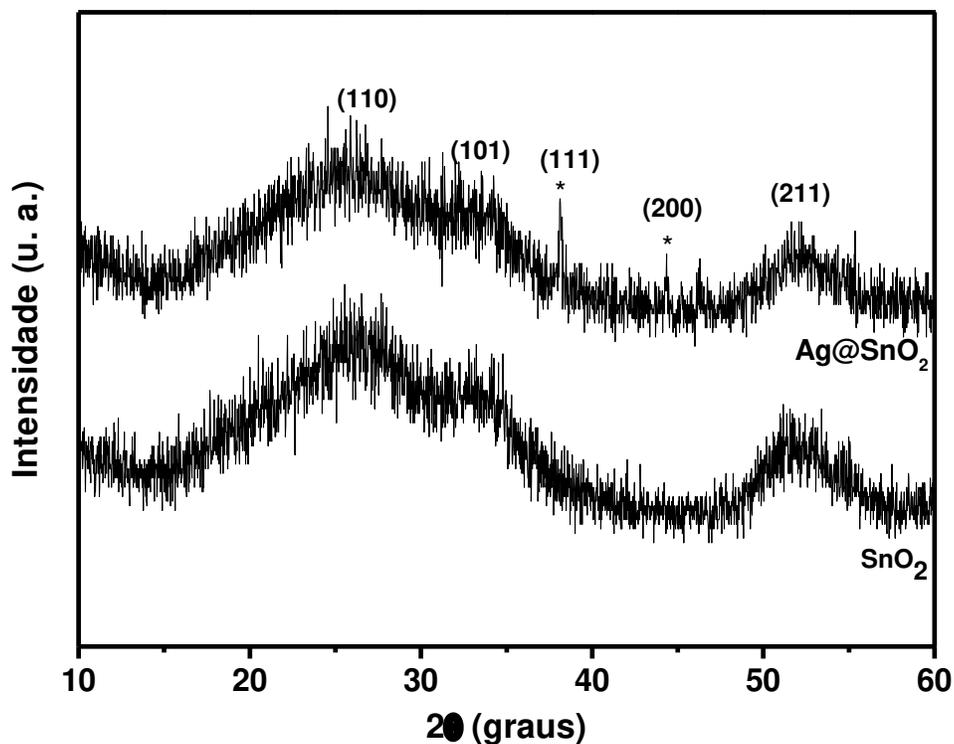
considerando que a reação se dá sob refluxo e variações de temperatura causam aumento do tamanho médio das NPAg que são difíceis de quantificar.



**Figura 81.** Espectros UV-Vis-DRS de: a) NP de SnO<sub>2</sub> e b) NCC de Ag@SnO<sub>2</sub> preparadas com NPAg em DMF. Espectro inserido de NPAg em DMF.

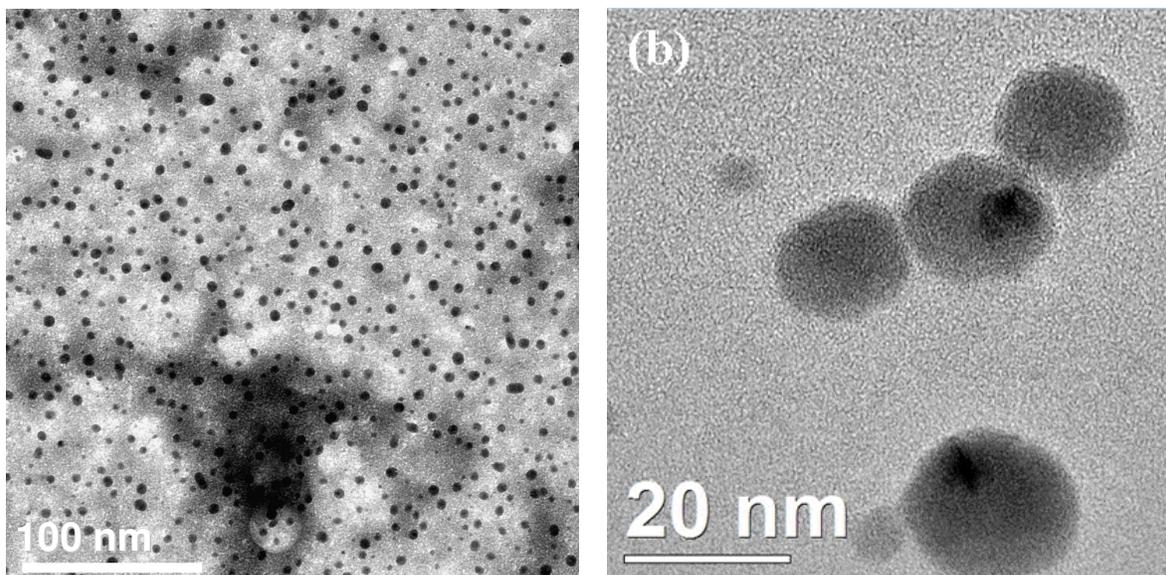
A difração de raios X (Figura 82) evidencia a existência de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> e de NPAg semelhante ao que acontece na síntese quando as NPAg foram preparadas em DMA (Figura 79).

Todos os picos indexados são consistentes com a fase de SnO<sub>2</sub> já indexadas anteriormente além da presença dos picos que podem ser atribuídos ao plano (1 1 1) e (2 0 0) de cristais de prata metálica de fase cristalográfica cúbica de face centrada (FCC). O padrão de raios X do sistema Ag@SnO<sub>2</sub> preparado com nanopartículas de prata em DMF mostrou-se com algumas diferenças nas intensidade dos picos, em relação à síntese realizada em DMA, sobretudo dos planos de prata, o que pode sugerir que as NPAg estejam confinadas em uma grande massa do óxido.



**Figura 82.** Difratomogramas de raios X de: a) NP de  $\text{SnO}_2$  e b) NCC  $\text{Ag@SnO}_2$  preparadas com NPAg em DMF.

As imagens TEM das NCC  $\text{Ag@SnO}_2$  preparadas com NPAg em DMF (Figura 83), confirmam o recobrimento irregular de algumas NPAg.



**Figura 83.** Imagens de TEM das NCC  $\text{Ag@SnO}_2$  preparadas com NPAg obtidas em DMF.

A Figura 83-a sugere a formação de NCC Ag@SnO<sub>2</sub>, considerando que não se observa aglomerados de NPAg ou mesmo formação de NPAg de diferentes morfologias.

As condições de refluxo da reação levariam ao crescimento desordenado das NPAg, contudo pode-se perceber formação de nanoestruturas da ordem de 10 nm dispersas. Na Figura 83-b, confirma-se a formação de uma mistura de NP de SnO<sub>2</sub> com algumas NCC Ag@SnO<sub>2</sub>, o que corrobora as observações feitas na análise das propriedades ópticas por espectroscopia na região do UV-Vis, que sugere encapsamento parcial de NPAg.



## *Capítulo V*

### *Conclusões*

Nanopartículas de prata metálica de morfologia esferoidal foram preparadas pela redução química dos íons  $\text{Ag}^+$  com N,N-dimetilacetamida. Através da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis foi possível a realização de estudo da formação e crescimento das nanopartículas pelo acompanhamento das variações na banda de ressonância de plasmon característica das nanopartículas de prata metálica.

A N,N-dimetilacetamida apresenta uma menor ação redutora que a N,N-dimetilformamida, conforme observado através de estudo eletroquímico e esse fato aliado à melhor capacidade de coordenação às espécies  $\text{Ag}_n^+$  (confirmado pelos cálculos por Teoria do Funcional da Densidade) leva à formação de nanopartículas de prata metálica coloidal de morfologia esferoidal com alto grau de dispersão e efetivo controle de tamanho, devido ao maior controle na cinética de redução dos íons  $\text{Ag}^+$  na formação das NPAg.

O uso de matrizes mesoporosas como nanorreatores para a preparação de nanopartículas de prata metálica de morfologia e tamanho controlados se mostrou bastante

eficiente. Nas matrizes de sílica ordenada (SBA-15) foram obtidas nanopartículas de prata metálica esferoidais de tamanho coerente com o diâmetro dos poros e formação de nanopartículas de prata metálica alongadas que consistem com a alta organização dos canais. Na matriz de sílica desordenada (SMD) verificou-se a formação de nanopartículas exclusivamente esferoidais de tamanhos controlados (~ 7 nm). Essas matrizes podem representar novos hospedeiros na preparação controlada de nanopartículas de prata metálica suportada.

Ainda nesse contexto, a Magadiíta representa uma nova classe de matriz hospedeira para síntese de morfologia controlada de nanopartículas de prata metálica. Sua força de interação interlamelar é decisiva na formação de nanodiscos de prata, controlando a espessura dos nanodiscos pela distância interlamelar e o diâmetro dos mesmos pela concentração de precursor utilizada. Em estudo comparativo com outra matriz de interação interlamelar mais fraca (AlPO-Kanemita), foi possível concluir que a força de interação interlamelar da matriz hospedeira tem influência na morfologia das nanopartículas obtidas, estudo que foi seguido pelas propriedades ópticas e confirmado pela microscopia eletrônica de transmissão.

O uso de uma metodologia simples (uma etapa reacional) de preparação *in situ* de nanopartículas de prata metálica em matrizes hospedeiras de diferentes naturezas aponta para a possibilidade de preparar novos materiais e sua incorporação em produtos tecnologicamente importantes e de valor comercial. Nanopartículas caroço@casca do tipo Ag@SnO<sub>2</sub> foram preparadas, embora um controle efetivo dos mecanismos de formação da casca de SnO<sub>2</sub> e do tamanho das partículas em suspensão coloidal ainda representam um desafio.

Neste trabalho foram apresentados resultados que demonstram a possibilidade do efetivo controle de morfologia e tamanho de nanopartículas de prata metálica tanto em sistema coloidal, a partir do uso de um bom agente redutor químico e bom coordenante que atua na passivação das NP<sub>Ag</sub> formadas, quanto pela preparação *in situ* das nanopartículas de prata metálica usando matrizes hospedeiras de diferentes naturezas. No quesito nanoestruturação, a síntese de nanopartículas caroço@casca do tipo Ag@SnO<sub>2</sub> aponta para a possibilidade de automontagem hierárquica na formação de sistemas metal@semicondutor, partindo de metodologia simples combinando duas técnicas de síntese em única etapa reacional.

## *Propostas de trabalhos futuros*

Realização de estudo sistemático da influência da razão N,N-dimetilacetamida/N,N-dimetilformamida (síntese em mistura dos solventes) para o controle da morfologia e grau de dispersão de nanopartículas de prata metálica em sistema coloidal.

Investigação aprofundada dos fenômenos de oxi-redução envolvidos na síntese de nanopartículas de prata metálica no solvente N,N-dimetilacetamida, a fim de se propor um mecanismo da reação.

Síntese de outros tipos de nanopartículas metálicas, a partir dos conhecimentos da cinética de redução química envolvida nesse tipo de processo.

Realização de estudo sistemático da síntese de nanopartículas caroço@casca do tipo Ag@SnO<sub>2</sub>, visando um controle efetivo da razão tamanho do caroço/espessura da casca.

Investigação das propriedades eletrônicas finais das nanopartículas caroço@casca do tipo Ag@SnO<sub>2</sub> e suas relações com sinergismo que ocorre entre o caroço metálico (diferentes diâmetros) e a casca dielétrica (diferentes espessuras).



## *Capítulo VI*

### *Referências Bibliográficas*

- [1] Ozin, G.A., Nanochemistry: synthesis in diminishing dimensions, *Adv. Mater.*, 4, 612-649, 1992.
- [2] Wang, Y., Herron, N., Chemical effects on the optical properties of semiconductor particles, *J. Phys. Chem.*, 91, 5005-5008, 1987.
- [3] Alivisatos, A. P., Harris, A. L., Levinos, N. J., Steigerwald, M. L., Brus, L. E., Electronic states of semiconductor clusters: homogeneous and inhomogeneous broadening of the optical spectrum, *J. Chem. Phys.*, 89, 4001-4011, 1988.
- [4] Brus, L. E., Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory, *J. Phys. Chem.*, 90, 2555-2560, 1986.

- [5] Brust, M., Kiely, C. J., Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review, *Coll. Surf. A: Phys. Eng. Asp.*, 202, 175-186, 2002.
- [6] Murray, C. B., Kagan, C. R., Bawendi, M. G., Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30, 545-610, 2000.
- [7] Klabunde, K. J., Richards, R., Nanoscale materials in chemistry. Wiley: John Wiley and Sons. 2<sup>a</sup>. edição. 2009.
- [8] Theodore, L., Kunz, R. G., Nanotechnology. Environmental implications and solutions. Wiley: John Wiley and Sons. 2005.
- [9] Texto da Internet, <http://www.nanotec.org.uk/finalReport.htm>, Nanoscience and nanotechnology: opportunities and uncertainties. London, 2004. Acessado em 26 de outubro de 2011.
- [10] Shrivastava, K. N., Melting temperature, brillouin shift, and density of states of nanocrystals, *Nano Lett.*, 2, 519-523, 2002.
- [11] Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., El-Sayed, M. A., Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes, *Chem. Rev.*, 105, 1025-1102, 2005.
- [12] Alayoglu, S., Nilekar, A. U., Mavrikakis, M., Eichhorn, B., Ru–Pt core–shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen, *Nat. Mater.*, 7, 333-338, 2008.
- [13] Sljukic, B., Baron, R., Salter, C., Crossley, A., Compton, R. G., Combinatorial electrochemistry using metal nanoparticles: From proof-of-concept to practical realisation for bromide detection, *Anal. Chim. Acta*, 590, 67-73, 2007.
- [14] Hughes, M. D., Xu, Y., Jenkins, P., McMorn, P., Landon, P., Enache, D. I., Carley, A. F., Attard, G., Hutchings, G. J., King, F., Stitt, E. H., Johnston, P., Griffin, K., Kiely, C. J., Tunable gold catalysts for selective hydrocarbon oxidation under mild conditions, *Nature*, 437, 1132-1135, 2005.

- [15] Schwartzberg, A. M., Zhang, J. Z., Novel optical properties and emerging applications of metal nanostructures, *J. Phys. Chem. C*, 112, 10323-10337, 2008.
- [16] Qu, W. G., Wang, S. M., Hu, Z. J., Cheang, T. Y., Xing, Z. H., Zhang, X. J., Xu, A. W., In situ synthesis of gold@3,4-dihydroxy-L-phenylalanine core-shell nanospheres used for cell imaging, *J. Phys. Chem. C*, 114, 13010-13016, 2010.
- [17] Carlson, C., Hussain, S. M., Schrand, A. M., Braydich-Stolle, L. K., Hess, K. L., Jones, R. L., Schlager, J. J., Unique Cellular Interaction of Silver Nanoparticles: Size-Dependent Generation of Reactive Oxygen Species *J. Phys. Chem. B*, 112, 13608-13619, 2008.
- [18] Kim, J. S., Kuk, E., Yu, K. N., Kim, J. H., Park, S. J., Lee, H. J., Kim, S. H., Park, Y. K., Park, Y. H., Hwang, C. Y., Kim, Y. K., Lee, Y. S., Jeong, H., Cho, M. H., Antimicrobial effects of silver nanoparticles, *Nanomed.: Nanotec. Biol. Med.*, 3, 95-101, 2007.
- [19] Sharma, V. K., Yngard, R. A., Lin, Y., Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities *Adv. Coll. Interf. Sci.*, 145, 83-96, 2009.
- [20] Akhavan, O., Ghaderi, E., Bactericidal effects of Ag nanoparticles immobilized on surface of SiO<sub>2</sub> thin film with high concentration, *Cur. Appl. Phys.*, 9, 1381-1885, 2009.
- [21] Jin, R., Cao, Y. C., Hao, E., Métraux, G. S., Schatz, G. C., Mirkin, C. A., Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation, *Nature*, 425, 487-490, 2003.
- [22] Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., Schatz, G. C., The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment, *J. Phys. Chem. B*, 107, 668-677, 2003.
- [23] González, A. L., Noguez C., Ortiz G. P., Rodríguez-Gattorno, G., Optical absorbance of colloidal suspensions of silver polyhedral nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 109, 17512-17517, 2005.

- [24] Sosa I. O., Noguez, C., Barrera, R. G., Optical properties of metal nanoparticles with arbitrary shapes, *J. Phys. Chem. B*, 107, 6269-6275, 2003.
- [25] Homola J., Piliarik, M., Surface plasmon resonance (SPR) sensors, Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors, vol. 4, 1253-1287, 2006.
- [26] Pillai, S., Catchpole, K. R., Trupke, T., Green, M. A., Surface plasmon enhanced silicon solar cells, *J. Appl. Phys.*, 101, 1-8, 2007.
- [27] Matheu, P., Lim, S. H., Derkacs, D., McPheeters, C., Yu, E. T., Metal and dielectric nanoparticle scattering for improved optical absorption in photovoltaic devices, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 1-3, 2008.
- [28] Sreethawong, T., Yoshikawa, S., Comparative investigation on photocatalytic hydrogen evolution over Cu-, Pd-, and Au-loaded mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *Catal. Commun.*, 6, 661-668, 2005.
- [29] Pellegrini, G., Mattei, G., Mazzoldi, P., Tunable, directional and wavelength selective plasmonic nanoantenna arrays, *Nanotechnol.*, 20, 1-6, 2009.
- [30] Ebbesen, T. W., Lezec, H. J., Ghaemi, H. F., Thio, T., Wolff, P. A., Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays, *Nature*, 391, 667-669, 1998.
- [31] Yezhelyev, M., V., Gao, X., Xing, Y., Al-Hajj, A., Nie, S., O'Regan, R. M., Emerging use of nanoparticles in diagnosis and treatment of breast cancer, *Lancet Oncol.*, 7, 657-667, 2006.
- [32] Huff, T. B., Tong, L., Zhao, Y. Hansen, M. N., Cheng, J. X., Wei, A., Hyperthermic effects of gold nanorods on tumor cells, *Nanomedicine*, 2, 125-132, 2007.
- [33] Pissuwan, D., Valenzuela, S. M., Cortie, M. B., Therapeutic possibilities of plasmonically heated gold nanoparticles, *Trends Biotechnol.*, 24, 62-67, 2006.
- [34] Mills, A., Hill, G., Stewart, M., Graham, D., Smith, W. E., Hofgen, S. Halfpenny, P. J., Faulds, K., Robertson, P., Characterization of novel Ag on TiO<sub>2</sub> films for surface-enhanced raman scattering, *Appl. Spectrosc.*, 58, 922-928, 2004.

- [35] Faraday, M., Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 147, 145-181, 1857.
- [36] Mie, G., Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Annalen der Physik*, 330, 377–445, 1908.
- [37] Amendola V., Bakr, O. M., Stellacci F., A Study of the surface plasmon resonance of silver nanoparticles by the discrete dipole approximation method: effect of shape, size, structure, and assembly, *Plasmonics*, 5, 85-97, 2010.
- [38] Freestone, I., Meeks, N., Sax, M., Higgit, C., The Lycurgus cup - a Roman nanotechnology, *Gold Bull.*, 40, 270-277, 2007.
- [39] Padovani, S., Sada, C., Mazzoldi, P., Brunetti, B., Borgia, I., Sgamellotti, A., Giulivi, A., D'Acapito, F., Battaglin, G., Copper in glazes of Renaissance luster pottery: nanoparticles, ions, and local environment, *J. Appl. Phys.*, 93, 10058-10064, 2003.
- [40] Slater, J. C., Quantum theory of molecules and solids, New York: McGraw-Hill. vol. 3, 345-367, 1974.
- [41] Johnson, P. B., Christy, R. W., Optical constants of solids, *Phys. Rev. B*, 6, 4370-4379, 1972.
- [42] Papavassiliou, G. C., Optical properties of small inorganic and organic metal nanoparticles, *Prog. Solid State Chem.*, 12, 185-271, 1979.
- [43] Kawabata, A., Kubo, R., Electronic properties of fine metallic particles II. Plasma resonance absorption, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 21, 1765-1772, 1966.
- [44] Willets, K. A., Van Duyne, R. P., Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 58, 267-297, 2006.
- [45] Noguez, C. Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment. *J. Phys. Chem. C.*, 111, 3806-3819, 2007.
- [46] Link, S., El-Sayed, M. A., Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 19, 409-453, 2000.

- [47] Liz-Marzán, L. M., Nanometals: formation and color, *Mater. Today*, 26-31, 2004.
- [48] Hu, M., Chen, J., Li, Z. Y. Au., L., Hartland, G., V., Li, X., Marquez, M., Xia, Y., Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications, *Chem. Soc. Rev.*, 35, 1084-1094, 2006.
- [49] Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., Schatz, G. C., The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment, *J. Phys. Chem. B*, 107, 668-677, 2003.
- [50] Henglein, A., Physicochemical properties of small metal particles in solution: "microelectrode" reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition, *J. Phys. Chem.*, 97, 5457-5471, 1993.
- [51] Kamat, P. V., Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 106, 7729-7744, 2002.
- [52] Dynich, R. A., Ponyavina, A. N., Effect of metallic nanoparticle sizes on the local field near their surface, *J. Appl. Spectrosc.*, 75, 832-838, 2008.
- [53] Mooradian, A., Photoluminescence of Metals, *Phys. Rev. Lett.*, 22, 185-87, 1969.
- [54] Garcia, M. A., Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44, 1-20, 2011.
- [55] Love, J. C., Estroff, L. A., Kriebel, J. K., Nuzzo, R. G., Whitesides, G. M., Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology, *Chem. Rev.*, 105, 1103-1169, 2005.
- [56] Creighton, J. A., Blatchford, C. G., Albrecht, M. G., Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 75, 790-798, 1979.
- [57] Borjesson, L., Xu, H., Bjerneld, E. J., Kall, M., Spectroscopy of single hemoglobin molecules by surface enhanced raman scattering, *Phys. Rev. Lett.*, 83, 4357-4360, 1999.

- [58] Henglein, A., Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles, *Chem. Rev.*, 89, 1861-1873, 1989.
- [59] Campbell, F. W., Belding, S. R., Baron, R., Xiao, L., Compton, R. G., Hydrogen peroxide electroreduction at a silver nanoparticle Array: investigating nanoparticle size and coverage effects, *J. Phys. Chem. C*, 113, 9053-9062, 2009.
- [60] Batarseh, K. I., Anomaly and correlation of killing in the therapeutic properties of silver (I) chelation with glutamic and tartaric acids, *J. Antimicrob. Chemother.*, 54, 546-548, 2004.
- [61] Wright, G. D., Bacterial resistance to antibiotics: enzymatic degradation and modification, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 57, 1451-1470, 2005.
- [62] Sun, R. W. Y., Chen, R., Chung, N. P. Y., Ho, C. M., Lin, C. L. S., Che, C. M., Silver nanoparticles fabricated in hepes buffer exhibit cytoprotective activities toward HIV-1 infected cells, *Chem. Commun.*, 5059–5061, 2005.
- [63] Morones, J. R., Elechiguerra, J., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J., Ramirez, J., Yacaman, M., The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnol.*, 16, 2346-2353, 2005.
- [64] Sharma, V. K., Yngard, R. A., Lin, Y., Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, 145, 83-96, 2009.
- [65] Wang, C. C., Chen, D. H., Huang, T. C., Synthesis of palladium nanoparticles in water-in-oil microemulsions, *Coll. Surf. A*, 189, 145-154, 2001.
- [66] Nickel, U., Castell, A., Pöpl, K., Schneider, S., A Silver colloid produced by reduction with hydrazine as support for highly sensitive surface-enhanced raman spectroscopy, *Langmuir*, 16, 9087-9091, 2000.
- [67] Heard, S. M., Grieser, F., Barraclough, C. G., Sanders, J. V., The characterization of Ag sols by electron microscopy, optical absorption, and electrophoresis, *J. Coll. Inter. Sci.*, 93, 545-555, 1983.

- [68] Zhao, M. Q., Crooks, R. M., Intradendrimer exchange of metal nanoparticles *Chem. Mater.*, 11, 3379-3385, 1999.
- [69] Nakao, Y., Kaeriyama, K., Preparation of noble metal sols in the presence of surfactants and their properties, *J. Coll. Inter. Sci.*, 110, 82-87, 1986.
- [70] Wang, X., Zhuang, J., Peng, Q., Li, Y., A general strategy for nanocrystal synthesis, *Nature*, 437, 121-124, 2005.
- [71] Chen, D. H., Huang, Y. W., Spontaneous formation of Ag nanoparticles in dimethylacetamide solution of poly(ethylene glycol), *J. Coll. Inter. Sci.*, 255, 299-302, 2002.
- [72] Sun, Y., Xia, Y., Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles, *Science*, 298, 2176-2179, 2002.
- [73] Chen, Z., Gao, L., A facile and novel way for the synthesis of nearly monodisperse silver nanoparticles, *Mater. Res. Bull.*, 42, 1657-1661, 2007.
- [74] Hutchison, J. L., Green, M., Allsop, N., Wakefield, G. P., Dobson, J., Trialkylphosphine oxide/amine stabilised silver nanocrystals - the importance of steric factors and Lewis basicity in capping agents, *J. Mater. Chem.*, 12, 2671-2674, 2002.
- [75] Bunge, S. D., Boyle, T. J., Headley, T. J., Synthesis of coinage-metal nanoparticles from mesityl precursors, *Nano Lett.*, 3, 901-905, 2003.
- [76] Turkevich, J., Stevenson, P. C., Hillier, J., A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, *Discuss. Faraday Soc.*, 11, 55-75, 1951.
- [77] Lee, P. C., Meisel, D., Adsorption and surface-enhanced raman of dyes on silver and gold sols, *J. Phys. Chem.*, 86, 3391-3395, 1982.
- [78] Schmid, G., Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state, *Chem. Rev.*, 92, 1709-1727, 1992.
- [79] Zheng, J. G., Jin, R., Cao, Y. W., Mirkin, C., Kelly, K. L., Schatz, G. S., Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms, *Science*, 294, 1901-1903, 2001.

- [80] Henglein, A., Giersig, M., Formation of colloidal silver nanoparticles: capping action of citrate, *J. Phys. Chem. B*, 103, 9533-9539, 1999.
- [81] Stewart, M. E., Anderton, C. R., Thompson, L. B., Maria, J., Gray, S. K., Rogers, J. A., Nuzzo, R. G., Nanostructured plasmonic sensors, *Chem. Rev.*, 108, 494-521, 2008.
- [82] Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L., O'Connor, C., Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles, *J. Chem. Rev.*, 104, 3893-3946, 2004.
- [83] Shon, Y. S., Cutler, E., Aqueous synthesis of alkanethiolate-protected Ag nanoparticles using bunte salts, *Langmuir*, 20, 6626-6630, 2004.
- [84] Pal, T., Sau, T. K., Jana, N. R., Reversible formation and dissolution of silver nanoparticles in aqueous surfactant media, *Langmuir*, 13, 1481-1485, 1997.
- [85] Sarkar, A., Kapoor, S., Mukherjee, T., Preparation, characterization, and surface modification of silver nanoparticles in formamide, *J. Phys. Chem. B.*, 109, 7698-7704, 2005.
- [86] Pastoriza-Santos, I., Liz-Marzán, L. M., Colloidal silver nanoplates. State of the art and future challenges, *J. Mater. Chem.*, 18, 1724-1737, 2008.
- [87] Pastoriza-Santos, I., Liz-Marzán, L. M., Synthesis of silver nanoprisms in DMF, *Nano Lett.*, 2, 903-905, 2002.
- [88] Bönnemann, H., Richards, R. M., Nanoscopic metal particles-synthetic methods and potential applications, *Eur. J. Inorg. Chem*, 2455-22480, 2001,
- [89] An, J., Tang, B., Ning, X., Zhou, J., Zhao, Xu, B. W., Corredor, C. J., Lombardi, R., Photoinduced shape evolution: from triangular to hexagonal silver nanoplates, *J. Phys. Chem. C.*, 111, 18055-18059, 2007.
- [90] Sun, Y., Mayers, B. , Xia, Y., Transformation of silver nanospheres into nanobelts and triangular nanoplates through a thermal process, *Nano Lett.*, 3, 675-679, 2003.

- [91] Khomutov, G. B., Koksharov, Y. A. Effects of organic ligands, electrostatic and magnetic interactions in formation of colloidal and interfacial inorganic nanostructures, *Adv. Coll. Inter. Sci.*, 122, 119-147, 2006.
- [92] Anand, M., Bell, P. W., Fan, X., Enick, R. M., Roberts, C. B., Synthesis and steric stabilization of silver nanoparticles in neat carbon dioxide solvent using fluorine-free compounds, *J. Phys. Chem. B*, 110, 14693-14701, 2006.
- [93] Hoffmann, F., Cornelius, M., Morell, J., Fröba, M., Silica-based mesoporous organic–inorganic hybrid materials, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 45, 3216-3251, 2006.
- [94] Prouzet, E., Boissière, C., Kim, S. S., Pinnavaia, T. J., Roughness of mesoporous silica surfaces deduced from adsorption measurements, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 119, 9-17, 2009.
- [95] Wilson, S. T., Lok, B. M., Messina, C. A., Cannan, T. R., Flanigen, E. M., Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1146-1147, 1982.
- [96] Astruc, D., Lu, F., Aranzaes, J. R., Nanoparticles as recyclable catalysts: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 7852-7872, 2005.
- [97] Hu, X., Dong, S., Metal nanomaterials and carbon nanotubes - synthesis, functionalization and potential applications towards electrochemistry, *J. Mater. Chem.*, 18, 1279-1295, 2008.
- [98] Kelly, K. L., Coronado, E. L., Zhao, L., Schatz, G. C. J., The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment, *Phys. Chem. B*, 107, 668-677, 2003.
- [99] White, R. J., Luque, R., Budarin, V. L., Clark, J. H., Macquarrie, D. J., Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 481-494, 2009.

- [100] Mazali, I. O., Filho, A. G. S., Viana, B. C., Filho J. M., Alves, O. L., Size-controllable synthesis of nanosized-TiO<sub>2</sub> anatase using porous Vycor glass as template, *J. Nanop. Res.*, 8, 141-148, 2006.
- [101] Lopes, C. B., Otero, M., Coimbra, J., Pereira, E., Rocha, J., Lin, Z., Duarte, A., Removal of low concentration Hg<sup>2+</sup> from natural Waters by microporous and layered titanosilicates, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 103, 325-332, 2007.
- [102] Mata, G., Trujillano, R., Vicente, M. A., Belver, C., Fernandez-Garcia, M., Korilli, S.A., Gil, A., Chromium-saponite clay catalysts: Preparation, characterization and catalytic performance in propene oxidation, *Appl. Catal A.*, 327, 1-12, 2007.
- [103] D'Amore, M. Bisio, C., Talarico, G., Cossi, M., Marchese, L., Interface between alkylammonium ions and layered aluminophosphates materials: a combined theoretical and experimental study, *Chem. Mater.*, 20, 4980-4985, 2008.
- [104] Diaz, U., Cantin, A., Corma, A., Novel layered organic-inorganic hybrid materials with bridged silsesquioxanes as pillars, *Chem. Mater.*, 19, 3686-3693, 2007.
- [105] Fukushima, Y., Inagaki, S., Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide, *J. Inclus. Phenom.*, 5, 473-482, 1987.
- [106] Takei, T., Kobayashi, Y., Hata, H., Yonesaki, Y., Kumada, N., Kinomura, N., Mallouk, T. E., Anodic electrodeposition of highly oriented zirconium phosphate and polyaniline-intercalated zirconium phosphate films, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 16634-16640, 2006.
- [107] Ghotbi, M. Y., Bagheri, N., Sadrnezhad, S. K., Zinc-stearate-layered hydroxide nanohybrid material as a precursor to produce carbon nanoparticles, *J. Alloys Compd.*, 509, 2441-2444, 2011.
- [108] Hou, S., Su, S., Kasner, M. L., Shah, P., Patel, K., Madarang, C. J., Formation of highly stable dispersions of silane-functionalized reduced graphene oxide, *Chem. Phys. Lett.*, 501, 68-74, 2010.

[109] Shiguihara, A. L., Bizeto, M. A., Constantino, V. R. L., Exfoliation of layered hexaniobate in tetra(*n*-butyl)ammoniumhydroxide aqueous solution, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 295, 123-129, 2007.

[110] Nobuyuki, T., Tamura H., Mochizuki, D., Kimura T., Kuroda, K., Intercalation of poly(oxyethylene) alkyl ether into a layered silicate kanemite, *Langmuir*, 23, 10765-10771, 2007.

[111] Hata, H., Kubo, S., Kobayashi, Y., Mallouk, T. E., Intercalation of well-dispersed gold nanoparticles into layered oxide nanosheets through intercalation of a polyamine, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 3064-3065, 2007.

[112] Park, J. H., Karin, M. R., Kim, I. K., Cheong, I. W., Kim, J. W., Bae, G. D. Cho, J. W., Yeum, J. H., Electrospinning fabrication and characterization of poly(vinyl alcohol)/montmorillonite/silver hybrid nanofibers for antibacterial applications, *Coll. Polym. Sci.*, 288, 115-121, 2010.

[113] Papp, S., Patakfalvi, R., Dekány, I., Metal nanoparticle formation on layer silicate lamellae, *Coll. Polym. Sci.*, 286, 3-14, 2008.

[114] Huang, H. Yang, Y., Preparation of silver nanoparticles in inorganic clay suspensions, *Comp. Sci. Technol.*, 68, 2948-2953, 2008.

[115] Praus, P., Turicová, M., Klementová, M., Preparation of silver-montmorillonite nanocomposites by reduction with formaldehyde and borohydride, *J. Braz. Chem. Soc.*, 20, 1351-1357, 2009.

[116] Patakfalvi, R., Dékány, I., Synthesis and intercalation of silver nanoparticles in kaolinite/DMSO complexes, *Appl. Clay Sci.*, 25, 149-159, 2004.

[117] Ozawa, K., Iso, F., Nakao, Y., Cheng, Z., Fuhii, H., Hase, M., Yamaguchi, H., Preparation and characterization of Ag-magadiite nanocomposites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 2665-2669, 2007.

- [118] Shmelzer, J., Moller, J., Slezov, V. V., Ostwald ripening in porous materials: the case of arbitrary pore size distributions, *J. Phys. Chem. Solids*, 56, 1013-1022, 1995.
- [119] Mazali, I. O., Romano, R., Alves, O. L., Integrated chemical systems built using nanoporous glass/ceramics as substrates, *Thin Solid Films*, 495, 64-67, 2006.
- [120] Mazali, I. O., Viana, B. C., Alves, O. L. Mendes Filho, J., Souza Filho, A. G., Structural and vibrational properties of CeO<sub>2</sub> nanocrystals, *J. Phys. Chem. Solids*, 68, 622-627, 2007.
- [121] Cangussu, D., Nunes, W. C., Corrêa, H. L. S., Macedo, W. A. A., Knobel, M., Alves, O. L., Souza Filho, A. G., Mazali, I. O.,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles dispersed in porous Vycor glass: a magnetically diluted integrated system, *J. Appl. Phys.*, 105, 1-7, 2009.
- [122] Texto da Internet. Ficha técnica do vidro poroso Vycor (PVG<sup>®</sup>), <http://www.corning.com/docs/specialtymaterials/pisheets/Vycor%207930.pdf>. Acessado em 26 de outubro de 2011.
- [123] Correa, D. N., Silva, J. M. S., Santos, E. B., Sigoli, F. A. Filho, A. G. S., Mazali, I. O., TiO<sub>2</sub>- and CeO<sub>2</sub>- based biphasic core-shell nanoparticles with tunable core sizes and shell thicknesses, *J. Phys. Chem. C*, 115, 10380-10387, 2011.
- [124] Rybaltovskii, A. O., Zavorotnyi, Y. S., Minaev, N. V., Samoilovich, M. I., Timashev, P. S., Tsvetkov, M. Y., Bagratashvili, V. N., Synthesis of silver nanocomposites by SCF impregnation of matrices of synthetic opal and Vycor glass by the Ag(hfac)COD Precursor, *Russ. J. Phys. Chem. B*, 3, 1106-1112, 2009.
- [125] Corriu, R. J. P., The control of nanostructured solids: a challenge for molecular chemistry, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 1109-1121, 2001.
- [126] Maroneze, C. M., Magosso, H. A., Panteleimonov, A. V., Kholin, Y. V., Gushikem, Y., Surface functionalization of SBA-15 and a nonordered mesoporous silica with a 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane derivative: study of CuCl<sub>2</sub> adsorption from ethanol solution, *J. Coll. Interf. Sci.*, 356, 248-256, 2011.

- [127] Sieminska, L., Buntner, B., Woznica, A., Zerda, T. W., The use of sol-gel glasses as a carrier for prolonged release of progesterone in the rat, *Pharm. Pharmacol. Commun.*, 2, 567-568, 1996.
- [128] Mah, S. K., Chung, I. J., Effects of dimethyldiethoxysilane addition on tetraethylorthosilicate sol-gel process, *J. Non-Cryst. Solids*, 183, 252-259, 1995.
- [129] Zhao, D. Y., Feng, J. L., Huo, Q. S., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., Stucky, G. D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science*, 279, 548-552, 1998.
- [130] Liang, Y., Anwender, R., Synthesis of pore-enlarged mesoporous organosilicas under basic conditions, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 72, 153-165, 2004.
- [131] Kruk, M., Huang, L., Dolai, S., Raja, K., Click grafting of high loading of polymers and monosaccharides on surface of ordered mesoporous silica, *Langmuir*, 26, 2688-2693, 2010.
- [132] Asefa, T., Lennox, R. B., Synthesis of gold nanoparticles via electroless deposition in SBA-15, *Chem. Mater.*, 17, 2481-2483, 2005.
- [133] Zhu, W., Han, Y., An, L., Silver nanoparticles synthesized from mesoporous Ag/SBA-15 composites, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 80, 221-226, 2005.
- [134] Lin, D. H., Jiang, Y. X., Wang, Y., Sun, S. G., Silver nanoparticles confined in SBA-15 mesoporous silica and the application as a sensor for detecting hydrogen peroxide, *J. Nanomater.*, 1-10, 2008.
- [135] Sun, J., Ma, D., Zhang, H., Liu, X., Han, X., Bao, X., Weinberg, G., Pfander, N., Su, D., Toward monodispersed silver nanoparticles with unusual thermal stability, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 15756-15764, 2006.
- [136] Guari, Y., Thieuleux, C., Mehdi, A., Reyé, C., Corriu, R. J. P., Gomez-Gallardo, S., Philippot, K., Chaudret, B., Dutartre, R., *In situ* formation of gold nanoparticles within

functionalised ordered mesoporous silica *via* an organometallic chimie douce approach, *Chem. Commun.*, 1374-1375, 2001.

[137] Yang, C. Liu, P., Ho, Y., Chiu, C., Chao, K., Highly dispersed metal nanoparticles in functionalized SBA-15, *Chem. Mater.*, 15, 275-280, 2003.

[138] Pastore, H. O., Munsignatti, M., Mascarenhas, A. J. S., One-step synthesis of alkyltrimethylammonium-intercalated magadiite, *Clays Clay Miner.*, 48, 224-229, 2000.

[139] Huang, Y., Jiang, Z., Schweiger, W., Vibrational spectroscopic studies of layered silicates, *Chem. Mater.*, 11, 1210-1217, 1999.

[140] Eugster, H. P., Hydrous sodium silicates from lake Magadi, Kenya: precursors of bedded chert, *Science*, 157, 1177-1180, 1967.

[141] Superti, G. B., Oliveira, E. C., Pastore, H. O., Bordo, A., Bisio, C., Marchese L., Aluminum magadiite: an acid solid layered material, *Chem. Mater.* 19, 4300-4315, 2007.

[142] Schwieger, W., Selvam, T., Gravenhorst, O., Pfänder, N., Schlögl, R., Mabande, G. T. P., Intercalation of  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ions into layered sodium silicate magadiite: a useful method to enhance their stabilisation in a highly dispersed state, *J. Phys. Chem. Solids*, 65, 413-420, 2004.

[143] Cheng, S., Tzeng, J. N., Hsu, B. Y., Synthesis and characterization of a novel layered aluminophosphate of kanemite-like structure, *Chem. Mater.*, 9, 1788-1796, 1997.

[144] Tiemann, M., Schulz, M., Jager, C., Froba, M., Mesoporous aluminophosphate molecular sieves synthesized under nonaqueous conditions, *Chem. Mater.*, 13, 2885-2891, 2001.

[145] Pastore, H. O., Oliveira E. C., Superti, G. B., Gatti, G., Marchese, L., Reaction at interfaces: the silicoaluminophosphate molecular sieve CAL-1, *J. Phys. Chem. C*, 111, 3116-3129, 2007.

[146] Zhong, C.J., Maye, M. M., Core@shell assembled nanoparticles as catalysts, *Adv. Mater.*, 13, 1507-1512, 2001.

- [147] Nalwa, H. S., Ed., Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. American scientific publisher, Stevenson Ranch CA, vol. 8, 798-816, 2003.
- [148] Morris, R. H., Collins L. F., Optical properties of multilayer colloids, *J. Chem. Phys.*, 41, 3357-3363, 1964.
- [149] Henglein, A., Henglein, F., Mulvaney, P., Surface chemistry of colloidal gold: deposition and reoxidation of Pb, Cd and Tl, *Phys. Chem.*, 98, 180-189, 1994.
- [150] Mulvaney, P., Giersig, M., Henglein, A., Electrochemistry of multilayer colloids: preparation and absorption spectrum of gold-coated silver particles, *J. Phys. Chem.*, 97, 7061-7964, 1993.
- [151] Henglein, A., Giersig, M., Radiolytic formation of colloidal tin and tin-gold particles in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, 98, 6931-6935, 1994.
- [152] Henglein, A., Mulvaney, P., Holzwarth, A., Sosebee, T. E., Fojtik, A., Electrochemistry of colloidal silver particles in aqueous solution: deposition of lead and indium and accompanying optical effects, *Phys. Chem.*, 96, 754-759, 1992.
- [153] Henglein, A., Holzwarth, A., Mulvaney, P., Fermi level equilibration between colloidal Lead and silver particles in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, 96, 8700-8702, 1992.
- [154] Henglein, A., Mulvaney, P., Holzwarth, A., Surface chemistry of colloidal silver: reduction of adsorbed  $\text{Cd}^{2+}$  ions and accompanying optical effects, *J. Phys. Chem.*, 96, 2411-2414, 1992.
- [155] Camargo, P. H., Lee, C., Y. H. Jeong, U., Zou, Z., Xia, Y., Cation exchange: a simple and versatile route to inorganic colloidal spheres with the same size but different compositions and properties, *Langmuir*, 23, 2985-2992, 2007.
- [156] Lee, W. R., Kim, M. G., Choi, J., Park, J., Ko, S. J., Oh, S. J., Cheon, J., Redox-transmetalation process as a generalized synthetic strategy for core-shell magnetic nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 16090-16097, 2005.

- [157] Kalele, S., Gosavi, S. W., Urban, J., Kulkarni, S. K., Nanoshell particles: synthesis, properties and applications, *Curr. Sci.*, 91, 1038-1052, 2006.
- [158] Pastoriza-Santos, I., Jöckysch, D., Mamedov, A., Giersig, M., Kotov, N. A., Liz-Marzan, L. M., One-pot synthesis of Ag@TiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles and their layer-by-layer assembly, *Langmuir*, 16, 2731-2735, 2000.
- [159] Oldfield, G., Ung, T., Mulvaney, P., Au@SnO<sub>2</sub> core@shell nanocapacitors, *Adv. Mater.*, 12, 1519-1522, 2000.
- [160] Tada, H., Kiyonaga, O., Fujii, M., Akita, T., Kobayashi, H., Size-dependence of Fermi energy of gold nanoparticles loaded on titanium(IV) dioxide at photostationary state, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 6553-6561, 2008.
- [161] Klabunde, K. J., Editor, Nanoscale Materials in Chemistry, Capítulo 1. Wiley-Interscience Editora John Wiley & Sons, Inc. (2001).
- [162] Kamart, P.V., Barazzouk, S., Hotchandani, S., Electrochemical Modulation of Fluorophore Emission at a Nanostructured Gold Film *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 2764-2767, 2002.
- [163] Leff, D. V., Ohara, P. C., Heath, J. R., Gelbart, W. M., Thermodynamic control of gold nanocrystal size: experiment and theory, *J. Phys. Chem.*, 99, 7036-7041, 1995.
- [164] Link, S., El-Sayed, M. A., Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 103, 4212-4217, 1999.
- [165] Parak, W. J., Gerion, D., Pellegrino, T., Zanchet, D., Micheel, C., Williams, S., Bourdreau, R., Legros, M. A., Larabel, C. A., Alivisatos, A. P., Biological applications of colloidal nanocrystals, *Nanotechnol.*, 14, 15-27, 2003.
- [166] Shipway, A. N., Katz, E., Willmer, I., Nanoparticles arrays on surface for electronic, optical, and sensor applications, *Chem. Phys. Chem.*, 1, 18-52, 2000.
- [167] Jortner, J., Rao, C. N. R., Nanostructured advanced materials. Perspectives and directions, *Pure Appl. Chem.*, 74, 1491-1506, 2002.

- [168] Thomas, K. G., Ipe, B. I., Sudeep, P. K., Photochemistry of chromophore-functionalized gold nanoparticles, *Pure Appl. Chem.*, 74, 1731-1738, 2002.
- [169] Gnanam, S., Rajendran, V., Preparation of Cd-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel route and their optical properties, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1-6, 2010.
- [170] Schiller, S., Heisig, U., Goedicke, K., Bilz, H., Steinfeld, K., Methods and applications of plasmatron high rate sputtering in microelectronics, hybrid microelectronics and electronics, *Thin Solid Films*, 92, 81-98, 1982.
- [171] Stergiopoulos, T., Arabatzis, I. M., Cachet, H., Falaras, P., Photoelectrochemistry at SnO<sub>2</sub> particulate fractal electrodes sensitized by a ruthenium complex Solid-state solar cell assembling by incorporating a composite polymer electrolyte, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 155, 163-170, 2003.
- [172] Bernards, T. N. M., Van Bommel, M. J., Groen, W. A., Vanhal, H. A. M., Keur, W. C., The electrical and optical properties of thin layers of nano-sized antimony doped tin oxide particles, *J. Mater. Sci.*, 34, 4803-4809, 1999.
- [173] Vuong, D., Sakai, G., Shimano, K., Yamazoe, N. D., Preparation of grain size-controlled tin oxide sols by hydrothermal treatment for thin film sensor application, *Sens. Actuators B*, 103, 386-391, 2004.
- [174] da Costa, L. P., Formiga, A. L. B. Mazali, I. O., Sigoli, F. A., Spontaneous formation of highly dispersed spheroidal metallic silver nanoparticles in surfactant-free N,N-dimethylacetamide, *Synth. Met.*, 161, 1517-1521, 2011.
- [175] Maroneze, C. M., da Costa, L. P., Sigoli, F. A., Gushikem, Y., Mazali, I. O., One-step preparation of silver nanoparticles confined in functionalized-free SBA-15 channels, *Synth. Met.*, 160, 2099-2103, 2010.
- [176] Ma, N. L., Ng, K. M., Li, W. K., Wo, S. K., Tsang, C. W., Silver(I) affinities of amides: a combined ab initio and experimental study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 144-153, 2004.

- [177] Ershov, B. G., Henglein, A., Time-resolved investigation of early processes in the reduction of  $\text{Ag}^+$  on polyacrylate in aqueous solution, *J. Phys. Chem. B*, 102, 10667-10671, 1998.
- [178] Del Fatti, N., Vallée, F., Flytzanis, C., Hamanaka, Y., Nakamura, A., Electron dynamics and surface plasmon resonance nonlinearities in nanoparticles, *Chem. Phys.*, 251, 215-226, 2000.
- [179] Haynes, W. M., Lide, D. R., CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 91<sup>st</sup> Edition, 2010-2011.
- [180] Pastoriza-Santos, I., Serra-Rodríguez, C., Liz-Marzán, L. M.; Self-assembly of silver particle monolayers on glass from  $\text{Ag}^+$  solutions in DMF, *J. Coll. Interf. Sci.*, 221, 236-241, 2000.
- [181] Tang, B., Xu, S., An, J., Zhao, B., Xu, W., Lombardi J. R., Kinetic effects of halide ions on the morphological evolution of silver nanoplates, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 10286-10292, 2009.
- [182] Schmidt, M.W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Matsunaga, S. K. N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. Jr, General atomic and molecular electronic structure system, *J. Comput. Chem.*, 14, 1347-1363, 1993.
- [183] Becke, A. D., Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648-5652, 1993.
- [184] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, 37, 785-789, 1988.
- [185] Adamo, C., Barone, V., Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model, *J. Chem. Phys.* 110, 6158-6170, 1999.
- [186] Becke, A. D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A*, 38, 3098-3100, 1988.

- [187] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, 37, 785-789, 1988.
- [188] Perdew, J. P. and Wang, Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B*, 45, 13244-13249, 1992.
- [189] Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., Fiolhais, C., Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B*, 46, 6671-6687, 1992.
- [190] Bard, A. J., Voltammetry at Ultramicroelectrodes, in *Electroanalytical Chemistry*, A series of Advances, Marcel Dekker INC. 2005, p. 563.
- [191] Durgaprasad, G., Sathyamarayama, N. N., Patel, C. C., Five and six coordinate complexes of trivalent chromium, manganese and cobalt with tri and tetradentate ligands, *Spect. Acta*, 28-A, 2311-2318, 1972.
- [192] Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.*, 57, 603-619, 1985,
- [193] Argibay, E. C., González, B. R., Pacifico, J., Santos, I. P., Juste, J. P. and Liz-Marzán, L. M., Chemical sharpening of gold nanorods: the rod-to-octahedron transition, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 8983-8987, 2007.
- [194] Yinghuai, Z., Kooli, F., Mianhui, L., Alshahateet, S. F., Chen, F., Characterization and thermal stability properties of intercalated Na-magadiite with cetyltrimethylammonium (C16TMA) surfactants, *J. Phys. Chem. Solids*, 67, 926-931, 2006.
- [195] Vaidya, S., Patra, A., Ganguli, A. K., Core-shell nanostructures and nanocomposites of Ag@TiO<sub>2</sub>: effect of capping agent and shell thickness on the optical properties, *J. Nanopart. Res.*, 12, 1033-1044, 2010.

- [196] Guo, Y.Q., Li, Y., Tan, R.Q., Song, W.J., Synthesis of SnO<sub>2</sub> hollow microspheres with core-shell structures through a facile template-free hydrothermal method, *Mater. Sci. Eng. B*, 171, 20-24, 2010.
- [197] Davar, F., Salavati-Niasaria, M., Fereshteha, Z., Synthesis and characterization of SnO<sub>2</sub> nanoparticles by thermal decomposition of new inorganic precursor, *J. Alloys Compd.*, 496, 638-643, 2010.
- [198] Singh R.C., Singh M. P., Singh, O. P. Chandi, S., Influence of synthesis and calcination temperatures on particle size and ethanol sensing behaviour of chemically synthesized SnO<sub>2</sub> nanostructures, *Sens. Actuators. B*, 143, 226-232, 2009.
- [199] Liu J., Lu, Y., Liu, J., Yang, X., Yu, X., Investigation of near infrared reflectance by tuning the shape of SnO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Alloys Compd.*, 496, 261-264, 2010.
- [200] Terrier, C., Chatelon, J. P., Roger, J. A., Electrical and optical properties of Sb:SnO<sub>2</sub> thin films obtained by the sol-gel method, *Thin Solid Films*, 295, 95-100, 1997.
- [201] Tripathy, S. K., Kwon, H. W., Leem, Y. M., Kim, B. G., Yu, Y. T., Ag@SnO<sub>2</sub> core-shell structure nanocomposites, *Chem. Phys. Lett.*, 442, 101-104, 2007.
- [202] Haldar K. K., Amitava, P., *Chem.* Efficient resonance energy transfer from dye to Au@SnO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles, *Phys. Lett.*, 462, 88-91, 2008.
- [203] Tripathy, S. K., Jo, J. N., O, K. J., Han, S. D., Lee, I. H., Yu, Y. T., Optical studies of Au@SnO<sub>2</sub>/poly-(vinyl) alcohol core-shell nanoparticle thin films, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 21, 758-764, 2010.
- [204] Goswami, B., Pal, S., Sark, P., A theoretical study on the electronic structure of ZnSe/ZnS and ZnS/ZnSe core/shell nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 112, 11630-11636, 2008.
- [205] Pedersen, D. B., Wang, S., Iodination of gas-phase-generated Ag nanoparticles: behavior of the two spin orbit components of the AgI exciton in Ag@AgI core-shell nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 111, 1261-1276, 2007.

[206] Tunc, I., Bruns, M., Gliemann, H., Grunze, M., Koelsch, P., Bandgap determination and charge separation in Ag@TiO<sub>2</sub> core shell nanoparticle films, *Surf. Interface Anal.*, 42, 835-841, 2010.

[207] Zhou, Y., Wang, C. Y., Liu, H. J., Zhu, Y. R., Chen, Z. Y., Preparation and studies of Ag-TiO<sub>2</sub> hybrid nanoparticles of core-shell structure, *Mater. Sci. Eng. B*, 67, 95-98, 1999.

[208] Sun, X., Li, Y., Ag@C core/shell structured nanoparticles: controlled synthesis, characterization and assembly, *Langmuir*, 21, 6019-6024, 2005.