

DOUGLAS RICARDO DE ASSIS

**FILMES DE LANGMUIR – BLODGETT DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Prof<sup>o</sup> Orientador: Dr. Miguel Jafelicci Júnior

**Araraquara  
2016**

DOUGLAS RICARDO DE ASSIS

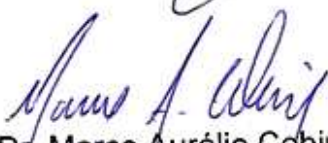
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 19 de fevereiro de 2016.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Miguel Jafelicci Junior (Orientador)  
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim  
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. Renata Danielle Adati  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná / UTFPR / Curitiba - PR

## DADOS CURRICULARES

---

### IDENTIFICAÇÃO

**Nome:** Douglas Ricardo de Assis

**Filiação:** Nivaldo de Assis e Ana Cláudia Colombo de Assis

**Endereço profissional:** Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara.

R. Professor Francisco Degni, 55, Departamento de Físico-Química - Laboratório de Materiais Magnéticos e Colóides.

Quitandinha - Araraquara

14801-970, SP - Brasil

**Endereço eletrônico:** douglasnet9@hotmail.com

---

### FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

- 2013**                      **Mestrado em Química**  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil  
Título: Filmes de Langmuir-Blodgett de nanopartículas de prata  
Orientador: Miguel Jafelicci Júnior  
Bolsista do (a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 2008 - 2013**            **Graduação em Licenciatura em Química.**  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil  
Título: Estabilidade Coloidal de Fluidos Magnéticos de Ni com diferentes agentes de superfície  
Orientador: Miguel Jafelicci Júnior  
Bolsista do (a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 2006 - 2007**            **Ensino Profissional de nível Técnico em Alimentos.**  
ETEC Dr. Adail Nunes da Silva, Etec DANS, Brasil
- 

### FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

- 2013 - 2013**            **Curso de curta duração em Metodologia em Pesquisa Científica. (Carga horária: 60h)**  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2011 - 2012**            **Extensão universitária em Química. (Carga horária: 265h)**  
Universidad de Santiago de Compostela - Campus Santiago, USC, Santiago De Compostela, Espanha  
Bolsista do (a): Assessoria de Relações Externas - UNESP
- 2011 - 2012**            **Curso de curta duração em Español. (Carga horária: 60h).**

Universidad de Santiago de Compostela - Campus Santiago, USC,  
Santiago De Compostela, Espanha  
Bolsista do (a): Assessoria de Relações Externas - UNESP

- 2012 - 2012**      **Curso de curta duração em Os anos iniciais da docência em Química. (Carga horária: 2h)**  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2011 - 2011**      **Curso de curta duração em Cristalografia. (Carga horária: 60h)**  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2011 - 2011**      **Curso de curta duração em Físico-Química de Superfícies. (Carga horária: 30h)**  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2010 - 2010**      **Curso de curta duração em Base de dados como fontes de informação. (Carga horária: 2h)**  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2010 - 2010**      **Curso de curta duração em Atividades experimentais investigativas. (Carga horária: 4h)**  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2010 - 2010**      **Curso de curta duração em Elaboração de Resumos. (Carga horária: 2h)**  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2009 - 2009**      **Curso de curta duração em Normas para citação e referência bibliográficas. (Carga horária: 1h)**  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2009 - 2009**      **Curso de curta duração em Construindo jogos para o ensino de Química. (Carga horária: 4h)**  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2009 - 2009**      **Curso de curta duração em Química no livro didático. (Carga horária: 6h)**  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2009 - 2009**      **Curso de curta duração em Química de novos Materiais. (Carga horária: 20h)**

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

- 2008 - 2008**      **Curso de curta duração em Uso do computador na sala de aula de química. (Carga horária: 6h)**  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2008 - 2008**      **Curso de curta duração em Biocombustíveis (Álcool e Biodiesel). (Carga horária: 32h)**  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

---

## IDIOMAS

**Inglês:** Compreende bem, fala razoavelmente, escreve bem e lê bem.

**Espanhol:** Compreende bem, fala bem, escreve bem e lê bem.

---

## PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

### TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS (RESUMOS)

- 1. ASSIS, D. R.**, Jafelicci Jr, M., DAVOLOS, M. R., OLIVEIRA, H. H. S. Synthesis of silver nanoparticles in Langmuir Monolayer In: XIV Encontro da SBPMat, 2015, Rio de Janeiro.
- 2. SANTOS, C. C.**, **ASSIS, D. R.**, Viali, W.R., NUNES, E. S., MOREIRA, T. A., NASCIMENTO, F. J, RIBATSKI, G., Jafelicci Jr, M. One-pot synthesis copper sulfide based nanofluids for heat transfer applications In: XIII Encontro da SBPMat, 2014, João Pessoa.
- 3. ASSIS, D. R.**, NUNES, E. S., Jafelicci Jr, M. Photopolymerization of maleic in a superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) surfaces In: XIII Encontro da SBPMat, 2014, João Pessoa.
- 4. ASSIS, D. R.**, Jafelicci Jr, M., Viali, W.R., Couto, G.G., NOVAK, M. A., MELO, W. W. M. Fluidos magnéticos aquosos à base de nanopartículas de níquel In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis.
- 5. ASSIS, D. R.**, Jafelicci Jr, M., Viali, W.R., Couto, G.G. Estudo da estabilidade coloidal de fluidos magnéticos de níquel variando o agente de superfície In: 2ª Fase do XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2010, Marília.
- 6. ASSIS, D. R.**, Jafelicci Jr, M., Viali, W.R., Couto, G.G. Estudo da estabilidade coloidal de fluidos magnéticos de níquel variando o agente de superfície In: 1ª Fase do XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2010, Araraquara.
- 7. ASSIS, D. R.**, Jafelicci Jr, M., Couto, G.G., Viali, W.R. Síntese de nanopartículas Ni recobertas com PEG em via única para obtenção de fluidos magnéticos In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia.

**8. ASSIS, D. R.,** Jafelicci Jr, M., Couto, G.G., Viali, W.R. Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização e preparação de fluidos magnéticos In: XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2009, São José do Rio Preto.

**9. ASSIS, D. R.,** Jafelicci Jr, M., Viali, W.R., Couto, G.G. Síntese de fluidos magnéticos à base de nanopartículas de níquel In: 17º. Encontro Regional da SBQ – Regional IPWS, 2009, Araraquara.

---

## **PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS**

**1.** Apresentação de Pôster / Painel no (a) **XIV Encontro da SBPMat**, 2015. (Congresso)

Synthesis of silver nanoparticles in Langmuir Monolayer.

**2.** Apresentação de Pôster / Painel no (a) **XIII Encontro da SBPMat**, 2014. (Congresso)

Photopolymerization of maleic acid in a superparamagnetic iron oxide nanoparticle (SPIONs) surfaces.

**3.** Apresentação de Pôster / Painel no (a) **XXIII Congresso de Iniciação Científica - 1ª Fase**, 2011. (Congresso)

Estudo das propriedades magnéticas de nanopartículas de níquel para preparação de fluidos magnéticos aquosos.

**4.** Apresentação de Pôster / Painel no (a) **34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2011. (Congresso)

Fluidos magnéticos aquosos à base de nanopartículas de níquel.

**5. 41ª Semana da Química**, 2011. (Simpósio)

**6.** Apresentação de Pôster / Painel no (a) **XXII Congresso de Iniciação Científica - 1ª Fase**, 2010. (Congresso)

Estudo da estabilidade coloidal de fluidos magnéticos de níquel variando o agente de superfície.

**7.** Apresentação de Pôster / Painel no (a) **33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2010. (Congresso)

Síntese de nanopartículas Ni recobertas com PEG para obtenção de fluidos magnéticos.

**8. VIII Evento de educação em Química**, 2010. (Simpósio)

**9. 40ª Semana da Química**, 2010. (Simpósio)

**10.** Apresentação de Pôster / Painel no (a) **XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP**, 2009. (Congresso)

Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização e preparação de fluidos magnéticos.

**11.** Apresentação de Pôster / Painel no (a) **17º. Encontro Regional da SBQ –**

**Regional IPWS, 2009. (Congresso)**

Síntese de Fluidos Magnéticos à base de nanopartículas de níquel.

**12. XXXIX Semana da Química, 2009. (Simpósio)**

.

**13. VII Evento de Educação em Química, 2009. (Simpósio)**

.

**14. II Seminário de Extensão Universitária: "Avaliação", 2008. (Seminário)**

.

**15. XI Feira de Profissões UNESP, 2008. (Feira)**

.

**16. VI Evento de Educação em Química, 2008. (Simpósio)**

---

**ORGANIZAÇÃO DE EVENTOS, CONGRESSOS, EXPOSIÇÕES E FEIRAS**

**ASSIS, D. R.**; ALMEIDA, S. C. A.; ALVES, M. G.; ALVES, M. G.; BERTONCELLO, R. F.; BOSSATO, C. A. G.; CARVALHO, A. C. G. V.; CHAGAS, A. F.; CHISTOVAM, L. M.; CISTERNA, H. V. M.; FERREIRA, V. G.; HARB, S. V.; Mazzeu, B. F.; OLIVEIRA, M. C. Q.; PIAZZA, R. D.; PICCOLI, J. P.; ROSATI, C. B.; Sayão, F. A.. 40ª Semana da Química - A Química promovendo a qualidade de vida. 2010. (Congresso).

*Dedico este trabalho aos  
meus  
pais, Nivaldo e Ana e minha  
irmã, Danielle por  
idealizarem esse sonho  
comigo.*

## AGRADECIMENTOS

A meu orientador Prof. Dr. Miguel Jafelicci Júnior pelo privilégio de sua orientação, pelos seus incentivos e consideração com o meu trabalho, pela confiança no meu trabalho e por sua grande amizade. Os conhecimentos adquiridos durante este período são de valor inestimável para minha formação acadêmica e científica.

Meus agradecimentos a Prof<sup>a</sup>. Dra. Marian Rosaly Davolos, do Laboratório de Luminescência do departamento de Química Inorgânica pela sua grande ajuda e contribuição para a preparação dos filmes de Langmuir-Blodgett. Obrigado por sempre estar pronta a me atender em sua sala esclarecendo dúvidas e principalmente por ter cedido a cuba de Langmuir para a preparação dos filmes.

Aos professores Dr. Denis Godói e Dra. Elisete Batista pela avaliação e contribuição ao meu trabalho na etapa de qualificação. Suas contribuições foram de grande importância para o enriquecimento do meu trabalho.

Também quero agradecer ao professor Dr. Rodrigo Marques que juntamente com o professor Miguel gerencia nosso laboratório. Obrigado pela sua contribuição científica e pelos seus conselhos.

Agradeço ao Higor do Laboratório de materiais luminescentes que me ensinou a operar a cuba de Langmuir e a preparar os filmes. Muito obrigado pelos seus ensinamentos, paciência e colaboração.

Aos meus amigos e colegas do Laboratório de Materiais Magnéticos e Colóides: aos antigos (Giselle, Maria, Wesley, Eloiza, Caio, Taciane e Rafael) e aos novos (Rodolfo, Jaime, Juliana, Carol Rocha, Carol Telatin, Vladmir e Bruno) pelo auxílio na realização dos experimentos, pela discussão científica e momentos de descontração.

Não poderia me esquecer de agradecer aqueles que me suportaram durante o desenvolvimento deste trabalho, sempre prontos para me ouvir e incentivar. Ana Flávia, Laize, Bruna Manfroí, Bruna Bergamin, Gustavo Saito e Shayene vocês são demais.

Aos técnicos: Sérgio (Medidas no infravermelho - IQ/UNESP - Araraquara), Naira (UV-Vis e emissão eletrônica - IQ/UNESP – Araraquara), Diego (Análises de MEVT e EDX - LCE/UFSCar), Manoel (Magellan – LCE/UFSCar) e Neide (DRX - IQ/UNESP - Araraquara) pela paciência, compreensão e prontidão para execução das análises. Minha gratidão a todos os funcionários do Instituto de Química partes fundamentalmente importantes durante o curso de mestrado.

Aos meus pais e minha irmã, por todo o esforço e sacrifício que fizeram para minha formação. Agradeço a vocês pelas orações, suporte espiritual, pela força nos momentos difíceis e principalmente por sempre acreditarem no meu potencial. Amo muito vocês.

À FAPESP e CNPq pelo suporte financeiro indispensável para a realização deste projeto e a bolsa de mestrado adquirida. A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento e conclusão desta dissertação.

*”O meu povo está sendo  
destruído por falta de  
conhecimento” (Oséias 4:6).*

*“A mente que se abre a uma  
nova idéia jamais voltará ao  
seu tamanho original.”  
Albert Einstein*

## RESUMO

A auto-organização é uma das ferramentas mais versáteis e mais poderosas para a estruturação de nanopartículas em duas ou três dimensões. A técnica de Langmuir - Blodgett é o método mais promissor para a produção de filmes bidimensionais organizados de tensoativos, polímeros e nanopartículas (NPs), porque proporciona um bom controle da espessura e a homogeneidade da monocamada e de multicamadas. Esse trabalho visa sintetizar nanopartículas de Ag na interface ar-água utilizando filmes de Langmuir-Blodgett de surfactantes como suportes. A síntese das NPs de Ag na interface ar/água foi realizada de acordo com a metodologia de Khomutov e colaboradores. Foi possível sintetizar as NPs de Ag através do espalhamento da mistura das soluções de sulfadiazina de prata e ácido esteárico com razão molar de 1:1. As imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução mostram que a ausência de ácido esteárico melhorou a organização das NPs durante a síntese na interface ar/água. A composição química das NPs de prata foi determinada através da espectroscopia de energia dispersiva de raios X acoplada ao microscópio eletrônico operando no modo de varredura. Um estudo comparativo foi feito preparando-se filmes de NPs de Ag. As nanopartículas de Ag recobertas com dodecil sulfato de sódio foram sintetizadas de acordo com o método descrito por Song. As nanopartículas de Ag recobertas com polietilenoglicol ( $MM \approx 3400 \text{ g.mol}^{-1}$ ) e com ácido oléico/oleilamina foram sintetizadas pelo método poliol. Os difratogramas de raios X confirmaram a composição e a fase obtida em cada amostra. Foi estudada a composição do recobrimento das NPs através da espectroscopia na região do infravermelho e quantificado através das análises termogravimétricas. A preparação dos filmes LB de todas as amostras foi feita de acordo com o método descrito por Shin. Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução observa-se que somente os filmes LB das nanopartículas de Ag recobertas com ácido oléico e oleilamina apresentam uma organização a longo alcance. Durante a formação dos filmes das amostras recobertas com SDS e com PEG3400 as nanopartículas agregaram prejudicando a organização do sistema. Esse processo de agregação pode ser atribuído a falta de surfactante na superfície das NPs ou ao excesso de polímero que aprisiona as nanopartículas no meio de suas cadeias carbônicas interferindo na organização de NPs.

**Palavras-chave:** Filmes de Langmuir-Blodgett. Nanopartículas de prata. Sulfadiazina de prata. Interface ar-água.

## ABSTRACT

Self-assembly is one of the most powerful and versatile tools for structuring nanoparticles in two or three dimensions. The Langmuir–Blodgett (LB) technique is the most promising method for production of organized surfactants, polymers, and nanoparticles (NPs) two-dimensional films, because it provides good control of the thickness and homogeneity of the mono and multilayer. This paper aims to synthesize silver nanoparticles in the air-water interface using surfactants Langmuir-Blodgett films such as “templates”. The synthesis of Ag NPs in the air / water interface was performed according the Khomutov methodology <sup>[1]</sup> it was possible to synthesize Ag NPs by spreading the mixture of silver sulfadiazine solutions and stearic acid molar ratio 1: 1. Field emission gun scanning electron microscope (FEG-SEM) images show that the absence of stearic acid improved the arrangement of NPs during synthesis in the air / water interface. The chemical composition of silver NPs was determined by energy dispersive X-ray spectroscopy attached to the electron microscope operating in scan mode. A comparative study was made preparing Ag NPs films. The Ag nanoparticles coated with sodium dodecyl sulfate were synthesized according to the method described by Song. The Ag nanoparticles coated with polyethylene glycol (MW  $\approx$  3400 g / mol) and oleic acid / oleylamine was synthesized by the polyol method. The X-ray diffraction confirmed the composition and phase obtained in each sample. It studied the composition of the coating of NPs through spectroscopy in the infrared region and quantified through thermogravimetric analysis. The preparation of LB films of a silver nanoparticles covered with oleic acid and oleylamine (Ag@AO/OL) was done according to the methodology described by Shin et al. The images obtained by electron microscopy high resolution scan can be observed that only the LB films of Ag nanoparticles coated with oleic acid and oleylamine have an organization-reaching. During the formation of the films of the other samples the aggregated nanoparticles damaging the system organization. This aggregation process may be attributed to the lack of surfactant on the surface of the NPs or excess polymer which entraps the nanoparticles in the middle of their carbon chains interfering with NPs organization.

**Keywords:** Langmuir-Blodgett films. Silver nanoparticles. Silver sulfadiazine. Air-water interface.

## SUMÁRIO

|                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b>                                                                                   | 21 |
| <b>2 OBJETIVOS</b>                                                                                    | 24 |
| <b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>                                                                        | 25 |
| <b>3.1 Filmes Finos</b>                                                                               | 25 |
| <b>3.2 Filmes de Langmuir</b>                                                                         | 28 |
| 3.2.1 <i>Propriedades dos filmes finos</i>                                                            | 29 |
| 3.2.2 <i>Cuba de Langmuir</i>                                                                         | 30 |
| 3.2.3 <i>Isotermas de pressão x área molecular (<math>\pi \times A</math>)</i>                        | 32 |
| 3.2.4 <i>Filmes de Langmuir - Blodgett</i>                                                            | 34 |
| 3.2.5 <i>Filmes de Langmuir - Schaefer</i>                                                            | 36 |
| <b>3.3 Filmes LB de nanopartículas metálicas</b>                                                      | 37 |
| 3.3.1 <i>Espalhamento Raman Intensificado por superfície (SERS)</i>                                   | 40 |
| <b>3.4 Síntese de nanopartículas metálicas na interface líquido – ar de filmes de Langmuir</b>        | 43 |
| <b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b>                                                                          | 47 |
| <b>4.1 Materiais e Reagentes</b>                                                                      | 47 |
| <b>4.2 Preparação e caracterização de filmes de NPs de Ag</b>                                         | 48 |
| 4.2.1 <i>Síntese das NPs de prata recobertas com dodecil sulfato de sódio (Ag@SDS)</i>                | 48 |
| 4.2.2 <i>Síntese das NPs de prata recobertas com polietilenoglicol (Ag@PEG3400)</i>                   | 49 |
| 4.2.3 <i>Síntese das NPs de prata recobertas com ácido oleico e oleilamina (Ag@AO/OL)</i>             | 50 |
| 4.2.4 <i>Preparação dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett das NPs de Ag</i>                      | 51 |
| <b>4.3 Síntese in situ das nanopartículas de prata na interfase ar-água e a preparação dos filmes</b> | 51 |
| <b>4.4 Técnicas de caracterização</b>                                                                 | 51 |
| 4.4.1 <i>Difração de raios X (X-ray diffraction, XDR)</i>                                             | 51 |
| 4.4.2 <i>Análise térmica</i>                                                                          | 52 |
| 4.4.3 <i>Espectroscopia no Infravermelho (IV)</i>                                                     | 53 |

|                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.4.4 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)                         | 54 |
| 4.4.5 Microscopia eletrônica                                                                        | 54 |
| 4.4.6 Espalhamento dinâmico de luz (DLS)                                                            | 55 |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>                                                                    | 57 |
| <b>5.1 Filmes de Langmuir – Blodgett de NPs de</b>                                                  | 57 |
| 5.1.1 Caracterização das NPs de Ag                                                                  | 57 |
| 5.1.2 Análise do grau de polidispersão das NPs de prata                                             | 68 |
| 5.1.3 Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) das NPs de Ag                                     | 71 |
| <b>5.2. Filmes de Langmuir-Blodgett de NPs de Ag sintetizadas in situ na interface gás- líquido</b> | 79 |
| <b>6 CONCLUSÕES</b>                                                                                 | 85 |
| <b>REFERÊNCIAS</b>                                                                                  | 87 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1</b> - Imagens de MET de (a) nanoesferas de ouro, (b) nanobastões de ouro e (c) nanoprismas de prata, com as respectivas fotografias das dispersões onde as diferentes cores ocorrem em função (d) do aumento do diâmetro das nanoestruturas, (f) do aumento da relação comprimento/largura dos nanobastões e (f) com o aumento no tamanho lateral dos prismas. .... | 21 |
| <b>Figura 2</b> - Representação esquemática de preparação de filmes utilizando a técnica “Casting”. ....                                                                                                                                                                                                                                                                        | 25 |
| <b>Figura 3</b> - Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “dip coating” ....                                                                                                                                                                                                                                                                            | 26 |
| <b>Figura 4</b> - Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “spin-coating” ....                                                                                                                                                                                                                                                                           | 26 |
| <b>Figura 5</b> - Representação esquemática da preparação de um filme <i>Layer – by – Layer</i> de uma bicamada.....                                                                                                                                                                                                                                                            | 27 |
| <b>Figura 6</b> - Ilustração das forças de atração entre as moléculas na superfície e no interior de um líquido.....                                                                                                                                                                                                                                                            | 29 |
| <b>Figura 7</b> - Cuba de Langmuir utilizada no preparo de filmes de Langmuir .....                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 31 |
| <b>Figura 8</b> - Isoterma $\pi \times A$ e representação esquematizada das fases de uma monocamada de Langmuir em função do nível de auto-organização das moléculas.....                                                                                                                                                                                                       | 32 |
| <b>Figura 9</b> - Deposição de Filmes de Langmuir – Blodgett em substratos hidrofílicos (à esquerda) e em substratos hidrofóbicos (à direita).....                                                                                                                                                                                                                              | 34 |
| <b>Figura 10</b> - Tipos de filmes (X, Y e Z) obtidos pelo método de Langmuir – Blodgett.....                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 35 |
| <b>Figura 11</b> - Representação esquemática da fabricação de filmes de Langmuir-Schaefer.....                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 37 |
| <b>Figura 12</b> - Esquema da deposição LB do complexo poli (maleico monoéster) /nanopartículas $Fe_3O_4$ . ....                                                                                                                                                                                                                                                                | 40 |
| <b>Figura 13</b> - Ilustração esquemática do procedimento de fabricação nanoestruturas moleculares 2D auto-organizadas contendo <i>nanoclusters</i> estabilizados por ligantes a partir da formação de uma monocamada de Langmuir na interface gás-líquido com subsequente deposição das monocamadas pela técnica LB. ....                                                      | 44 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 14</b> - Estrutura química dos surfactantes e polímeros utilizados na síntese das nanopartículas.....                                                                                                                                                                                                                       | 48 |
| <b>Figura 15</b> - Fotografia do sistema montado para a síntese das NPs de Ag@SDS .....                                                                                                                                                                                                                                               | 49 |
| <b>Figura 16</b> - Fotografias de cada etapa da síntese das NPs de Ag@: (a) Antes do aquecimento, após atingir (b) 50°C e (c) 80° C.....                                                                                                                                                                                              | 50 |
| <b>Figura 17</b> - Fotografia de cada etapa da síntese das NPs de Ag@AO/OL: (a) Antes do aquecimento, (b) a 60°C antes da adição de ácido oléico e oleilamina e (c) a 80°C após a adição de ácido oléico e oleilamina.....                                                                                                            | 50 |
| <b>Figura 18</b> - Difractogramas de raios X das amostras de NPs de Ag recobertas com SDS e com PEG3400. ....                                                                                                                                                                                                                         | 57 |
| <b>Figura 19</b> - Gráfico da razão NaBH <sub>4</sub> :SDS <i>versus</i> diâmetro médio da partícula...                                                                                                                                                                                                                               | 59 |
| <b>Figura 20</b> - Espectros FTIR das amostras de Ag@SDS. ....                                                                                                                                                                                                                                                                        | 61 |
| <b>Figura 21</b> - Espectro DR-FTIR para a amostra de Ag@PEG3400 e para o PEG-3400 puro.....                                                                                                                                                                                                                                          | 63 |
| <b>Figura 22</b> - Espectros DR-FTIR para as amostras de Ag@AO/OL. ....                                                                                                                                                                                                                                                               | 64 |
| <b>Figura 23</b> - Curvas termogravimétricas e DTA das amostras (a) <b>Ag@SDS5</b> e (b) <b>Ag@SDS6</b> (c) <b>Ag@PEG3400</b> e (d) <b>Ag@AO/OL</b> .....                                                                                                                                                                             | 66 |
| <b>Figura 24</b> - Espectro de absorção na região ultravioleta-visível das dispersões das amostras de NPs de prata sintetizadas.....                                                                                                                                                                                                  | 69 |
| <b>Figura 25</b> - Isotermas $\pi$ xA dos filmes de Langmuir preparados a partir da amostra de nanopartículas de prata recobertas por dodecil sulfato de sódio ( <b>Ag@SDS6</b> ).....                                                                                                                                                | 71 |
| <b>Figura 26</b> - Imagem digital do filme de Langmuir da dispersão de NPs de Ag@SDS6 (5 mg . mL <sup>-1</sup> ) nas pressões de superfície (a) 15 mN . m <sup>-1</sup> , (b) 45 mN . m <sup>-1</sup> , (c) 55 mN . m <sup>-1</sup> .....                                                                                             | 73 |
| <b>Figura 27</b> - Imagens STEM: (a) campo claro; (b) campo escuro; (c) HAADF (“ <i>High Angle Anular Dark Field</i> ”) e ((d) elétrons secundários; dos filmes LB de NPs da amostra Ag@SDS6 depositadas nas pressões de superfície: I.) 15 mN . m <sup>-1</sup> , II.) 45mN . m <sup>-1</sup> e III.) 55 mN . m <sup>-1</sup> . .... | 74 |
| <b>Figura 28</b> - Isotermas $\pi$ xA dos filmes de Langmuir da amostra <b>Ag@PEG3400</b> . ....                                                                                                                                                                                                                                      | 76 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 29</b> - Fotos do filme de Langmuir da dispersão de NPs de Ag (1 mg . mL <sup>-1</sup> ) nas pressões de superfície (a) 10 mN m <sup>-1</sup> , (b) 20 mN m <sup>-1</sup> , (c) 30 mN m <sup>-1</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 76 |
| <b>Figura 30</b> - Imagens de FEG-SEM dos filmes LB da amostra <b>Ag@PEG3400</b> com um aumento de (a) 10.000 vezes (b) 30.000 vezes. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 77 |
| <b>Figura 31</b> - Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir da amostra <b>Ag@AO/OL</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 78 |
| <b>Figura 32</b> - Imagens de FEG-SEM dos filmes LB da amostra <b>Ag@AO/OL</b> com um aumento de (a) 100.000 vezes (b) 200.000 vezes. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 78 |
| <b>Figura 33</b> - Isotermas de Langmuir dos diferentes sistemas. Curva 1: Solução 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> de ácido esteárico em clorofórmio espalhada sobre água; Curva 2: Solução 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> de sulfadiazina de prata em clorofórmio espalhada sobre água; Curva 3: Monocamada mista de SDAg com ácido esteárico em razão molar de 1:1 espalhada sobre a água; Curva 4: Monocamada mista de SDAg com ácido esteárico em razão molar de 1:1 espalhada sobre uma solução aquosa de NaBH <sub>4</sub> (5mmol L <sup>-1</sup> ). O tempo de evaporação do solvente foi de 20 minutos.. .... | 81 |
| <b>Figura 34</b> - Imagem de FEG-SEM do Filme SDAg_AE preparado a partir das nanopartículas de prata sintetizadas <i>in situ</i> na cuba de Langmuir.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 82 |
| <b>Figura 35</b> - Imagem FEG-SEM em campo escuro do Filme SDAg_AE (à esquerda) e espectro de EDX de um grupo de partículas (à direita). A região na qual o espectro de EDX foi registrado é indicada pela área 1 na imagem.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 82 |
| <b>Figura 36</b> - Imagem de FEG-SEM do Filme SDAg preparado a partir das nanopartículas de prata sintetizadas <i>in situ</i> na cuba de Langmuir.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 83 |
| <b>Figura 37</b> - Imagem FEG-SEM em campo escuro do Filme SDAg (à esquerda) e espectro de EDX de um grupo de partículas (à direita). A região na qual o espectro de EDX foi registrado é indicada pela área 1 na imagem. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 83 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1</b> - Reagentes e solventes orgânicos utilizados na síntese e caracterização das nanopartículas. ....           | 47 |
| <b>Tabela 2</b> - Condições experimentais utilizadas na preparação das NPs de <b>Ag@SDS</b> .. ....                         | 49 |
| <b>Tabela 3</b> - Valores de $2\theta$ e B utilizados para a estimativa do diâmetro médio das NPs de prata. ....            | 59 |
| <b>Tabela 4</b> - Atribuições das principais bandas de absorção dos espectros FTIR das amostras de <b>Ag@SDS</b> . ....     | 61 |
| <b>Tabela 5</b> - Atribuições das principais bandas de absorção dos espectros de DR-FTIR da amostra <b>Ag@PEG3400</b> ..... | 62 |
| <b>Tabela 6</b> - Atribuições das principais bandas de absorção dos espectros de DR-FTIR da amostra <b>Ag@AO/OL</b> .....   | 64 |
| <b>Tabela 7</b> - Diâmetro hidrodinâmico e índice de polidispersão das dispersões aquosas das nanopartículas de Ag. ....    | 71 |

## LISTA DE ABREVIATURAS

A – área ocupada pela monocamada

$A_m$  – área ocupada por molécula

$A_s$  – área do suporte sólido

$A_t$  – área da monocamada transferida

AO – ácido oléico

B – largura a meia altura em radianos

C - colapso

cfc – cúbico de face centrado

$D_{hkl}$  – diâmetro médio de cristalito

DRX – difratometria de Raios X

DSL – espalhamento dinâmico da luz

FEG-SEM – Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (*Field emission gun scanning electron microscopy*)

FWHM – *full weigh half maximum*

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

G – fase gasosa

FTIR – infravermelho

LB – Langmuir – Blodgett

LbL - *layer-by-layer*

LC – fase líquido condensado

LE – fase líquido expandido

LS - Langmuir – Schaefer

MET – microscopia eletrônica de Transmissão

MEV – microscopia eletrônica de varredura

$N_m$  – número de moléculas anfifílicas

NPs – nanopartículas

OL – oleilamina

pH – potencial hidrogeniônico

PEG – polietilenoglicol

RT – razão de transferência

S – fase sólido

SDS – dodecil sulfato de sódio

SERS – espalhamento Raman intensificado por superfície (do inglês

STEM – microscopia eletrônica de varredura por transmissão (do inglês *Scanning transmission electron microscopy*)

TGA – análise termogravimétrica

u.a. – unidades arbitrárias

$U_E$  – mobilidade eletroforética

2D – bidimensional

3D - tridimensional

$\Delta V$  – potencial de superfície

$\epsilon$  - constante dielétrica

$\gamma$  – tensão superficial

$\pi$  - pressão de superfície

$\theta$  – ângulo de incidência dos raios X no cristal

$\theta_B$  – ângulo de difração de Bragg

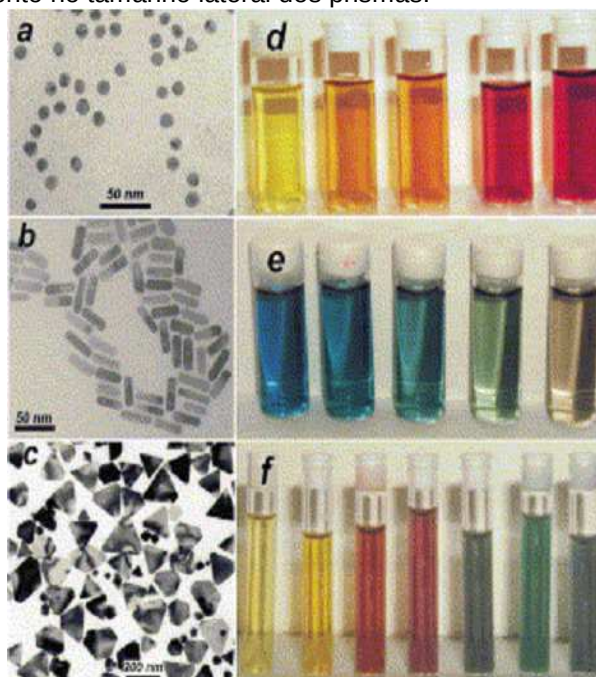
$\zeta$  – potencial zeta

# 1 INTRODUÇÃO

Atualmente existe um grande interesse nos materiais que possuem dimensões entre 1 e 100 nm, chamados de nanomateriais. Neste contexto as nanopartículas metálicas vêm sendo estudadas por exibir propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas e catalíticas que são significativamente diferentes das propriedades do material estendido (*bulk*), devido suas dimensões nanométricas e consequentemente elevada área superficial disponível. Assim, suas propriedades são fortemente influenciadas não só pelo tamanho e pela forma, mas pela composição da sua superfície, organização espacial e pelas interações com o ambiente químico.<sup>1</sup>

Quando o tamanho de uma partícula metálica é reduzido mudanças significativas ocorrem em sua estrutura eletrônica. Primeiro, a separação energética entre as bandas de valência (HOMO) e as bandas de condução (LUMO) tornam-se maior que o valor observado nos cristais do mesmo material e, portanto a densidade de estados no nível de Fermi é alterada. Essas mudanças alteram significativamente as propriedades físicas que dependem dos elétrons, tais como as propriedades ópticas, as de condução elétrica e as magnéticas.<sup>2,3</sup> Como exemplo, a Figura 1 mostra mudanças nas propriedades ópticas provocadas pela variação da forma e tamanho das nanopartículas de ouro e nanopartículas de prata.

**Figura 1** - Imagens de MET de (a) nanoesferas de ouro, (b) nanobastões de ouro e (c) nanoprismas de prata, com as respectivas fotografias das dispersões onde as diferentes cores ocorrem em função (d) do aumento do diâmetro das nanoestruturas, (f) do aumento da relação comprimento/largura dos nanobastões e (f) com o aumento no tamanho lateral dos prismas.



Fonte: Liz-Marzán, (2004)<sup>4</sup>.

A alta razão superfície/volume da matéria também interfere na estabilidade das nanopartículas. Quando expostas ao ar, sem uma camada protetora, as nanopartículas metálicas são facilmente oxidadas. A presença de uma camada de óxido sobre a superfície, por exemplo, de nanopartículas magnéticas altera significativamente propriedades tais como a magnetização de saturação e a anisotropia. Pode-se evitar a oxidação das partículas depositando uma camada de material inerte em sua superfície.<sup>3</sup> Neste contexto, a obtenção de nanopartículas com controle rigoroso da distribuição de tamanho, forma e composição tem fundamental importância para o estudo de materiais nanoestruturados e nanoparticulados.

Os interesses pela fabricação de filmes finos nano e micrométricos vem crescendo atualmente devido à variedade de propriedades elétricas, ópticas e magnéticas que se alteram com a mudança da composição, arranjo, conformação e funcionalização dessas nanoestruturas.<sup>1</sup> A organização de nanoestruturas mostra-se uma questão fundamental na nanociência. O desenvolvimento de estratégias racionais de organização é necessário para a construção de estruturas complexas com novas propriedades e também para a construção de nanodispositivos para o monitoramento de propriedades da matéria em larga escala.<sup>5</sup>

Atualmente, um grande desafio é o arranjo de nanoestruturas em matrizes bi ou tridimensionais. O método mais comum de construir nanoestruturas em duas e três dimensões (2D e 3D) envolve a síntese das NPs em solução por meio de métodos químicos e em seguida, anexando-as a vários substratos usando interações atômicas e moleculares adequadas, tais como forças de van der Waals, eletrostáticas e covalentes.<sup>6</sup>

Durante o processo de automontagem, os filmes bidimensionais são produzidos pelas interações interpartículas. Para produzir de forma mais eficaz esses filmes 2D de NPs em substratos sólidos, muitos pesquisadores vêm utilizando várias técnicas de deposição, tais como o método de deposição camada por camada (*layer-by-layer*, LbL), a técnica de Langmuir-Blodgett (LB) e de spin-coating. A técnica de LB é o método mais promissor para a produção de filmes organizados de tensoativos, polímeros e NPs, porque proporciona um bom controle da espessura e da homogeneidade da monocamada, além de permitir o controle do número de monocamadas depositadas no substrato.<sup>6</sup>

Os filmes LB nanoparticulados podem ser preparados de duas maneiras: (i) com a utilização de NPs preparadas antes da sua incorporação no filme, seguida da

auto-organização dessas NPs na interface gás-líquido; (ii) as NPs são sintetizadas na interface utilizando filmes de Langmuir de surfactantes como suportes para o crescimento das nanopartículas.<sup>7,8</sup>

A vantagem dessa abordagem é a combinação da preparação da monocamada com a técnica convencional LB permitindo o controle da organização das monocamadas e realizando a síntese das nanopartículas em diferentes estados físicos no meio reacional (sob distintos graus de compressão da monocamada): 2-D gás ou 2-D líquido. Isso também permite a deposição de monocamadas de nanopartículas sobre um substrato sólido para futuras caracterizações estruturais.<sup>9</sup>

Neste contexto, observa-se que novas propriedades são adquiridas devido a organização das nanopartículas. Assim, filmes com alta organização molecular tais como os LB, são de grande interesse científico e tecnológico como, por exemplo, na construção de dispositivos ópticos, foto/ eletroluminescentes, no desenvolvimento de sensores e biosensores, no estudo de membranas e mecanismo “chave-fechadura”, na pesquisa de células fotovoltaicas, na fabricação de transistores, memórias e na eletrônica orgânica em geral (OFETs, OLEDs, etc.).

## 2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho estão inseridos aos objetivos gerais do grupo de Materiais Magnéticos e de Coloides, e consistem na preparação e caracterização de filmes de Langmuir-Blodgett (LB) de nanopartículas metálicas organizadas na interface gás-líquido. Mais especificamente, este trabalho objetiva:

- (I) Síntese de nanopartículas de Ag recobertas com diferentes agentes de superfície: dodecil sulfato de sódio, polietilenoglicol ( $M \approx 3400 \text{ g. mol}^{-1}$ ) e ácido oléico e oleilamina.
- (II) Caracterização física, química e morfológica das nanopartículas de prata.
- (III) Preparação dos filmes de Langmuir-Blodgett a partir de dispersões em clorofórmio das nanopartículas de prata sintetizadas.
- (IV) Estudo do efeito do agente de superfície na estabilidade dos filmes Langmuir-Blodgett.
- (V) Síntese das nanopartículas de prata *in situ* em filmes de Langmuir utilizando compostos hidrofóbicos de prata
- (VI) Deposição e caracterização dos filmes de nanopartículas de prata formados na interface gás-líquido.

## 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

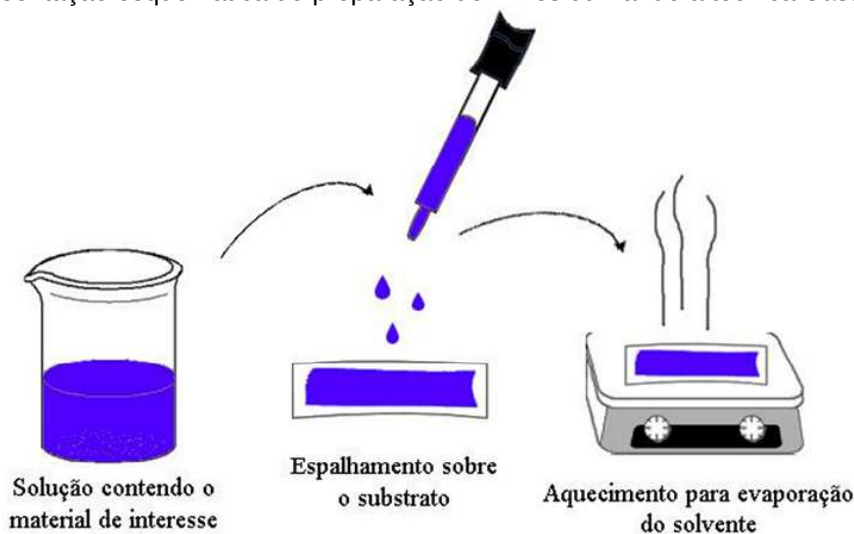
### 3.1 Filmes finos

Filmes finos é o termo que se aplica à matéria condensada, em que uma das dimensões é muito menor que as outras duas dimensões. Esses filmes podem ser imobilizados em uma superfície sólida ou líquida, conhecida como substrato. Esses filmes surgiram da necessidade de se obter estruturas altamente organizadas em escala molecular em que é possível controlar sua espessura e propriedades.<sup>10</sup>

Os filmes nanoestruturados podem ser construídos por arranjos de moléculas ou nanopartículas, organizadas em mono ou multicamadas, que interagem sinergeticamente gerando propriedades físicas e químicas diferentes daquelas de arranjos em volume estendido. Atualmente a pesquisa na área de obtenção desses filmes vem aumentando significativamente, levando a aplicações tais como: óptica integrada, sensores e biossensores, recobrimento de superfícies, agente de superfície para orientação de camadas e catálise.<sup>11</sup> Os filmes finos nanoestruturados podem ser produzidos por diferentes métodos dentre os quais pode-se citar:

**a) Filmes Fundidos (*Casting*):** essa técnica é baseada no espalhamento de uma solução da amostra sobre o substrato. Em seguida, evapora-se o solvente utilizado com auxílio de uma estufa e o filme é formado sobre a superfície do substrato. A **Figura 2** mostra a sequência da obtenção desses filmes utilizando a técnica *casting*. O controle da espessura desses filmes é controlado pela viscosidade da solução precursora.<sup>12</sup>

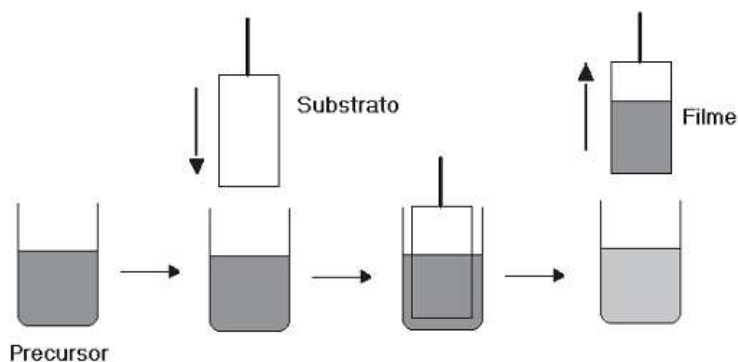
**Figura 2** - Representação esquemática de preparação de filmes utilizando a técnica *Casting*



Fonte: Teixeira (2012)<sup>12</sup>

**b) Filmes por imersão (*Dip coating*):** consiste em imergir e emergir perpendicularmente e com velocidade controlada, um substrato em uma solução precursora. Durante o movimento de emersão a suspensão é arrastada com o substrato, causando um aumento na área de evaporação, formando um filme delgado sobre o substrato. Esse processo deve ser isento de vibrações para que aconteça a deposição homogênea. A **Figura 3** mostra a representação esquemática da obtenção de filmes pela técnica de imersão “*dip coating*”.<sup>13</sup> Vários parâmetros devem ser controlados para o controle na espessura das camadas que constituem o filme e suas propriedades. Dentre estes parâmetros podemos citar: velocidade de imersão/emersão do substrato, ângulo de inclinação do substrato com relação à superfície do líquido, concentração e viscosidade da solução.<sup>12</sup>

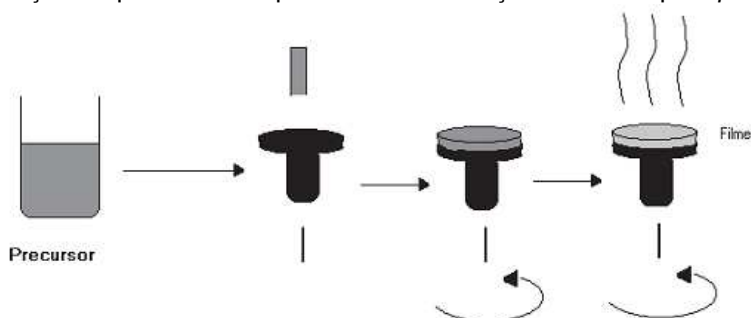
**Figura 3** - Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por imersão (*dip coating*)



Fonte: Nassar (2003)<sup>13</sup>

**c) Filmes *Spin coating*:** nessa técnica deposita-se um pequeno volume de uma solução no centro de um substrato preso a uma base rotatória, que em seguida, é colocada em movimento a alta velocidade (**Figura 4**). A aceleração centrípeta fará com que a solução se espalhe para formar uma película fina sobre a superfície do substrato.<sup>13</sup>

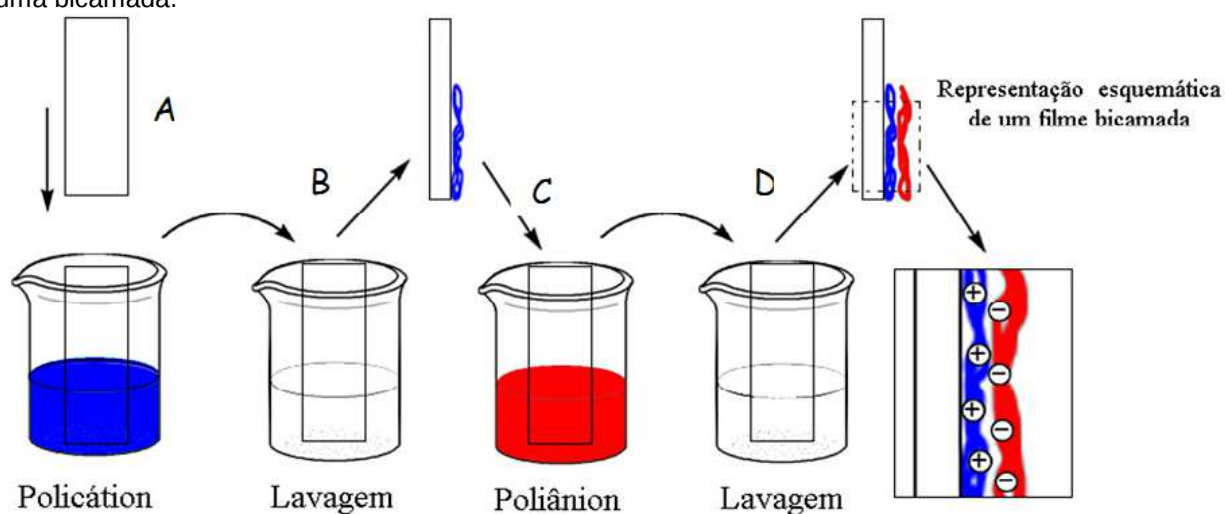
**Figura 4** - Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por *spin-coating*<sup>13</sup>



Fonte: Nassar (2003)<sup>13</sup>

**d) Filmes automontados (*Layer – by – Layer (LbL)*):** os filme automontados são formados pela adsorção espontânea de moléculas (ou macromoléculas) sobre um substrato sólido camada a camada. A partir dos filmes automontados foi desenvolvida a técnica de filmes automontados do tipo camada por camada. O processo inicia-se com a imersão de um substrato sólido, previamente limpo, em uma solução aquosa do material a ser depositado. Logo em seguida, o filme é lavado e seco e depois a monocamada é imersa em uma solução contendo outro material formando bicamadas e repetindo esse procedimento quantas vezes o número de camadas desejado (**Figura 5**).<sup>14</sup>

**Figura 5** - Representação esquemática da preparação de um filme automontado *Layer by Layer* de uma bicamada.



Fonte: Teixeira (2012)<sup>12</sup>

A técnica *LbL* exige o controle de vários parâmetros como: o tipo de substrato, a concentração, o pH e a força iônica das soluções utilizadas. Esta técnica independe da forma e do tipo do substrato empregado e exige um aparato experimental muito simples e economicamente viável.<sup>12</sup>

**e) Filmes de Langmuir – Blodgett (LB):** são formados na interface ar-água, ou de uma forma mais geral, na interface gás-líquido. Elas são formadas pelo espalhamento de moléculas com características anfifílicas na interface ar-água, seja por soluções diluídas ou pelo pequeno volume aplicado. Esses filmes são preparados na cuba de Langmuir, que possui um compartimento raso que contém a subfase, o sensor de tensão superficial, geralmente uma placa de Wilhelmy, e barreiras móveis, utilizadas para comprimir a monocamada formada na superfície.<sup>15</sup>

Dentre as técnicas de preparação de filmes finos destacam-se as técnicas LB e LbL por proporcionarem o controle de parâmetros como a espessura e o

empacotamento molecular, permitindo organizar as moléculas individualmente em arquiteturas altamente ordenadas. Assim pode-se planejar a preparação dos filmes de acordo com as propriedades desejadas, podendo incorporar cromóforos ou grupos funcionais entre essas moléculas.<sup>12</sup> Neste trabalho foi utilizado a técnica de Langmuir – Blodgett para preparar todos os filmes de nanopartículas metálicas.

### 3.2 Filmes de Langmuir

Os filmes interfaciais vêm sendo relatados há muito tempo atrás sendo utilizados, pelos babilônios, para a previsão do futuro. Em 1774, Benjamim Franklin estudou o espalhamento de óleo em um tanque de água. Também estudou o efeito calmante desses filmes de óleo, quando ele espalhou uma colher de chá de óleo sobre a superfície da lagoa Clapham Common.<sup>16</sup> Ele notou que o óleo se espalha sobre a superfície da água como um filme com a espessura menor que 2 nm.<sup>15</sup>

Cerca do ano 1870, Lorde Rayleigh mediu a área ocupada por certo volume de óleo na superfície da água e calculou a espessura do filme de óleo formado. Agnes Pockels (1891), trabalhando na cozinha da casa de seus pais, descobre como manipular esses filmes de óleo na água desenvolvendo um equipamento capaz de medir a área exata de um filme de óleo. Este equipamento foi o precursor da cuba de Langmuir. Suas ideias, expressas em cartas para o Lord Rayleigh, foram publicadas na revista Nature em 1891. Em 1899 Rayleigh sugeriu que esses filmes tinham a espessura do tamanho de uma molécula, desenvolvendo os fundamentos para o estudo de monocamadas moleculares insolúveis.<sup>17</sup>

Na década de 1930, Irving Langmuir foi o primeiro a observar a grande estabilidade dos filmes monomoleculares adsorvidos em filamentos de tungstênio e platina, e desenvolveu, depois de experiências com filmes de óleo sobre a água, uma teoria geral dos filmes adsorvidos, incluindo estudos de suas propriedades catalíticas. A denominação monocamada de Langmuir foi dada em sua homenagem, pois este realizou trabalhos pioneiros que fundamentaram esta área de pesquisa. Katherine Blodgett, por muito tempo, foi colaboradora de Langmuir. Juntos, eles desenvolveram a teoria de filmes transferidos para suportes sólidos. Por sua imensa contribuição para o desenvolvimento da tecnologia de filmes finos o método de preparação desse tipo de filme ficou conhecido como Langmuir – Blodgett.<sup>18</sup>

Os filmes de Langmuir são filmes finos nanoestruturados com espessura monomolecular que se formam sobre uma superfície de uma subfase, geralmente

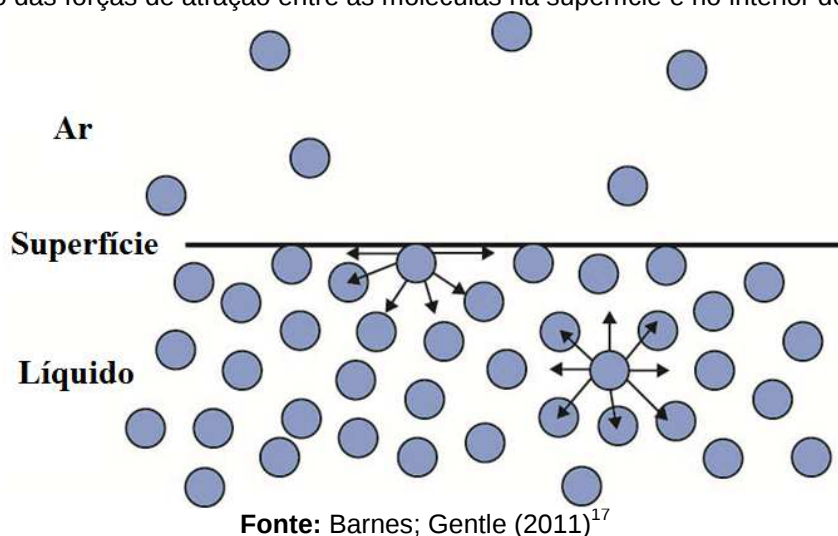
aquosa.<sup>15</sup> São normalmente constituídos por moléculas anfifílicas, que têm regiões polares e apolares bem definidas, e insolúveis. Os filmes de Langmuir – Blodgett (LB) são obtidos pela transferência de filmes de Langmuir da superfície da água para substratos sólidos, o que é conseguido pela imersão e emersão sucessiva deste último através da interface. O segmento hidrofílico (polar) da molécula direciona-se para a subfase aquosa enquanto o segmento hidrofóbico (apolar) orienta-se em direção ao ar.<sup>16</sup> A força motriz que leva este tipo de organização é o chamado efeito hidrofóbico, que leva as moléculas a se orientarem de forma a reduzir a energia livre da interface.<sup>11</sup>

### 3.2.1 Propriedades dos filmes finos

As propriedades da monocamada dependem do equilíbrio entre grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na molécula. Dentre as principais propriedades estão: a tensão superficial, a pressão de superfície e o potencial de superfície.

**a) Tensão superficial ( $\gamma$ ):** a tensão superficial está relacionada à diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior de uma fase. Em um líquido, as moléculas que estão no interior estão sujeitas a um gradiente de forças no qual a força resultante é igual a zero, pois estas moléculas estão totalmente cercadas pelas moléculas circunvizinhas.<sup>10,17</sup> Já as moléculas na superfície estão submetidas às forças de atração não equilibradas, devido a uma força resultante em direção ao interior do líquido (**Figura 6**).

**Figura 6** - Ilustração das forças de atração entre as moléculas na superfície e no interior de um líquido



A existência da força resultante na superfície faz com que as moléculas tendam a se deslocar da superfície para o interior do líquido e, portanto apresentem um

conteúdo energético superior às moléculas do seio da fase. A fim de reduzir a energia livre total do meio, a área superficial deve ser minimizada de forma que a superfície tenderá a contrair-se espontaneamente. Então, define-se como tensão superficial a resistência ao aumento da área de superfície. A presença de um segundo componente pode tanto aumentar ou diminuir a tensão superficial da água.

**b) Pressão de superfície ( $\pi$ ):** a definição de pressão de superfície é a diferença entre a tensão superficial de um líquido puro, geralmente água ( $\gamma$  igual a  $72,8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ ) e a tensão superficial deste líquido contendo moléculas de caráter anfifílico na superfície, calculada conforme a **Equação 1**,

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (1)$$

com,  $\gamma_0$  igual à tensão superficial do líquido puro e  $\gamma$  é a medida da tensão superficial após a deposição de moléculas na superfície <sup>10</sup>

A pressão de superfície pode ser medida de diversas formas, porém, a mais usual é pelo método de placa de Wilhelmy, que determina a força devida a tensão de superfície sobre a placa suspensa parcialmente imersa na subfase. Após o posicionamento das moléculas na superfície e a formação do filme, a tensão superficial tende a diminuir, logo, a pressão de superfície aumenta. <sup>10</sup>

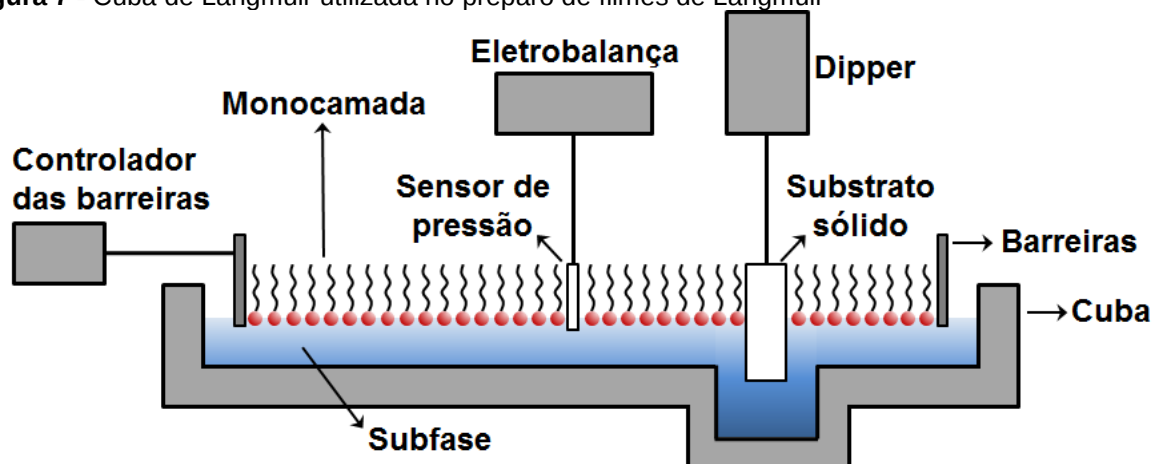
**c) Potencial de superfície ( $\Delta V$ ):** O potencial de superfície é a diferença de potencial elétrico entre uma superfície aquosa contendo moléculas na sua interface, formando um filme de Langmuir, e uma superfície sem monocamada. Essa diferença de potencial surge devido à presença de dipolos elétricos permanentes do material que compõe o filme ou a dupla região formada na interface filme/água, quando trata-se de uma molécula anfifílica. Esta técnica é mais sensível que a pressão de superfície, assim, modificações mínimas no arranjo molecular influenciam na orientação do momento de dipolo e, conseqüentemente, no valor do potencial, enquanto que não são suficientes para afetar significativamente a pressão de superfície. <sup>10</sup>

### 3.2.2 Cuba de Langmuir

Os filmes de Langmuir são preparados na cuba de Langmuir (**Figura 7**), a qual consiste em um recipiente geralmente de Teflon®, contendo na maioria das vezes água ultrapura, denominada subfase, sobre a qual o filme será formado. Em alguns

casos a subfase pode conter sais e outros compostos, introduzidos de maneira controlada, para propiciar a força iônica e o pH adequados para estabilizar o filme.<sup>17</sup>

**Figura 7** - Cuba de Langmuir utilizada no preparo de filmes de Langmuir



Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

A solução utilizada para a obtenção das monocamadas é feita solubilizando um composto em um solvente orgânico volátil, e espalhada sobre a água com uma microseringa.<sup>12</sup> O solvente utilizado deve possuir um coeficiente de espalhamento positivo e ser insolúvel na subfase. Geralmente são usados como solventes, hexano, benzeno e clorofórmio, mas algumas vezes é necessário aumentar a solubilidade da molécula anfifílica tornando o solvente mais polar com a adição de pequenas quantidades de metanol.<sup>17</sup>

A cuba possui duas barreiras para a compressão do filme. Após a evaporação do solvente, a monocamada de Langmuir formada pode ser comprimida ou expandida pelas barreiras móveis. A partir da área ocupada pela monocamada ( $A$ ) e o número de moléculas anfifílicas ( $N_m$ ) espalhadas na superfície pode-se calcular um parâmetro importante que é a área ocupada por molécula ( $A_m$ ) de acordo com a **Equação 2**,<sup>17</sup>

$$A_m = \frac{A}{N_m} . \quad (2)$$

A pressão superficial pode ser medida através da diferença entre a tensão superficial da subfase aquosa limpa e após a formação da monocamada. Comumente é empregado o método da placa de Wilhelmy. Este método utiliza uma placa fina, usualmente mica, platina, ou mesmo papel de filtro, que é suspenso por uma balança sensível, tocando a superfície líquida. Assim uma medida absoluta é feita pela determinação da força que atua em todo o perímetro da placa, quando esta é

parcialmente imersa. Desta forma a tensão superficial pode ser conhecida através da pesagem da lamínula ou papel em contato com a superfície líquida.<sup>10,17</sup>

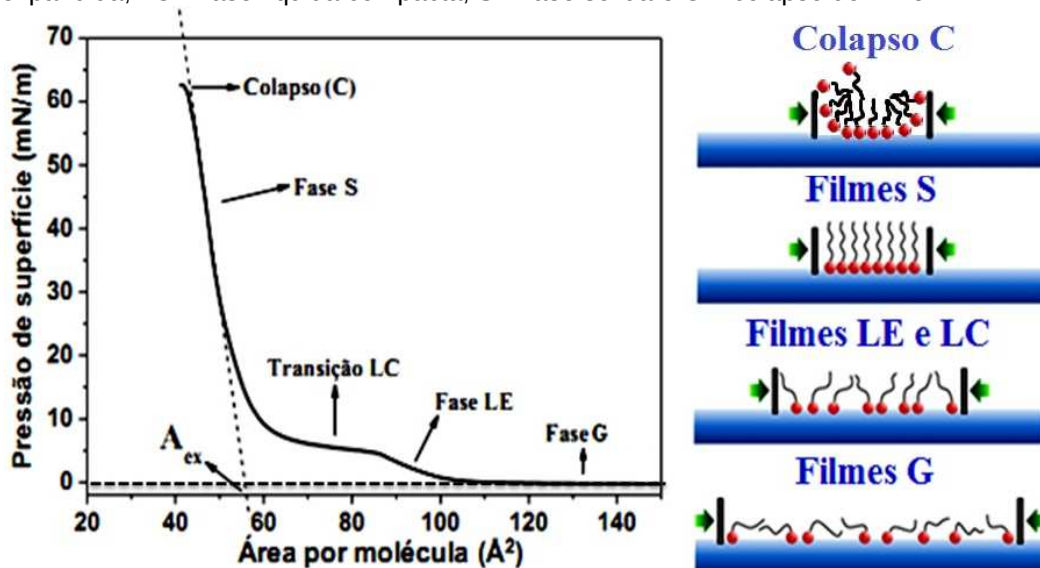
É essencial que o ângulo de contato do líquido com a placa de Wilhelmy seja igual a zero. No passado, usavam-se placas de mica, vidro ou platina. Porém eram necessários procedimentos drásticos para a limpeza e garantir um ângulo de contato igual a 0°. Em 1977 Gaines, sugeriu a utilização de placas feitas de papel de filtro, em que a placa é saturada com o líquido e forma uma superfície do líquido sobre o papel assegurando que o ângulo de contato é zero.<sup>17</sup>

### 3.2.3 Isotermas de pressão de superfície x área molecular ( $\pi \times A$ )

Utilizando-se uma cuba de Langmuir, é possível acompanhar a variação da pressão de superfície à medida que as barreiras vão movimentando-se, no sentido da redução da área compreendida entre elas. Quando a temperatura é mantida constante ao longo do processo, obtém-se uma isoterma de compressão (isoterma  $\pi - A$ ) (**Figura 8**). Neste caso, a pressão de superfície está representada como uma função da área média ocupada por uma molécula no filme.<sup>19</sup>

A intersecção da extrapolação de uma linha reta traçada na região da fase mais condensada da isoterma  $\pi - A$  e o eixo das abcissas representa a projeção da área ocupada por uma molécula em uma monocamada de Langmuir. Neste contexto a área molecular média é definida como uma projeção da área limite que uma molécula ocupa no filme ou na fase sólida.<sup>10</sup>

**Figura 8** - Isoterma  $\pi \times A$  e representação esquematizada das fases de superfície de uma monocamada de Langmuir em função do nível de auto-organização das moléculas, com G = fase gasosa, LE = fase líquida expandida, LC = fase líquida compacta, S = fase sólida e C = colapso do filme.<sup>19</sup>



Fonte: Adaptado de Ferreira (2005)

Durante a compressão do filme pelas barreiras, cinco fases de superfície distintas são frequentemente observadas, análogas aos estados físicos de volume estendido, sendo:

**Fase I:** fase gasosa (G) onde as moléculas estão muito distantes umas das outras na superfície e, portanto não há interação entre elas e a pressão superficial é zero;

**Fase II:** fase líquida – expandida (LE), onde as moléculas se aproximam, de tal modo que uma pode sentir sua vizinha mais próxima com leve aumento da pressão de superfície;

**Fase III:** fase líquido – condensado (LC), aqui a proximidade entre as moléculas aumenta e algumas se tocam e aumenta a pressão de superfície;

**Fase IV:** fase condensada ou sólida (S) em que as moléculas estão empacotadas de tal modo que se a monocamada for comprimida um pouco mais ocorre colapso;

**Fase V:** Colapso (C), onde são formados agregados, dissolução do filme na subfase, formação de bicamadas e multicamadas. O colapso do filme é observado na isoterma pela descontinuidade da pressão de superfície.<sup>19</sup>

A análise das isotermas de superfície,  $\pi x A$ , fornece informações sobre a orientação das estruturas no sistema bidimensional, sobre a existência de fases de transição (gasoso (G), líquido-expandido (LE), líquido-condensado (LC), sólido (S)), transformações conformacionais e sobre a estabilidade da monocamada na interface ar-água. Um filme é considerado estável quando não apresenta colapso ou transição de fase durante sua formação. A forma da isoterma depende grandemente da temperatura e das características da estrutura molecular formadora do filme, tais como o tamanho e a geometria da cadeia carbônica.<sup>17</sup>

Portanto, o estado físico de uma camada monomolecular depende predominantemente das forças de coesão laterais entre as moléculas constituintes da mesma. A coesão lateral depende também da geometria e da orientação das moléculas do filme de modo que os seguintes fatores favorecerão a formação de um filme expandido:

- grupos terminais volumosos podem impedir o empacotamento eficiente e com isso a coesão máxima entre as cadeias carbônicas;

- mais de um grupo polar, no qual torna-se necessário uma pressão de superfície maior para vencer a atração entre o segundo grupo polar e a subfase aquosa;
- mais de uma cadeia carbônica, orientada segundo direções diferentes em relação ao grupo terminal polar;
- cadeias carbônicas dobradas, devido à presença de insaturações;
- cadeias carbônicas ramificadas.<sup>10</sup>

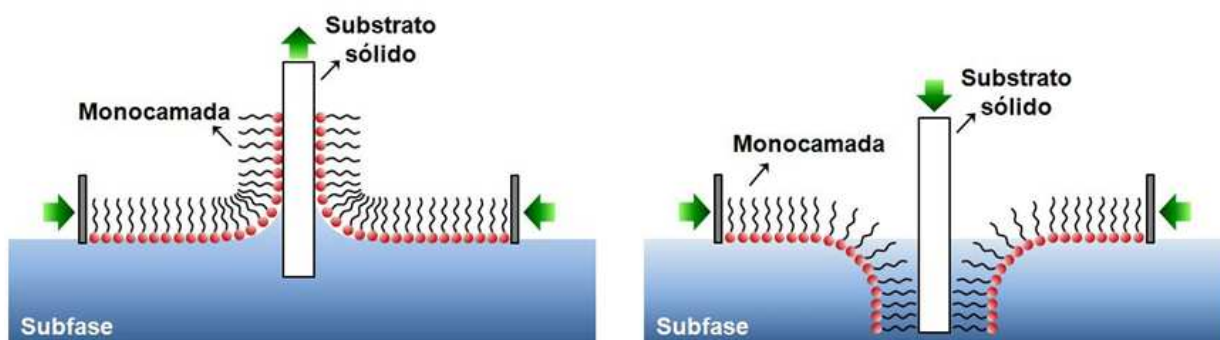
Problemas experimentais, tais como impurezas na monocamada, na cuba ou na subfase, solubilidade do material espalhado ou excesso, temperatura e umidade variáveis e turbulência podem refletir na irreprodutibilidade das isotermas.<sup>10,19</sup>

Os filmes de Langmuir podem ser explorados para diversas aplicações quando transferidos para substratos adequados. Existem duas técnicas de transferência e de deposição desses filmes flutuantes para suportes: Langmuir - Blodgett (LB) e Langmuir – Schaefer (LS).<sup>12</sup>

#### 3.2.4 Filmes de Langmuir – Blodgett

Katherine Blodgett e Yrving Langmuir desenvolveram a técnica de transferência vertical dos filmes através da imersão e emersão do substrato na subfase. Esta técnica permite a deposição de filmes camada por camada. A repetição dos processos de imersão e retirada permite a formação de multicamadas, que podem ser altamente organizadas.<sup>16,18</sup> O tipo de substrato utilizado pode interferir no modo que as moléculas vão ser depositadas. A **Figura 9** mostra a deposição de um filme de moléculas anfifílicas, espalhadas sobre a subfase aquosa, em dois tipos de substratos diferentes.

**Figura 9** - Deposição de Filmes de Langmuir – Blodgett em substratos hidrofílicos (à esquerda) e em substratos hidrofóbicos (à direita).

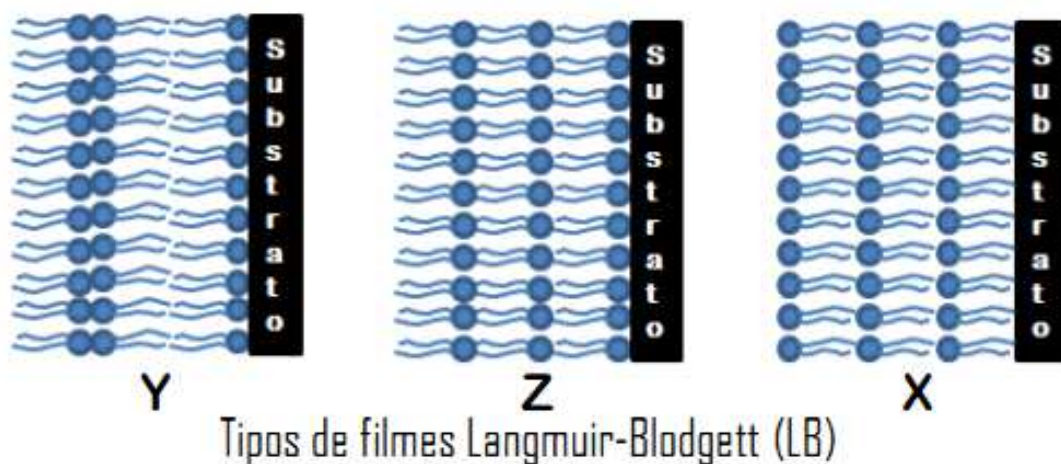


Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

Em termos ideais, a transferência é favorável no sentido do menisco que a água faz com o substrato. Se o substrato for hidrofílico o menisco aponta para cima facilitando a deposição durante a emersão. Se o substrato for hidrofóbico o menisco apontará para baixo, tornando favorável a deposição na imersão.<sup>18</sup>

Com relação a técnica de transferência dos filmes LB, existem três tipos de deposição do filme flutuante em um suporte sólido: deposição X, Y e Z (**Figura 10**). Na deposição do tipo X (cabeça – cauda) faz-se apenas imersões deste através do filme. Ao contrário, na deposição do tipo Z (cauda – cabeça), a transferência ocorre na etapa de emersão. As interações entre a parte hidrofóbica das moléculas de uma camada com a parte hidrofílica das moléculas da outra camada são forçadas pela alta pressão de superfície tornando possíveis esses dois tipos de deposição que ainda não foram estudados com grande ênfase. A deposição do tipo Y (cauda – cauda) transfere o filme de Langmuir tanto na emersão quanto na imersão e apresenta-se como a técnica mais comumente estudada, na medida em que produz estruturas mais representativas da membrana celular (mimetização).<sup>16</sup>

**Figura 10** - Tipos de filmes (X, Y e Z) obtidos pelo método de Langmuir – Blodgett



Fonte: Pavinatto (2010)<sup>16</sup>

Para a transferência quantitativa, a monocamada deve estar submetida a uma pressão de superfície constante durante o processo de transferência e deposição no substrato. Geralmente a pressão de superfície selecionada é um pouco menor do que a pressão de superfície do colapso do filme LB, onde o filme encontra-se na fase sólida. Portanto, as cubas atuais apresentam um dispositivo que monitora a movimentação das barreiras da cuba de Langmuir e assim mantém a pressão de superfície constante no momento da transferência.<sup>15</sup>

A preparação de filmes LB depende de fatores experimentais, tais como: estruturas das moléculas, pH da subfase, presença de íons na subfase e a estabilidade da monocamada de Langmuir do material. Durante o processo de deposição das monocamadas pode-se variar outros parâmetros, tais como: natureza do substrato, velocidade de imersão/emersão, o tempo que o substrato ficará imerso na subfase e o tempo para secagem do filme.<sup>18</sup>

Um parâmetro importante na deposição de filmes de LB é a razão de transferência (RT), que consiste na razão entre a área da monocamada transferida ( $A_t$ ) da interface ar-água e a área do suporte sólido ( $A_s$ ) (**Equação 3**),<sup>15,17</sup>

$$RT = \frac{A_t}{A_s}. \quad (3)$$

Este parâmetro caracteriza a deposição pela técnica de LB, sendo considerada uma transferência eficiente quando esta razão é igual à unidade (área da monocamada transferida igual à área do suporte). Geralmente, a primeira camada tem razão de transferência maior que um, e isso é explicado pela heterogeneidade microscópica da superfície do suporte.<sup>15</sup>

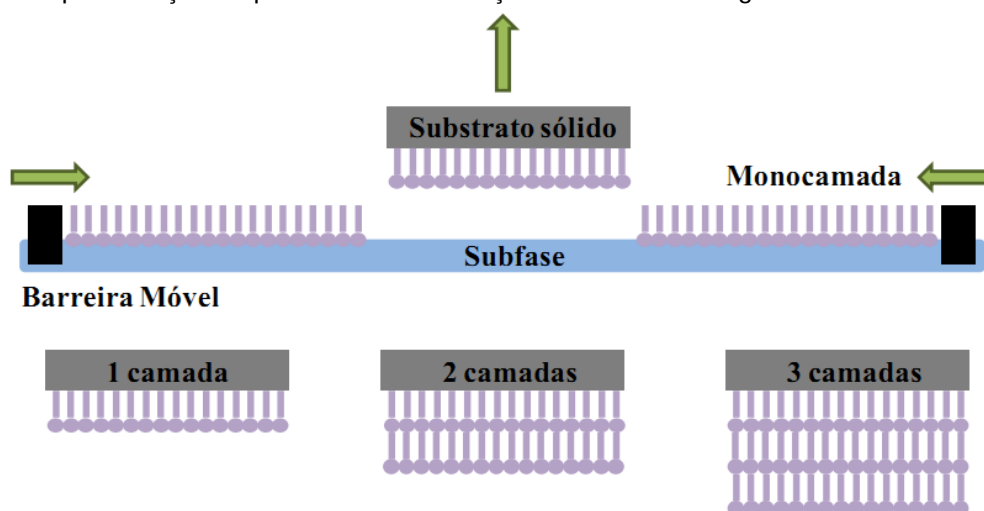
### 3.2.5 Filmes de Langmuir – Schaefer

Em 1938, Irving Langmuir e Vincent J. Schaefer desenvolveram um método de deposição horizontal de filmes de Langmuir em substratos sólidos. Esses filmes são preparados através do contato horizontal do substrato com o filme, sendo transferido o filme formado sobre a subfase para toda a superfície do substrato. A **Figura 11** mostra a ilustração do processo de produção dos filmes Langmuir-Schaefer (LS).<sup>20</sup>

Os filmes obtidos podem ser altamente organizados e ser depositados como uma única camada ou até estruturas com multicamadas. Para compostos anfifílicos ideais, os filmes também podem ser classificados como X ou Z dependendo da natureza do substrato.<sup>20</sup>

A técnica de deposição horizontal (LS) é mais utilizada para deposição de filmes Langmuir mais rígidos, mas tem a desvantagem da ausência de controle da quantidade de material depositado. Na deposição vertical (LB), o substrato é imerso na água com a face a ser depositada perpendicular a superfície do filme. A transferência do filme é favorável no sentido do menisco que o líquido da subfase faz com o substrato garantindo um controle maior da quantidade de material depositado.

**Figura 11** - Representação esquemática da fabricação de filmes de Langmuir-Schaefer



Fonte: Sanfelice (2014)

### 3.3. Filmes LB de nanopartículas metálicas

Nos últimos anos, as nanopartículas metálicas vem sendo estudados profundamente no meio científico e tecnológico. Esses estudos estão focados principalmente no desenvolvimento de novas rotas sintéticas para a obtenção de nanopartículas pequenas, monodispersas e funcionalizadas.<sup>5,6</sup>

Nesse sentido, a química vem ganhando espaço na pesquisa, principalmente no desenvolvimento de nanoestruturas, nanodispositivos e nanocompósitos que serão utilizados em diversas áreas como: eletrônica, fotônica, sensores e biossensores, nanomagnetismo, catálise entre outras.<sup>21</sup>

Assim, para a otimização das propriedades desses nanodispositivos um dos fatores primordiais é a organização tridimensional dessas nanopartículas dentro do dispositivo. Atualmente, a nanociência e a nanotecnologia vêm desenvolvendo novos métodos de organização espontânea de soluções coloidais dessas nanopartículas envolvendo propriedades como fluidez, interfaces líquidas e molhabilidade.<sup>6</sup>

Os métodos mais comuns de construir nanoestruturas bi ou tridimensionais envolvem a síntese das nanopartículas por via química em solução e a transferência para vários tipos de substratos. Durante o processo de automontagem, as monocamadas das nanopartículas são produzidas pelas interações interpartículas (eletrostáticas ou de van der Waals) que controlam a organização e o espaçamento entre as nanopartículas.<sup>6</sup>

A técnica de LB é o método de deposição mais promissor para a produção de filmes organizados de tensoativos, polímeros e nanopartículas porque proporciona um

bom controle da espessura e da homogeneidade da monocamada, além de permitir o controle do número de camadas depositadas no substrato.<sup>5,6</sup>

Neste contexto, a técnica LB é um método versátil para a organização de nanopartículas de diferentes composições, morfologia e tamanho. Uma grande variedade de nanomateriais tem sido usados para a preparação de filmes bidimensionais usando a técnica LB, incluindo nanopartículas de CdSe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ag, Au e Pt; nanobastões de Au, BaCrO<sub>4</sub> e BaWO<sub>4</sub>; nanofios de Ag, Si, Mo<sub>3</sub>Se<sub>3</sub>, ZnSe, WO<sub>x</sub> (x = 2 até 3) e Ge; e nanotubos de carbonos.<sup>5</sup>

Analizando as isotermas de compressão desses filmes pode-se controlar a organização dessas nanopartículas pela pressão de superfície. Também é possível aperfeiçoar condições para o controle da densidade de partículas, espaçamento interpartículas e a disposição delas no plano. Além da pressão de superfície, a organização das nanopartículas pode ser afetada pelo tamanho, forma e ligante utilizado para passivar as mesmas.<sup>5</sup>

Pode-se preparar filmes LB de nanopartículas através de dois métodos. O primeiro método consiste em espalhar na interface ar/água uma suspensão das nanopartículas em solvente volátil. Após a evaporação do solvente o filme é comprimido pelas barreiras forçando a organização das nanopartículas na superfície da subfase aquosa.<sup>21</sup>

Lin e colaboradores estudaram a formação de monocamadas de nanopartículas de ouro recobertas com dodecanotiol na superfície da subfase aquosa usando técnicas de microscopia óptica e de espalhamento de Raios X *in situ*. Os autores perceberam que o espaçamento entre as partículas aumenta com a concentração do tiol, mas não depende da pressão de superfície. A presença de excesso de tiol faz com os filmes LB de Au apresentem a isoterma de pressão de superfície com histerese, ou seja, que a organização das nanopartículas em monocamadas é reversível após ciclos de compressão e descompressão.<sup>22</sup>

Park e colaboradores descrevem um método de preparação de filmes de nanopartículas de Co. As monocamadas de Co foram obtidas através do espalhamento de uma solução de nanopartículas de cobalto em tolueno (2,2 μmol . L<sup>-1</sup>), sobre a subfase aquosa. O filme foi transferido para um substrato de poli (dimetóxisilano) (PDMS) que serviu de molde para a nanoimpressão de nanocircuitos eletrônicos em eletrodos de ouro. Também foi estudada a organização das nanopartículas de Co durante o aumento da pressão de superfície através das

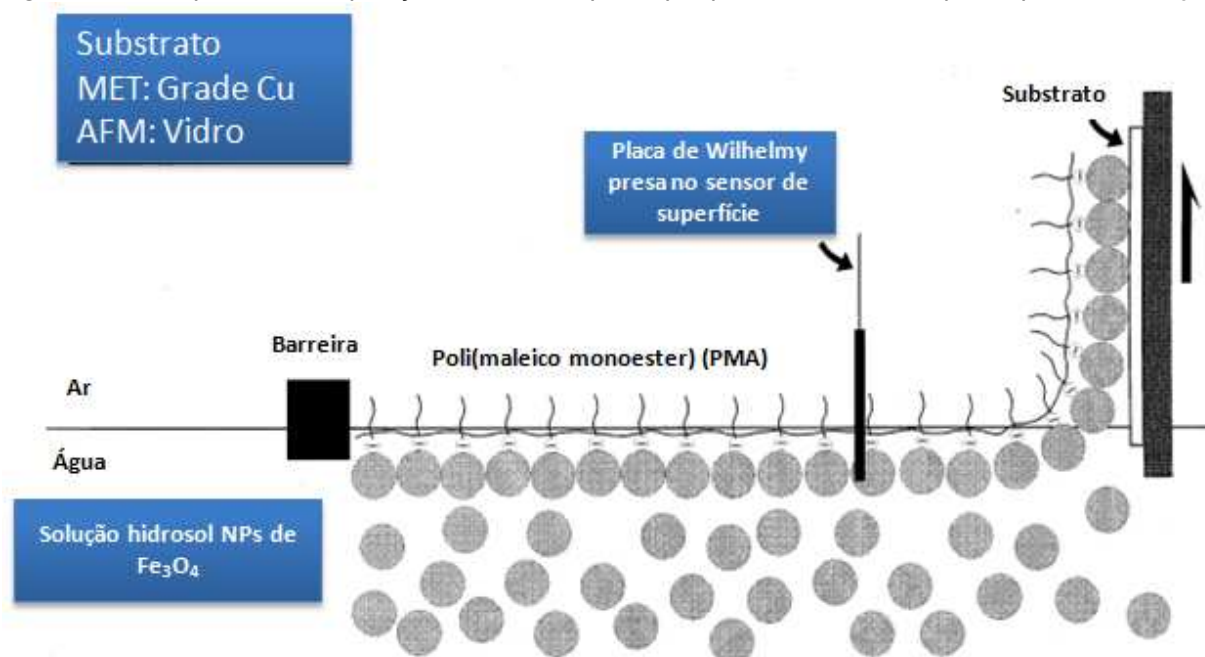
imagens de microscopia eletrônica de transmissão. Essas partículas se organizam em uma estrutura hexagonal a longo alcance, a qual depende do pH da subfase.<sup>6</sup>

Kumar e colaboradores prepararam filmes LB de nanopartículas, com 7 nm de diâmetro, da liga NiCo. As partículas de NiCo foram sintetizadas em etanol utilizando hidrazina como agente redutor a 60°C na presença de polivinilpirrrolidona (PVP). Os filmes foram preparados espalhando-se na interface ar/água uma suspensão das nanopartículas da liga em clorofórmio e depositando-os em substratos de vidro. A transferência das nanopartículas para o substrato foi eficiente para as seis primeiras monocamadas. Microscopias de força atômica mostram que as nanopartículas possuem simetria cúbica nos filmes bidimensionais. Esses resultados abrem novos métodos de organização a longo alcance de nanopartículas magnéticas em substratos sólidos que podem exibir propriedades magnéticas diferenciadas para gravação magnética.

Guo e colaboradores estudaram o processo de organização de nanopartículas de  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  de diâmetro aproximadamente 11 nm estabilizadas com ácido oleico durante a preparação de filmes LB. Uma suspensão das nanopartículas em hexano foi preparada e as partículas foram espalhadas sobre a superfície da água. Os filmes foram preparados em diferentes pressões de superfície (15, 30, 45 e 62 mN/m) para o estudo da organização das nanopartículas durante o processo de compressão da monocamada na interface.<sup>24</sup>

Outro método consiste na solubilização das nanopartículas na subfase e capturadas pela reação entre as nanopartículas e um surfactante espalhado sobre a subfase. Lee e colaboradores obtiveram filmes LB de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / poli (maleico monoéster) (PMA). Essas bicamadas foram obtidas por meio da deposição de uma solução volátil do polímero sobre a subfase de hidrossol de nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Segundo os autores o PMA é um surfactante polimérico que interage facilmente com as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  por atração eletrostática entre os grupos carboxilatos do PMA e as cargas na superfície da nanopartícula. Essas interações auxiliam na organização das nanopartículas na superfície da subfase e contribuem para a obtenção de camadas homogêneas.<sup>25</sup> A **Figura 12** mostra o esquema da preparação dessas bicamadas de nanopartículas/polímeros.

**Figura 12** - Esquema da deposição LB do complexo poli(maleico monoéster)/nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



Fonte: Adaptado de Lee (2002)<sup>25</sup>

A forma que ocorre a deposição dos filmes no substrato pode controlar uma série de fatores, inclusive pode contribuir para a manipulação dessas nanopartículas para a formação de padrões na superfície do substrato. Alguns estudos vêm sendo realizados para a obtenção de filmes de nanopartículas de baixa densidade a partir de monocamadas diluídas. Os espaços livres entre as partículas seguidas do movimento induzido pela convecção durante a evaporação do solvente permitem que as nanopartículas se organizem em padrões de listras bem alinhadas.<sup>5</sup>

Em particular, nanopartículas de metais nobre (Au e Ag) estão associadas a uma forte ressonância plasmônica gerando um grande interesse em áreas como a nanofotônica e biossensores. As nanopartículas de Ag são uma das mais estudadas para a preparação de substratos que podem ser usados para espalhamento Raman intensificado por superfície ou *Surface enhanced Raman Spectroscopy* (SERS) ou espalhamento Raman intensificado por superfície.<sup>5</sup>

### 3.3.1 Espalhamento Raman Intensificado por superfície (SERS)

A espectroscopia Raman é uma técnica analítica que usa uma fonte de luz intensa, geralmente uma fonte laser para induzir excitações eletrônicas em uma molécula para após o relaxamento ela emitir um fóton.<sup>26</sup> A maioria dos fótons é espalhada elasticamente (sem mudanças de frequência), mas alguns são espalhados inelasticamente, após doarem parte da sua energia para excitar as vibrações. Estes fótons têm frequências diferentes daquela da radiação incidente por uma quantidade

equivalente a frequência vibracional da molécula. Uma pequena quantidade da radiação (cerca de 1 fóton em  $10^7$ ) sofre o espalhamento Raman, tornando a técnica pouco sensível.<sup>27</sup>

O efeito SERS consiste em uma intensificação significativa do espalhamento Raman e foi descoberto casualmente por Fleischmann e colaboradores durante uma tentativa de estudar espécies adsorvidas em superfícies de eletrodos através da espectroscopia Raman. Fleischmann aumentou a área superficial de um eletrodo de prata eletroquimicamente, o que permitiria a adsorção de um número maior de moléculas de piridina. Após esse processo Fleischmann observou que o espectro Raman da piridina fora intensificado de um fator de  $10^6$  e atribuiu essa intensificação ao aumento da área superficial. Assim surgiu um novo efeito, chamado de efeito SERS ou espalhamento Raman intensificado por superfície.<sup>26,27</sup>

Existem dois modelos principais que explicam o mecanismo responsável pelo aparecimento do efeito SERS: o eletromagnético e o químico. O modelo eletromagnético considera a intensificação do campo eletromagnético próximo à superfície do metal devido à ressonância com o plasma de superfície. O modelo químico considera as modificações na polarizabilidade molecular, gerada pela interação da molécula espalhadora com a superfície.<sup>27</sup>

Embora tenha sido desenvolvida uma grande quantidade de nanopartículas de materiais, formas e tamanhos diferentes para serem utilizados no estudo do efeito SERS. O efeito SERS surge em pontos intersticiais das nanopartículas, denominados pontos quentes ou "*hot spots*". Os modelos teóricos mostram que esses *hot spots* podem intensificar o campo em até  $5 \times 10^4$ , dependendo da curvatura ou forma da partícula. Por exemplo, nanocubos tem um campo plasmônico intenso concentrado nas arestas e vértices do cubo, conduzindo ao aumento substancial no sinal Raman.<sup>26</sup>

O efeito SERS depende também da rugosidade da superfície. Em superfícies lisas a contribuição devida à ressonância eletromagnética é nula e apenas a contribuição química geralmente é insuficiente para que se atinja o limite mínimo de detecção. Neste contexto, a organização de nanopartículas em substratos sólidos permite a obtenção de superfícies com uma rugosidade adequada em que a ressonância plasmônica de cada nanopartícula pode ser somada. Esse efeito é registrado com maior intensidade em prata, ouro e cobre, apesar de ter sido reportado também nos metais Pt e Pd.<sup>27</sup>

Atualmente várias pesquisas são executadas para a investigação de filmes LB de nanopartículas de metais nobres. Essas partículas são constituídas geralmente de Ag ou Au, com as diversas formas possíveis tais como nanoesferas, nanofios, nanobastões entre outras. Além disso, é possível controlar o espaço entre as partículas, considerado um fator muito importante para a eficiência do efeito SERS.<sup>28</sup>

Lu e colaboradores desenvolveram filmes LB de nanopartículas de Ag hidrofóbicas utilizadas como substrato para o espalhamento Raman intensificado por superfície. O filme foi depositado em um substrato de vidro recoberto com uma pequena camada de polímero termossensível o poli(N – isopropilacrilamida) (PNIPAM). Esse polímero teve a função de mudar o espaçamento entre as partículas com a variação da temperatura. O efeito SERS foi observado através dos espectros Raman da Rodamina 6G adsorvida sobre a superfície do filme. Esses autores observaram que o efeito SERS varia com a temperatura e, portanto, com a distância entre as partículas protegidas por polímero. Um aumento SERS máximo é observado quando as medidas são realizadas em uma temperatura de 37°C.<sup>28</sup>

Tao e colaboradores desenvolveram filmes LB de nanofios de Ag para serem utilizados como substratos SERS. A técnica LB foi utilizada para alinhar nanofios de Ag com aproximadamente 50 nm de diâmetro e 2 – 3 µm de comprimento. Os nanofios, caracterizados por uma secção transversal pentagonal e pontas piramidal, foram empacotados paralelamente em matrizes com o eixo longitudinal alinhado perpendicularmente a direção da compressão. Essas monocamadas de nanofios mostraram-se excelentes substratos para a espectroscopia Raman intensificada por superfície com um fator de intensificação do campo magnético de  $2 \times 10^5$  vezes para o 1 – hexadecanotiol 2,4 – dinitrotolueno, e  $2 \times 10^9$  vezes para a Rodamina 6G. Assim essas moléculas podem ser usadas como sensores moleculares vibracionais específicos e ultra-sensíveis.<sup>29</sup>

Lee e colaboradores fabricaram uma plataforma SERS superhidrofóbica pela organização de nanocubos de Ag funcionalizados com poli(vinilpirrrolidona), PVP, pela técnica LB. Os substratos apresentaram um ângulo de contato de  $169^\circ \pm 5^\circ$ . Segundo os autores a plataforma superhidrofóbica confina as moléculas do analito dentro dos pequenos espaços entre os nanocubos prevenindo a fixação aleatória das moléculas. O limite de detecção desse substrato SERS alcança  $10^{-16}$  mol. L<sup>-1</sup> para a Rodamina 6G.<sup>30</sup>

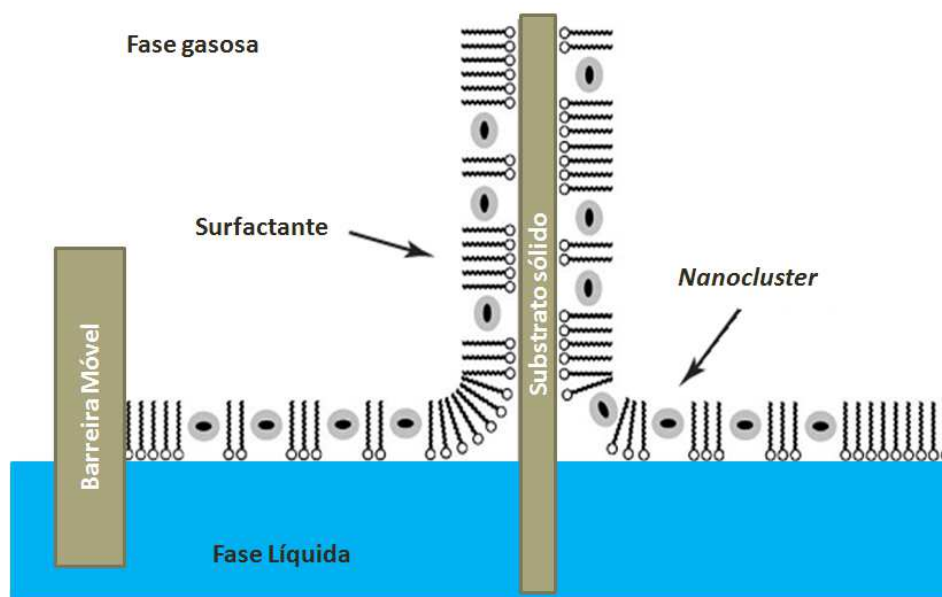
### 3.4 Síntese de nanopartículas metálicas em filmes de Langmuir na interface líquido – ar.

Recentemente um novo método de síntese de nanopartículas baseado em monocamadas de Langmuir vem sendo investigado. Nesta técnica, quando nanopartículas são sintetizadas em uma interface gás-líquido, utilizando monocamadas de Langmuir de surfactantes como suportes, os reagentes precursores de nanopartículas estão localizados na subfase e/ou na interface e o processo de crescimento das partículas é predominantemente em duas dimensões.<sup>31</sup> A ideia principal desta abordagem é a formação das nanopartículas via decomposição de um precursor metalo-orgânico na interface gás-líquido de uma monocamada de Langmuir mista. Essa decomposição pode ocorrer por duas maneiras: uso de um agente redutor ou uso de radiação ultravioleta.<sup>21</sup>

Geralmente esse sistema reacional apresenta três etapas. A interface gás-líquido, chamada de fase precursora, contém as moléculas precursoras, núcleos e nanopartículas. E nesta etapa que ocorre a reação, o crescimento e a organização das nanopartículas em monocamadas de Langmuir. A fase gasosa e/ou líquida pode conter vários reagentes, tais como redutores ou outros compostos, interagindo com os componentes da interface influenciando no crescimento e na morfologia da nanoestrutura.<sup>21,31</sup>

A decomposição dos compostos precursores metalo-orgânicos na monocamada inicia o surgimento e a nucleação de intermediários ativos e o crescimento bidimensional das nanopartículas sobre a superfície do líquido.<sup>[32]</sup> As moléculas do surfactante da monocamada podem interagir com as nanopartículas sintetizadas e afetar os processos de crescimento, controlando efetivamente a morfologia e o tamanho das estruturas formadas.<sup>31,21</sup> Na **Figura 13**, encontra-se o esquema do procedimento de fabricação de nanoestruturas moleculares 2D auto-organizadas contendo *nanoclusters* estabilizados.

**Figura 13** - Ilustração esquemática do procedimento de fabricação de nanoestruturas moleculares 2D auto-organizadas contendo *nanoclusters* estabilizados por ligantes a partir da formação de uma monocamada de Langmuir na interface gás-líquido com subsequente deposição das monocamadas pela técnica LB.



Fonte: Adaptado de Khomutov (1999)<sup>8</sup>

Uma característica importante dessa síntese é o controle da espessura do filme através do controle da quantidade de precursor espalhado na interface. Outra característica é o caráter quase-bidimensional e anisotrópico dessa interface, na qual o crescimento da nanoestrutura depende da difusão bidimensional dos componentes da monocamada sobre a subfase. A anisotropia durante a difusão e as interações entre os reagentes podem originar nanoestruturas anisotrópicas. Uma série de interações determina a auto-organização, tais como: força de atração de Van der Waals, forças entrópicas, interações eletrostáticas, forças capilares entre as nanopartículas flutuantes e a nanoestruturas, interações entre os surfactantes solúveis e os insolúveis.<sup>8,21,31</sup>

Khomutov e colaboradores sintetizaram nanopartículas metálicas na interface gás-líquido de filmes de Langmuir. O grupo preparou um filme nanoestruturado de Fe através da decomposição de filmes mistos de pentacarbonila de ferro e ácido esteárico, através da exposição do filme a radiação ultravioleta. Os filmes foram formados pelo espalhamento de uma solução de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  com ácido esteárico ( $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) na superfície da subfase aquosa. Durante a evaporação do solvente a monocamada foi exposta a radiação ultravioleta ( $\lambda = 300 \text{ nm}$ ) e, depois, comprimida e transferida para o substrato quando foi atingida a pressão de superfície de  $25 \text{ mN/m}$ . Imagens de microscopia de tunelamento por varredura dos filmes mistos depositados em substratos de grafite mostraram que foram sintetizadas nanopartículas magnéticas

com um tamanho que varia de 2 a 15 nm, dependendo do tempo de exposição à radiação ultravioleta. Assim, diferentes nanoestruturas planares magnéticas pode ser formadas, podendo ser usadas em dispositivos de gravação magnética.<sup>8</sup>

Para a síntese das nanopartículas de ouro foi espalhada sobre uma solução 5 mmol . L<sup>-1</sup> de borohidreto de sódio a solução de cloreto de trifenilfosfinaouro (I), Au(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)Cl, com octadecilamina em clorofórmio (razão precursor/surfactante igual 1:1). O precursor foi reduzido na interface gás – líquido durante o período de evaporação do solvente, cerca de 30 min. A monocamada das nanopartículas sintetizadas foi comprimida e transferida para substratos sólidos em uma pressão de superfície constante igual a 20 mN/m. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostram filmes de nanopartículas de Au auto-organizadas que apresentam um tamanho médio de 1,5 nm de diâmetro.<sup>31</sup>

Nanopartículas de paládio, também foram sintetizadas pelo mesmo procedimento da síntese do Au utilizando uma solução em clorofórmio de acetato de paládio (Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>) com ácido aracnídeo. O tempo de incubação também foi de 30 min., mas as monocamadas foram depositadas em uma pressão de superfície igual a 18 mN/m. As imagens de MET mostram a formação de nanobastões e nanofios quase-unidimensionais, com o tamanho aproximado de 2 nm. Os autores afirmam que a presença dos surfactantes durante a formação das nanopartículas influenciou sua morfologia.<sup>32</sup>

Esses autores obtiveram também nanofilmes LB de platina pelo espalhamento de uma solução em clorofórmio de ácido esteárico (10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>) e Pt<sub>5</sub>(CO)<sub>6</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub> sobre a superfície da subfase aquosa. As imagens de MTV mostram que as nanopartículas de Pt se organizam em arranjos quase-hexagonais e propuseram os filmes para uso em dispositivos nanoeletrônicos.<sup>33</sup>

Swami e colaboradores sintetizaram nanopartículas de prata, através da redução de íons Ag<sup>+</sup> presentes na subfase alcalina, por filmes LB de 3-pentadecilfenol (3-PDF). Segundo os autores, a redução da prata ocorre pela transferência de elétrons do grupo fenol ionizado do composto. Além disso, o 3-PDF adsorve na superfície das nanopartículas de Ag e auxilia na estabilização coloidal evitando a agregação. Foram obtidos filmes de nanopartículas de prata com o diâmetro médio de 11 nm, altamente organizados e com a distância entre as partículas de aproximadamente 1,5 nm.<sup>34</sup>

Neste contexto, surge a necessidade de investigar novas rotas sintéticas de nanopartículas de prata na interface líquido-gás de filmes de Langmuir. Assim, este trabalho busca investigar uma nova rota sintética de nanopartículas de prata *in situ* na cuba de Langmuir utilizando um composto metalo-orgânico hidrofóbico de prata. A vantagem deste método é unificar a síntese das nanopartículas com o processo de organização das mesmas, evitando perdas de material e algumas dificuldades que surgem durante a síntese de nanopartículas de prata. Além disso, a técnica de Langmuir - Blodgett é a técnica mais promissora para a produção de filmes bidimensionais organizados de tensoativos, polímeros e nanopartículas, porque proporciona um bom controle da espessura e a homogeneidade da monocamada e de multicamadas.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais e Reagentes

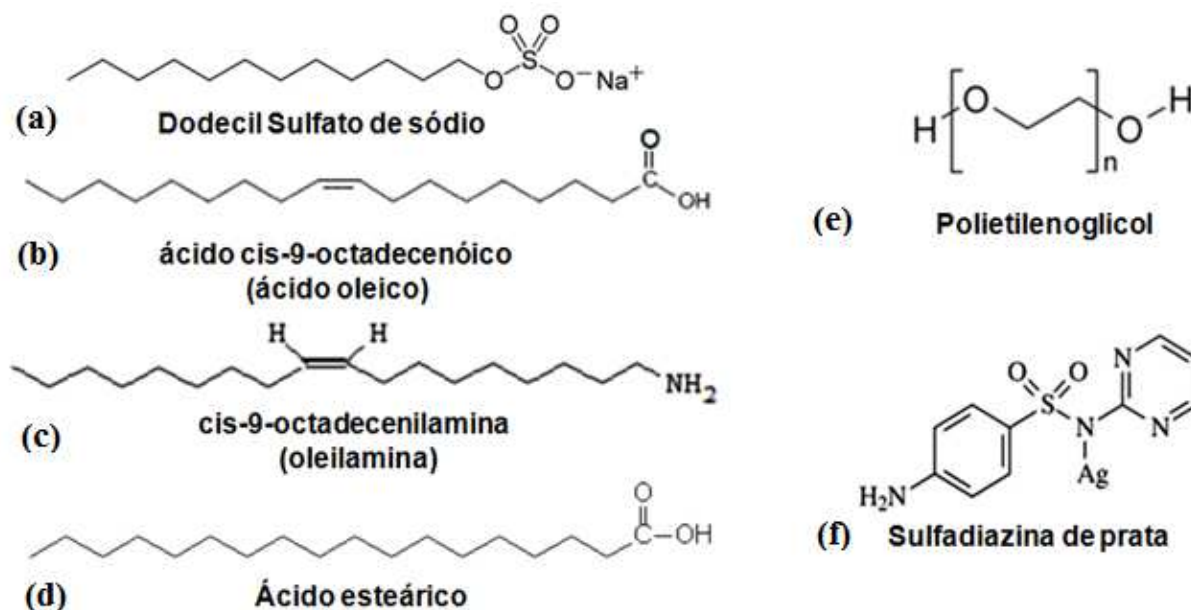
Todos os reagentes químicos e solventes orgânicos utilizados na preparação e caracterização das nanopartículas foram de grau analítico (P.A) e não foram submetidos a qualquer tratamento prévio. A **Tabela 1** apresenta a descrição dos reagentes e solventes orgânicos empregados em todos os experimentos, enquanto que a **Figura 14** mostra a estrutura química das substâncias utilizadas na síntese das nanopartículas.

**Tabela 1:** Reagentes e solventes orgânicos utilizados na síntese e caracterização das nanopartículas.

| Reagente                                    | Fórmula molecular                                                                    | Procedência        |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Nitrato de prata                            | $\text{AgNO}_3$                                                                      | Aldrich (99,8%)    |
| Cloreto de níquel hexahidratado             | $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                                            | Alfa Aesar (99,3%) |
| Sulfadiazina de prata                       | $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{AgN}_4\text{O}_2\text{S}$                              | Aldrich (98%)      |
| Borohidreto de Sódio                        | $\text{NaBH}_4$                                                                      | Fluka (96%)        |
| Dodecil Sulfato de sódio                    | $\text{NaSO}_4(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$                                         | Aldrich (95%)      |
| Ácido esteárico                             | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$                                           |                    |
| Etilenoglicol                               | $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$                                                  | Merck (99,7%)      |
| Tetraetilenoglicol                          | $\text{H}_3\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$                   | Fluka (97%)        |
| Polietilenoglicol                           | $\text{H}[\text{OCH}_2\text{CH}_2]\text{OH}$                                         | Aldrich (99%)      |
| ácido cis-9-octadecenóico<br>(ácido oleico) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COH}$             | Aldrich (90%)      |
| cis-9-octadecenilamina<br>(oleilamina)      | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{NH}_2$ | Aldrich (70%)      |
| Clorofórmio                                 | $\text{CHCl}_3$                                                                      | Synth (99,8%)      |
| Água Milli-Q                                | $\text{H}_2\text{O}^*$                                                               |                    |

\*Resistividade 18,2 MΩ. cm e pH = 5,8

**Figura 14** - Estrutura química dos surfactantes e polímeros utilizados na síntese das nanopartículas.

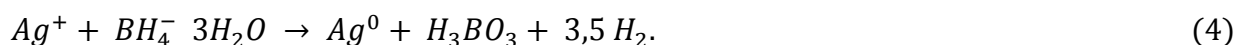


Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

## 4.2 Preparação e caracterização de filmes de NPs de Ag

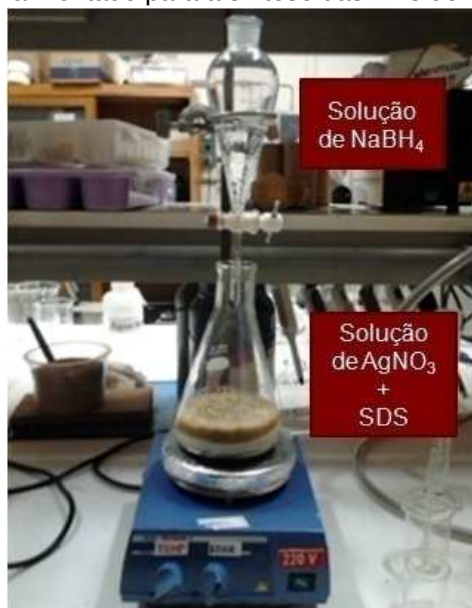
### 4.2.1 Síntese das NPs de prata recobertas com dodecil sulfato de sódio (Ag@SDS)<sup>35</sup>

As nanopartículas de prata recobertas com SDS foram sintetizadas de acordo com o método de Song e colaboradores. Nesse método o nitrato de prata é reduzido por uma solução de borohidreto de sódio na presença do dodecil sulfato de sódio, resultando em nanopartículas de prata de acordo com a **Equação 4**,



Em um erlenmeyer, 0,34 g de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) e certa massa de dodecil sulfato de sódio (SDS) foram dissolvidas em 50 mL de água. A mistura foi colocada sob agitação e adicionou-se, gota a gota, 50 mL de solução de borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ). Após a adição completa da solução de  $\text{NaBH}_4$ , deixou-se o sistema sob agitação para o crescimento das NPs. A **Figura 15** mostra uma fotografia do sistema montado para esta síntese.

Foram preparadas sete amostras diferentes, em que foi variado o tempo de reação e as quantidades de  $\text{NaBH}_4$  e de SDS. Na **Tabela 2** estão as diferentes condições experimentais utilizadas na preparação das NPs de Ag@SDS. Os nomes das amostras foram feitos a partir da sigla Ag@SDS seguido da razão molar  $\text{NaBH}_4/\text{AgNO}_3$ , razão mássica  $\text{SDS}/\text{AgNO}_3$  e o tempo de reação.

**Figura 15** - Fotografia do sistema montado para a síntese das NPs de Ag@SDS

Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

**Tabela 2** - Condições experimentais utilizadas na preparação das NPs de Ag@SDS.

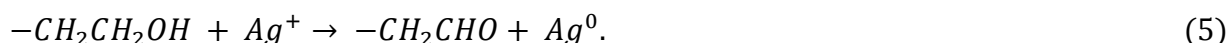
| Amostra     | Razão molar<br>NaBH <sub>4</sub> :AgNO <sub>3</sub> | Razão mássica<br>SDS:AgNO <sub>3</sub> | NaBH <sub>4</sub> :SDS |
|-------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------|
| Ag@SDS5:5   | 5                                                   | 5                                      | 1                      |
| Ag@SDS2:1   | 2                                                   | 1                                      | 2                      |
| Ag@SDS5:2   | 5                                                   | 2                                      | 2,5                    |
| Ag@SDS5:1   | 5                                                   | 1                                      | 5                      |
| Ag@SDS10:1  | 10                                                  | 1                                      | 10                     |
| Ag@SDS5:1*  | 5                                                   | 1                                      | 5                      |
| Ag@SDS5:1** | 5                                                   | 1                                      | 5                      |

\*Na preparação dessa amostra o SDS foi dissolvido na solução de NaBH<sub>4</sub>.

\*\* Tempo de agitação para o crescimento das NPs foi de 15 minutos.

#### 4.2.2 Síntese das NPs de prata recobertas com polietilenoglicol (Ag@PEG3400)<sup>36</sup>

As nanopartículas de prata recobertas com PEG3400 foram sintetizadas de acordo com o método poliál desenvolvido por Lou e colaboradores. Nessa metodologia o nitrato de prata é reduzido pelo polietilenoglicol, resultando em nanopartículas de prata de acordo com a **Equação 5**,



Em um balão de três bocas foram misturados 0,1 g de nitrato de prata (2,5% em massa) e 4 g de polietilenoglicol (MM  $\approx$  3400g mol<sup>-1</sup>). Aqueceu-se o sistema até 80°C e manteve-se em agitação durante 1 hora. As NPs obtidas foram lavadas com

etanol e separadas por centrifugação. Foi obtido um pó amarelo escuro. A **Figura 16** mostra as fotografias de cada etapa da síntese.

**Figura 16** - Fotografias de cada etapa da síntese das NPs de Ag@PEG3400: (a) Antes do aquecimento, após atingir (b) 50°C e (c) 80° C.



Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

#### 4.2.3 Síntese das NPs de prata recobertas com ácido oléico e oleilamina (Ag@AO/OL)<sup>37</sup>

As nanopartículas de prata recobertas com ácido oléico e oleilamina foram sintetizadas de acordo com o método poliol modificado desenvolvido por Couto. Nessa metodologia os íons de prata são reduzidos pelo etilenoglicol e as nanopartículas de Ag são estabilizadas pela mistura de ácido oléico e oleilamina.<sup>28</sup> Em um balão de três bocas dissolveu-se 2 mmol de AgNO<sub>3</sub> em 20 mL de etilenoglicol. A solução foi mantida sob agitação até completa dissolução do sal precursor. Foi então adaptado um sistema de refluxo e a solução foi aquecida até 60 °C, o qual foi adicionado ácido oléico e oleilamina. O aquecimento continuou até atingir a temperatura de 80 °C. O sistema foi mantido sob agitação e aquecimento por 30 minutos. As partículas foram isoladas do meio por centrifugação e lavadas 3 vezes com acetona. Foi obtido um pó vermelho escuro. A **Figura 17** mostra as fotografias de cada etapa da síntese.

**Figura 17** - Fotografias de cada etapa da síntese das NPs de Ag@AO/OL: (a) Antes do aquecimento, (b) a 60°C antes da adição de ácido oléico e oleilamina e (c) a 80°C após a adição de ácido oléico e oleilamina.



Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

#### 4.2.4 Preparação dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett das NPs de Ag<sup>38</sup>

Certa quantidade das nanopartículas de prata foi dispersa em 10 mL de clorofórmio. Todos os experimentos foram realizados utilizando o sistema KSV MINITROUGH equipado com cuba de Teflon® (área de superfície total de 243 cm<sup>2</sup> e volume de 250 mL) e placa de Wilhelmy de platina. Certo volume da dispersão de NPs de Ag foi espalhado gota a gota sobre a subfase. O sistema foi então deixado em repouso durante 20 min. para a evaporação completa do solvente e para atingir o equilíbrio da pressão de superfície. Para obter as isotermas  $\pi$ xA, as barreiras móveis da cuba, também revestidas de Teflon® foram usadas para comprimir o filme contendo as NPs de Ag na interface ar-água com uma velocidade de 5 mm.min.<sup>-1</sup>. Os filmes de Langmuir-Blodgett (filmes LB) foram preparados pela imersão/emersão vertical de diferentes substratos sólidos (vidro hidrofílico, grade de cobre e *wafer* de silício) com velocidade controlada de 1 mm.min.<sup>-1</sup> e pressão de superfície constante durante a deposição do filme. A pressão de superfície fixada para a deposição dos filmes LB foi definida através da análise da isoterma  $\pi$ xA de cada sistema.

#### 4.3 Síntese *in situ* das nanopartículas de prata na interface ar-água<sup>31</sup>

Para a síntese *in situ* das NPs de prata na cuba de Langmuir, preparou-se as seguintes soluções em clorofórmio: (i) solução do precursor sulfadiazina de prata ( $10^{-3}$  mol . L<sup>-1</sup>) e (ii) solução de ácido esteárico ( $10^{-3}$  mol . L<sup>-1</sup>). Uma mistura (razão molar precursor:surfactante 1:1) foi espalhada sobre a solução aquosa de borohidreto de sódio ( $5 \times 10^{-3}$  mol . L<sup>-1</sup>) utilizada como subfase. As NPs foram sintetizadas em uma monocamada de Langmuir formada pela mistura do precursor e dos surfactantes após a evaporação do clorofórmio (20 minutos) na superfície da solução aquosa de borohidreto. As monocamadas com NPs de prata sintetizadas foram, em seguida, comprimidas pelas barreiras móveis de Teflon a uma taxa de compressão de 10 mm . min.<sup>-1</sup>. A deposição dos filmes foi feita em substratos de silício com velocidade de 1 mm . min.<sup>-1</sup>.

#### 4.4 Técnicas de caracterização

##### 4.4.1 Difração de raios X (X ray diffraction, XRD)

O método de difração de raios X baseia-se na interação do feixe de raios X com a amostra. O feixe atinge a superfície da amostra cristalina com ângulo  $\theta$  de incidência, uma parte é espalhada pela camada de átomos na superfície. A porção do feixe não espalhada penetra a segunda camada de átomos onde novamente uma

fração é espalhada, e assim sucessivamente.<sup>39</sup> Para que ocorra a difração de raios X são necessários:

- (i) os espaçamentos entre as camadas de átomos devem ter aproximadamente o mesmo comprimento que o comprimento de onda da radiação X e
- (ii) os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular.

Assim a equação que relaciona o comprimento do espaçamento entre camadas e o ângulo de incidência dos raios X é chamada de Lei de Bragg, dada pela **Equação 6**,<sup>40</sup>

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (6)$$

com  $\lambda$  igual ao comprimento de onda dos raios X. A partir das análises por DRX pode-se também estimar uma importante característica de nanomateriais, que é o diâmetro médio dos domínios cristalinos através da Equação de Scherrer expressado pelas **Equações 7a e 7b**,<sup>41</sup>

$$D_{drx} = \frac{0,9\lambda}{\Delta\cos\theta_B} \quad (7a)$$

$$\Delta = \sqrt{B_{med}^2 - B_{padrão}^2} \quad (7b)$$

com  $D_{drx}$  igual ao diâmetro médio dos cristalitos,  $\theta_B$  é o ângulo de difração de Bragg do pico de 100% de intensidade e  $B$  é a largura a meia altura (FWHM) em radiano.

Esta equação relaciona a largura à meia altura do pico de raios X com o diâmetro médio das partículas e sabe-se que quanto mais alargado for um pico do difratograma menor é o cristalito. Por uma aproximação de que toda a nanopartícula seja formada por material cristalino pode-se estimar o tamanho das nanopartículas através do cálculo do tamanho do cristalito. Os difratogramas de raios X foram obtidos em equipamento Rigaku Rotaflex RU-200B, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e as seguintes condições de trabalho: voltagem 40 KV, corrente 40 mA, no intervalo de  $30^\circ$  a  $90^\circ$  em  $2\theta$  e velocidade de varredura de  $2^\circ\text{min}^{-1}$ .

#### 4.4.2 Análise térmica

Na análise termogravimétrica (TGA), a massa da amostra em atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta. Essa análise permite tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição de resíduo. Já a

análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica na qual a diferença na temperatura entre a amostra e um material de referência, geralmente alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e carbeto de silício (SiC), é medida em função da temperatura, enquanto a amostra e o material de referência ficam sujeitos a um gradiente de temperatura controlado.<sup>[40]</sup> Ocorrendo um evento endotérmico dentro da amostra, a temperatura da amostra será menor que da referência e aparecerá um mínimo na curva de DTA. Se ocorrer um evento exotérmico, então a temperatura da amostra excederá a da referência e aparecerá um máximo na curva.<sup>42</sup>

As análises termogravimétricas (*Thermogravimetric analysis*, TGA) e térmica diferencial (*Differential thermal analysis*, DTA) foram obtidas em um equipamento SDT 2960, fabricado pela *TA Instruments* com razão de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  de  $25^\circ\text{C}$  a  $800^\circ\text{C}$  suportadas em cadinho de alumina sob atmosfera de ar com vazão de  $50\text{ mL min}^{-1}$ , utilizando uma massa inicial de amostra de aproximadamente 5,000 mg.

#### 4.4.3 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho (IV) é usada para caracterizar os compostos em termos de tipo e do número de ligações presentes na amostra. Essa técnica se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais).<sup>43</sup> Se a frequência da radiação for igual à frequência vibracional natural da molécula, ocorre à absorção da radiação IV que resulta em uma variação da amplitude da vibração molecular.<sup>40</sup> O espectro vibracional de um composto é obtido pela exposição da amostra à radiação IV e pelo registro da variação da transmissão com a frequência ou o número de onda. O espectro é extraído de um interferograma por transformada de Fourier, que converte a informação do domínio do tempo (baseado na interferência de ondas que viajam por caminhos de comprimentos diferentes) para o domínio da frequência. A amostra deve estar contida num material que não absorva radiação IV, o que significa que não se pode usar vidro e nem soluções aquosas, a não ser que as bandas espectrais de interesse ocorram em frequências que não são absorvidas pela água. Os procedimentos tradicionais de preparação de amostra em pastilha de KBr ou emulsões em parafina têm sido substituídos por aparelhagens de reflectância interna total nos quais a amostra é simplesmente colocada em posição.<sup>39</sup>

Os espectros na região do infravermelho por reflectância difusa (DR-FTIR) foram obtidas através da diluição da amostra em KBr na proporção de 10:1 (massa de KBr/massa amostra) e foram analisadas em um espectrômetro FTIR Vertex 70 (IQ – UNESP – Araraquara) da marca Bruker, Alemanha usando o acessório EasiDiff (Pike Technology) de reflectância difusa em uma faixa de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.4.4 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A espectroscopia UV-Vis é a análise da absorção da radiação eletromagnética nas regiões do ultravioleta – visível do espectro. Também pode ser chamada de espectroscopia eletrônica porque a energia é usada para excitar as espécies para níveis de energia eletrônicos mais altos.<sup>39</sup> A radiação atravessa a amostra, enquanto a quantidade de luz absorvida pela amostra é medida por um espectrofotômetro. Representando a intensidade da radiação antes de atravessar a amostra por  $I_0$  e a intensidade da radiação depois de atravessar a amostra por  $I$ , tem-se que a transmitância da amostra é definida por  $I/I_0$  e a absorbância é definida como  $A = \log(I/I_0)$ .<sup>39</sup>

Os espectros de absorção na região do UV-Vis das soluções aquosas contendo as NPs de Ag foram registrados em espectrofotômetro PERKIN ELMER LAMBDA 1050, na faixa de comprimento de onda situada entre 200 e 600 nm, utilizando cubeta de quartzo de caminho óptico de 10 mm. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

#### 4.4.5 Microscopia eletrônica

A obtenção de imagem por um microscópio eletrônico é feita através de um procedimento semelhante ao usado por um microscópio óptico convencional, mas em vez de usar fótons como em um microscópio de luz visível, os microscópios eletrônicos usam elétrons. Nesses instrumentos, feixes de elétrons são acelerados através de uma diferença de potencial de 1 a 200 kV, e para focar o feixe de elétrons são empregadas bobinas para controle dos campos elétricos e magnéticos.<sup>39</sup>

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV), o feixe é varrido sobre a amostra, e o feixe refletido (espalhado) é usado para construir uma imagem pelo detector. Na microscopia eletrônica de transmissão (MET), o feixe de elétrons passa através de uma amostra fina que está sendo examinada, e a imagem é construída em

um monitor com alta resolução em pixels. Em ambos os microscópios, o feixe de elétrons provoca a produção de raios X com energias características da composição elementar da amostra. Desta forma, pode – se quantificar a constituição química dos materiais através dos microscópios eletrônicos dotados com sondas para registrar essas energias. A essa técnica dá – se o nome de espectroscopia de energia dispersiva.<sup>39</sup>

A microscopia eletrônica de varredura por transmissão (STEM) é uma técnica que permite obter imagens em transmissão com informação da superfície. As imagens de STEM são obtidas através da varredura de um feixe de elétrons, com elevada intensidade, sobre a amostra. As imagens digitais de microscopia eletrônica de varredura (*Field emission gun scanning electron microscopy*, FEG-SEM), em alta magnificação, foram obtidas em um microscópio modelo JEOL JSM-7500F, operando entre 2 e 15 kV. Os filmes LB foram depositados sobre a superfície de um substrato de silício. Os substratos foram armazenados em um dessecador até vaporização da água, em temperatura ambiente. As amostras foram diretamente analisadas, sem o recobrimento da superfície do substrato por carbono ou ouro. Em alguns casos, a composição química das amostras foi determinada semiquantitativamente por espectroscopia de energia dispersiva de raios X através de uma sonda Noran System 7 da Thermo Scientific, acoplada ao microscópio.

As imagens digitais de microscopia eletrônica de varredura e transmissão (*Scanning transmission electron microscopy*, STEM), em alta magnificação, foram obtidas em microscópio modelo FEI Magellan 400L (DeMa – UFSCar – São Carlos), operando entre 2 e 25 kV. Os filmes LB foram depositados sobre grades de cobre cobertas com carbono. Os substratos foram armazenados em um dessecador até vaporização da água, em temperatura ambiente.

#### 4.4.6. Espalhamento dinâmico de Luz (DLS)

O espalhamento dinâmico de luz mede o movimento Browniano em relação ao tamanho da partícula, através da análise das flutuações da intensidade da luz espalhada pelas partículas. O movimento Browniano é o movimento das partículas devido às colisões com as moléculas do líquido que estão na vizinhança. Uma importante característica desse movimento é que partículas grandes se movem lentamente enquanto as pequenas se movem rapidamente. A relação entre o movimento e o tamanho das partículas se dá através da equação de Stoke-Einstein

(**Equação 8**), que mostra que para uma dispersão de partículas esféricas, com viscosidade  $\eta$ , sob temperatura (T) constante, o coeficiente de difusão D é inversamente proporcional ao raio hidrodinâmico  $d_h$  das partículas,<sup>10</sup>

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d_h} \quad (8)$$

sendo k a constante de Boltzmann.

As medidas de espalhamento de luz dinâmico (DLS) das dispersões aquosas das nanopartículas de prata foram obtidas em um equipamento Zetasizer Nano ZS ZEN3600 da Malvern Instruments.

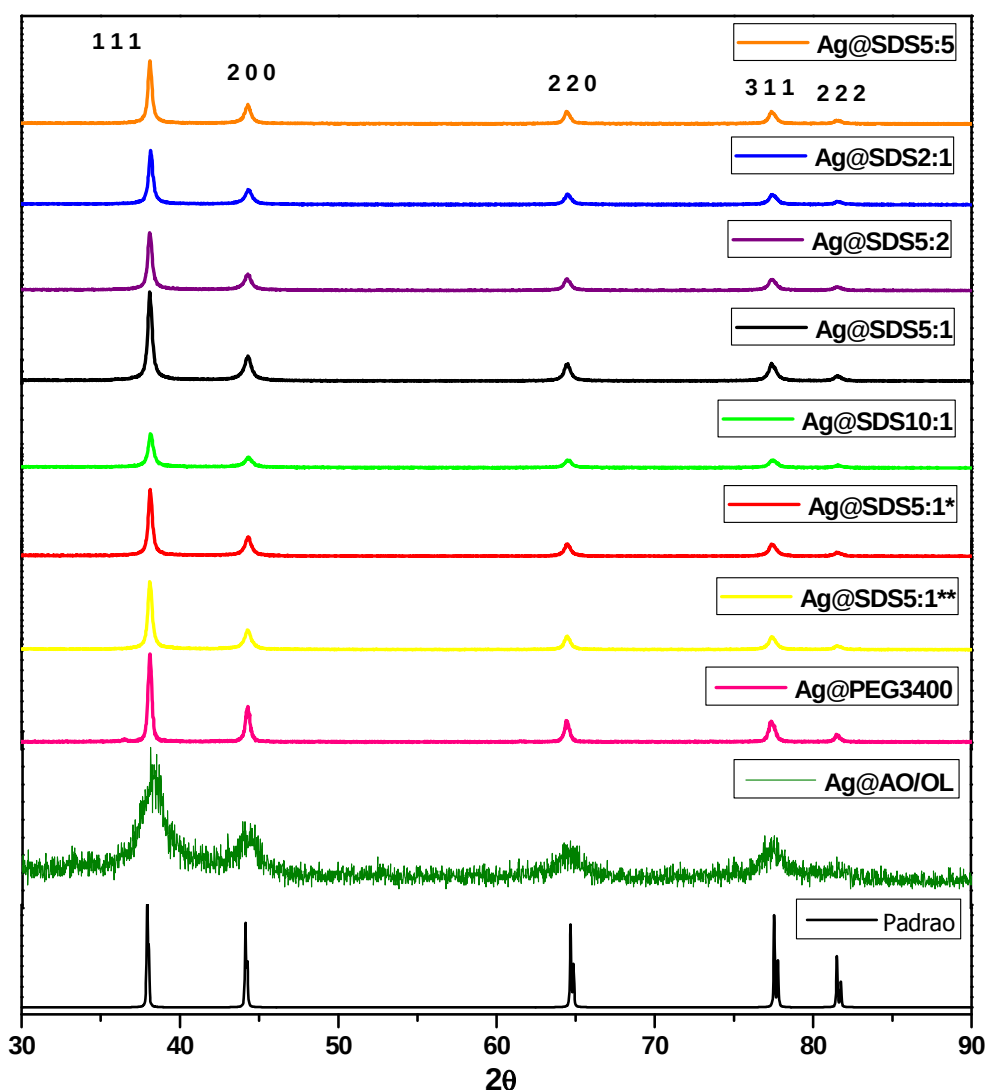
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Filmes de Langmuir – Blodgett de NPs de Ag

#### 5.1.1 Caracterização das NPs de Ag

Os difratogramas de raios X de todas as amostras representados na **Figura 18**. A atribuição dos picos de Bragg foi realizada a partir da comparação com a ficha cristalográfica JCPDS-PDFnº. 01-1164.<sup>44</sup> Os difratogramas de raios X obtidos para as nove amostras revelam o aparecimento de difrações características da prata metálica com estrutura tipo cúbica de face centrada (cfc). A difração mais intensa, com um valor de  $2\theta$  igual a  $38,1^\circ$  é relativo ao plano (111) da rede cfc da prata metálica. Quatro picos largos adicionais são observados em valores de  $2\theta$  iguais a  $44,2^\circ$ ,  $64,4^\circ$ ,  $77,4^\circ$ , e  $81,6^\circ$  que correspondem aos planos (200), (220), (311) e (222) da prata metálica, respectivamente.<sup>45</sup>

**Figura 18** - Difratogramas de raios X das amostras de NPs de Ag recobertas com SDS e com PEG3400.

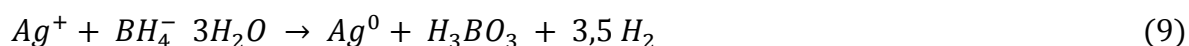


Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

A partir das análises por DRX pode-se também estimar uma importante característica dos nanomateriais, que é o diâmetro médio das partículas formadas, através da aproximação feita ao diâmetro médio do cristalito calculado pela equação de Scherrer. Esta equação relaciona a largura à meia altura do pico de maior intensidade do difratograma de raios X com o diâmetro médio do cristalito e sabe-se que quanto mais alargado for um pico do difratograma menor é o cristalito.<sup>41</sup>

As aproximações foram feitas supondo que as partículas obtidas são completamente cristalinas, o que é esperado para nanopartículas metálicas, portanto pode-se considerar o tamanho das nanopartículas aproximadamente igual ao tamanho do cristalito. Na **Tabela 3** pode-se observar a largura a meia altura, os valores de  $2\theta$  do pico de maior intensidade e o valor calculado para o diâmetro médio do cristalito. A **Figura 19** mostra um gráfico da razão  $\text{NaBH}_4\text{:SDS}$  *versus* diâmetro médio da partícula.

O gráfico da razão  $\text{NaBH}_4\text{:SDS}$  *versus* diâmetro médio da partícula mostra que o tamanho do partícula decresce quase que linearmente ( $r^2 = 0,91$ ) com o aumento da razão  $\text{NaBH}_4\text{:SDS}$ . Comparando as amostras **Ag@SDS2:1**, **Ag@SDS5:1** e **Ag@SDS10:1** observa-se que ao aumentar a quantidade do redutor ( $\text{NaBH}_4$ ) na síntese o tamanho da partícula diminui cerca de 6 nm. Segundo Song e colaboradores quando é usado uma pequena quantidade de  $\text{NaBH}_4$  ocorre a formação de ácido bórico através da reação de hidrólise do  $\text{NaBH}_4$  segundo a **Equação 9**. O ácido bórico formado é adsorvido na superfície das nanopartículas de prata, reduzindo a densidade eletrônica da superfície causando a agregação dessas partículas de prata.<sup>35</sup>



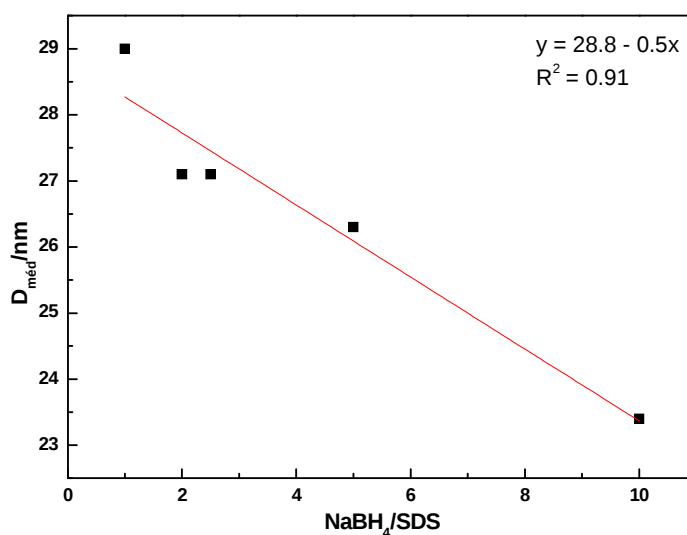
Em contrapartida, quando utiliza-se um excesso de  $\text{NaBH}_4$ , uma camada de  $\text{BH}_4^-$  é formada na superfície das nanopartículas de Ag prevenindo a adsorção do ácido bórico, resultando em nanopartículas bem dispersas e de tamanho menor.<sup>35,46</sup> Portanto, o  $\text{NaBH}_4$  não age somente com agente redutor, mas também como agente estabilizante protegendo as partículas da agregação.

Com relação às amostras **Ag@SDS5:1**, **Ag@SDS5:2** e **Ag@SDS5:5**, nas quais variou-se a quantidade de SDS adicionada observou-se que ao aumentar a quantidade de SDS adicionado o tamanho das partículas aumentou cerca de 3 nm. Esse aumento no tamanho pode ser relacionado ao fato de que o excesso de surfactante pode provocar a aglomeração das nanopartículas.<sup>35</sup>

**Tabela 3** - Valores de  $2\theta$  e B utilizados para a estimativa do diâmetro médio das NPs de prata.

| Amostra     | NaBH <sub>4</sub> :SDS | FWHM (grau)* | B (10 <sup>-3</sup> rad.) | D <sub>med</sub> (nm) |
|-------------|------------------------|--------------|---------------------------|-----------------------|
| Ag@SDS5:5   | 1                      | 0,29         | 5,1                       | 29,0                  |
| Ag@SDS2:1   | 2                      | 0,31         | 5,4                       | 27,1                  |
| Ag@SDS5:2   | 2,5                    | 0,31         | 5,4                       | 27,1                  |
| Ag@SDS5:1   | 5                      | 0,32         | 5,6                       | 26,3                  |
| Ag@SDS10:1  | 10                     | 0,36         | 6,3                       | 23,4                  |
| Ag@SDS5:1*  | 5                      | 0,29         | 5,1                       | 29,0                  |
| Ag@SDS5:1** | 5                      | 0,31         | 5,4                       | 27,1                  |
| Ag@AO/OL    | -                      | 1,63         | 28,0                      | 5,2                   |

\*A reflexão escolhida para o cálculo de largura a meia altura foi a mais intensa com  $2\theta = 38,1$

**Figura 19** – Gráfico da razão NaBH<sub>4</sub>:SDS versus diâmetro médio da partícula.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

O tempo de reação não interferiu significativamente no tamanho das partículas como pode-se observar comparando os tamanhos das partículas da amostra **Ag@SDS5:1** (26,3 nm) e **Ag@SDS5:1** (27,1 nm). No caso da amostra **Ag@SDS5:1\*** o SDS foi dissolvido na solução de NaBH<sub>4</sub>. O fato de dissolver o SDS na solução de NaBH<sub>4</sub> ao invés da solução de AgNO<sub>3</sub>, provocou um aumento de 3 nm nas partículas. Provavelmente o borohidreto de sódio reduziu uma parte do dodecil sulfato de sódio a dodecil sulfonato de sódio, diminuindo a quantidade de surfactante disponível para estabilizar as nanopartículas.<sup>46</sup>

O ácido oléico e a oleilamina são surfactantes muito usados para auxiliar o controle do tamanho, estabilidade e organização das nanopartículas. Observando o

tamanho do cristalito da amostra **Ag@AO/OL** percebe-se que o tamanho das partículas de prata diminui significativamente em relação as partículas recobertas com SDS. Esse fenômeno ocorre devido a interação do grupo amina da oleilamina com a prata ser maior que o grupo sulfato do SDS. Os átomos de nitrogênio coordenam os átomos de prata da superfície das nanopartículas formando uma ligação forte entre a oleilamina e a partícula o que favorece a estabilização das nanopartículas.<sup>28;47;48</sup>

Para a amostra de **Ag@PEG3400** não foi realizada a estimativa de Scherrer por não serem partículas esféricas como descrito na literatura.<sup>41;45</sup>

Espera-se que as NPs que possuem um bom recobrimento com os surfactantes se dispersem com maior facilidade em clorofórmio para a preparação dos filmes de Langmuir. Portanto, foi feito um estudo de como os surfactantes estão recobrindo as partículas e o quanto esse fator influencia na estabilidade das dispersões das NPs em clorofórmio. A avaliação do recobrimento das partículas foi realizada através da espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). A **Figura 20** apresenta os espectros FTIR, na região de 2200 a 400  $\text{cm}^{-1}$  das amostras de **Ag@SDS**, onde se encontra as bandas características do SDS. A **Tabela 4** mostra a atribuição das principais bandas observadas nos espectros.

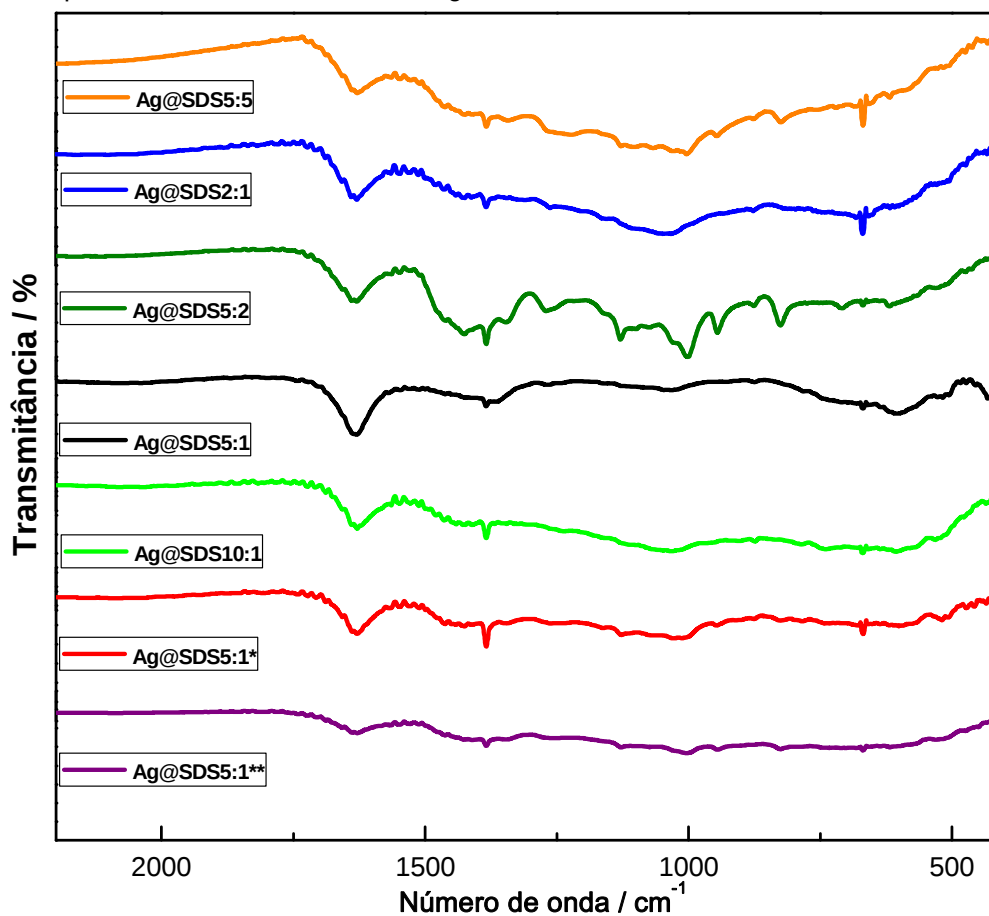
Os espectros de todas as amostras exibem as bandas característica do dodecil sulfato de sódio. Pode-se observar na região de 1050 a 800  $\text{cm}^{-1}$  várias bandas características de estiramentos das ligações  $\nu$  (S–O–C) indicando a presença do SDS na superfície das NPs de Ag. Nas amostras **Ag@SDS5:2** e **Ag@SDS5:5** essas bandas estão um pouco mais acentuadas, podendo indicar a maior concentração de SDS ligado na superfície das NPs.<sup>43</sup>

Outras bandas características do SDS são os estiramentos  $\nu_{\text{as}}$  (S=O), identificados em 1382  $\text{cm}^{-1}$  e  $\nu_{\text{s}}$  (S=O), localizado em 1268  $\text{cm}^{-1}$ . Todas as amostras apresentaram essas bandas, confirmando a presença de SDS na superfície das nanopartículas de Ag.<sup>43;49</sup>

Em 668  $\text{cm}^{-1}$  encontra-se a banda pouco intensa relacionada ao estiramento  $\nu$  (C-S), característico do grupo sulfonato.<sup>49</sup> Essas bandas podem estar relacionadas com a presença de 1-dodecano sulfonato de sódio, que pode ser um produto da reação de redução do dodecil sulfato de sódio pelo borohidreto de sódio, já que o SDS não possui ligações C-S. Outras bandas como o estiramento  $\nu_{\text{as}}$  (S=O), identificado em 1344  $\text{cm}^{-1}$  e  $\nu_{\text{s}}$  (S=O), localizado em 1130-1164  $\text{cm}^{-1}$  confirmam a formação do sulfonato. Como a intensidade dessas bandas é baixa, não podemos

afirmar que SDS foi convertido completamente em 1-dodecano sulfonato de sódio, e sim uma pequena fração de SDS.<sup>43</sup>

**Figura 20** - Espectros FTIR das amostras de Ag@SDS.



Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

**Tabela 4** - Atribuições das principais bandas de absorção dos espectros FTIR das amostras de Ag@SDS.<sup>43,49</sup>

| Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Atribuição                               |
|------------------------------------|------------------------------------------|
| 1638                               | $\delta$ (OH) – água adsorvida           |
| 1382                               | $\nu_{as}$ (S=O) – sulfatos orgânicos    |
| 1344                               | $\nu_{as}$ (S=O) – sulfonatos covalentes |
| 1268                               | $\nu_s$ (S=O) – sulfatos orgânicos       |
| 1130,1164                          | $\nu_s$ (S=O) – sulfonatos covalentes    |
| 1050 - 800                         | $\nu$ (S - O - C) – sulfatos orgânicos   |
| 710                                | $\delta$ (CH <sub>2</sub> )              |
| 668                                | $\nu$ (C - S) – sulfonatos               |

Em todas as amostras foram observadas bandas pouco intensas próximas a  $710\text{ cm}^{-1}$  características de deformações angulares  $\delta$  ( $\text{CH}_2$ ) da cadeia carbônica apolar dos surfactantes. Observa-se em  $1638\text{ cm}^{-1}$  uma banda relacionada às deformações angulares das ligações  $\delta$  ( $\text{OH}$ ) advindas das moléculas de água adsorvidas na superfície das NPs.<sup>43,49</sup>

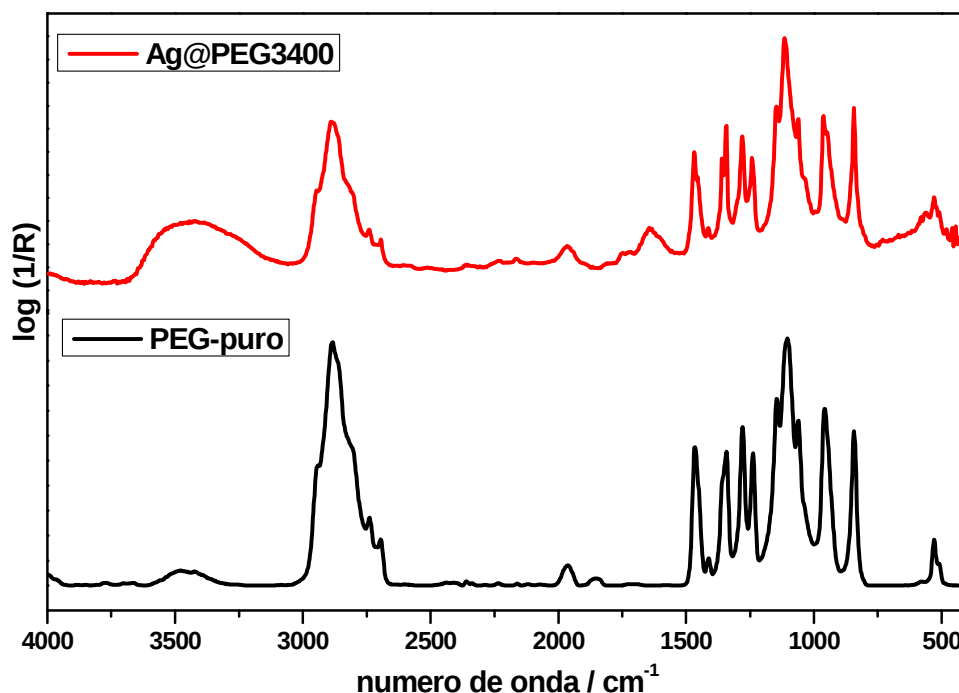
Em todos os espectros IV as bandas são pouco intensas indicando que as NPs de prata estão pouco recobertas. Nas amostras **Ag@SDS5:2** e **Ag@SDS5:5** essas bandas estão um pouco mais acentuadas podendo indicar a maior concentração de SDS ligado na superfície das NPs. Comparando os espectros das amostras **Ag@SDS5:1\***, **Ag@SDS10:1** e **Ag@SDS2:1**, onde foi variada a razão molar de  $\text{NaBH}_4$ , pode-se perceber que não houve mudanças significativas com o aumento dessa razão molar. Já quando comparados os espectros IV das amostras **Ag@SDS5:1\***, **Ag@SDS5:2** e **Ag@SDS5:5**, onde foi variada a razão mássica de  $\text{SDS}:\text{NaBH}_4$ , pode-se perceber que com o aumento dessa razão as intensidades das bandas também aumentam indicando maior concentração de SDS ligado à superfície. Portanto, para a preparação das soluções de NPs de prata em clorofórmio foram utilizadas as amostras **Ag@SDS5:2** e **Ag@SDS5:5**, por apresentarem uma quantidade significativa de surfactante na superfície.<sup>35</sup>

Na **Figura 21** é mostrado o espectro de absorção na região do infravermelho por reflectância difusa (DR-FTIR) da amostra **Ag@PEG3400** e na **Tabela 5** foram atribuídas as bandas observadas nesse espectro FTIR.

**Tabela 5** - Atribuições das principais bandas de absorção dos espectros de DR-FTIR da amostra **Ag@PEG3400**.<sup>36,43,49</sup>

| Atribuição           | Nº de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|----------------------|---------------------------------|
| $\nu(\text{OH})$     | 3440                            |
| $\nu(\text{CH})$     | 2885                            |
| $\nu(\text{COO})$    | 1639                            |
| $\delta(\text{COH})$ | 1463                            |
| $\delta(\text{OH})$  | 1342                            |
| $\nu(\text{CO})$     | 1276                            |
| $\nu(\text{COC})$    | 1147, 1112, 1060                |

**Figura 21** - Espectros DR-FTIR para a amostra de Ag@PEG3400 e para o PEG-3400 puro.



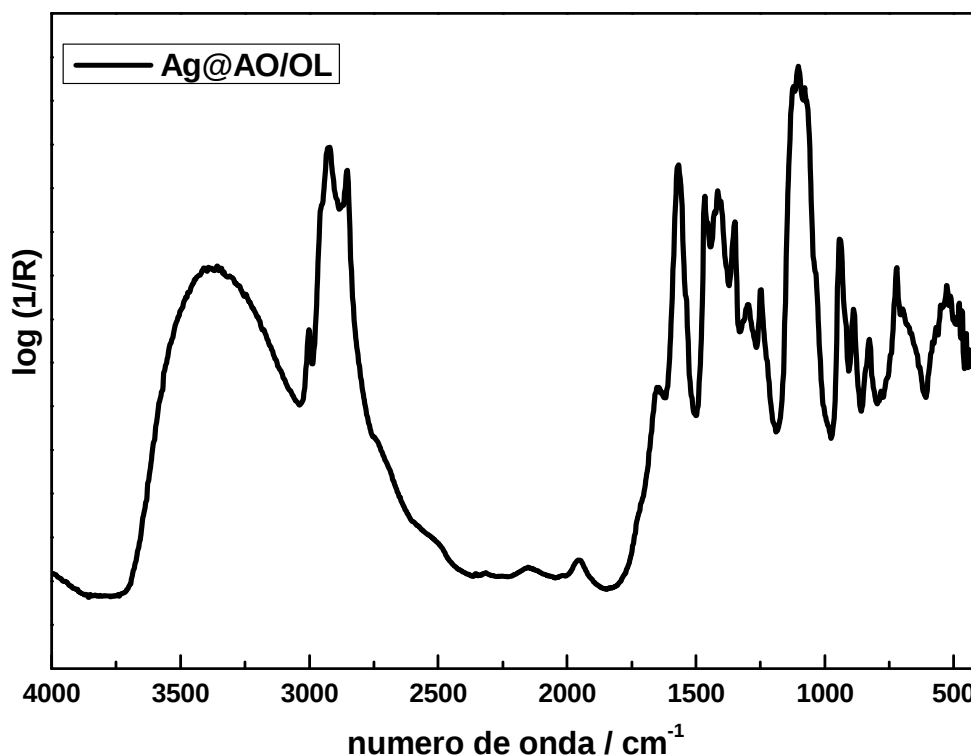
Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

O espectro DR-FTIR da amostra recoberta com PEG foi comparado com o espectro FTIR do polímero puro. Pode-se observar que a amostra **Ag@PEG3400** apresenta bandas intensas características do polímero, indicando a presença de PEG na superfície da partícula. Em  $1463\text{ cm}^{-1}$  encontram-se bandas  $\delta(\text{COH})$  características de deformações angulares no plano das ligações C–O–H de alcoóis primários e secundários. Também na região de  $1060$  a  $1150\text{ cm}^{-1}$  encontram-se três bandas sobrepostas  $\nu(\text{COC})$  que podem ser atribuídas ao estiramento das ligações C–O–C do polímero.<sup>36;43;49</sup>

Pode-se observar uma banda centrada em  $3440\text{ cm}^{-1}$  característica de hidroxilas fazendo ligações de hidrogênio intermolecular.<sup>49</sup> Essas hidroxilas podem ser originadas a partir dos PEG ligados na superfície das partículas ou da água adsorvida na superfície. A presença de uma banda  $\nu(\text{CH})$  intensa em  $2885\text{ cm}^{-1}$  característica do PEG mostram que o polímero está recobrindo as partículas o que facilita a estabilização das NPs de Ag.<sup>36</sup>

O espectro FTIR obtido para a amostra **Ag@AO/OL** é mostrado na **Figura 22**. Analisando o resultado, atribuem-se as bandas características dos dois surfactantes utilizados, ácido oleico e oleilamina, de acordo com as atribuições da **Tabela 6**.

**Figura 22** - Espectro DR-FTIR para a amostra de Ag@AO/OL.



Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

**Tabela 6** - Atribuições das principais bandas de absorção dos espectros de DR-FTIR da amostra Ag@AO/OL<sup>43,49,50</sup>

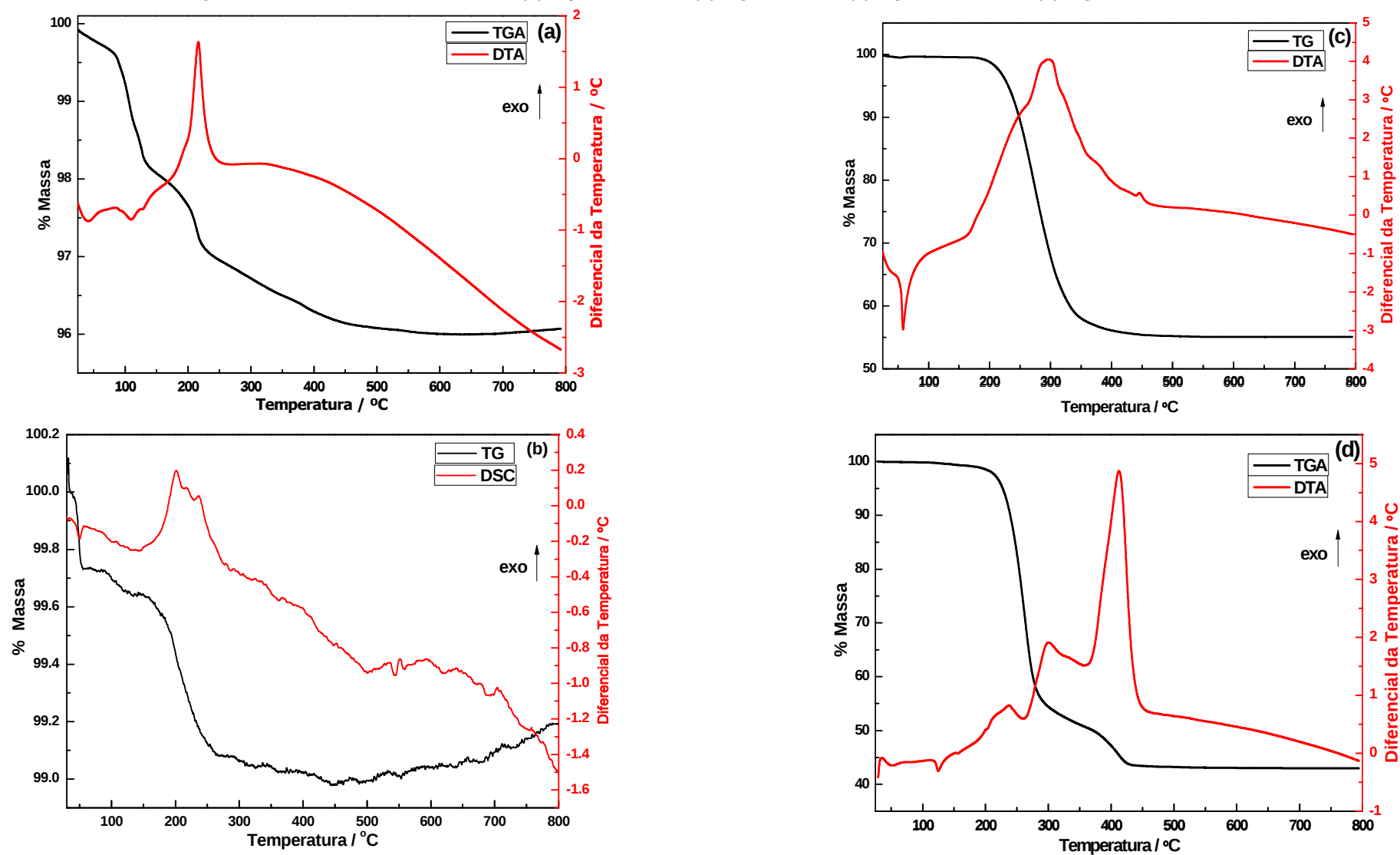
| Atribuição                                                            | Nº de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| $\nu(\text{NH}) + \nu(\text{OH})$                                     | 3378                            |
| $\nu(\text{CH})$ (-CH=)                                               | 3005                            |
| $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$                                       | 2931                            |
| $\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$                                       | 2853                            |
| $\nu(\text{C}=\text{C}) + \delta(\text{NH}_2)$                        | 1652                            |
| $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$                                      | 1574                            |
| $\delta(\text{CH}_2)$                                                 | 1467                            |
| $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{H}) + \nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$ | 1416                            |
| $\nu(\text{CO})$                                                      | 1246                            |

As bandas características da longa cadeia carbônica que os surfactantes possuem aparecem em 2931 e 2853  $\text{cm}^{-1}$  e são atribuídas aos estiramentos  $\text{CH}_2$  assimétricos e simétricos, respectivamente. A banda em 3005  $\text{cm}^{-1}$  aparece devido ao estiramento de ligações C-H ligados a carbono  $\text{sp}^2$ .<sup>43;49</sup> A banda de intensidade fraca, em 1652  $\text{cm}^{-1}$ , é atribuída ao estiramento C=C. O ácido oleico apresenta

bandas características de grupos carboxílicos, tais como o modo vibracional referente ao estiramento assimétrico e simétrico do  $\text{COO}^-$ , em  $1545\text{ cm}^{-1}$  e  $1416\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente e o modo vibracional em  $2670\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\text{O-H}$ .<sup>49</sup> Para a oleilamina, duas bandas são características, uma em  $1619\text{ cm}^{-1}$  atribuída à deformação angular  $\text{NH}_2$  e outra em  $3378\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação  $\text{N-H}$ .<sup>48,50</sup> Os valores de energia para as vibrações  $\nu(\text{C=O})$  e  $\delta(\text{NH}_2)$  estão deslocados para menores valores de energia, indicando que a ligação entre os agentes de superfície e as NPs ocorre pelo oxigênio da carbonila, no caso do ácido oleico e pelo nitrogênio no caso da oleilamina.<sup>50</sup>

Para quantificar o surfactante adsorvido na superfície dessas NPs de Ag, foram realizadas medidas termogravimétricas para as amostras que aparentemente apresentam um melhor recobrimento, como observado pela intensidade das bandas características de cada composto apresentados nos espectros na região do infravermelho. A **Figura 23** apresenta as curvas termogravimétricas das amostras **Ag@SDS5:2**, **Ag@SDS5:5**, **Ag@PEG3400** e **Ag@AO/OL**

**Figura 23** - Curvas termogravimétricas e DTA das amostras (a) **Ag@SDS5:2** e (b) **Ag@SDS5:5** (c) **Ag@PEG3400** e (d) **Ag@AO/OL**



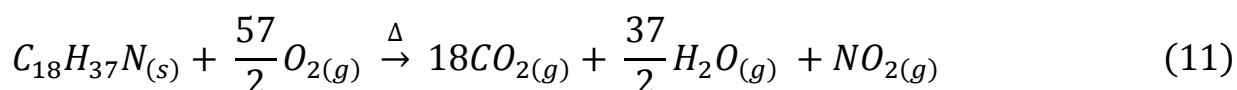
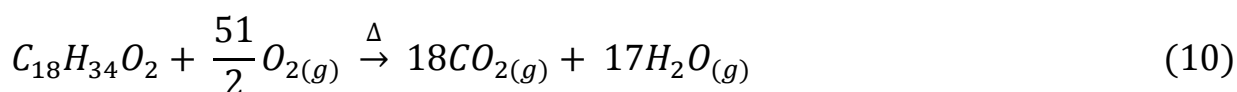
Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

A amostra **Ag@SDS5:2 (Figura 23a)** apresenta um pequeno evento térmico em torno de 110°C acompanhado de uma perda de massa de 2%, que pode estar associado à perda de água. Na região de 210°C e 370°C, observa-se um evento exotérmico que pode ser relacionado à decomposição térmica do dodecil sulfato de sódio adsorvido à partícula. Esses dois eventos são acompanhados de uma perda de 2% de massa.<sup>43</sup> Portanto observa-se que a decomposição do SDS ocorre em duas etapas devido a dupla natureza da molécula, uma região polar e outra apolar. A parte apolar tem uma tendência de se decompor primeiro, pois é formada por uma cadeia carbônica longa, saturada e sem ramificações facilitando sua decomposição.<sup>51</sup>

A amostra **Ag@SDS5:5 (Figura 23b)** apresenta somente um evento térmico endotérmico em torno de 80°C acompanhado por uma perda de massa de 0,3%. Esse evento pode estar relacionado à vaporização de resíduos de etanol e da água utilizados na lavagem das partículas. Na região de 250°C, observa-se um evento exotérmico, acompanhado de uma perda de massa de 0,7%, que pode ser associado à decomposição térmica do dodecil sulfato de sódio adsorvido à partícula.<sup>43</sup> Devido à pequena perda de massa e a pequena intensidade das bandas de infravermelho das amostras **Ag@SDS5:2 e Ag@SDS5:5** pode-se inferir que a quantidade de SDS adsorvida na superfície da partícula foi pequena.<sup>43</sup>

Analisando o termograma da amostra **Ag@PEG3400 (Figura 23c)** observa-se um evento endotérmico na região de 60°C que não é acompanhado de uma perda de massa. Esse evento pode ser atribuído à fusão do polietilenoglicol na superfície das nanopartículas, considerando que a temperatura de fusão do PEG é igual a 54°C. Na região de 300°C nota-se um evento exotérmico que pode ser relacionado a decomposição do polímero. Esse evento é acompanhado por uma perda de 45% de massa. Assim conclui-se que a quantidade de PEG adsorvida na superfície das partículas foi grande.<sup>52, 53</sup>

O primeiro evento térmico da amostra **Ag@AO/OL (Figura 23d)**, pode ser associado à decomposição térmica dos agentes de superfície, tendo uma perda de massa de aproximadamente 45% da massa total. A decomposição do ácido oleico e oleilamina pode ser descrita de acordo com as reações mostradas abaixo (**Equações 10 e 11**),



Na curva DTA, para o primeiro evento de perda de massa, observa-se três eventos, um endotérmico na região 125°C e dois exotérmicos, um na região de 240°C e o outro na região de 300°C. O primeiro evento pode ser associado à vaporização da água formada na decomposição dos surfactantes. Os outros dois eventos podem estar relacionados à decomposição dos surfactantes que ocorre em duas etapas distintas por ter sido utilizado dois surfactantes diferentes para recobrir as nanopartículas. O segundo evento de perda de massa, de 11%, pode ser relacionado à decomposição térmica de estruturas a base de carbono, que foram formadas a partir da decomposição incompleta dos agentes de superfície.<sup>37</sup>

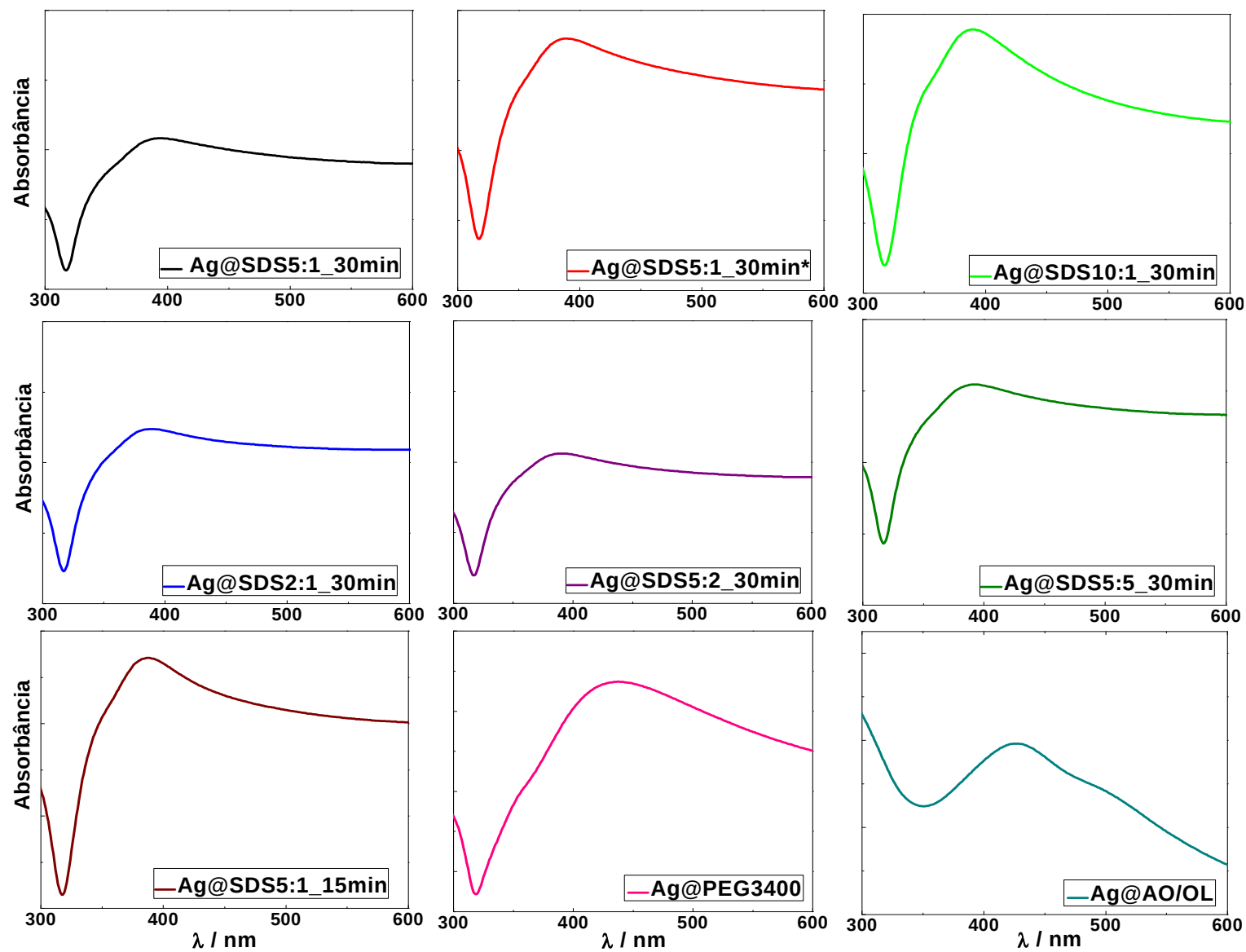
#### *5.1.2 Análise do grau de polidispersão das NPs de prata.*

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) das NPs metálicas apresentam bandas atribuídas à ressonância de plasmon de superfície, decorrentes de seus tamanhos, as quais deslocam-se para comprimentos de onda maiores com o aumento do tamanho das partículas. A posição e a forma da banda plasmon ressonante é fortemente dependente do meio dielétrico das NPs e das espécies adsorvidas na superfície.<sup>54</sup>

De acordo com a teoria de Mie, apenas uma única banda de plasmon é esperada no espectro de absorção de NPs esféricas, enquanto partículas anisotrópicas podem dar origem a dois ou mais intervalos de plasmon dependendo da forma das NPs.<sup>54</sup>

O resultado prático da teoria de Mie é que, para partículas de prata menores do que cerca de 40 nm de diâmetro, observa-se uma banda acentuada que está localizada no intervalo entre 380 a 420 nm. Esta banda é o resultado de uma combinação de absorção e de espalhamento de luz devido às interações com o campo de plasmon. Foi preparada uma dispersão aquosa de cada amostra de nanopartículas de prata.<sup>54</sup> A **Figura 24** apresenta os espectros de absorção UV-Vis das dispersões aquosas das amostras sintetizadas.

**Figura 24** - Espectro de absorção na região ultravioleta-visível das dispersões das amostras de NPs de prata sintetizadas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

Segundo Shon e colaboradores, em NPs de Ag com a superfície desprotegida a banda plasmon apresenta um máximo de absorção na região de 390 nm. Nos espectros das amostras **Ag@SDS**, pode-se observar a banda plasmon de superfície centrada em torno de 390 nm, corroborando as conclusões obtidas através dos espectros FTIR e das curvas termogravimétricas, indicando que as superfícies das NPs de Ag estão pouco recobertas com o surfactante, o que favorece a formação de agregados.<sup>55</sup> No entanto, analisando os espectros das amostras **Ag@PEG3400** e **Ag@AO/OL**, pode-se observar a banda plasmon centrada em torno de 410 nm, característico de NPs de Ag recobertas com surfactante.

Bandas plasmon largas com uma cauda de absorção em comprimentos de onda maiores indicam uma larga distribuição de tamanho de partícula.<sup>54, 55</sup> Observa-se na **Figura 24** que em todos os espectros das amostras **Ag@SDS** e da amostra **Ag@PEG3400** a banda plasmon apresenta esta característica, indicando a formação de agregados, além da formação de partículas polidispersas.

Em comprimento de onda de aproximadamente 320 nm, pode ser observado um mínimo em todos os espectros. Essa região corresponde ao comprimento de onda em que a parte real e a imaginária da função dielétrica da Ag quase desaparece. Nessa mesma região aparece um ombro devido às transições interbandas da Ag ( $4d \rightarrow 5s$ ).<sup>46</sup>

Para medir a polidispersão e a distribuição de tamanho dos agregados foram realizadas medidas de espalhamento dinâmico de luz. A **Tabela 7** apresenta os valores do diâmetro hidrodinâmico e o índice de polidispersão das dispersões aquosas das nanopartículas de Ag.

Analisando os valores da **Tabela 7** percebe-se que os tamanhos dos agregados são em torno de 300 nm, comparado com o diâmetro das nanopartículas que é aproximadamente de 25 nm pode-se concluir que as partículas estão bem agregadas. Analisando o índice de polidispersão pode-se perceber que o tamanho dos agregados varia muito, por apresentar índice de polidispersão relativamente alto. Os resultados obtidos por espalhamento de luz confirmam a obtenção de nanopartículas de Ag que se agregam com facilidade, provavelmente devido à pequena quantidade de SDS adsorvido na superfície das nanopartículas<sup>46</sup>

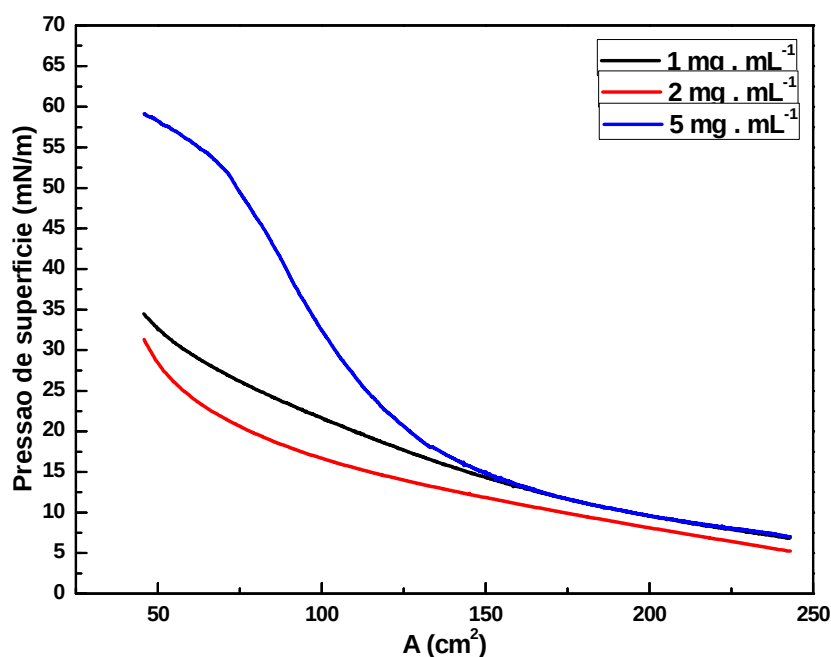
**Tabela 7** - Diâmetro hidrodinâmico e índice de polidispersão das dispersões aquosas das nanopartículas de Ag.

| Amostra     | Diâmetro Hidrodinâmico (nm) | Índice de polidispersão |
|-------------|-----------------------------|-------------------------|
| Ag@SDS5:5   | 385,6                       | 0,374                   |
| Ag@SDS2:1   | 297,9                       | 0,331                   |
| Ag@SDS5:2   | 320,4                       | 0,335                   |
| Ag@SDS5:1   | 379,1                       | 0,438                   |
| Ag@SDS10:1  | 262,6                       | 0,334                   |
| Ag@SDS5:1*  | 197,2                       | 0,360                   |
| Ag@SDS5:1** | 226,3                       | 0,334                   |

### 5.1.3 Filmes de Langmuir e Langmuir- Blodgett (LB) das NPs de Ag

Admitindo que a amostra **Ag@SDS5:5** possui melhor recobrimento em relação às outras amostras, as melhores condições para a preparação de filmes de Langmuir e LB dessas NPs foram investigadas. Para a preparação dos filmes na cuba KSV MINITROUGH foram utilizadas soluções de diferentes concentrações de NPs de Ag, o qual foi espalhado um volume 100  $\mu\text{L}$  da dispersão. A **Figura 25** apresenta as isotermas obtidas para cada concentração.

**Figura 25** - Isotermas  $\pi$ A dos filmes de Langmuir preparados a partir da amostra de nanopartículas de prata recobertas por dodecil sulfato de sódio (Ag@SDS5:5).



Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

Na **Figura 25**, observa-se uma isoterma característica de um filme expandido, o qual as nanopartículas não se encontram organizadas. Nesse tipo de filme as nanopartículas interagem entre si a partir do momento em que as nanopartículas são espalhadas sobre a subfase. Essa interação ocorre principalmente para nanopartículas com uma larga distribuição de tamanho e induz um aumento na pressão de superfície que é observado no início da isoterma ( $7 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ).<sup>5,23</sup>

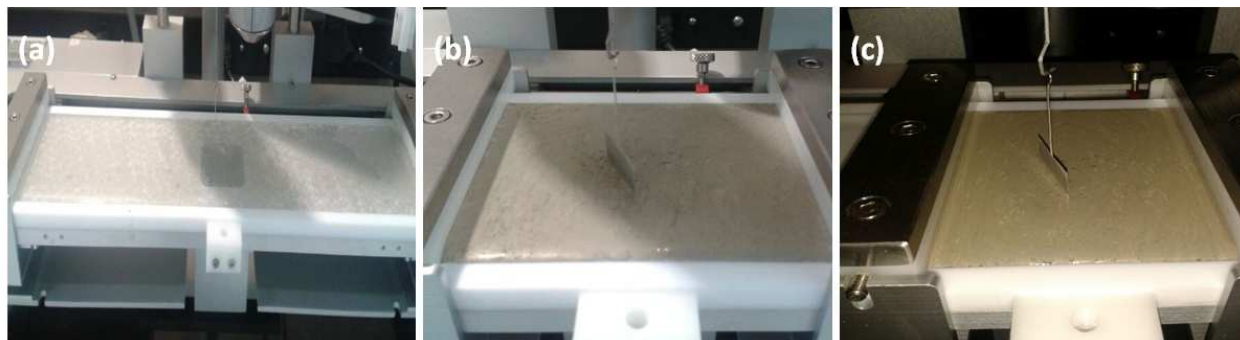
O colapso do filme não foi observado nas isotermas das dispersões de concentrações de 1 e  $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ , porém para a concentração de  $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  foi possível observar o colapso do filme na pressão de superfície de aproximadamente  $55 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ . Observa-se que durante o colapso do filme não ocorreu uma queda abrupta da pressão de superfície, comportamento esperado para compostos que não são anfifílicos. Provavelmente durante o colapso do filme não houve o rompimento do filme, mas as nanopartículas foram empacotando-se lentamente e, portanto a pressão de superfície não diminui bruscamente.<sup>18</sup>

Quando a barreira é comprimida, a pressão de superfície aumenta formando uma monocamada densamente empacotada. Desde o começo da compressão, quando a área da superfície é em torno de  $250 \text{ cm}^2$ , a pressão de superfície aparentemente começa a aumentar aos poucos somente para a dispersão com concentração  $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ , mantendo-se assim até a área da superfície atingir o valor de  $150 \text{ cm}^2$ . A partir desse ponto, ao continuar a compressão, um aumento rápido na pressão de superfície pode ser observado devido à possível formação de uma estrutura empacotada, equivalente ao estado sólido. Sabendo a pressão de colapso do filme, pode-se determinar a pressão menor que  $55 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  para a deposição dos filmes nos substratos. Determinou-se que a pressão de superfície  $\pi = 45 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  é uma ótima condição para obtenção de um filme LB de boa qualidade das NPs da amostra **Ag@SDS5:5**. Acima deste valor de pressão de superfície fixado, o filme colapsará e abaixo deste valor as nanopartículas não estarão completamente organizadas.<sup>23</sup>

A **Figura 26** apresenta as imagens digitais do filme sendo formado em três pressões diferentes, 15, 45 e  $55 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , que corresponde respectivamente ao filme no estado análogo gasoso, ao filme organizado e ao filme colapsado. Em baixas pressões ( $\sim 15 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ) observa-se a formação de pequenas ilhas indicando a agregação das partículas no filme. Com a compressão do filme, esses agregados vão se aproximando para compor o filme organizado ( $\sim 45 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ) até que o filme

colapsa, ponto a partir do qual observa-se, durante o experimento, a formação de pequenas estrias na superfície do filme ( $\sim 55 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ). Com relação à cor do filme, observa-se que ao comprimir o filme ele adquire a coloração marrom metalizada.<sup>5</sup>

**Figura 26** - Imagem digital do filme de Langmuir da dispersão de NPs de Ag@SDS5:5  $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) nas pressões de superfície (a)  $15 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , (b)  $45 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , (c)  $55 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ .

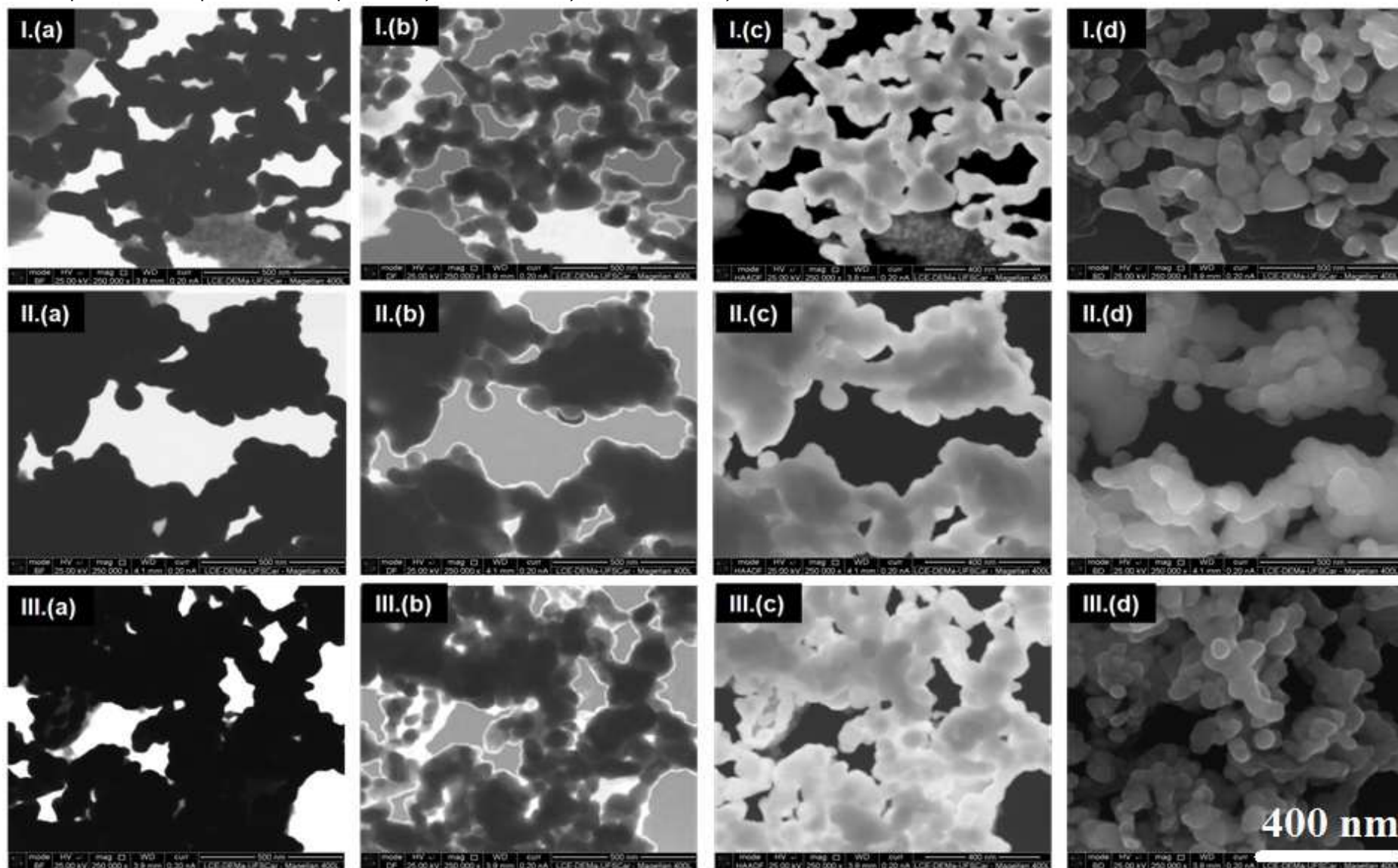


Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

Em cada uma dessas pressões de superfície foram feitas deposições do filme em grades de cobre (Cu) recobertas com carbono para a visualização da organização dessas NPs durante a formação do filme. As imagens de microscopia eletrônica de varredura por transmissão (**Figura 27**) foram realizadas em quatro modos diferentes: campo claro, campo escuro, elétrons secundários e HAADF (*High Angle Annular Dark Field*).

Com as imagens de campo claro que são capturadas utilizando-se os elétrons transmitidos através da amostra podemos confirmar a formação das NPs após a síntese, porém estas imagens não dispõem de informações estruturais. O sinal de campo escuro nas imagens STEM é proporcional à densidade e espessura das amostras bem como ao número atômico dos elementos constituintes das amostras. Assim, os contrastes observados nas imagens de campo escuro se devem à relação espessura-massa da amostra ou aos distintos valores de número atômico (Z) dos elementos presentes na amostra.<sup>56</sup> As imagens STEM na **Figura 27** mostram os filmes LB da amostra **Ag@SDS5:5** depositados nas grades de Cu recobertas com carbono em diferentes pressões de superfície ( $\pi$ ).

**Figura 27** - Imagens STEM: (a) campo claro; (b) campo escuro; (c) HAADF (“*High Angle Anular Dark Field*”) e ((d) elétrons secundários; dos filmes LB de NPs da amostra Ag@SDS5:5 depositadas nas pressões de superfície: I.)  $15 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , II.)  $45 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  e III.)  $55 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ .



Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

Em baixas pressões ( $\approx 15 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ) as NPs de Ag estão distribuídas aleatoriamente na forma de pequenas ilhas de agregados que se formam durante a evaporação do clorofórmio (**Figura 27-I.**). Na compressão do filme de NPs, os agregados vão se organizando gradualmente (**Figura 27-II.**). Já em altas pressões de superfície tal como  $55 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , as NPs começam a se empacotar (**Figura 27-III.**).<sup>30</sup>

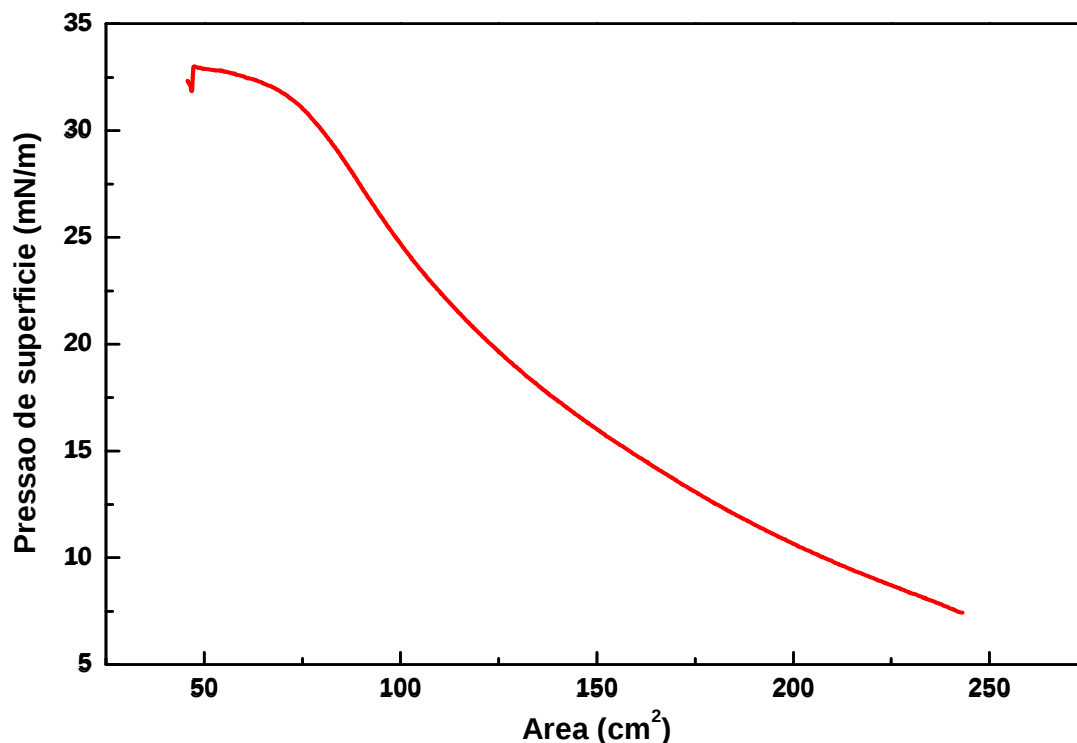
Nas imagens de campo claro (**Figuras 27a**) pode ser observada a formação de agregados indicando o início da agregação das NPs corroborando os resultados dos espectros UV-Vis e FTIR e das curvas termogravimétricas, que sugeriam a formação de agregados devido à baixa quantidade de SDS adsorvida na superfície das NPs de Ag. Nas imagens de campo escuro (**Figuras 27b**) é possível observar, em cada partícula, regiões com contrastes mais brilhantes, que sugerem a coexistência do Ag com os elementos C e O que recobrem a partícula. Observa-se claramente que as NPs de Ag esféricas estão presas em uma massa de matéria orgânica encadeando as mesmas. Nas imagens HAADF (**Figuras 27c**) fica mais clara a visualização de que a matéria orgânica está realmente encapsulando as NPs, fazendo que elas formem uma cadeia de agregados.

Os elétrons secundários compreendem os elétrons da camada de valência perdidos que, face à sua baixa energia, emergem das proximidades da superfície da amostra. Esse tipo de imagem possibilita a visualização da topografia da amostra, com elevada profundidade de foco. Nas imagens da **Figura 27d**, ao aumentar a pressão de superfície utilizada na conformação dos filmes, observa-se a diferença de contraste devido à altura de cada partícula em relação à grade de Cu. Em maiores valores de pressão de superfície, o filme mais compacto força as NPs a se aproximarem umas das outras. Primeiramente as partículas vão se aproximar formando pequenos agregados (**Figura 27-I.d**) e quando o filme colapsa (**Figura 27-III.d**) observa-se a formação de multicamadas onde tem-se várias partículas esféricas sobrepostas.

A isoterma de pressão de superfície ( $\pi$ ) *versus* área para o filme de Langmuir da amostra **Ag@PEG3400** encontra-se na **Figura 28** e foram obtidas através do espalhamento de 1 mL da dispersão das NPs ( $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) sobre a subfase aquosa. Na **Figura 29** são mostradas as fotos digitais dos filmes formados em diferentes pressões de superfície. Em baixas pressões ( $\sim 10 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ) observa-se que a amostra espalha-se bem sobre a superfície aquosa. Ao comprimir o filme, as partículas vão se aproximando para conformar o filme organizado ( $\sim 20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ), nesse momento o filme adquire uma cor marrom metalizada característica de filmes de nanopartículas metálicas até que o

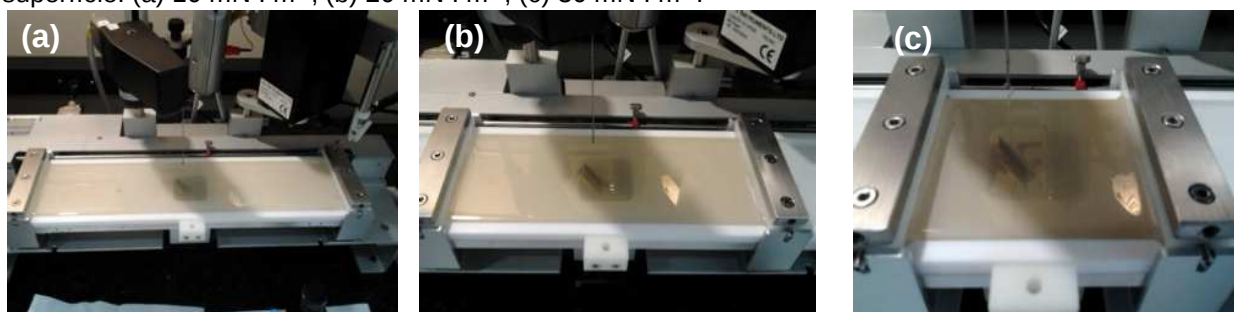
filme colapsa, ponto a partir do qual observa-se, durante o experimento, a formação de estrias na superfície do filme ( $\sim 30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ).<sup>5</sup>

**Figura 28** - Isotermas  $\pi$ xA dos filmes de Langmuir da amostra **Ag@PEG3400**.



Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

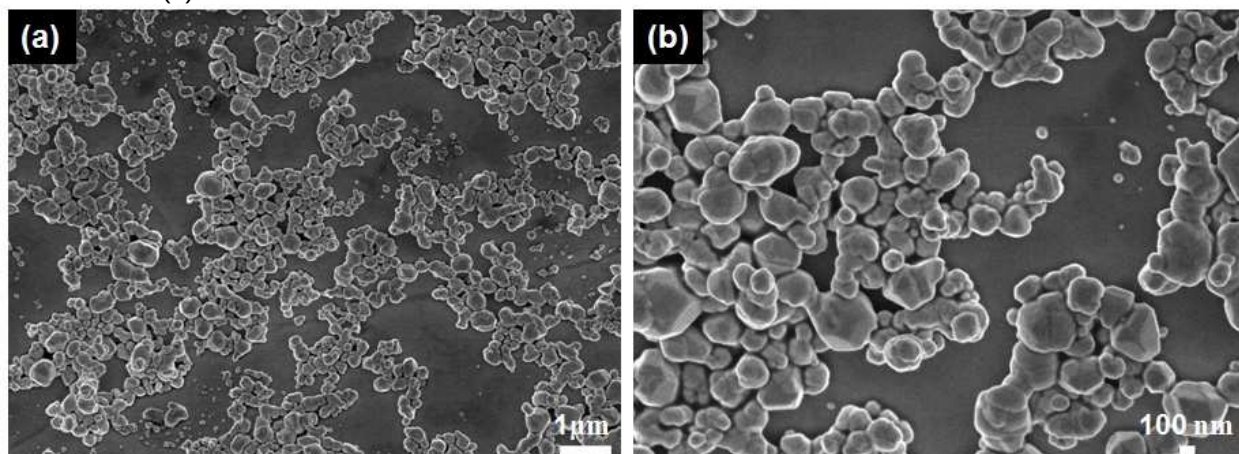
**Figura 29** - Fotos do filme de Langmuir da dispersão de NPs de Ag ( $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) nas pressões de superfície: (a)  $10 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , (b)  $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , (c)  $30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ .



Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

Foi possível observar o colapso do filme em uma pressão de superfície de aproximadamente  $30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ . Admitiu-se que a pressão de superfície igual a  $\pi = 25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  é uma ótima condição para obter o filme LB de boa qualidade das NPs da amostra **Ag@PEG3400**.<sup>23</sup> Nessa pressão de superfície foram feitas deposições dos filmes em substratos de silício para a visualização da organização dessas NPs nos filmes LB. As imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-SEM) estão nas **Figuras 30**.

**Figura 30** - Imagens de FEG-SEM dos filmes LB da amostra **Ag@PEG3400** com um aumento de (a) 10.000 vezes (b) 30.000 vezes.



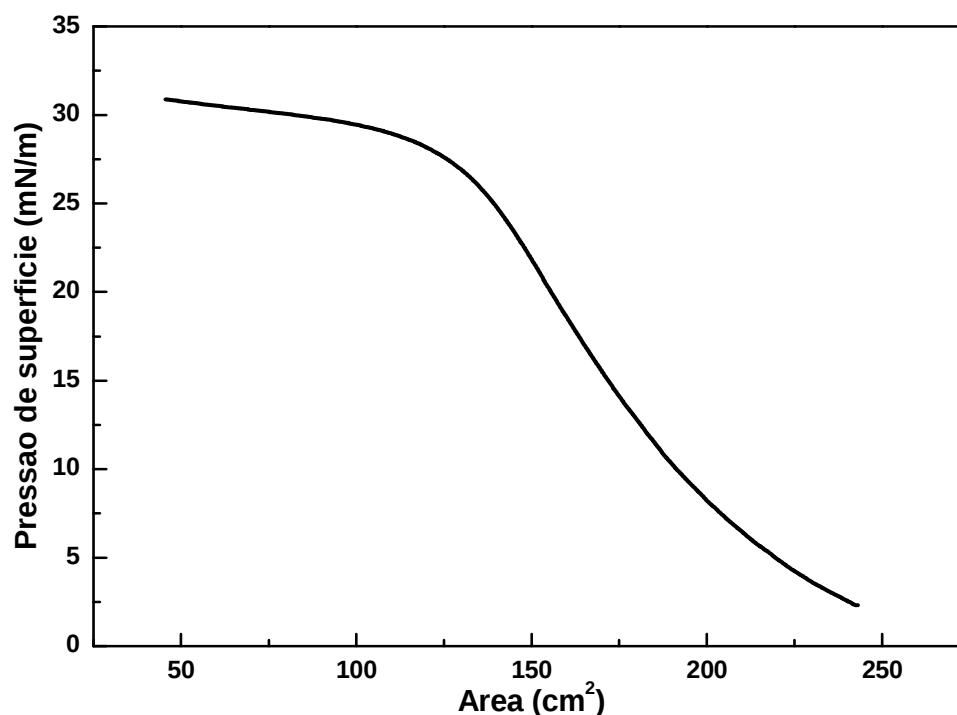
Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

Observando as imagens de FEG-SEM da amostra de **Ag@PEG 3400** (**Figura 30**) nota-se a presença de vários agregados das nanopartículas de prata devido à interpenetração das cadeias poliméricas de PEG entre si. Na **Figura 30b** observa-se que os agregados são formados por vários nanoprismas irregulares de prata que foram formados devido ao crescimento irregular das nanoesferas que podem ser observadas na imagem de FEG-SEM. O formato irregular e a larga distribuição de tamanho juntamente com a agregação das partículas contribuíram para que as NPs não exiba uma isoterma com transições de fase definidas.

Para a amostra de **Ag@AO/OL** foram preparados filmes LB espalhando-se 12  $\mu\text{L}$  de uma dispersão das NPs em clorofórmio de concentração igual a 10  $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  sobre a subfase. A isoterma da pressão de superfície *versus* área é mostrada na **Figura 31**. Observa-se o colapso do filme de Langmuir da amostra **Ag@AO/OL** em uma pressão de superfície de aproximadamente 30  $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ . Desde o início da compressão, quando a área da superfície é em torno de 250  $\text{cm}^2$ , a pressão de superfície aparentemente começa a aumentar aos poucos, mantendo-se assim até a área da superfície atingir o valor de 200  $\text{cm}^2$ . A partir desse ponto, ao continuar a compressão, o aumento na pressão de superfície pode ser observado até o colapso do filme.

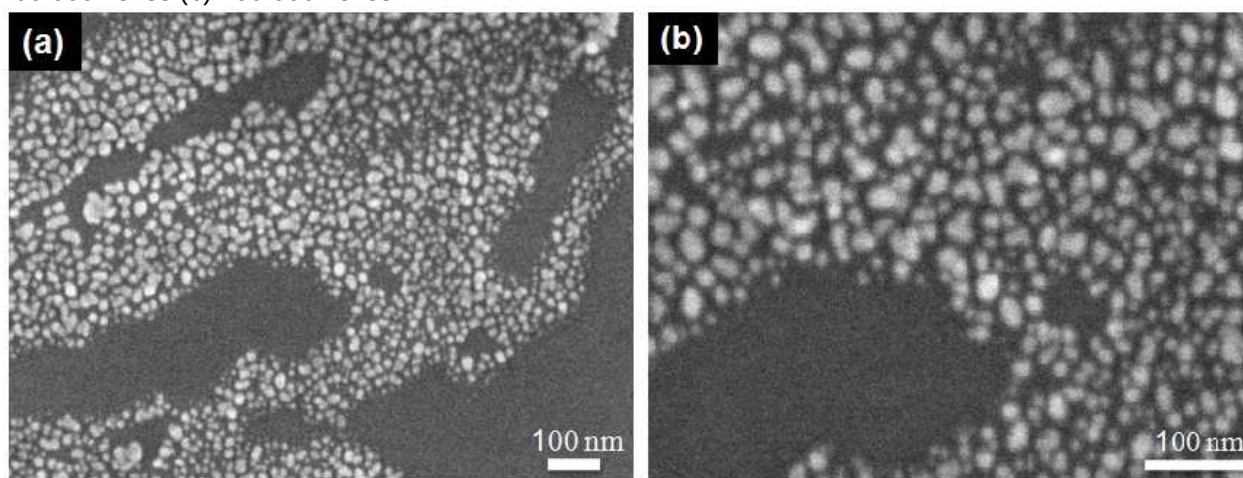
Determinou-se que a pressão de superfície igual a  $\pi = 15 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  é uma ótima condição para obtenção de um filme LB de boa qualidade das NPs da amostra **Ag@AO/OL**. Foram feitas deposições dos filmes em substratos de silício para a visualização da organização dessas NPs durante a formação do filme LB através da obtenção de imagens de FEG-SEM. As imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução encontram-se na **Figura 32**.

**Figura 31** - Isoterma  $\pi$ A do filme de Langmuir da amostra **Ag@AO/OL**.



Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

**Figura 32** - Imagens de FEG-SEM dos filmes LB da amostra **Ag@AO/OL** com um aumento de (a) 100.000 vezes (b) 200.000 vezes.



Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

Observando as imagens de FEG-SEM da amostra de **Ag@AO/OL** (**Figura 32**) nota-se a presença de pequenas esferas, polimórficas e que possui uma organização a longo alcance. Na **Figura 32b** observa-se que as nanoesferas na verdade são pequenos agregados de NPs de prata que se organizaram ao longo da preparação dos filmes LB.

Percebe-se que não existe um ponto de colapso definido tanto para os filmes das amostras **Ag@PEG3400** quanto para **Ag@AO/OL**, contudo foi observado visualmente que ocorre o rompimento da monocamada na interface, devido a formação de estrias

visuais sobre a superfície da água, quando a pressão de superfície atinge  $\sim 30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ . O colapso na curva  $\pi$ -A não foi observado como uma região definida devido à ausência de anfifilicidade dos surfactantes utilizados e a forma esférica das nanopartículas, que devem favorecer o empilhamento uma sobre as outras, sem causar mudanças bruscas na tensão superficial. Portanto, as partículas recobertas com ácido oléico/oleilamina apresentam um grau de anfifilicidade maior que o PEG3400 e o dodecil sulfato de sódio, devido a insaturação em sua cadeia carbônica. Assim observa-se para a amostra **Ag@AO/OL** uma isoterma com as transições de fase bem definidas, não interagindo entre si antes da compressão do filme.<sup>18,23</sup>

As isotermas podem ser consideradas como um reflexo do comportamento das NPs na forma de pequenos domínios ou agregados. Os domínios são o resultado da auto-organização das partículas induzida após a evaporação do solvente hidrofóbico utilizado para auxiliar a dispersão das nanopartículas sobre a superfície da água. Quando o solvente evapora-se, as forças de atração entre as partículas, induzida pelo surfactante, aumenta significativamente e faz com que as partículas se agreguem. No entanto, devido à baixa concentração de NPs, a densidade das partículas na superfície da água é bastante baixa, de modo que somente pequenos domínios das partículas empacotadas formam-se devido à tensão superficial do solvente.<sup>23</sup>

## 5.2 Filmes de Langmuir-Blodgett de NPs de Ag sintetizadas *in situ* na interface gás-líquido

Para a síntese das nanopartículas de Ag em 2D, foi utilizado o composto precursor insolúvel em água (sulfadiazina de prata, SDAg). A sulfadiazina de prata (**Figura 14f**) é um fármaco amplamente utilizado para o tratamento de queimaduras devido sua ação antimicrobiana ser efetiva contra vários microorganismos.<sup>57</sup>

A SDAg é obtida pela desprotonação da sulfadiazina  $\text{SD}^-$  seguido da substituição do próton imida da sulfadiazina por um íon  $\text{Ag}^+$ . Na presença de água, a sulfadiazina de prata sofre hidrólise parcial com a formação de sulfadiazina livre e  $\text{Ag}^+$ . A irradiação de uma suspensão aquosa de SDAg leva à fotorredução dos íons  $\text{Ag}^+$  à prata elementar.<sup>58,59</sup>

A SDAg é um composto insolúvel, que consiste em uma rede polimérica. Duas cadeias formam uma estrutura de fita dupla que contém pares de cátions  $\text{Ag}^+$ , em contato. A configuração dos íons de prata é uma bipirâmide trigonal distorcida. A prata é coordenada a um nitrogênio da amida desprotonada, para um oxigênio da sulfonila, e

um nitrogênio da pirimidina da mesma cadeia. Além disso, cada prata é coordenada a um nitrogênio da pirimidina e mais um íon prata da cadeia vizinha.<sup>60</sup>

O ácido esteárico é um composto convencionalmente utilizado como padrão para calibração das cubas de Langmuir. Em filmes de Langmuir de ácido esteárico, as forças de repulsão estérica e as interações de curto alcance entre suas caldas orgânicas são responsáveis pelo aumento da pressão de superfície ( $\pi$ ) na medida em que o filme é condensado. Quando o composto possui alguma insaturação, anéis aromáticos, grupos altamente polares ou cargas (como surfactantes catiônicos e surfactantes aniônicos), as interações de longo alcance, que são as repulsões estéricas entre substâncias polares e a repulsão eletrostática entre as cargas, fazem com que a pressão de superfície ( $\pi$ ) deixe de ser nula em áreas por molécula menores, fazendo com que a isoterma se expanda.<sup>19</sup> A sulfadiazina de prata (**Figura 14f**) é um composto que possui interações de longo alcance entre suas moléculas devido às interações polares dos anéis pirimidínicos e do grupo sulfa. Além disso, a SDAg não é um composto anfifílico, o que dificulta a auto-organização, porque o filme de Langmuir pode não ser monomolecular devido à tendência de agregação do material na interface ar-água.

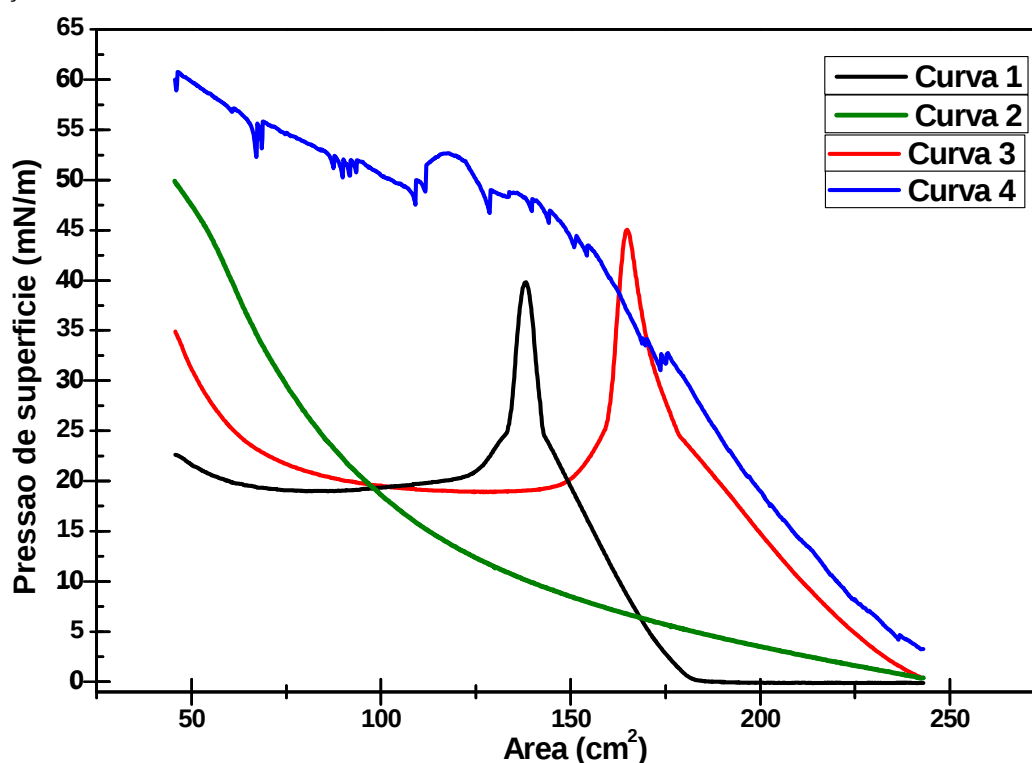
A **Figura 33** mostra as isotermas de Langmuir do ácido esteárico, da SDAg e das misturas de ácido esteárico com sulfadiazina de prata. A Curva 1 apresenta a isoterma do ácido esteárico sobre a água e a Curva 2 apresenta a isoterma da sulfadiazina de prata sobre a água. Essas isotermas serviram como controle da síntese, pois elas mostram o comportamento do surfactante e do precursor puro na superfície. A Curva 3 mostra a isoterma da mistura do precursor SDAg com o surfactante em razão molar 1:1 na superfície da água.

Comparando a Curva 3 com a Curva 1, nota-se o deslocamento da isoterma para áreas maiores devido à adição das moléculas de sulfadiazina de prata entre as moléculas de ácido esteárico que interagem entre si. Essas interações podem ser responsáveis pelo aumento da pressão de superfície durante o colapso do filme de 40 mN . m<sup>-1</sup>, para o ácido esteárico puro, para 45 mN . m<sup>-1</sup> para a mistura, o que já era esperado já que o colapso do filme de sulfadiazina de prata foi observado em uma pressão de superfície ~50 mN . m<sup>-1</sup>.

A Curva 4 é a isoterma da mesma mistura espalhada sobre uma solução aquosa 5 mmol . L<sup>-1</sup> de NaBH<sub>4</sub>, para verificar o efeito do crescimento das nanopartículas na isoterma. Nessa curva percebemos um pequeno aumento da área por molécula e também uma mudança no comportamento da região da isoterma onde ocorre o colapso

do filme, além de não observar a transição de fase. Todas essas características evidenciam que a estrutura da monocamada e as interações intermoleculares são significativamente alteradas pela síntese das nanopartículas de prata na presença de borohidreto de sódio na subfase. A presença de irregularidades apresentado na isoterma da Curva 4 é devido a liberação de hidrogênio, através da reação do borohidreto de sódio com a água, interferindo nas medidas de pressão de superfície.<sup>31</sup>

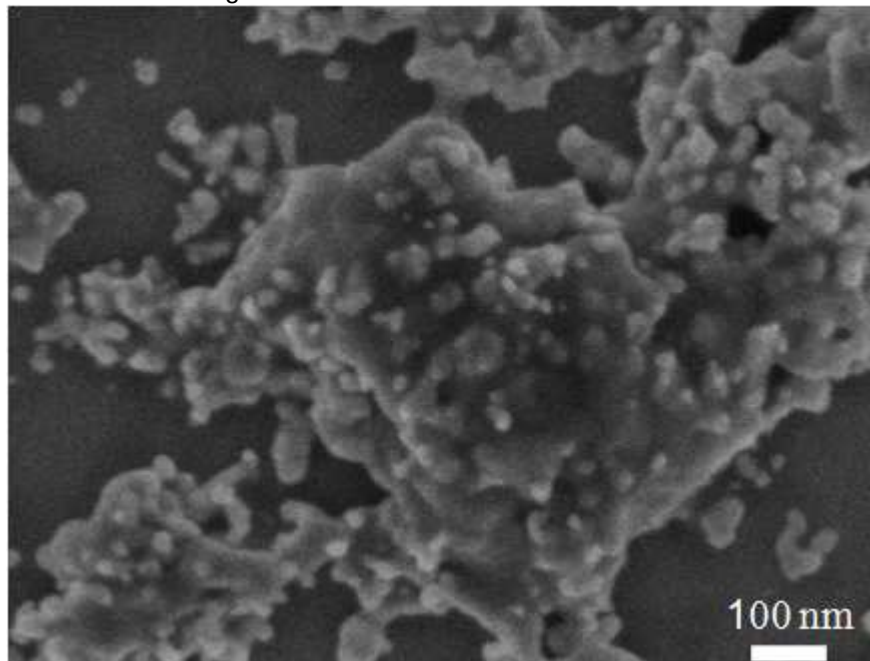
**Figura 33** - Isotermas de Langmuir dos diferentes sistemas. Curva 1: Solução  $10^{-3}$  mol . L<sup>-1</sup> de ácido esteárico em clorofórmio espalhada sobre água; Curva 2: Solução  $10^{-3}$  mol . L<sup>-1</sup> de sulfadiazina de prata em clorofórmio espalhada sobre água; Curva 3: Monocamada mista de SDAg com ácido esteárico em razão molar de 1:1 espalhada sobre a água; Curva 4: Monocamada mista de SDAg com ácido esteárico em razão molar de 1:1 espalhada sobre uma solução aquosa de NaBH<sub>4</sub> (5mmol . L<sup>-1</sup>). O tempo de evaporação do solvente foi de 20 minutos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

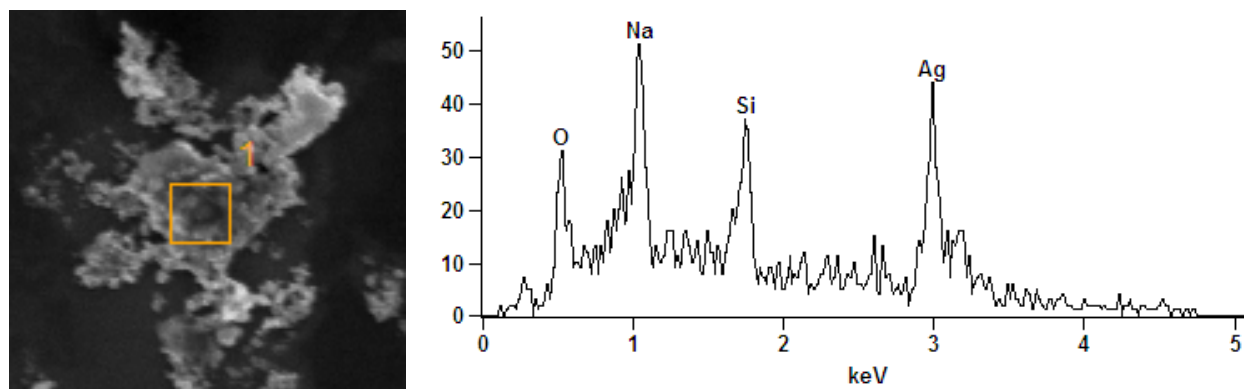
Para confirmar a síntese das nanopartículas de prata, os filmes foram depositados sobre substratos de silício para a realização de imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução. Os filmes foram depositados em uma pressão de superfície fixa igual a 30 mN . m<sup>-1</sup>. Como um teste comparativo foram preparados dois filmes, o primeiro utilizando uma solução mista de SDAg com ácido esteárico (razão molar 1:1) chamado de **Filme SDAg\_AE**. Na preparação do segundo filme utilizou-se uma solução de sulfadiazina de prata ( $10^{-3}$  mol . L<sup>-1</sup>), o qual foi chamado de **Filme SDAg**. A imagem de FEG-SEM para o filme **Filme SDAg\_AE** é mostrada na **Figura 34**.

**Figura 34** - Imagem de FEG-SEM do Filme SDAg\_AE preparado a partir das nanopartículas de prata sintetizadas *in situ* na cuba de Langmuir.



Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

**Figura 35** - Imagem FEG-SEM em campo escuro do Filme SDAg\_AE (à esquerda) e espectro de EDX de um grupo de partículas (à direita). A região na qual o espectro de EDX foi registrado é indicada pela área 1 na imagem.

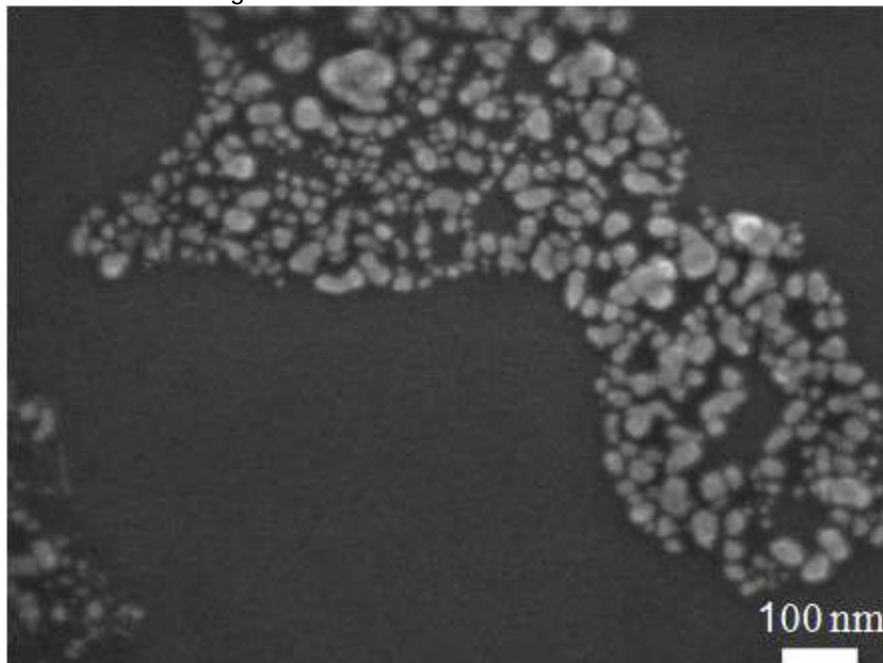


Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

Observa-se na imagem a presença de pequenas nanoesferas de prata incrustadas na massa orgânica. A composição química das nanopartículas de prata foi determinada através da análise de EDX acoplada ao microscópio eletrônico operando no modo de varredura. A análise do grupo de partículas contido em uma zona demarcada na imagem apresentada na **Figura 35** indica a presença dos elementos Ag e O confirmando que foram formadas nanopartículas pratas que podem estar aprisionadas em uma estrutura orgânica. O sinal do Na provém de resíduos de  $\text{NaBH}_4$  que podem ter sido aprisionados juntos com as nanopartículas e o sinal do Si provém do substrato onde o filme foi depositado. Na **Figura 36** tem-se a imagem de FEG-SEM

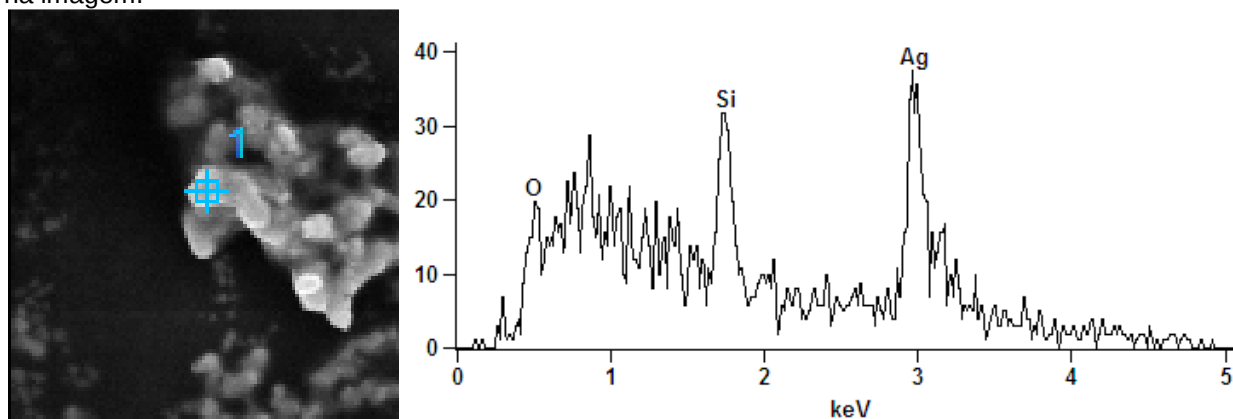
do filme **Filme SDAg** e na **Figura 37** encontra-se o espectro de EDX e a área selecionada para a análise.

**Figura 36** - Imagem de FEG-SEM do Filme SDAg preparado a partir das nanopartículas de prata sintetizadas *in situ* na cuba de Langmuir.



Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

**Figura 37** - Imagem FEG-SEM em campo escuro do Filme SDAg (à esquerda) e espectro de EDX de um grupo de partículas (à direita). A região na qual o espectro de EDX foi registrado é indicada pela área 1 na imagem.



Fonte: Elaborado pelo autor (2015)

Observa-se na imagem a presença de pequenas nanoesferas de prata e alguns aglomerados de partículas. Comparando as imagens da **Figura 34** e **Figura 36** percebe-se que a presença de surfactante (ácido esteárico) contribui para a aglomeração das nanopartículas impedindo a organização bidimensional do filme. Assim pode-se concluir que a sulfadiazina que é um composto orgânico grande é suficiente para a estabilização das partículas formadas orientando-as, durante a compressão do filme, para uma organização bidimensional.

A análise do grupo de partículas contido em uma zona demarcada na imagem apresentada na **Figura 37** indica a presença dos elementos Ag e O confirmando que foram formadas nanopartículas pratas. O sinal característico do elemento oxigênio é menos intenso do que no espectro do **Filme SDAg\_AE**, afirmando portanto a presença de uma quantidade menor de material orgânico, que pode estar recobrando as partículas. O sinal do Na não foi observado no espectro do **Filme SDAg** mostrando que não há resíduo de  $\text{NaBH}_4$  aprisionados junto as partículas como no **Filme SDAg\_AE**. Portanto a sulfadiazina de prata atua como precursor metálico e também como agente estabilizante não se fazendo necessário o uso de outro surfactante. A presença do ácido esteárico na síntese facilitou a aglomeração e a quebra da organização dos filmes obtidos, além de aprisionar os resíduos reacionais.

## 6 CONCLUSÕES

A preparação de filmes LB de nanopartículas permite um controle na organização das nanopartículas durante a construção de nanodispositivos através da estreita distribuição de tamanho das nanopartículas e dos surfactantes utilizados que evitam agregação e controlam os espaços entre as nanopartículas. Essa organização a longo alcance é muito importante, pois modificam as algumas propriedades da matéria, principalmente as propriedades anisotrópicas. Portanto, a possibilidade de manipular nanopartículas para formação de filmes nanoestruturados abre novas rotas para o desenvolvimento de nanodispositivos para diversas aplicações. Neste trabalho foi investigado o comportamento de nanopartículas de prata, que possuem propriedades ópticas, durante a preparação de filmes LB.

As NPs recobertas com dodecil sulfato de sódio foram sintetizadas em diversas condições o qual somente a amostra **Ag@SDS5:5** apresentou características ideais para a preparação de filmes LB. Os difratogramas de raios X confirmam a formação de nanopartículas de Ag e os espectros no infravermelho e os termogramas mostram que as partículas estão recobertas com uma pequena quantidade do SDS. Os filmes LB desta amostra foram obtidos com êxito e depositados em diferentes pressões de superfície sobre grades de Cu para a microscopia eletrônica.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura por transmissão mostram que os filmes da amostra **Ag@SDS5:5** apresentam uma organização a curto alcance. Observa-se que as partículas se aglomeram mesmo a baixas pressões de superfície. A aglomeração dessas partículas é atribuída ao baixo recobrimento que foi confirmado pela análise termogravimétrica realizadas. Além disso, os espectros na região do ultravioleta-visível das soluções dessas nanopartículas apresentam bandas plasmon alargadas características de nanopartículas polidispersas e aglomeradas.

Com a síntese das NPs de Ag recobertas com PEG3400 obteve-se partículas polidispersas e polimórficas. Os filmes de LB das NPs de Ag recobertas com PEG3400 foram preparados, porém as nanopartículas agregam-se facilmente e os filmes obtidos não apresentam organização. A agregação dessas nanopartículas pode ser atribuída a polidispersão e polimorfismo dessas nanopartículas. Além disso, o polímero possui uma cadeia relativamente grande que pode facilitar a agregação das nanopartículas. Posteriormente, pode ser feito um estudo utilizando PEG com diferentes massas moleculares.

No entanto, os filmes obtidos com maior êxito foram os das partículas recobertas com ácido oléico e oleilamina. A síntese dessas NPs pelo método poliol permitiu um maior controle sobre a forma e o tamanho das nanopartículas de Ag. Foram obtidas nanopartículas com uma faixa de tamanho em torno de 5 nm e recobertas com ácido oléico e oleilamina de acordo com os espectros no IV e o termograma obtidos. Os filmes LB desta amostra apresentaram uma organização a longo alcance, porém é possível visualizar nas imagens de microscopia eletrônica de varredura alguns agregados formados.

Com o objetivo de simplificar a preparação dos filmes LB nanoparticulados foram sintetizados as partículas de Ag *in situ* na cuba de Langmuir através do espalhamento da mistura das soluções de sulfadiazina de prata e ácido esteárico sobre uma solução de borohidreto de sódio utilizada como subfase. Foram obtidos filmes espalhando somente uma solução de sulfadiazina de prata e também uma mistura das soluções de sulfadiazina de prata e ácido esteárico. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostram que a sulfadiazina é suficiente para o preparo dos filmes LB e exibem uma organização a longo alcance. Esse fator demonstra que a sulfadiazina funciona como reagente precursor e também como agente estabilizador, impedindo que as nanopartículas formadas se agreguem. Por outro lado, a adição de ácido esteárico contribui para a agregação das nanopartículas; o ácido esteárico pode interagir com a sulfadiazina e aprisionar as nanopartículas entre suas cadeias, o que resulta na agregação das nanopartículas.

Em síntese, foi possível obter nanopartículas de Ag na interface ar-água e organizá-las para a preparação de filmes LB nanoparticulados. Embora ainda seja necessário controlar vários parâmetros de síntese e estudar diferentes fatores na obtenção de filmes de Langmuir e LB, conclui-se que este sistema é bastante promissor para o estudo de propriedades óticas de filmes nanoestruturados que dependem de características da morfologia e agregação das NPs de prata.

Como perspectivas futuras para este trabalho pode-se citar: estudo mais aprofundado da estabilidade do filme, estudo da influência da taxa de compressão da barreira e do tempo de reação para a síntese das NPs de prata, estudo da histerese dos filmes através de ciclos de compressão e descompressão. Além disso, incorporar compostos luminescentes nessas nanoestruturas e estudar a influência das nanopartículas de prata nas propriedades luminescentes desses materiais.

## REFERÊNCIAS

- 1 KHOMUTOV, G. B.; GAINUTDINOV, R. V.; GUBIN, S. P. Formation and organization of planar polymeric and nanocomposite nanostructures on liquid and solid surface. **Surface Science**, v. 566/568, n. 1/3, p. 396-401, 2004.
- 2 WANG, Y.; HERRON, N. Chemical effects on the optical properties of semiconductor particles. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 19, p. 5005-5008, 1987.
- 3 HYEON, T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. **Chemical Communications**, n. 8, p. 927-934, 2003.
- 4 LIZ-MARZÁN, M. L. Nanometals: formation and color. **Materials Today**, v. 7, n. 2, p. 26-31, 2004.
- 5 TAO, A. R.; HUANG, J.; YANG, P. Langmuir-Blodgettry of nanocrystals and nanowires. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 12, p. 1662-1673, 2008.
- 6 PARK, J. et al. Langmuir monolayers of Co nanoparticles and their patterning by microcontact printing. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 27, p. 13119-13123, 2011.
- 7 GUBIN, S. P. et al. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. **Russian Chemical Reviews**, v. 74, n. 6, p. 489-520, 2005.
- 8 KHOMUTOV, G. B. et al. Synthesis of nanoparticles in Langmuir monolayer. **Materials Science & Engineering: C**, v. 309, n. 8/9, p. 309-318, 1999.
- 9 MELDRUM, F. C.; KOTOV, N. A.; FENDLER, J. H. Mono- and multiparticulate Langmuir-Blodgett films prepared from surfactant-stabilized silver particles. **Materials Science & Engineering: C**, v. 3, n. 2, p. 149-152, 1995.
- 10 SHAW, D. J. **Introduction to colloid and surface chemistry**. 4th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992. 306 p.
- 11 RAMOS, A. P. **Modificação de superfícies metálicas por meio da deposição de filmes finos orgânicos LB/LbL e filmes híbridos contendo  $\text{CaCO}_3$** . 2009. 176 f. Tese (Doutorado em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.
- 12 TEIXEIRA, P. R. S. **Filmes híbridos nanoestruturados a base de celulose microcristalina fosfatada: síntese e caracterização**. 2013. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2013.
- 13 NASSAR, E. J. et al. Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “dip coating”. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 674-677, 2003.
- 14 PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N. Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 228-235, 2001.

15 GUIMARÃES, J. A. **Estudo de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett visando o desenvolvimento de biossensor de colesterol**. 2009. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

16 PAVINATTO, F. J. **Interação entre quitosana e modelos de membrana celular: filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)**. 2010. 159 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

17 BARNES, G.; GENTLE, I. **Interfacial science**: an introduction. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 2011. 352 p.

18 PETTY, M. C. **Langmuir-Blodgett films**: an introduction. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996. 256 p.

19 FERREIRA, M. et al. Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 502-510, 2005.

20 SANFELICE, R. C. et al. Langmuir and Langmuir-Schaefer films of Poly(3-hexylthiophene) with gold nanoparticles and gold nanoparticles capped with 1-octadecanethiol. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 24, p. 12944-12951, 2014.

21 KHOMUTOV, G. B. Interfacially formed organized planar inorganic, polymeric and composite nanostructures. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 111, n.1/2, p. 79-116, 2004.

22 LIN, B. et al. Langmuir monolayers of gold nanoparticles. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 14, p. 5669-5673, 2007.

23 KUMAR, M. et al. Fabrication of Langmuir-Blodgett film from polyvinylpyrrolidone stabilized NiCo alloy nanoparticle. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 4, p. 1445-1451, 2010.

24 GUO, Q. et al. Patterned Langmuir-Blodgett films of monodisperse nanoparticles of iron oxide using soft lithography. **Journal American Chemical Society**, v. 125, n. 3, p. 630-631, 2003.

25 LEE, D. K. et al. Structure and characterization of nanocomposite Langmuir-Blodgett films of poly(maleic monoester)/  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticle complexes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 29, p. 7267-7271, 2002.

26 MAHMOUD, M. A.; TABOR, C. E.; EL-SAYED, M. A. Surface-enhanced Raman scattering enhancement by aggregated silver nanocube monolayers assembled by the Langmuir-Blodgett technique at different surface. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 14, p. 5493-5501, 2009.

27 FARIA, D. L. A.; TEMPERINI, M. L. A.; SALA, O. Vinte anos de efeito SERS. **Química Nova**, v. 22, n. 4, p. 541-552, 1999.

- 28 LU, Y.; LIU, G. L.; LEE, L. P. High-density silver nanoparticle film with temperature-controllable interparticle spacing for a tunable surface enhanced Raman scattering substrate. **Nano Letters**, v. 5, n. 1, p. 5-9, 2005.
- 29 TAO, A. et al. Langmuir-Blodgetty silver nanowire monolayers for molecular sensing using Surface-Enhanced Raman spectroscopy. **Nano Letters**, v. 3, n. 9, p. 1229-1233, 2003.
- 30 LEE, H. K. et al. Superhydrophobic surface-enhanced Raman scattering platform fabricated by assembly of Ag nanocubos for trace molecular sensing. **Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 21, p. 11409-11418, 2013.
- 31 KHOMUTOV, G. B.; GUBIN, S. P. Interfacial synthesis of noble metal nanoparticles. **Materials Science & Engineering: C**, v. 22, n. 2, p. 141-146, 2002.
- 32 KHOMUTOV, G. B. Two-dimensional synthesis of anisotropic nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 202, n. 2/3, p. 243-267, 2002.
- 33 KHOMUTOV, G. B.; KISLOV, V. V.; GAINUTDINOV, R. V. The design, fabrication and characterization of controlled-morphology nanomaterials and functional planar molecular nanoclusters-based nanostructures. **Surface Science**, v. 532/535, n.1/3, p. 287-293, 2003.
- 34 SWAMI, A. et al. One-step synthesis of ordered two-dimensional assemblies of silver nanoparticles by the spontaneous reduction of silver ions by pentadecylphenol Langmuir monolayers. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 50, p. 19269-19275, 2004.
- 35 SONG, K. C. et al. Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 1, p. 153-155, 2009.
- 36 LUO, C. et al. The role of poly(ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, n. 2, p. 444-448, 2005.
- 37 COUTO, G. G. **Obtenção de materiais magnéticos para o estudo da propriedade magnetocalórica**. 2010. 125 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.
- 38 SHIN, H. et al. Langmuir–Blodgett Ag nanoparticle monolayer patterned by pulsed laser-induced selective desorption. **Superlattices and Microstructures**, v. 44, n. 4/5, p. 657-663, 2008.
- 39 SHRIVER, D. F. et al. **Química inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. 847 p.
- 40 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principios de análisis instrumental**. 5. ed. Madrid: McGraw-Hill, 2001. 1024 p.

- 41 CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2nd ed. Reading: Addison-Wesley, 1978. 555 p.
- 42 IONASHIRO, M. **Giolito**: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: Giz, 2004. 98 p.
- 43 SILVERSTEIN, R. M. et al **Spectrometric identification of organic compounds**. 7th ed. New York: John Wiley & Sons, 2005. 550 p.
- 44 LIU, Y. Y. et al. Investigation of Ag nanoparticles loading temperature responsive hybrid microgels and their temperature controlled catalytic activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 393, p. 105-110, 2012.
- 45 GAUTAM, A.; SINGH, G. P.; RAM, S. A simple polyol synthesis of silver metal nanopowder of uniform particles. **Synthetic Metals**, v. 157, n. 1, p. 5-10, 2007.
- 46 BHUI, D. K. et al. Synthesis and UV–Vis spectroscopic study of silver nanoparticles in aqueous SDS solution. **Journal of Molecular Liquids**, n. 145, p. 33-37, 2009.
- 47 CHEN, M. et al. Conversion of the surface property of oleic acid stabilized silver nanoparticles from hydrophobic to hydrophilic based on host-guest binding interaction. **Langmuir**, v. 24, n. 7, p. 3471-3478, 2008.
- 48 SHUKLA, N. et al. FTIR study of surfactant bonding to FePt nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 266, n. 1/2, p. 178-184, 2003.
- 49 BELLAMY, L. J. **The infrared spectra of complex molecules**. 3rd ed. London: Chapman and Hall, 1975. 299 p.
- 50 KLOKKENBURG, M.; HILHORST, J.; ERNE, B. H. Surface analysis of magnetite nanoparticles in cyclohexane solutions of oleic acid and oleylamine. **Vibrational Spectroscopy**, v. 43, n. 1, p. 243-248, 2007.
- 51 FIGUEIREDO, L. P. **Análise de excipientes em comprimidos de fármacos comercializados**. 2012. 168 f. Dissertação (Mestrado em Nanociências e Materiais Avançados) - Universidade Federal do ABC, Santo André, 2012.
- 52 HONG, R. et al. Surface PEGylation and ligand exchange chemistry of FePt nanoparticles for biological applications. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 18, p. 4617-4621, 2005.
- 53 VIALI, W. R. PEGylation of SPIONs by polycondensation reactions: a new strategy to improve colloidal stability in biological media. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 8, p. 1-14, 2013.
- 54 GUZMÁN, M. G.; DILLE, J.; GODET, S. Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity. **International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 2, n. 3, p. 104-111, 2009.
- 55 SHON, Y. S.; CUTLER, E. Aqueous synthesis of alkanethiolate-protected Ag nanoparticles using bunte salts. **Langmuir**, v. 20, n. 26, p. 6626-6630, 2004.

- 56 REIMER, L.; KOHL, H. **Transmission electron microscopy**: physics of image formation. 5th ed. New York: Springer, 2008. 575 p.
- 57 RAGONHA, A. C. O. et al. Avaliação microbiológica de coberturas com sulfadiazina de prata a 1%, utilizadas em queimaduras. **Revista Latino-Americana de Enfermagem**, v. 13, n. 4, p. 514-521, 2005.
- 58 KUNKELY, H.; VOGLER, A. Photoproperties of silver sulfadiazine. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 10, n. 2, p. 226-228, 2007.
- 59 BORREN, A. L.; ARNOLD, W. A.; McNEILL, K. Triplet-sensitized photodegradation of sulfa drugs containing six-membered heterocyclic groups: identification of an SO<sub>2</sub> extrusion photoproduct. **Environmetal Science & Technology**, v. 15, n. 10, p. 3630-3638, 2005.
- 60 VOGLER, A.; KUNKELY, H. Photoluminescence of tetrameric silver (I) complexes. **Chemical Physics Letters**, v. 158, n. 1/2, p. 74-76, 1989.