

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais

**Síntese verde de fotocatalisadores nano-estruturados com
aplicação em fotogeração de hidrogênio, degradação de poluentes
orgânicos e atividade bactericida.**

Francine Ramos Scheffer
Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Janeiro de 2014.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais

**Síntese verde de fotocatalisadores nano-estruturados com
aplicação em fotogeração de hidrogênio, degradação de poluentes
orgânicos e atividade bactericida.**

Francine Ramos Scheffer

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Janeiro de 2014.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre abril de 2012 (04/2012) e fevereiro de 2014 (02/2014), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Daniel Eduardo Weibel. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos

Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel

Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira

Prof. Dr. Mateus Borba Cardoso

Francine Ramos Scheffer

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Dr. Daniel Eduardo Weibel, pelos muitos ensinamentos e transferências de conhecimentos possibilitados durante tanto tempo trabalhando juntos, bem como pela excelente orientação.

Aos meus colegas de laboratório pelo companheirismo e paciência comigo, com dias ruins e inclusive por “me ajudarem a pensar”.

Aos meus amigos pelos momentos de distração, e muitas conversas para desopilar a mente, impedindo “surto” quando o trabalho não corria bem ou em momentos de estresse.

À minha família, devo tudo que sou a eles.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, por me possibilitar um enorme aprendizado em tão pouco tempo.

Ao pesquisador Mateus Cardoso, LNLS, e todos os seus alunos por me receberem tão bem durante minha estadia em Campinas – SP, tornando o trabalho mais leve e fácil.

À CAPES pela bolsa concedida, o que me propiciou a real possibilidade de estar alcançando este título e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por me acolher desde 2007, me possibilitando uma ótima formação.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

1. Trabalhos Apresentados em Congressos:

- Backes, C. C. W.; **Scheffer, F. R.**; Weibel, D. E.; Feil, A. F.; Teixeira, S. R.. 4th International IUPAC Conference on Green Chemistry. *Water splitting on riboflavin sensitized pure TiO₂ and Pt-doped TiO₂ nanotubes under visible light*. 2012. Foz do Iguaçu – PR. Apresentação em forma oral pela mestrandia.

- Backes, C. C. W.; **Scheffer, F. R.**; Weibel, D. E.; Feil, A. F.; Teixeira, S. R.. 17º Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise do Mercosul. Fotodegradação Catalítica de corantes utilizando Nanotubos de TiO₂ sensibilizados com Riboflavina sob irradiação de luz visível. 2013. Gramado – RS. Apresentação em forma de pôster.

- **Scheffer, F. R.**; Languer, M.; Feil, A. F.; Backes, C. W.; Migowski, P.; Dupont, J.; Teixeira, S. R.; Weibel, D. E.. 4th International IUPAC Conference on Green Chemistry. *Hydrogen Production by Water Splitting on Pt-loaded TiO₂ Nanotubes. Very High Efficiency (~16%) Under UV-B/UV-C*. 2012. Foz do Iguaçu – PR. Apresentação em forma de pôster.

- **Scheffer, F. R.**; Castro, F.; Azambuja, C.; Weibel, D. E.. Sociedade Brasileira de Catálise. *Síntese de Nanopartículas de Prata via química assistida por Irradiação Micro-ondas*. 2013. Gramado – RS. Apresentação em forma de pôster.

- **Scheffer, F. R.**; Castro, F.; Azambuja, C.; Weibel, D. E.. Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais. *Synthesis of silver nanoparticles by microwave assisted chemistry*. 2013. Campos do Jordão – SP. Apresentação em forma de pôster.

2. Artigos Publicados:

- Mariana P Languer; **Scheffer, Francine R.**; Adriano F. Feil; Daniel L. Baptista; Migowski, Pedro; Guilherme J. Machado; Diogo P. de Moraes; Dupont, Jairton; Teixeira, Sérgio R.; Weibel, D. E. . **Photo-induced reforming of alcohols with improved hydrogen apparent quantum yield on TiO₂ nanotubes loaded with ultra-small Pt nanoparticles**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, p. 14440-14450, 2013.

- Dal Acqua, N.; **Scheffer, F. R.**; Boniatti, R.; Da Silva, B. V. M.; De Melo, J. V.; Crespo, J. S.; Giovanela, M.; Pereira, M. B.; Weibel, D. E.; Machado, G.. **Photocatalytic Nanostructured Self-Assembled Poly(allylamine hydrochloride)/Poly(acrylic acid) Polyelectrolyte Films Containing Titanium Dioxide-Gold Nanoparticles for Hydrogen Generation**. *Journal of Physical Chemistry. C*, v. 117, p. 23235-23243, 2013.

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Número de publicações de 1994 a 2013 na área de foto dissociação da água para gerar hidrogênio. Busca específica na *Web of Science* utilizando os seguintes termos: "*water and splitting and (photocatalytic or photocatalysis)*". 1
- Figura 2.** Espectro eletromagnético especificando a localização das micro-ondas. 4
- Figura 3.** Representação de uma onda eletromagnética, especificando suas componentes elétrica e magnética. 6
- Figura 4.** Mecanismo da polarização dipolar: momento dipolar da molécula tenta se alinhar a um campo elétrico oscilante (a). Mecanismo de condução iônica: íons em solução se movem com o campo elétrico (b). 7
- Figura 5.** Interação da irradiação micro-ondas com diferentes materiais: (a) condutores elétricos, (b) materiais absorventes e (c) isolantes. 8
- Figura 6.** Comparativo entre o aquecimento convencional (a) e por micro-ondas (b). 9
- Figura 7.** Equipamento de micro-ondas científico da empresa CEM Corporation monomodo Discover. No meio o reator fechado apenas com a tampa polimérica e mais a direita, selado com a unidade metálica. 10
- Figura 8.** Equipamento de micro-ondas da empresa CEM corporation multimodo MARS 6. No centro o rotor e reatores do tipo Xpress e a direita o rotor e reatores do tipo Easyprep. 10
- Figura 9.** Exemplo esquemático do perfil de aquecimento usando micro-ondas. 11
- Figura 10.** Ilustração esquemática da estrutura plasmônica de AgNPs excitada por uma luz com campo elétrico (E_0) com vetor de onda (k) – ressonância plasmônica de superfície localizada. 12
- Figura 11.** Possíveis interações entre AgNPs e células bacterianas. 15
- Figura 12.** Estrutura cristalina do TiO_2 nas fases rutilo e anatase. Os átomos representados em cinza correspondem ao titânio enquanto os vermelhos correspondem ao oxigênio. 17
- Figura 13.** Micrografias MEV da vista superficial (a) e lateral (b) de TiO_2 NTs dopados com ouro obtidos por anodização 19
- Figura 14.** Comparação entre fotocatalise e fotossíntese em plantas. 21
- Figura 15.** Excitação do Semicondutor gerando o par e^-/h^+ e algumas possíveis rotas de desexcitação. 22
- Figura 16.** Diagrama de energia potencial de uma reação fotocatalítica de water-splitting a $pH=0$. 23

Figura 17. Efeito de agentes de sacrifício na fotólise da água.	24
Figura 18. Fenômenos induzidos simultaneamente na superfície do catalisador TiO ₂	24
Figura 19. Diagrama esquemático da fotocatalise de um semiconductor dopado com metal.	26
Figura 20. Reator desenvolvido para reações MWAC em micro-ondas doméstico (a) e sistema de segurança adicionado na tampa (b).	27
Figura 21. Exemplo da obtenção do <i>band gap</i> a partir de DRS UV-Vis. Espectro de DRS UV-Vis de TiO ₂ nanocrystalino obtido por hidrólise térmica a 200°C a direita e o <i>plot</i> da função Kubelka-Munk modificado a direita.	31
Figura 22. Figura esquemática da Difração dos raios X.	35
Figura 23. Reator fotocatalítico de quartzo (a) para degradação de corantes com catalisador suspenso e (b) para degradação de corantes com catalisador suportado.	37
Figura 24. Reator fotocatalítico utilizado nas reações de Water-splitting.	39
Figura 25. Espectro UV-Vis da primeira síntese de NPs de Ag.	41
Figura 26. Espectro UV-Vis da solução reacional após 53 s de irradiação MWAC.	41
Figura 27. Espectros UV-Vis dos experimentos a partir das concentrações de AgNO ₃ 0,001M (a) e AgNO ₃ 0,100M. “Escape de P” se refere aos experimentos nos quais a pressão alcançada foi superior a suportada pelo reator, ativando o sistema de segurança.	43
Figura 28. Imagens obtidas por MET de AgNPs/PAM, sintetizadas com AgNO ₃ 0,01M, com magnificação de 100k (a), 500k (b) e distribuição de tamanhos (c).	44
Figura 29. Imagens MEV de AgNPs em magnificações de 60.000 (a) e 480.000 vezes (b) e análise EDS da amostra (c) e (d).	45
Figura 30. Espectros XPS das AgNPs estabilizadas com PAM: (a) espectro survey e espectros de alta resolução dos elementos (c) C 1s, (b) O 1s e (d) Ag 3d.	46
Figura 31. Unidade repetitiva da PAM e seus ambientes químicos.	46
Figura 32. Comparativo entre PAM 50% e os espectros FTIR das AgNPs estabilizadas com poliacrilamida obtidos com as AgNP/PAM isoladas (a) e com o espectro tirado direto da solução após a síntese (b).	47
Figura 33. Difratoograma de AgNP sintetizadas por MWAC e estabilizadas com PAM.	48
Figura 34. Análise termogravimétrica das AgNP/PAM.	49
Figura 35. Espectros UV-Vis da síntese pelo método poliol.	50
Figura 36. Espectros UV-Vis de NPs de Ag sintetizadas no CEM Discover.	51
Figura 37. Imagens MET de AgNP/PVP irradiada por 15 s. (a) magnificação de 100.000 vezes, (b) magnificação de 500.000 vezes e (c) distribuição de diâmetros.	52

- Figura 38.** Imagens MET de AgNP/PVP irradiada por 30 s. (a) magnificação de 100.000 vezes, (b) magnificação de 500.000 vezes e (c) distribuição de diâmetros. 53
- Figura 39.** Imagens MET a 300.000 vezes de magnificação e distribuição de tamanho das AgNP/PVP irradiadas por 5 s (a) e (b), AgNP/PVP irradiada por 3 min (c) e (d) e AgNP/PVP irradiada por 5 min no micro-ondas CEM Discover, respectivamente. 54
- Figura 40.** MEV-EDS de AgNP/PVP irradiada por 30 s. Feixe de elétrons focado na presença de nanopartículas (a) e (b), e na ausência das mesmas (c) e (d). 56
- Figura 41.** Espectros XPS das AgNPs estabilizadas com PVP: (a) espectro survey e espectros de alta resolução dos elementos (c) C 1s, (b) O 1s e (d) Ag 3d. 57
- Figura 42.** Unidade repetitiva da PVP e seus distintos ambientes químicos (a) e os espectros XPS survey (b), C 1s (c) e O 1s (d) da PVP pura. 58
- Figura 43.** Formação da retrodoação π de $\text{Ag} \rightarrow \text{CO}$. 58
- Figura 44.** Comparativo entre PVP puro e os espectros FTIR das AgNPs estabilizadas com polivinilpirrolidona obtidos com as AgNP/PVP isoladas (a) e com o espectro tirado direto da solução após a síntese (b). No inset de (a) um aumento na região entre 1155 – 1000 cm^{-1} . 59
- Figura 45.** Difratoograma de raios-X das AgNP/PVP. 60
- Figura 46.** Termograma das AgNP/PVP. 61
- Figura 47.** Microscopias MET dos TiO_2NT sintetizados a 150°C em magnificações de 40.000 (a) e 500.000 vezes (b) e sintetizados a 180°C em magnificações de 50.000 (c) e 500.000 vezes (d). 62
- Figura 48.** Distribuição dos diâmetros internos e externos dos TiO_2NT sintetizados a 150°C (a e b) e a 180°C (c e d). 63
- Figura 49.** Análise MEV-EDS dos TiO_2NT com feixe focado nos tubos (a e b) e fora deles (c e d). 64
- Figura 50.** Difratogramas DRX dos TiO_2NT sintetizados a 150 e 180 °C após a síntese (a) e após tratamento térmico a 400°C por 3h (b). DRX dos TiO_2NT sintetizados a 180 °C após tratamento térmico 600°C por 3h (c). 65
- Figura 51.** Espectro DRS UV-Vis dos TiO_2NT calcinados a 400°C por 3 h, onde k/s é a função Kubelka-Munk e $h\nu$ a energia do fóton incidente. 66
- Figura 52.** Difratogramas de raio-X das amostras $\text{TiO}_2\text{NT}/\text{AgNP}(\text{PVP})$ e $\text{TiO}_2\text{NT}/\text{AgNP}(\text{PAM})$ após processo de impregnação (a e b) e após tratamento térmico a 600°C por 3 h (c e d). Nos gráficos A é referente aos picos da forma cristalina anatase e Ag referentes à prata. 67

- Figura 53.** Espectro DRS UV-Vis dos TiO₂NT/AgNP(PAM) (a) e TiO₂NT/AgNP(PVP) (b) logo depois do processo de deposição das nanopartículas. 68
- Figura 54.** Espectro FTIR das amostras de TiO₂NT puro, TiO₂NT/AgNP(PAM) e TiO₂NT/AgNP(PVP). 69
- Figura 55.** Imagens MEV de alta resolução e (a e b) e MET de alta resolução (c) dos TiO₂NT obtidos por anodização puros após calcinação a 400°C por 3h e seu difratograma de raios-X (d). 70
- Figura 56.** Espectro DRS UV-Vis dos TiO₂NT obtidos por anodização (a) e TiO₂NT/AgNP(PAM) (b) após tratamento térmico a 400°C por 3 h. 70
- Figura 57.** Espectros FTIR do polímero com tratamento UV a receber impregnação e do sistema PSU/AgNP(PAM) obtidos por imersão do filme na solução sintética (a), comparativo entre a deposição em filmes tratados e não tratados de PSU por deposição via imersão (b), e por tratamento fotólise a $\lambda = 254$ nm (c) e efeito da lavagem em filmes depositados via imersão (d). 72
- Figura 58.** Imagens MEV obtidas para o sistema PSU/AgNP(PAM) (a e b) e análise EDS realizada com feixe focado em nanopartículas (c). 73
- Figura 59.** Espectros XPS do sistema PSU/AgNP(PAM): (a) espectro survey e espectros de alta resolução dos elementos (c) C 1s, (b) O 1s e (d) Ag 3d. 74
- Figura 60.** Espectros FTIR do polímero com tratamento UV a receber impregnação e do sistema PSU/AgNP(PAM) obtidos por imersão do filme na solução sintética (a), comparativo entre a deposição em filmes tratados e não tratados de PSU por deposição via imersão (b) e por fotólise a $\lambda = 254$ nm (c). 75
- Figura 61.** Imagens MEV do sistema PSU/AgNP(PVP) em magnificação de 25.000 vezes (a), e análises MEV-EDS (b) e (c). 76
- Figura 62.** Contagem do crescimento do número de colônias com as AgNP/PAM e AgNP/PVP em concentrações de 0,5 e 1,25 ppm com as bactérias *Staphilococcus aureus* (a), *Escherichia coli* (b) e *Escherichia coli* resistente ao antibiótico tetraciclina (c). 77
- Figura 63.** Contagem do crescimento do número de colônias com as PSU/AgNP(PAM) e PSU/AgNP(PVP) em concentrações de 1 (um filme) ou 2 vezes (2 filmes) com as bactérias *Staphilococcus aureus* (a), *Escherichia coli* (b) e *Escherichia coli* resistente ao antibiótico tetraciclina (c). No gráfico os números (1) e (2) são correspondentes ao número de filmes utilizados no experimento. 78

Figura 64. Curvas de fotodegradação de alaranjado de metila 10,5 ppm com os catalisadores obtidos por anodização TiO₂NT puro (a), TiO₂NT/AgNP(PAM) (b) e TiO₂NT/AgNP(PVP) (c). Em (d) as curvas de cinética de degradação do AM com os três catalisadores. 80

Figura 65. Curvas de fotodegradação de alaranjado de metila 10,5 ppm com os catalisadores obtidos por irradiação micro-ondas TiO₂NT puro (a), TiO₂NT/AgNP(PAM) (b) e TiO₂NT/AgNP(PVP) (c). Em (d) as curvas de cinética de degradação do AM com os três catalisadores. 82

Figura 66. Quantidade de gás hidrogênio produzida por tempo de fotólise nos sistemas água/etanol variando as concentrações (a), água/metanol na proporção de 8/1 (v/v) (b) e água/glicerol na proporção 1/1,6 (v/v) e formol na concentração de $\sim 5 \times 10^{-4}$ mol/L(c). Em b, triângulos fechados são TiO₂NT/Pt em solução de água/metanol, quadrados são TiO₂NT/Pt em água pura e círculos são TiO₂NT puros. No insert, geração de H₂ e O₂ com TiO₂NT/Pt em água pura. 83

Figura 67. Fotogeração de gás hidrogênio em solução água/metanol 8/1 (v/v) dos filmes [(PAH + TiO₂)_{7,2}/(PAA + Au)_{5,0}] com diferentes números de camadas em uma lâmpada Hg/Xe de 150 W (a) e dos filmes especificados em uma lâmpada de 300 W (b). 84

RESUMO

O presente trabalho descreve a síntese de nanopartículas de prata estabilizadas em poliacrilamida (AgNP/PAM) e em polivinilpirrolidona (AgNP/PVP) por química assistida via micro-ondas, bem como a síntese de nanotubos de titânio (TiO₂NT) através do mesmo método. As estruturas formadas foram caracterizadas por espectroscopia difusa no ultravioleta visível (DRS UV-Vis *UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy*), isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva de raio-X (EDS – *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*), análise termo-gravimétrica (TGA – *thermogravimetric analysis*), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS – *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*).

A formação de partículas com pequenos diâmetros foi obtida em ambos os sistemas de estabilização (distribuição bimodal com NPs maiores de 1,83 nm para PAM e uma distribuição multimodal para o PVP com diâmetros de 0,91 a 11,93 nm). Os espectros de XPS mostram a presença de prata elementar, bem como dos polímeros de estabilização. Para os TiO₂NT, o diâmetro interno médio obtido foi cerca de 3,72 nm com espessura de parede de ~4,75 nm, com comprimentos bem variados.

As nanoestruturas sintetizadas (TiO₂NT e AgNP) foram combinadas para preparar fotocatalisadores e testes de degradação de um corante, alaranjado de metila, foram realizados, mostrando uma atividade maior dos TiO₂NT quando em presença de AgNPs.

Testes de atividade bacteriológica foram realizados com as AgNPs sintetizadas. Tanto as AgNP/PAM quanto as AgNP/PVP apresentam 100% de inibição de crescimento de colônias de *Staphilococcus aureus* e *Escherichia coli* resistentes à ampiciliana e >95% de inibição de crescimento de colônias de *Escherichia coli*, quando em concentrações de 1,25 ppm. As AgNPs também foram enxertadas em filmes de polissulfona (PSU) previamente tratados com radiação UV em presença de oxigênio e suas propriedades bactericidas foram estudadas. Nestes, não houve resultados conclusivos contra *S. aureus*, já contra *E. coli* houve uma inibição de crescimento de cerca de 83% para PSU/AgNP(PAM) e 67% para PSU/AgNP(PVP). O mesmo comportamento é observado contra as bactérias resistentes à ampicilina, havendo inibição de cerca de 74% PSU/AgNP(PAM) e 57% para PSU/AgNP(PVP).

ABSTRACT

The present work describes the synthesis of silver nanoparticles (NPs) stabilized with polyacrylamide (AgNP/PAM) and polyvinylpyrrolidone (AgNP/PVP) by microwave assisted chemistry, as well as the synthesis of titanium nanotubes (TiO₂NT) by the same method. The formed structures were characterized by UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS UV-Vis), nitrogen adsorption/desorption isotherms, transmission (TEM) and scanning electron microscopies (SEM), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), infrared absorption (FTIR) and photoelectron X-ray spectroscopy (XPS).

Synthesized NPs showed small diameters in both methods (about 1.83 nm to PAM and a multimodal distribution for the PVP 0.91 – 11,93 nm). XPS spectra show the presence of elementary silver and the stabilization polymers. For TiO₂NT, the internal average diameter obtained was about 3,72 nm with a wall thickness of ~ 4.75 nm and different lengths.

AgNPs and TiO₂NT were combined to prepare new photocatalysts for testing their dye photodegradation properties. The new photocatalysts showed higher activity than without the presence of AgNPs.

The prepared AgNPs were tested to know their anti-bacteriological activities. AgNP/PAM and AgNP/PVP showed 100 % inhibition of colony growth of *Staphylococcus aureus* and ampicillin resistant *Escherichia coli*, and an inhibition of colony growth > 95 % of *Escherichia coli*, when the concentration was 1.25 ppm. Additionally, AgNPs grafted on the functionalized surface of polysulfone (PSU) films. No conclusive results were obtained for *S. aureus*. On the contrary, in the case of *E. coli* there was an inhibition of growth of about 83 % for PSU/AgNP (PAM) and 67% for PSU/AgNP (PVP). The same behavior was observed with ampicillin-resistant bacteria, with inhibition of about 74% for PSU / AgNP (PAM) and 57% to PSU / AgNP (PVP).

SUMÁRIO

<i>AGRADECIMENTOS</i>	<i>iv</i>
<i>PRODUÇÃO CIENTÍFICA</i>	<i>v</i>
<i>INDICE DE FIGURAS</i>	<i>vi</i>
<i>RESUMOS</i>	<i>xi</i>
<i>ABSTRACT</i>	<i>xii</i>
<i>SUMÁRIO</i>	<i>xiii</i>
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. QUÍMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS	4
2.1.1. <i>Radiação Micro-ondas</i>	<i>4</i>
2.1.2. <i>Aquecimento Dielétrico por Micro-ondas</i>	<i>5</i>
2.1.3. <i>Interação Micro-ondas – Matéria</i>	<i>7</i>
2.1.4. <i>Aquecimento via Micro-ondas versus Aquecimento Térmico Convencional</i>	<i>8</i>
2.1.5. <i>Realizando uma Reação a partir de Aquecimento por Micro-onda</i>	<i>9</i>
2.2. NANOPARTÍCULAS DE PRATA (AgNPs)	11
2.2.1. <i>Propriedades Antibacterianas</i>	<i>14</i>
2.3. DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)	17
2.4. FOTOCATÁLISE	20
2.4.1. <i>Fotocatalisadores</i>	<i>21</i>
2.4.2. <i>Geração de Hidrogênio: Water-Splitting</i>	<i>23</i>
2.4.3. <i>Degradação de Contaminantes</i>	<i>24</i>
2.4.4. <i>Impregnação de TiO₂ com Metais</i>	<i>25</i>
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	277
3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	27
3.2. SÍNTESE DE AgNP VIA IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS	27
3.2.1. <i>AgNP Estabilizada com Poliacrilamida (AgNP/PAM)</i>	<i>27</i>
3.2.2. <i>AgNP Estabilizada com Polivinilpirrolidona (AgNP/PVP)</i>	<i>28</i>
3.2.3. <i>AgNP/PVP em Micro-ondas Científico (CEM Discover)</i>	<i>28</i>
3.3. NANOTUBOS DE TiO₂ VIA IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS	29

3.4. DEPOSIÇÃO DE AgNP	29
3.4.1. Nanotubos de TiO ₂ Sintetizados Via MWAC	29
3.4.2. Nanotubos de TiO ₂ Sintetizados Via Anodização	29
3.4.3. Deposição de AgNPs em filme polimérico de polissulfona (PSU)	30
3.5. CARACTERIZAÇÃO	30
3.5.1. Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	30
3.5.2. Espectroscopia por Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS UV-Vis)	30
3.5.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	31
3.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raio-X (EDS)	32
3.5.5. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IV ou FTIR)	33
3.5.6. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)	33
3.5.7. Adsorção e Dessorção de Nitrogênio	33
3.5.8. Análise Termogravimétrica (TGA)	34
3.5.9. Difração de Raios-X (DRX)	34
3.6. TESTES ANTIBACTERIANOS	35
3.6.1. AgNPs em Solução	36
3.6.2. Filmes de PSU Impregnados com AgNP	36
3.7. TESTES DE FOTODEGRADAÇÃO	37
3.7.1. TiO ₂ NTs Obtidos por Anodização e Impregnados com AgNPs Obtidas por Micro-ondas	38
3.7.2. TiO ₂ NTs Obtidos por Micro-ondas e Impregnados com AgNPs Obtidas por Micro-ondas	38
3.8. TESTES DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO	38
3.8.1. TiO ₂ NT (anodizados) Impregnados com Nanopartículas de Pt	38
3.8.2. Filmes de Polieletrólitos Poli(hidrocloro de alilamina)/Poli(ácido acrílico) contendo TiO ₂ e AuNPs	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1. NANOPARTÍCULAS DE PRATA ESTABILIZADAS COM POLIACRILAMIDA (AgNP/PAM) SINTETISADAS POR MICRO-ONDAS	40
4.2. NANOARTÍCULAS DE PRATA ESTABILIZADAS COM POLIVINILPIRROLIDONA (PVP) OBTIDAS POR IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS	49

4.3. NANOTUBOS DE TiO₂ VIA MWAC	61
4.3.1. TIO ₂ NT Puro	61
4.3.2. TiO ₂ NT Impregnados com AgNP	66
4.4. TiO₂NT ANODIZADOS	70
4.5. FILMES DE POLISSULFONA COM DEPOSIÇÃO DE AgNP	71
4.5.1. PSU/AgNP(PAM)	71
4.5.2. PSU/AgNP(PVP)	74
4.6. TESTES BACTERIANOS	76
4.6.1. AgNP/PAM e AgNP/PVP	76
4.6.2. PSU/AgNP(PAM) e PSU/AgNP(PVP)	78
4.7. TESTES DE FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA	79
4.7.1. TiO ₂ NT Obtidos Via Anodização Impregnados com Prata	79
4.7.2. TiO ₂ NT Obtidos Via Irradiação Micro-ondas Impregnados com Prata	81
4.8. TESTES DE WATER-SPLITTING	82
4.8.1. TiO ₂ NT Obtidos Via Anodização Impregnados com Platina	82
4.8.2. Filmes de Polieletrólitos Poli(hidrocloreto de alilamina)/Poli(ácido acrílico) contendo TiO ₂ e AuNPs ($[(PAH + TiO_2)_{7,2}/(PAA + Au)_{5,0}]_n$)	84
5. CONCLUSÕES	865
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	888
ANEXOS	97

1. INTRODUÇÃO

Devido ao atual crescimento na demanda energética mundial, as fontes de energias renováveis têm sido amplamente estudadas.¹ A energia solar, por ser tão abundante (fornece $4,3 \times 10^{22}$ em uma hora)², é uma das alternativas mais promissoras para, possivelmente, preencher a lacuna que deve ser deixada pela diminuição no uso dos combustíveis fósseis.

A possibilidade de promover hidrogênio molecular (H_2) a partir da dissociação fotocatalítica da água (*water splitting* – WS) aparece como uma opção ambientalmente correta muito interessante. Este efeito tem sido intensivamente estudado desde seu descobrimento há 40 anos, por Fujishima e Honda.³ Apesar do intensivo estudo, poucos fotocatalisadores apresentaram eficiência necessária para decompor a água em quantidades estequiométricas de H_2 e O_2 . Um semiconductor amplamente utilizado na reação de WS é o TiO_2 devido a seu custo relativamente baixo e alta estabilidade.^{4, 5} Além disso, sua alta atividade catalítica na fase anatase permite que ele seja utilizado, também, como material promissor em outras aplicações fotoquímicas. Problemas ambientais como poluição da água e ar têm atraído a atenção de muitos pesquisadores que utilizam o TiO_2 devido a possibilidade de resolver problemas de contaminação através dos chamados Processos Oxidativo Avançado, POAs (AOP - *Advance Oxidative Processes*).^{5, 6}

A partir da Figura 1, podemos ver claramente que as perspectivas na área de pesquisa em WS mudam rapidamente. Dentro de um período de seis anos houve um aumento de mais de 200% no número de publicações referentes ao tema.

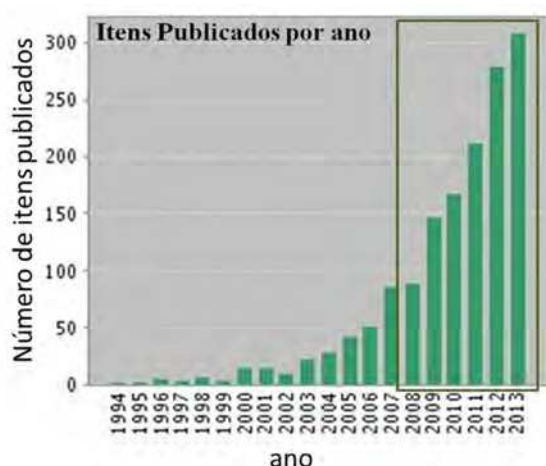


Figura 1. Número de publicações de 1994 a 2013 na área de foto dissociação da água para gerar hidrogênio. Busca específica na *Web of Science* utilizando os seguintes termos: "water and splitting and (photocatalytic or photocatalysis).

Sendo assim, uma questão prioritária a se resolver é a síntese ou modificação de fotocatalisadores, visando à obtenção de uma maior eficiência tanto em reações de WS quanto

em processos POA. Neste ponto, o desenvolvimento de novos materiais em escala de comprimento cada vez menor – nanomateriais – tem sido essencial para o progresso em diversas áreas da ciência dos materiais, visto que suas aplicações são as mais variáveis, como na catálise^{7, 8}, fotônica e plasmônica^{9, 10}, armazenamento de informação¹¹, espalhamento Raman intensificado pela superfície (SERS)¹² e rotulagem, mapeamento e detecção biológica.^{13, 14}

Os nanomateriais são aqueles que possuem determinada propriedade apenas quando em escala de tamanho nanométrica. Eles podem ser unidimensionais como fios ou tubos, bidimensionais como folhas ou tridimensionais como esferas. O interesse e esforço para o desenvolvimento de tais materiais provém de suas extraordinárias propriedades físicas quando em comparação com seus homólogos em massa. Uma das explicações mais aceitas para tais propriedades é devido ao aumento da razão superfície/volume (S/V) que proporciona um aumento significativo de sítios ativos, e a predominância dos fenômenos quânticos que esses materiais exibem. Sendo assim, o controle sobre o tamanho e forma destes novos materiais torna-se indispensável. A maioria dos métodos sintéticos para a produção de nanomateriais utiliza o aquecimento convencional devido à necessidade de uma alta temperatura para iniciar a nucleação seguida pela adição controlada dos reagentes. Nestes casos, o gradiente de temperatura formado dirige a reação: os recipientes no qual as reações estão sendo feitas agem como um intermediário na troca de calor entre a fonte, o solvente e as moléculas de reagentes, tornando as condições ineficientes e não uniformes.

Um método potencial ambientalmente correto, rápido e que permite produção de grande quantidade de catalisador é a química assistida por micro-ondas (*MicroWave-Assisted Chemistry*, MWAC).¹⁵⁻¹⁸ Esta tem demonstrado ser uma técnica viável na obtenção de nanopartículas (NPs) de diferentes metais.^{18, 19} O emprego da radiação de micro-ondas aparece como uma forma altamente eficiente de entregar energia a um sistema de reação. Existe a ideia de que o processo de transferência aconteça via ressonância ou relaxação, ambos resultando em alto aquecimento do sistema reacional²⁰⁻²² em um tempo de reação reduzido, condições reacionais homogêneas e com baixo consumo de energia, quando comparado com técnicas térmicas tradicionais. Tais características, juntamente com maiores rendimentos e alta seletividade química tornam a técnica MWAC uma opção “verde” para ativar os reagentes químicos.²²

Sendo assim, este trabalho visou primeiramente à elaboração de sistemas reacionais capazes de conduzir uma síntese eficiente de nanopartículas metálicas e de óxido de metais de

transição via irradiação micro-ondas, a caracterização dos materiais sintetizados e suas aplicações na degradação de poluentes aquosos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. QUÍMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS (MWAC)

Ao longo dos últimos 25 anos, a química assistida por micro-ondas foi movida pela curiosidade de estabelecer uma técnica sintética em laboratórios, usada academicamente e em pesquisas industriais pelo mundo todo. Apesar das inúmeras aplicações bem sucedidas, ainda hoje seu maior uso é em escala laboratorial e muitos são os esforços para que esta tecnologia passe a ser usada em larga escala, possivelmente em conjunto com outras técnicas. Para tanto, é necessário o entendimento dos princípios físicos e fatores determinantes de funcionamento que permitem sucesso em suas aplicações.

2.1.1. Radiação Micro-ondas

A radiação micro-ondas é uma radiação eletromagnética na faixa de frequência entre 0,3 e 300 GHz, correspondendo a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m – Figura 2. Todos os micro-ondas domésticos – vulgarmente conhecidos como “de cozinha” – trabalham com uma frequência de 2,45 GHz (o que corresponde a um comprimento de onda de 12,25 cm). Tal escolha é com intuito de evitar interferência com a telecomunicação, redes wireless de internet e frequências de telefones.

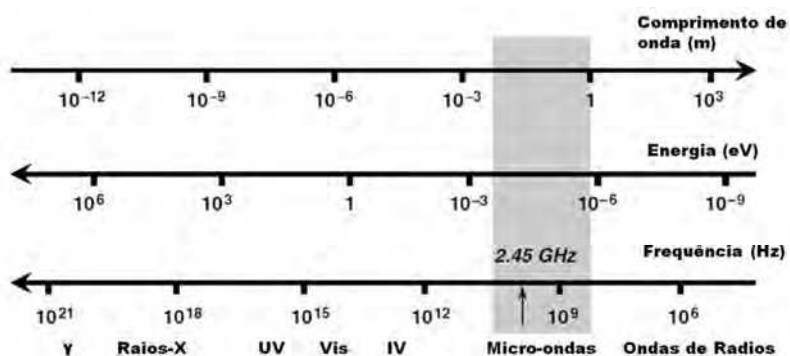


Figura 2. Espectro eletromagnético especificando a localização das micro-ondas.

Comparando a energia dos fótons de micro-ondas com as demais irradiações eletromagnéticas – Tabela 1 – podemos ver claramente que a energia a 2,45 GHz é muito baixa para promover quebra de ligações ou promover movimento Browniano. Sendo assim, é claro que as micro-ondas não são capazes de “induzir” reações químicas pela absorção direta da energia eletromagnética.

Tabela 1. Tipos de radiação, frequências e energias características bem como tipos de ligações e suas energias de ligação.^{24, 25}

Radiação	Frequência (MHz)	Energia (eV)
Raios Gama	$3,0 \times 10^{14}$	$1,24 \times 10^6$
Raios-X	$3,0 \times 10^{13}$	$1,24 \times 10^5$
Ultravioleta	$1,0 \times 10^9$	4,1
Luz Visível	$6,0 \times 10^8$	2,5
Infravermelho	$3,0 \times 10^6$	0,012
Micro-ondas	2450	0,0016
Ondas de Rádio	1	4×10^{-9}

Tipo de Ligação	Energia de Ligação (eV)
C—C	3,61
C=C	6,35
C—O	3,74
C=O	7,71
C—H	4,28
O—H	4,80
Ligação de Hidrogênio	0,04 – 0,44

2.1.2. Aquecimento Dielétrico por Micro-ondas

Considerando a energia de uma micro-onda, vemos que esta não é capaz de promover reações químicas, uma vez que ela não tem energia necessária para promover quebra e formação de ligações. Sendo assim, a formação e quebra de ligações a partir da química de micro-ondas é baseada no aquecimento dos materiais por “aquecimento dielétrico por micro-ondas”.^{26, 27} O aquecimento dielétrico por micro-ondas é dependente da habilidade do material em absorver a energia micro-ondas e convertê-la em calor.

Uma vez que as micro-ondas são ondas eletromagnéticas que consistem em uma componente de campo magnético e outra de campo elétrico (Figura 3), as propriedades dos materiais irão ditar o tipo de interação existente entre a radiação e o material. Sabe-se que para o propósito de síntese via micro-ondas, a componente elétrica possui maior importância,

embora em alguns casos as interações com a componente magnética também possam ser relevantes.²⁸⁻³⁰

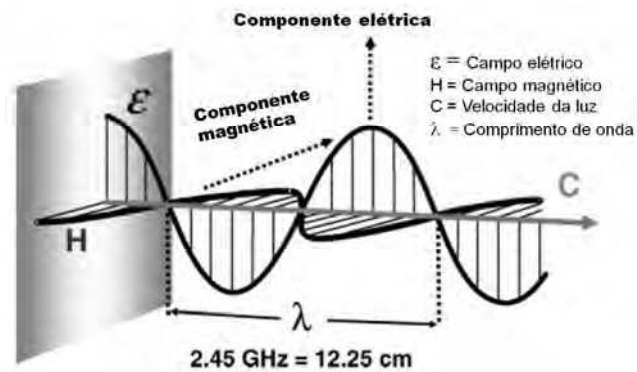


Figura 3. Representação de uma onda eletromagnética, especificando suas componentes elétrica e magnética.

A geração de calor pela componente elétrica de um campo eletromagnético pode se dar por dois mecanismos: polarização dipolar e condução iônica. A interação da componente campo elétrico com a matriz é chamada de mecanismo por polarização dipolar e está representada na Figura 4a. Para que uma substância seja capaz de gerar calor por este mecanismo, ela obrigatoriamente deve ter um momento de dipolo. Quando exposta à irradiação micro-ondas, os dipolos da amostra se alinham ao campo elétrico aplicado. Como o campo oscila, o momento de dipolo tende a se realinhar com o campo e, neste processo, energia em forma de calor é perdida através da fricção molecular e perda dielétrica. A quantidade de calor gerada por este processo é diretamente relacionado à habilidade da matriz em se alinhar com a frequência do campo aplicado. Se o dipolo não tem tempo suficiente para se realinhar (altas frequências de irradiação) ou se orienta muito rapidamente (baixas frequências de irradiação) com o campo aplicado, não há aquecimento. A frequência de 2,45 GHz, usada em todos os sistemas comerciais, situa-se entre estes dois extremos e fornece tempo para o momento de dipolo se realinhar com o campo, e não seguir o campo alternado precisamente. Sendo assim, conforme o dipolo se reorienta a fim de se alinhar ao campo elétrico, o campo já está mudando novamente e gerando uma diferença de fase entre a orientação do campo e do momento de dipolo. Esta diferença de fase causa perda de energia do dipolo por fricção molecular e colisões, gerando aquecimento dielétrico. Resumindo, energia do campo é transferida para o meio e energia dos elétrons é convertida em energia cinética ou térmica, gerando então calor. Vale ressaltar que a interação entre a radiação micro-ondas e o solvente (com momento dipolar), que ocorre quando a frequência da radiação é próxima à frequência do processo de relaxação rotacional, não é um fenômeno de mecanismo

quântico de ressonância. Transições entre bandas rotacionais quantizadas não estão envolvidas e a transferência de energia não é uma propriedade específica da molécula, mas o resultado de um fenômeno coletivo envolvendo o todo.^{26, 27}

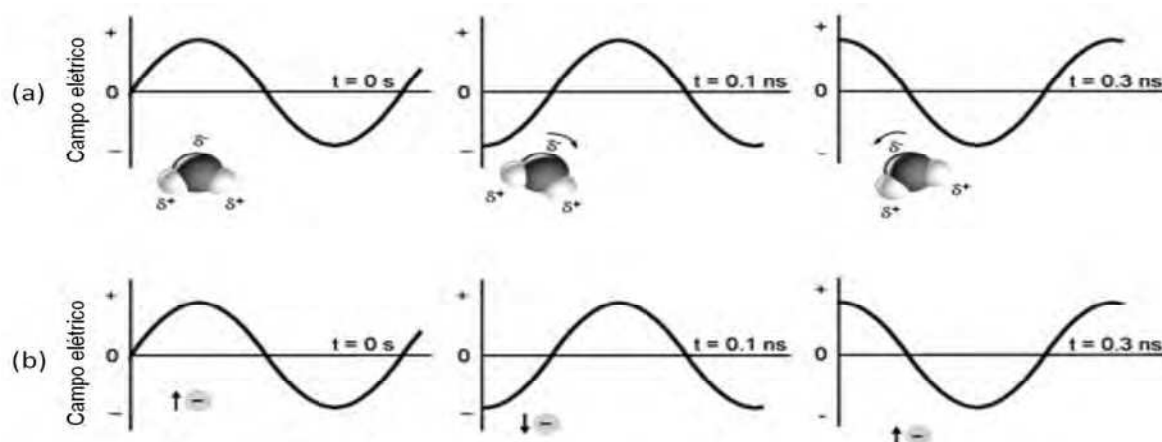


Figura 4. Mecanismo da polarização dipolar: momento dipolar da molécula tenta se alinhar a um campo elétrico oscilante (a). Mecanismo de condução iônica: íons em solução se movem com o campo elétrico (b).²³

O segundo maior mecanismo de geração de calor é o mecanismo de condução iônica (Figura 4b). Durante a condução iônica as cargas dissolvidas no solvente (geralmente íons) oscilam para frente e para trás sobre influência do campo elétrico da irradiação micro-ondas, colidindo com moléculas vizinhas, outros íons ou átomos. Estas colisões causam agitação ou movimento, criando calor. Sendo assim, se duas amostras contendo igual volume de água destilada e água da torneira, respectivamente, são aquecidas por irradiação micro-ondas a uma potência fixa, um aquecimento mais rápido irá ocorrer para a água da torneira devido ao seu conteúdo iônico. Tais efeitos da condução iônica são particularmente importantes quando consideramos o comportamento do aquecimento de líquidos iônicos em irradiação micro-ondas. O princípio da condutividade iônica é muito mais forte do que o mecanismo de rotação dipolar no que diz respeito à capacidade de geração de calor.

Um mecanismo de aquecimento semelhante existe para materiais condutores ou semicondutores, como metais, onde a irradiação micro-ondas pode induzir um fluxo de elétrons na superfície. Este fluxo de elétrons pode aquecer o material através de mecanismos de resistência (ôhmica).³¹

2.1.3. Interação Micro-ondas – Matéria

Resumidamente, a interação das micro-ondas com a matéria como qualquer tipo de radiação eletromagnética é caracterizada por três diferentes processos: absorção, transmissão e reflexão (Figura 5).

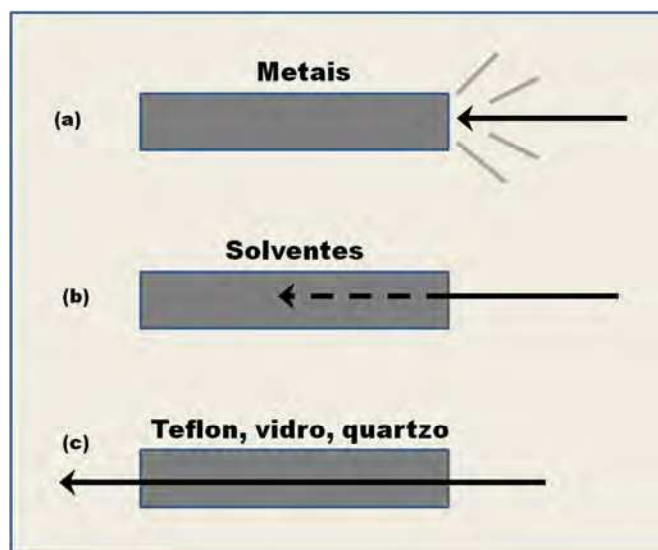


Figura 5. Interação da irradiação micro-ondas com diferentes materiais: (a) condutores elétricos, (b) materiais absorventes e (c) isolantes.²³

Materiais altamente dielétricos (Figura 4b), como solventes orgânicos polares, levam a uma forte absorção de micro-ondas e conseqüentemente ao rápido aquecimento do meio. Já materiais não polares transparentes à radiação exibem apenas pequenas interações com a penetração das micro-ondas, podendo ser usados como materiais de construção para reatores (isolantes – Figura 4c), devido a alta penetração da irradiação no material. Se a radiação é refletida pela superfície do material (Figura 4a), não há – ou é desprezível – adição de energia ao sistema. A temperatura do material cresce apenas marginalmente. Isto acontece especialmente para metais com alta condutividade, embora em alguns casos possa ocorrer aquecimento por resistência para estes materiais.

2.1.4. Aquecimento via Micro-ondas versus Aquecimento Térmico Convencional

Tradicionalmente, a síntese orgânica e inorgânica ocorre com aquecimento por uma fonte externa de calor (manta de aquecimento, banho de óleo, etc.). Comparativamente, é um método lento e ineficiente para transferir energia ao sistema já que depende de correntes de convecção e da condutividade térmica dos diversos materiais, e geralmente resulta numa temperatura reacional inferior que a temperatura do reator – Figura 6. Além disso, há o desenvolvimento de gradientes de temperatura entre a amostra e o ponto de contato do

aquecimento, podendo levar ao superaquecimento do produto ou até mesmo na decomposição do reagente.

Já a irradiação micro-ondas produz um aquecimento interno eficiente – aquecimento do volume reacional e não das paredes do recipiente – pela interação direta da energia micro-ondas com as moléculas (solventes, reagentes, catalisadores) que estão presentes na mistura reacional. Sendo assim, a irradiação micro-ondas aumenta a temperatura de todo o volume reacional simultaneamente, enquanto o aquecimento convencional aquece a parede do reator. Uma vez que os reatores empregados em aquecimento micro-ondas são tipicamente feitos de materiais transparentes – como vidro borossilicato, quartzo ou teflon – a radiação passa através da parede do reator e um gradiente de temperatura inverso ao do aquecimento convencional é formado. Se a cavidade do micro-ondas é bem projetada, o aumento da temperatura se dará uniformemente através da amostra.

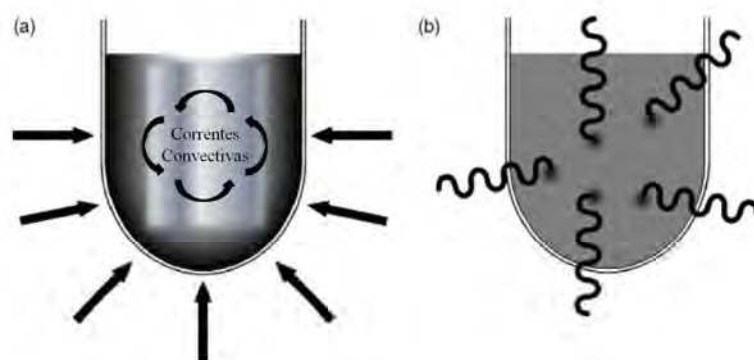


Figura 6. Comparativo entre o aquecimento convencional (a) e por micro-ondas (b).²³

2.1.5. Realizando uma Reação a partir de Aquecimento por Micro-ondas³²

Há basicamente dois tipos de equipamentos micro-ondas no mercado atualmente: micro-ondas monomodo e micro-ondas multimodo. Em equipamentos monomodo só podemos realizar uma síntese – com um reator – por vez. Os reagentes são adicionados em reatores selados: os tubos de vidro são fechados primeiramente com uma tampa polimérica e depois selados com uma unidade metálica. O sensor de pressão é conectado no tubo automaticamente, quando iniciado o processo de aquecimento. A temperatura é monitorada através de um sensor de infravermelho localizado na base ou do lado da cavidade micro-ondas. Esta leitura fornece a temperatura das paredes do reator. Para uma leitura mais precisa, pode-se acoplar um sensor de fibra óptica que é inserido diretamente na mistura reacional. Um equipamento monomodo da CEM Corporation é apresentado na Figura 7, bem como o reator utilizado.



Figura 7. Equipamento de micro-ondas científico da empresa CEM Corporation monomodo Discover. No meio o reator fechado apenas com a tampa polimérica e mais a direita, selado com a unidade metálica.

Micro-ondas multimodo permitem reações com mais de um tubo reacional (reator), o número exato depende do modelo e da marca. Os reatores são colocados em um rotor e este é colocado na cavidade do micro-ondas, como pode ser observado na Figura 8. A temperatura geralmente é monitorada e controlada por fibra óptica, que é inserida em apenas um reator – reator controle. A temperatura dos demais reatores é monitorada por sensor infravermelho, localizado abaixo do rotor. A pressão, assim como a temperatura, é controlada também pelo reator controle. Os reatores possuem um sistema de segurança de pressão que consiste em uma espécie de disco no qual a pressões abaixo da capacidade máxima este permanece selado, porém quando ultrapassada a pressão máxima suportada, este disco desloca-se ligeiramente, ventilando o reator. A Figura 8 apresenta um equipamento multimodo e seus reatores.



Figura 8. Equipamento de micro-ondas da empresa CEM Corporation multimodo MARS 6. No centro o rotor e reatores do tipo Xpress e a direita o rotor e reatores do tipo Easyprep.

Vale ressaltar que o micro-ondas doméstico é um tipo de equipamento multimodo. Seu uso é restrito, pois a irradiação de micro-ondas (dependendo do equipamento) é descontínua.

Além disso, por não ter reatores específicos, possui um grau de periculosidade bastante grande associado ao seu uso, quando o reator não é bem projetado.

Para realizar uma reação em micro-ondas científico, há dois estágios que geralmente são programados:

a) Tempo de rampa (*Ramp time*): É o tempo que o usuário deseja que o equipamento leve para atingir a temperatura desejada. Normalmente deve-se selecionar a potência do equipamento no qual deseja-se trabalhar.

b) Tempo de espera (*Hold time*): Este é o tempo no qual a reação ficará na temperatura ou pressão estabelecida pelo usuário. Durante este tempo, a potência oscila para a manutenção da temperatura desejada.

A Figura 9 demonstra as etapas (a) e (b) e em adicional a etapa de resfriamento (*cooling time*), que é o tempo necessário para que os reatores atinjam uma temperatura segura para manuseio.

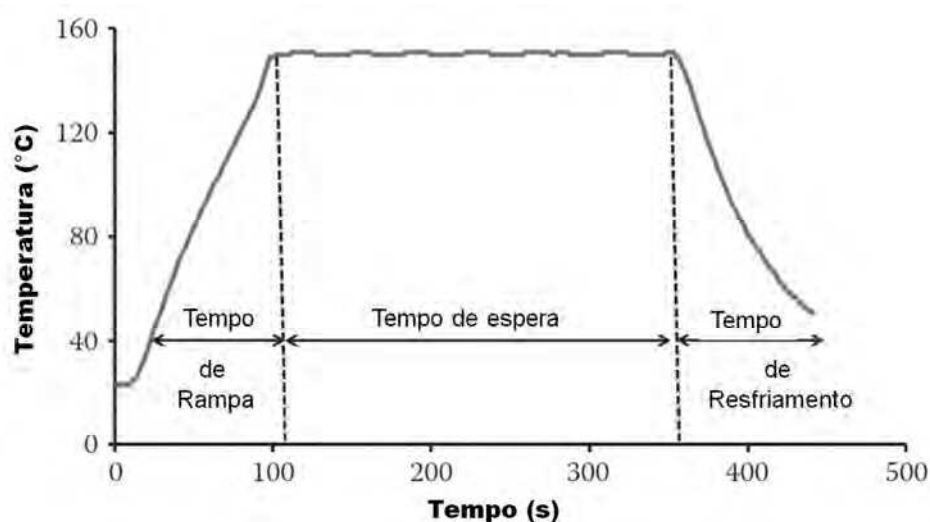


Figura 9. Exemplo esquemático do perfil de aquecimento usando micro-ondas.²³

2.2. NANOPARTÍCULAS DE PRATA (AgNPS)

As nanopartículas de prata são usadas desde o período neolítico, quando eram apreciadas pela sua habilidade de refletir luz. Mas recentemente, elas têm inspirado a comunidade científica da área da nanotecnologia principalmente por sua atividade bactericida³³ e sua estreita faixa de ressonância plasmônica, permitindo aplicações em áreas desde a fotônica³⁴ à biomedicina.³³ A aplicação das AgNPs inclui reações catalíticas como heterociclicação catalisada por Ag; adição nucleofílica a alcinos, alcenos e oleofinas; reações de ciclo-adição – especialmente ciclo-adição enantioselectiva [3+2]; e cicloadição [4+2] de

iminas.³⁵ Outra qualidade das AgNPs é ser o catalisador mais aceito para reações de oxidação do etileno para óxido de etileno e de metanol para formaldeído.³⁶ AgNPs também possuem a maior condutividade térmica e elétrica entre os metais, sendo um dos materiais mais utilizado para contatos elétricos e um aditivo em adesivos condutores.³⁶ No entanto, seu maior reconhecimento provém de suas propriedades ópticas e ópticas não-lineares.³⁷

A ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR) é o fenômeno que explica tanto a presença quanto a mudança de coloração em sistemas nanoparticulados. Ocorre quando há a formação do *plasmon*, que pode ser entendido como uma onda proveniente da oscilação coletiva de elétrons na superfície dos metais. Basicamente, o campo elétrico associado à luz exerce uma força sobre os elétrons mais externos da banda do metal e leva-os a oscilar coletivamente. Em uma dada frequência de excitação – quando a profundidade de penetração da luz é aproximadamente igual ao tamanho da nanoestrutura – essa oscilação entra em ressonância com a luz incidente, resultando numa forte oscilação dos elétrons da superfície.³⁴ Este efeito é demonstrado na Figura 10.

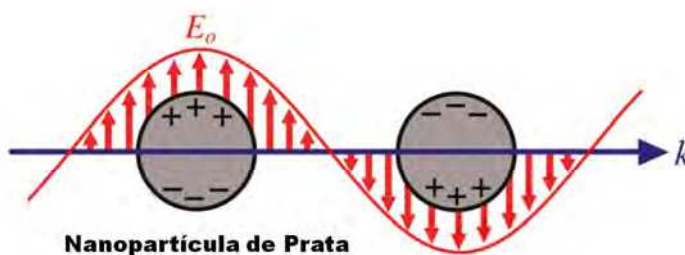


Figura 10. Ilustração esquemática da estrutura plasmônica de AgNPs excitada por uma luz com campo elétrico (E_0) com vetor de onda (k) – ressonância plasmônica de superfície localizada.³⁴

As propriedades das nanoestruturas de prata – atividade bactericida e ressonância plasmônica – são fortemente dependentes ao seu tamanho e forma.³⁸ Sendo assim, a síntese de AgNPs com tamanho, forma e distribuição controladas é extremamente importante para o desenvolvimento das propriedades desejadas. Atualmente, uma ampla variedade de nanoestruturas de prata já foi sintetizada. Kato et al.³⁹ valeram-se da via fotoquímica para deposição de nanopartículas de prata com diâmetros de 1-10 nm em dióxido de titânio suspenso em alumina. Já Amarjargal et al.⁴⁰ utilizou a rota térmica tradicional, sintetizando AgNPs pelo método poliol. Jovanovic et al.⁴¹ também sintetizou AgNPs estabilizada com polivinilpirrolidona (PVP), porém através de irradiação- γ , conseguindo nanopartículas com diâmetro de aproximadamente 10 e 20 nm. Dentre tantas estratégias, as sínteses via

eletroquímica e reações assistidas por micro-ondas e ultrassom são bastante úteis, uma vez que permitem o controle da força motriz para a redução dos íons precursores, nucleação e crescimento das NPs.

Nanopartículas metálicas possuem a tendência a se aglomerar e precisam de um agente de estabilização. Na maioria dos casos, esses reagentes são surfactantes ou polímeros e desempenham um importante papel na prevenção da agregação das nanopartículas. Polivinilpirrolidona (PVP) têm sido amplamente utilizada como agente estabilizante na síntese de AgNPs e de outras nanopartículas metálicas.^{42, 43} A formação de nanopartículas estáveis na matriz polimérica é adquirida pela combinação da baixa concentração do soluto e a aderência de uma monocamada polimérica na superfície em crescimento. Tanto a baixa concentração quanto a monocamada polimérica irão impedir a difusão entre as espécies em crescimento e o meio que a rodeia. Como resultado, o processo de difusão torna-se o passo limitante do crescimento e da nucleação, resultando na formação de nanopartículas de tamanho uniforme.¹⁸

As nanopartículas de Ag têm diversas sínteses distintas nas quais a química assistida por micro-ondas é utilizada como fonte de calor. Hu et al.⁴⁴ mostraram que é possível a síntese de AgNPs com tamanhos uniformes entre 20 – 30 nm e bem dispersas a partir da reação entre aminoácidos básicos, nitrato de prata e uma solução de amido como agente estabilizante em meio aquoso. Já Kundu et al.⁴⁵ sintetizou AgNPs esféricas, com tamanho entre 20 – 30 nm a partir de um meio não iônico com um surfactante (TX-100) e 2,7 – dihidroxinaftaleno.

Baruwati et al.⁴⁶ sintetizou AgNPs esféricas a partir da glutathione em meio aquoso, resultando em NPs de alta cristalinidade e tamanho entre 5 – 10 nm com apenas 1 min de irradiação MW. Neste mesmo estudo, variou o tempo de irradiação bem como a concentração dos materiais de partida produzindo NPs de diferentes tamanhos.

Em outro estudo, em conjunto com Varma⁴⁷, Baruwati sintetizou nanopartículas de Ag de 7 – 15 nm a partir do extrato do bagaço de uva vermelha, não utilizando nada mais como estabilizante e/ou redutor. Outra síntese interessante foi realizada com chá verde.⁴⁸ Ambas as sínteses se tornam ainda mais “verdes” pelo fato de não utilizar reagentes químicos tóxicos, apenas extrato de uva e chás. O sucesso de tal ideia é devido a grande concentração de compostos polifenólicos na uva e no chá.

A metodologia de obtenção de AgNPs por redução química é bem descrita na literatura. Este método envolve a redução do sal metálico precursor em um meio apropriado usando vários agentes redutores como citrato de sódio ou potássio, borohidretos, etc.

produzindo suspensões coloidais de nanopartículas.⁴⁹ No método de redução com citrato descrito por Lee e Meisel, AgNO₃ (90 mg) foram dissolvidos em 500 mL de água destilada e aquecidos a 100°C. Adicionaram, então, citrato de sódio 1% (10 mL) e a solução seguiu em agitação por mais 1 h. A solução resultante era amarelo esverdeado com um máximo de absorção em 420 nm.⁵⁰ Outro método comumente utilizado é o método de Creightons que usa borohidreto de sódio como redutor ao invés do citrato de sódio.⁵¹ Em 2007, Pal et al.¹⁸ sintetizaram NPs de prata, ouro e uma liga de ambas. Nesse estudo, utilizaram poliácridamida (PAM) como agente estabilizante e hidrato de hidrazina como agente redutor, obtendo nanopartículas com tamanhos na faixa de 5 – 50 nm. Já Rastogi et al.⁵² estabilizou suas nanopartículas em um co-polímero enxertado de PAM e dextran. As AgNPs obtidas ficaram dispersas na matriz polimérica com uma faixa de 8 – 43 nm de tamanho.

Outro método bastante estudado em sínteses MWAC é o método poliol.^{42, 43, 53-57} Neste, o método de redução se baseia no etilenoglicol (ETG) e outros solventes polióis visto que possuem momentos de dipolo relativamente altos. Komarneni et al.⁵⁴ demonstra a síntese de AgNPs e PtNPs variando a concentração do precursor metálico e do agente estabilizante (PVP). Em 2008, Nadagouda⁵⁸ desenvolveu a síntese de bastões nanométricos de Ag usando apenas uma solução aquosa de nitrato de prata (AgNO₃) e polietilenoglicol (PEG). Demonstrou que a formação das nanoestruturas é dependente da concentração de PEG, havendo formação de NPs, nanobastões ou ambas estruturas. A síntese de nanoprismas e nanofolhas de prata foi descrita por Darmanin et al.⁴², modificando o solvente ETG por solventes monohidróxidos (monobutilérglicol, monometilérglicol, etc.). Eles descrevem que a síntese possui bom controle de tamanho e dispersão apenas modificando o agente redutor. Yong Chen et al.⁵⁹ descreve a síntese de nanobastões com comprimento de 2 – 15 µm e diâmetros de 200 – 880 nm obtidos com altas concentrações de AgNO₃.

2.2.1. Propriedades Antibacterianas

Os efeitos antibacterianos de sais de prata são conhecidos desde a antiguidade⁶⁰, e a prata é frequentemente usada como controle de crescimento de bactérias em uma variedade de aplicações, incluindo ortodontia, cateteres e queimaduras.^{61, 62} Também é bem conhecido que íons prata e compostos com prata são altamente tóxicos para micro-organismos, mostrando forte efeito biocida em mais de 12 espécies de bactérias, incluindo *Escherichia coli*.⁶³

Como citado na seção 2.2, a atividade de AgNPs é fortemente influenciada pela forma e dimensões das partículas. Quanto menores as nanopartículas, maior seu efeito antibacteriano⁶⁶, uma vez que possui alta área superficial por unidade de massa. O uso de

AgNPs como agente antibacteriano é relativamente novo. Sua atividade pode ser explorada em desinfecção de águas, prevenir colonizações bacterianas e eliminar micro-organismos em aparatos médicos ou em embalagens que transportam comida, roupas, etc.⁶⁷

O mecanismo exato de ação antibacteriana das AgNPs não é completamente entendido. No entanto, há alguns caminhos de interação entre AgNP-bactéria que já são conhecidos.⁶⁸ Estas interações podem ser classificadas como interações diretas das AgNPs com (i) parede celular da bactéria, (ii) DNA, (iii) enzimas e proteínas intermembrana, e (iv) as interações baseadas na indução da formação de espécies oxigênio reativas (ROS). Há também alguns trabalhos na literatura que mostram que a atração eletrostática entre as bactérias carregadas negativamente e as nanopartículas carregadas positivamente seja crucial para que as nanopartículas possam atuar como materiais bactericidas.^{69, 70} Os possíveis caminhos de interação são mostrados na Figura 11.

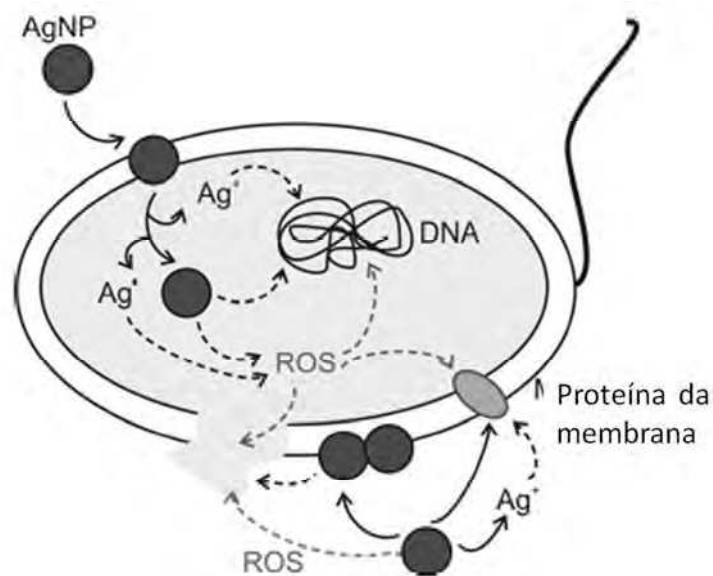


Figura 11. Possíveis interações entre AgNPs e células bacterianas.³³

Os testes de suscetibilidade antimicrobiana são classificados em diferentes métodos, baseados no princípio de aplicação: método de difusão (Kirby-Bauer e Stokes), método de diluição (mínima concentração inibitória) e método do Teste-E (difusão e diluição). Os métodos de Kirby-Bauer e Stokes são os mais utilizados para testes de suscetibilidade bacteriana sendo recomendado pelo *Clinical and Laboratory Standards Institute* (CLSI).

Em 2005, Morones et al.⁷¹ estudaram o efeito bactericida de AgNPs com tamanho na faixa de 1 – 10 nm contra bactérias gram-negativas. Concluíram que as AgNPs agem principalmente de três maneiras distintas contra essa classe bactérias: (1) o ataque é feito prioritariamente à superfície da membrana celular alterando drasticamente suas funções

específicas – permeabilidade e respiração celular; (2) elas conseguem penetrar dentro da bactéria, causando danos pela interação com grupos contendo enxofre e fósforo do DNA; (3) há a liberação de íons prata pelas AgNPs que oferecem uma contribuição adicional ao efeito proporcionado.

Já em 2007, Kim et al.⁷² testaram diversas concentrações (0,2 a 33 nM) de AgNPs contra as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* estimando as concentrações inibitórias mínimas (CIM). Os valores encontrados para as AgNPs sintetizadas contra *E. coli* foi entre 3,3 e 6,6 nM, e contra *S. aureus* foi maior que 33 nM. O efeito de inibição de crescimento é dependente da concentração de NPs quando testados contra *E. coli*, porém contra *S. aureus* este efeito foi mediano para todas as concentrações testadas, não havendo muita diferença contra o controle utilizado.

Em 2009, Carja et al.⁷³ descreveu a síntese de uma matriz aniônica de zinco e AgNPs com ~7 nm de tamanho. As AgNPs ficam depositadas em nanopartículas maiores (~85 nm). Os testes de suscetibilidade bactericida foram realizados pelo método de difusão em disco, mostrando uma CIM de 0,3 µg/mL contra *E. coli* e também contra *S. aureus*. Eles mostram que após 2 meses, a CIM é alterada para 0,5 e 0,7 µg/mL contra *E. coli* e *S. aureus*, respectivamente.

Gils et al.⁷⁴ sintetizaram um hidrogel a base de goma arábica, co-polímero de poli(2-hidroxi-etil metacrilato-co-ácido acrílico com deposição de AgNPs mostrando que quando as AgNPs estão presentes há um aumento significativo na atividade bactericida do sistema. Já Logeswari⁷⁵ inovou na síntese das NPs usando distintos extratos de plantas. Os testes antibacterianos foram realizados contra as bactérias *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* e *Klebsiella pneumoniae*, pelo método de difusão em disco. As amostras mostraram boa atividade biocida, sendo encontrada uma zona de inibição de 30 mm para os sistemas de maior atividade.

Dois trabalhos provenientes de um grupo de pesquisa brasileiro do LNLS mostram resultados tão bons quanto os realizados por grupos estrangeiros. Em 2011, Dal Lago et al.⁷⁶ apresentam o papel do tamanho das AgNPs na atividade antibacteriana. As AgNPs possuem tamanhos de ~8,5 (pequenas) e ~11 nm (grandes) e foram testadas contra as bactérias *E. coli*, *S. aureus*, *Staphylococcus epidermidis* e *Micrococcus lysodeikticus*. Eles concluem que não há diferença significativa quando comparadas as diferentes cepas bacterianas. Porém, as AgNPs pequenas apresentam maior atividade bactericida que as grandes. Já em 2013, Oliveira et al.⁷⁷ estuda o efeito do agente estabilizante das AgNPs frente sua atividade antibactericida. As AgNPs estabilizadas com amido de batata possuem tamanhos de 15 nm enquanto as

estabilizadas com quitosana possuem ~18 nm de diâmetro. A maior atividade bactericida é encontrada nas AgNPs estabilizadas com quitosana, porém este efeito provavelmente se deve à atividade antibacteriana que a quitosana (mesmo isolada) possui.

2.3. DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

O TiO₂ é amplamente utilizado comercialmente, desde pigmento para tintas à componente de filtros solares.⁷⁸ Ele é encontrado em três fases cristalinas: anatase, rutilo e brokrite. A fase brokrite é a mais instável e menos utilizada comercialmente. Já as fases anatase e rutilo são ambas tetragonais, com número de coordenação octaédrico. A fase rutilo possui uma leve distorção para estrutura ortorrômbica, e sua célula unitária é mais próxima da forma cúbica. Já na fase anatase, a distorção é mais significativa, resultando numa estrutura menos ortorrômbica.⁷⁹ A Figura 12 apresenta as células unitárias das fases cristalinas anatase e rutilo. Sua forma comercial mais abrangente é como nanopartículas, chamada de P25 que é constituída por anatase/rutilo nas proporções de 20/80.

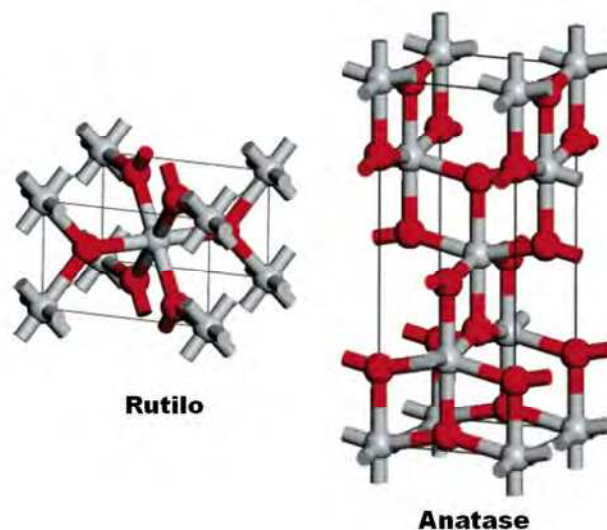


Figura 12. Estrutura cristalina do TiO₂ nas fases rutilo e anatase. Os átomos representados em cinza correspondem ao titânio enquanto os vermelhos correspondem ao oxigênio.

Suas propriedades são altamente afetadas pela sua forma e tamanho, sendo um dos maiores incentivos à crescente pesquisa de novas sínteses com alto controle de morfologia, dimensões, área superficial, etc. Atualmente, diversas rotas sintéticas são amplamente utilizadas. O método sol-gel é um processo versátil, usado em diversos materiais cerâmicos. Fornece uma suspensão coloidal formada a partir de reações de hidrólise e polimerização dos

precursores, comumente compostos orgânicos do metal, como metal alcóxidos ou sais metálicos inorgânicos.⁷⁸ Através desse processo, podemos produzir filmes finos através dos processos *spin-coating* ou *dip-coating* – gotejamento da suspensão coloidal em um substrato que está sob uma determinada velocidade de rotação para espalhamento homogêneo na superfície e evaporação do solvente ou mergulho do substrato na solução coloidal com posterior evaporação do solvente, respectivamente.

Outro método comumente empregado para sintetizar nanomateriais de TiO₂ são os métodos de micela e micela inversa.⁷⁸ Nestes, agregados de moléculas surfactantes são dispersas em uma solução coloidal onde as cadeias hidrocarbônicas se orientam para o interior das micelas mantendo os grupamentos hidrofílicos voltados para o meio – micelas – ou o inverso – micela inversa. Kim et al.⁸⁰ otimizaram as condições experimentais para obtenção de nanopartículas de TiO₂. Ajustaram os valores de H₂O/surfactante, H₂O/precursor de titânio, concentração de amônia, velocidade de alimentação e temperatura de reação obtendo TiO₂NPs amorfas com diâmetros entre 10 – 20 nm e boa dispersão. Neste trabalho eles mostram que as temperaturas ótimas de tratamento térmico para obtenção das fases anatase e rutilo são 600 e 900°C, respectivamente.

O método sol é um processo sol-gel não-hidrolítico e usualmente envolve a reação do cloreto de titânio com uma gama de diferentes moléculas doadoras de oxigênio. A formação das ligações Ti-O-Ti é formada pela condensação entre Ti-Cl e Ti-OR.⁷⁸ Outro método muito utilizado vale-se da deposição de vapor. A deposição de vapor se refere a qualquer processo em que o material no estado vapor é condensado para formar um material no estado sólido. Normalmente é realizado numa câmara a vácuo, e quando há reações químicas é conhecido por Deposição de vapor químico, quando não há reações químicas é chamado de Deposição de vapor físico.⁷⁸

Muitas outras metodologias são bem descritas e largamente utilizadas. Vamos focar aqui nas metodologias via método hidrotérmico, via anodização e via MWAC. A síntese pelo método hidrotérmico normalmente é realizada em reatores de aço capazes de suportar altas pressões, chamados de autoclaves. Pode ser realizada com um copo de teflon separando o meio reacional da autoclave ou sem ele. O controle de temperatura é acompanhado por termopares, e pode superar a temperatura de ebulição da água. A pressão interna depende da temperatura e da quantidade de solução presente na autoclave.⁷⁸ Em 2011, durante o trabalho de conclusão de curso, foi desenvolvido a síntese de nanotubos e nanofibras de TiO₂ por este método a partir do precursor P25 – Degussa e uma solução básica de NaOH 9M. As estruturas foram obtidas sob as mesmas condições, variando apenas o parâmetro temperatura.⁸¹

Já o método por anodização fornece nanomateriais de TiO_2 pela oxidação direta do metal a partir de agentes oxidantes. A síntese de nanotubos de TiO_2 fornecem estruturas muito bem distribuídas e bem organizadas, além de ser um método simples, com elevadas propriedades de transporte de cargas e boa relação custo/benefício.⁸² A Figura 13 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura de TiO_2NTs sintetizados via anodização. Os TiO_2NTs obtidos possuem um diâmetro interno de cerca de 40 nm, 1,5 μm de comprimento e 20 nm de espessura de parede. Como muitos estudos, os NTs obtidos são amorfos, e a fase anatase é obtida com tratamento térmico a 400°C por 3h.⁸²

As sínteses via MWAC tendem a reunir metodologias convencionais e modificá-la, resultando em tempos menores de reação com produtos bem similares. Corradi et al.⁸³ sintetizaram uma suspensão coloidal de nanopartículas por hidrólise a 195°C com tempos de 5 min a 1 h de irradiação micro-ondas, enquanto a mesma reação quando com aquecimento convencional leva de 1 a 32 h.

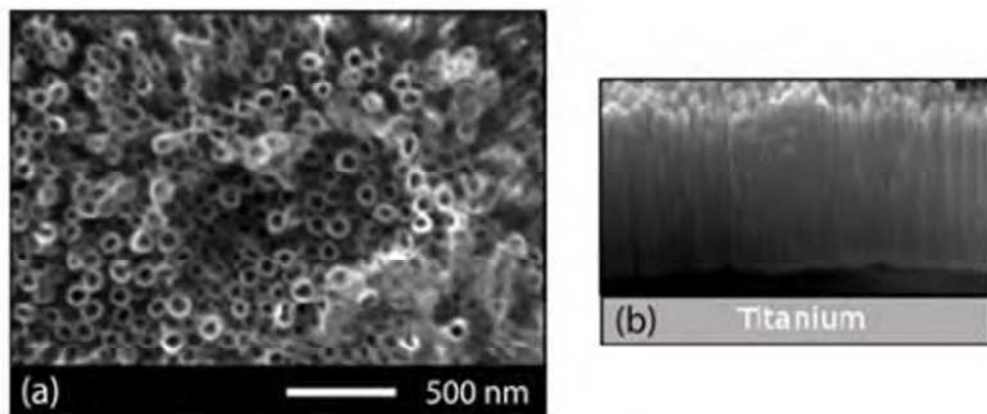


Figura 13. Micrografias MEV da vista superficial (a) e lateral (b) de TiO_2NTs dopados com ouro obtidos por anodização.⁸²

Ma et al.⁸⁴ desenvolveram nanobarras de TiO_2 com o método hidrotérmico em MW e mostram que elas se agregam em nanopartículas esféricas secundárias. Já Wu et al. sintetizaram TiO_2NTs via reação de cristais anatase, rutilo ou mistos de TiO_2 com solução aquosa de NaOH em determinada potência de irradiação. As estruturas sintetizadas possuem o centro oco, com extremidades abertas e estrutura de multi-paredes com diâmetros de 8 – 12 nm e comprimentos superiores a 200 – 1000 nm.⁸⁵

Em 2008, Chung et al.⁸⁶ sintetizaram nanofios a partir de nanopartículas de TiO_2 100% anatase pelo tratamento térmico tradicional empregando MWAC. TiO_2NP e NaOH 10 M foram irradiados por 2 h numa potência de 1000 W a 210°C, sendo calcinados a 450°C por

2 h. O diâmetro dos nanofios obtidos foram cerca de 80 – 150 nm, com comprimentos de alguns micrometros a dezenas de micrometros.

Em 2010, Jena et al.⁸⁷ sintetizaram esferas nanométricas variando as condições reacionais, resultando em um material altamente poroso. Para a síntese usaram isopropóxido de titânio como precursor em etanol com e sem hidrato de hidrazina e PVP. A solução reacional foi mantida sob irradiação MW (equipamento doméstico de 2,45 GHz, 800 W de potência) com um condensador de refluxo acoplado por 5 min. Após, as amostras passaram por um tratamento térmico a 500°C por 1 h, resultando em nanoesferas de diâmetros entre 40 – 100 nm com cristalitos entre 7 – 10 nm na fase anatase.

Em 2012, González et al.⁸⁸ sintetizou nanocompósitos de Ag-TiO₂ pelo método sol-gel, após sintetizado, suspendeu uma fração em NaOH 10M e irradiou a 150°C por 4h com irradiação micro-ondas com 195 W de potência. O produto foi neutralizado com HCl 5N e seco a 95°C. A estrutura obtida consiste em nanotubos de hidrogênio trititanato com prata, com diâmetros internos de 3,6 – 4 nm e externos de 7,6 – 8 nm.

2.4. FOTOCATÁLISE

A fotocatalise nada mais é que a aceleração de foto-reações por meio de catalisadores. É o estudo de reações químicas e mudanças físicas resultantes da interação entre a matéria e a radiação eletromagnética, ou seja, da interação de fótons (com adequados comprimentos de ondas) com o semicondutor (catalisador)⁸⁹, sendo semelhante ao mecanismo de fotossíntese de plantas – Figura 14. O princípio desse método é a transferência de carga que ocorre quando um semicondutor é imerso em uma solução eletrolítica. Uma vez atingido o equilíbrio entre o nível de Fermi do eletrodo e o potencial eletroquímico do eletrólito, formam-se camadas de lacunas (buracos) no semicondutor. Os elétrons ejetados e as lacunas formadas reagem então com o meio, conferindo assim o caráter oxidativo e/ou redutivo do semicondutor.⁹⁰

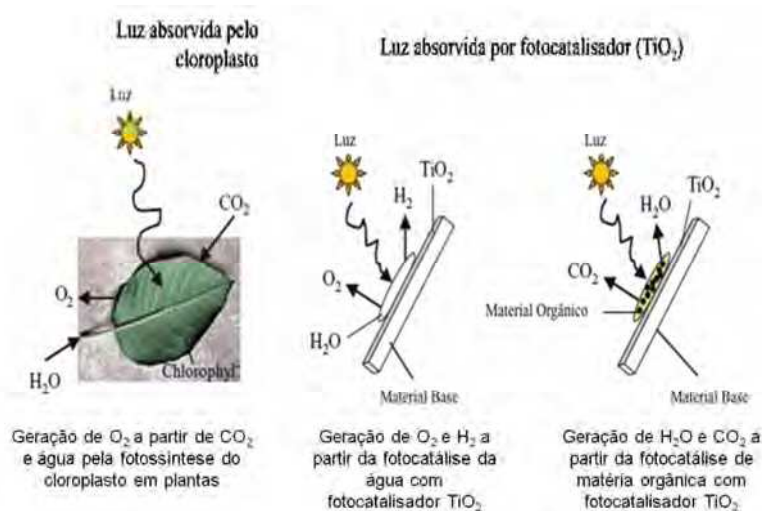


Figura 14. Comparação entre fotocatalise e fotossíntese em plantas.⁹¹

2.4.1. Fotocatalisadores

Para obtermos um rendimento aceitável na reação fotocatalítica que se deseja realizar, deve-se levar em conta que a escolha adequada do semicondutor é primordial para um bom rendimento. Para tal, deve-se analisar a possibilidade de formação do par elétron-lacuna (par e^-/h^+) na superfície do semicondutor, no qual, é necessário que a energia incidida ($h\nu$) seja igual ou superior ao *band gap* do semicondutor em questão.⁹² Após a formação do par e^-/h^+ , o elétron (e^-) e a lacuna (h^+) podem seguir diferentes caminhos, que são esquematizados na Figura 15. Os quatro caminhos mostrados competem entre si, onde os caminhos 1 e 2 levam à recombinação do par formado seja na superfície (1) ou no volume (2) da partícula do semicondutor, não levando então a atividade fotocatalítica esperada. Já nos caminhos 3 e 4, tanto o e^- quanto a h^+ fotoinduzidos migram até a superfície do semicondutor, para então, reagir com o substrato adsorvido na superfície do mesmo. Assim, a superfície do semicondutor pode doar elétrons reduzindo o substrato (íons hidrônio em hidrogênio) – caminho 3 – ou pode receber elétrons oxidando o substrato (água em oxigênio) – caminho 4.⁹³

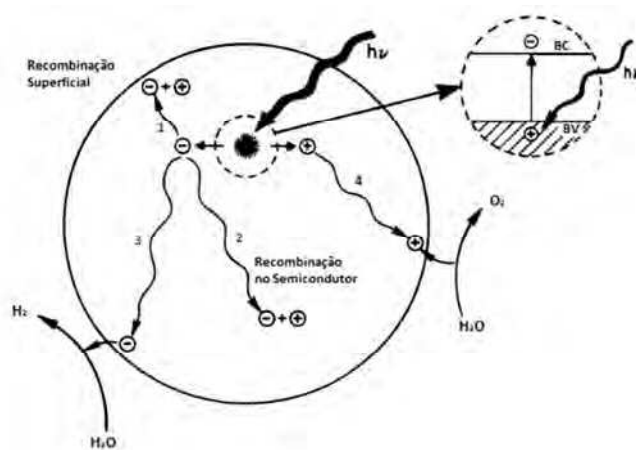


Figura 15. Excitação do Semicondutor gerando o par e^-/h^+ e algumas possíveis rotas de desexcitação.⁹³

A segunda característica a ser analisada, é a capacidade do semicondutor de sofrer transferência de e^- fotoinduzida para a(s) espécie(s) adsorvida(s) em sua superfície, que é regida pela posição da banda de energia do semicondutor e o potencial redox do adsorbato. Para ser aceito termodinamicamente, o potencial de redução da espécie aceptora deve ser menor (mais positivo) que o potencial da banda de condução do semicondutor, enquanto o potencial de redução da espécie doadora deve ser maior (menos positivo) que o potencial da banda de valência.⁹³ Isso é esquematizado na Figura 16, que mostra o diagrama de energia potencial para reações fotocatalíticas de quebra da água na presença de um catalisador genérico (reações *water-splitting*), em meio com pH zero, com relação a um eletrodo normal de hidrogênio (ENH).

Considerando, então, tais características, surgem diversas possibilidades de semicondutores para as reações fotocatalíticas. Visto que nosso substrato de trabalho é a água, precisamos de catalisadores que abranjam a zona de energia potencial de +1,23V à +0V. Na atualidade, TiO_2 , titanatos, óxido de zircônio, óxido de tântalo, tantalatos, óxidos de nióbio, etc. são os óxidos metálicos mais estudados.⁹⁴ Dentre os óxidos citados, o TiO_2 é largamente utilizado por ser um material básico em nosso cotidiano, além de atuar tanto em purificação ambiental como em conversão fotoquímica da energia solar.⁹⁵

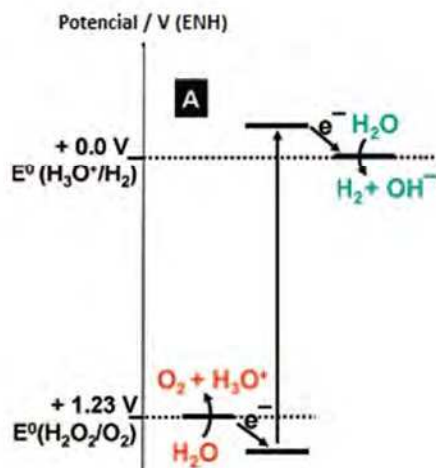
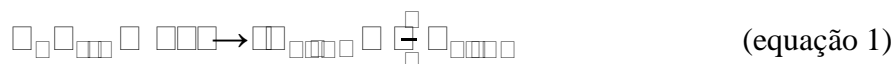


Figura 16. Diagrama de energia potencial de uma reação fotocatalítica de *water-splitting* a pH=0.

2.4.2. Geração de Hidrogênio: *Water-Splitting*

Os estudos sobre *water-splitting* com TiO_2 como fotocatalisador, mostraram-se possível a mais de 40 anos, com o descobrimento da divisão da água em hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2) a partir de reações fotoquímicas com eletrodos de TiO_2 , por Fujishima e Honda.³ Este trabalho foi de alta relevância, por mostrar que a oxidação da água ao oxigênio poderia ser alcançada com um potencial significativamente mais negativo, em comparação com o potencial redox padrão do par redox $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$. Fujishima e Honda chamaram esse efeito de “oxidação eletrolítica fotossensível”, ou fotoeletrólise, e sugeriram sua aplicação para o problema de utilização da luz solar para a quebra da água em H_2 e O_2 , que é extremamente importante devido ao potencial do H_2 como combustível e portador de energia.⁹⁶

A fotólise da água é dada pela reação 1:



Pode-se observar que este é um processo altamente endergônico, com uma entalpia de $\Delta H^\circ = 285,9 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta G^\circ = 237,2 \text{ kJ/mol}$.

Devido a alta velocidade de recombinação entre o par lacuna/elétron, podemos nos valer de agentes de sacrifício. Estes agentes podem ser tanto compostos orgânicos quanto inorgânicos, uma vez que reagem irreversivelmente com a lacuna fotogerada na banda de valência do semiconductor (catalisador), diminuindo a velocidade de recombinação do par fotogerado e aumentando, assim, a produção de hidrogênio^{97, 98} – Figura 17. Na última década, diversos doadores de elétrons tem sido utilizados como: álcoois, poliálcoois, açúcares, ácidos

cloroacéticos, etc.⁹⁷ Para ser um bom agente de sacrifício o reagente deve ser redutor, barato e de fácil obtenção.⁹⁸ Apesar de haver uma ampla variedade, os álcoois são os agentes mais eficientes, aumentando a velocidade de formação de hidrogênio uma ou até duas ordens de magnitude quando comparada com a reação realizada em água pura.

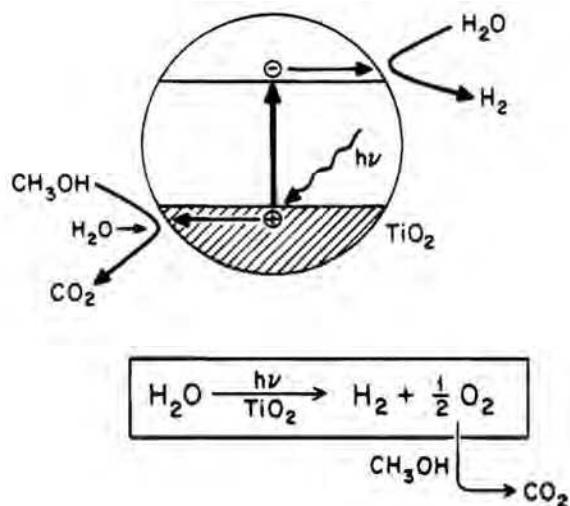


Figura 17. Efeito de agentes de sacrifício na fotólise da água.⁹³

2.4.3. Degradação de Contaminantes

Durante a ativação do TiO₂ pela luz solar ou ultravioleta, dois fenômenos são induzidos simultaneamente na superfície do catalisador (Figura 18): Geração de radicais que conferem um forte poder de decomposição; e um alto poder de molhabilidade gerado pela superhidrofilicidade fotoinduzida (atração de moléculas de água através de grupos hidroxila).⁹¹

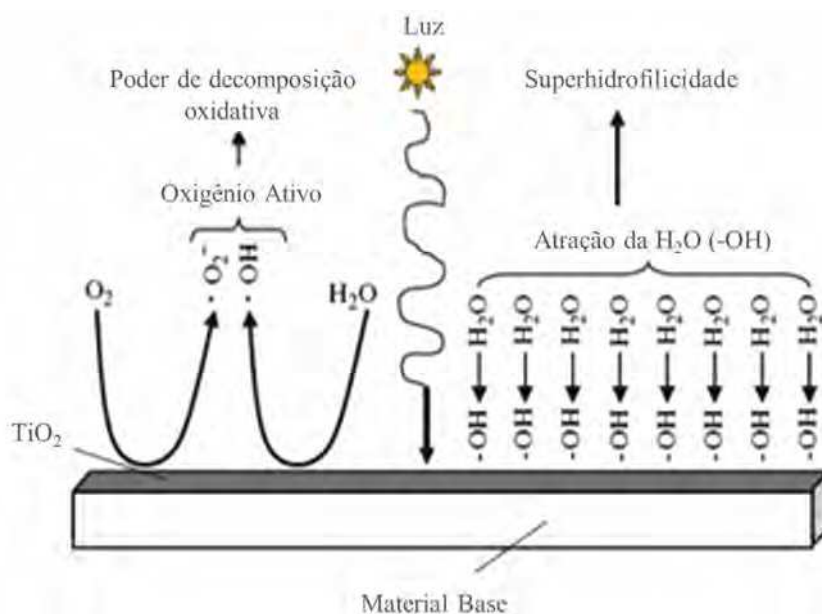


Figura 18. Fenômenos induzidos simultaneamente na superfície do catalisador TiO₂.⁹¹

As reações de degradação de poluentes, ao contrário das reações de water-splitting, são realizadas em soluções aeradas, com a participação das lacunas fotogeradas. Estas lacunas agem direta ou indiretamente no processo de degradação, através dos radicais hidroxilas (OH^\bullet), superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet-}$) ou hiperóxidos (HO_2^\bullet), como mostrado na Figura 16. Estes agentes altamente oxidantes atacam as moléculas poluentes, levando a mineralização dos mesmos.

Uma vez que compostos de sacrifícios são moléculas que se oxidam ao reagirem com a lacuna fotogerada, decrescendo a velocidade de recombinação do par elétron/lacuna, eles nada mais são do que “poluentes” presentes no meio reacional.

2.4.4. Impregnação de TiO_2 com Metais

Uma vez que a energia entre as bandas de condução e valência do TiO_2 (*band gap*) é alta, ele é praticamente transparente a radiação visível, absorvendo apenas uma determinada região do ultravioleta. Sendo assim, o aproveitamento da luz solar é reduzido e a eficiência deste catalisador em fenômenos de fotocatalise é baixa. Uma estratégia muito utilizada para aumentar a atividade fotocatalítica do TiO_2 é a dopagem com metais.

Apesar do efeito produzido pelo metal no *band gap* do semiconductor ainda ser controverso, a correlação entre a concentração do metal e a foto-atividade do catalisador impregnado é amplamente comprovada. Geralmente, a foto-atividade de materiais a base de TiO_2 cresce com o aumento da concentração do metal depositado até alcançar um patamar, e após começa a decrescer⁹⁹. De acordo com alguns autores, a foto-atividade é determinada por pelo menos dois parâmetros: a quantidade de metal e de sítios ativos do TiO_2 , e a área superficial. Diversos estudos com dopagem de ouro^{82, 100-102}, platina^{97, 103, 104}, prata^{40, 99, 105, 106} entre outros são reportados na literatura. Estes metais agem como co-catalisador depositados na superfície da nanoestrutura do TiO_2 .

A Figura 19 mostra um diagrama esquemático para a produção de hidrogênio com um catalisador de TiO_2 com platina depositada. Após a absorção da radiação eletromagnética e a separação de cargas – formação do par e^-/h^+ – os elétrons fotogerados migram da banda de condução do TiO_2 para o metal, através da interface Pt/ TiO_2 . Os elétrons ficam então confinados nas nanopartículas metálicas e disponíveis para participar das reações de redução – geração de H_2 . Já as lacunas geradas na banda de valência permanecem para reações de oxidação⁹⁷. Uma vez que a interface metal/ TiO_2 é gerada, o deslocamento da energia de Fermi ocorre¹⁰².

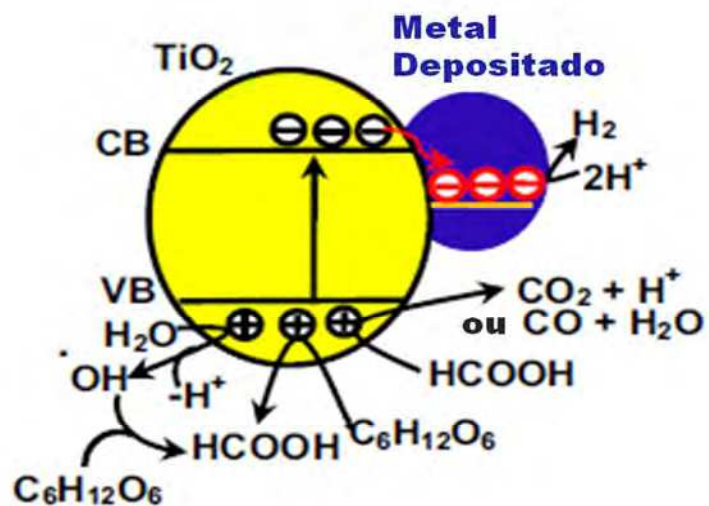


Figura 19. Diagrama esquemático da fotocatalise de um semiconductor dopado com metal.¹⁰²

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Todos os reagentes utilizados foram usados como recebidos, sem prévia purificação.

3.2. SÍNTESE DE AgNP VIA IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS

As sínteses preliminares de AgNP foram realizadas em micro-ondas doméstico no Laboratório de Fotoquímica e Superfícies (LAFOS). Este é um equipamento da Panasonic modelo NN6658BAH, cuja frequência de emissão é 2,450 GHz de 1600 de potencia máxima. A potência utilizada foi ajustada em “Potência média alta” para todas as sínteses.

Para que pudéssemos realizar a síntese foi preciso desenvolver um reator que suportasse altas pressões e temperaturas, cuja segurança fosse eficaz. Para tal, desenvolvemos um reator de Teflon com dimensões de 4 cm de altura, 4 cm de diâmetro externo e 7 mm de parede com volume máximo de 50 mL, seguindo o modelo de reatores para digestão utilizados em química analítica. Adaptamos uma válvula de segurança para que, quando excedida a pressão suportada pelo reator, houvesse liberação da mesma. A estimativa da pressão e temperatura máximas suportadas pelo reator foi determinada aquecendo-se um determinado volume de água em diferentes intervalos de tempo, e medindo-se através de termopar a temperatura atingida. Estas ficaram em torno de 20 bar e 150 °C. A Figura 20 apresenta uma fotografia do reator.

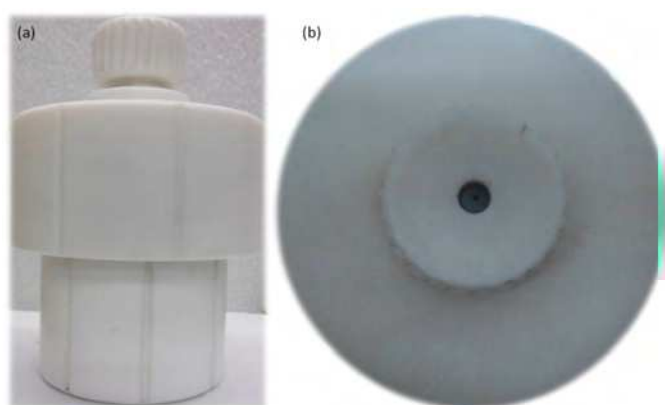


Figura 20. Reator desenvolvido para reações MWAC em micro-ondas doméstico (a) e sistema de segurança adicionado na tampa (b).

3.2.1. AgNP Estabilizada com Poliacrilamida (AgNP/PAM)

Inicialmente usamos uma adaptação da síntese descrita por Angshuman Pal¹⁸, na qual se adicionou ao reator 2 mL de citrato de sódio 2% (m/v) atuando como agente redutor, 2 mL de nitrato de prata 0,01M como precursor do metal e 10 mL de poliacrilamida 5% (v/v) como agente estabilizante. O reator foi colocado no centro do micro-ondas e variou-se o tempo de irradiação em 30, 40, 45, 50 e 60s. Tempos maiores de irradiação não foram possíveis nesta etapa visto que o sistema montado não suportava pressões maiores que as obtidas nestes intervalos de tempo.

Após os resultados de tempo de irradiação, decidiu-se modificar a concentração de AgNO₃ e observar seu efeito nas mesmas condições. Para isso, foram feitos experimentos com concentrações 10 vezes maior e 10 vezes menor (AgNO₃ 0,1M e 0,001M).

Todas as amostras foram centrifugadas a 14000 RPM por aproximadamente 1 h, e lavadas com água.

3.2.2. AgNP Estabilizada com Polivinilpirrolidona (AgNP/PVP)

A metodologia poliól aqui utilizada foi adaptada do trabalho de Komarneni⁵⁴, onde o solvente utilizado não é mais água e sim etilenoglicol (ETG). Nesta etapa, adicionou-se em um becker 1,95 g de PVP (MW = 68400 g mol⁻¹ da Synth), 0,025 g de nitrato de prata (0,012 mol L⁻¹) e 25 mL de ETG e agitou-se sob ultrassom até total dissolução da PVP. Esta solução foi então adicionada ao reator que foi irradiado com potência “média alta” em tempos de 15 e 30s.

Após, foi adicionado 170 mL de acetona à solução contendo AgNP/PVP e agitado. Centrifugou-se a 6000 RPM por 10 min em uma centrífuga SORVAL. O sobrenadante foi descartado e novamente 170 mL de acetona foram adicionados. Após nova centrifugação, o precipitado foi ressuspenso em água deionizada.

3.2.3. AgNP/PVP em Micro-ondas Científico (CEM Discover)

Uma série de testes foi desenvolvida em parceria com o laboratório da Professora Vera Lucia Eifler-Lima, do curso de Farmácia. Neste, utilizamos o equipamento micro-ondas Discover da CEM Corporation.

A solução mãe era formada por 1,95 g de PVP, 0,025 g de AgNO₃ e 25 mL de ETG e as alíquotas irradiadas foram de 5 mL dessa solução. Os parâmetros fixados foram 180°C de temperatura, 150 psi de pressão e 200 W de potência com o sistema fechado e os tempos de irradiação foram de 5 s, 10 s, 15 s, 30 s, 1 min, 3 min, 5 min, 10 min e 15 min. Um segundo

teste realizado no CEM Discover foi realizado ajustando-se os parâmetros em 150°C, 150 psi, 200 W e 15 s de irradiação.

3.3. NANOTUBOS DE TiO₂ VIA IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS

Após diversas tentativas falhas em sintetizar TiO₂NTs no micro-ondas doméstico, partiu-se para a síntese utilizando o equipamento MARS IV. Este possui controle de pressão e temperatura, além de reatores próprios ao equipamento.

Usando como base os trabalhos desenvolvidos por Komarneni¹⁰⁷ e por Scheffer⁸¹, 0,75 g de TiO₂ P25 (EVONIK) e 50 mL NaOH 9 mol.L⁻¹ são adicionados em um reator do tipo EasyPrep juntamente com uma barra magnética. O método é ajustado para ter uma rampa de aquecimento de 20 min, e 2 h de *hold time* nas temperaturas de 150°C e 180°C. A potência máxima é ajustada para 300 W. Após resfriamento até a temperatura ambiente, a solução é lavada e filtrada com HCl 0,1 mol.L⁻¹ até neutralização do pH, para então ser lavada com água destilada e etanol. O precipitado é seco a temperatura ambiente e depois é tratado termicamente a 400°C por 3 h sob atmosfera ambiente.

3.4. DEPOSIÇÃO DE AgNP

3.4.1. Nanotubos de TiO₂ Sintetizados Via MWAC

Para a deposição de AgNP/PAM e AgNP/PVP nos TiO₂NTs, adaptou-se o trabalho de Guo¹⁰⁸: 1 g de TiO₂NT foi adicionado em 20 mL de solução de AgNP (tanto AgNP/PAM quanto AgNP/PVP) e agitou-se por 2 h em um béquer. Após transcorrido este tempo, a solução foi centrifugada a 3400 RPM por ~10 min e o precipitado foi seco a 60°C durante uma noite. Para remoção de qualquer componente orgânico, um tratamento térmico de 450°C por 1 h com uma taxa de aquecimento de 10°C/min foi realizado.

3.4.2. Nanotubos de TiO₂ Sintetizados Via Anodização

A síntese e caracterização dos TiO₂NTs sintetizados via anodização pode ser encontrada em trabalhos previamente realizados pelo grupo.^{82, 97, 109} Para a deposição de AgNPs nestes NTs o procedimento adotado foi o mesmo que o descrito no item 3.4.1., porém não houve necessidade de centrifugação uma vez que os TiO₂NTs não estavam dispersos na solução. Em suma, a placa de titânio contendo os TiO₂NTs em sua superfície é mergulhada

em 20 mL da solução contendo AgNP (AgNP/PAM) e agitada por 2h em um béquer. Então, é seca durante a noite a 60°C e tratada termicamente a 450°C por 1 h com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.4.3. Deposição de AgNPs em filme polimérico de polissulfona (PSU)

A modificação de filmes poliméricos de PSU foi estudada em detalhe por Kessler¹¹⁰ durante seu mestrado. Para este trabalho, os filmes de PSU foram preparados e tratados com irradiação UV seguindo a metodologia já descrita¹¹⁰.

A impregnação dos filmes de PSU se deu por imersão. Uma gota de 30 µL foi depositada em um vidro relógio. Nesta gota foi colocado cuidadosamente discos de PSU de 5,5 mm de diâmetro e outra gota foi adicionada na outra face. O tempo de imersão foi de 30 min. Depois de transcorrido o tempo, o excesso da solução contendo AgNPs foi removido com papel filtro e o restante foi seco em temperatura ambiente. Parte das amostras foi lavada por *dip coating*: o filme foi mergulhado 15 vezes em um béquer contendo 50 mL de água deionizada. O excesso foi removido com papel filtro e deixou-se secar a temperatura ambiente.

3.5. CARACTERIZAÇÃO

3.5.1. Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A confirmação da síntese de AgNP se dá inicialmente via UV-Vis pela presença da banda plasmônica característica de nanopartículas de prata em torno de 400 nm. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro Cary 50Conc da Varian e as medidas se deram por varredura de absorbância entre 800 – 200 nm, no modo varredura médio.

3.5.2. Espectroscopia por Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS UV-Vis)

No DRS UV-Vis, a refletância da amostra é obtida a partir da equação 1. Isto é possível pois a intensidade da luz incidente é calibrada, e a intensidade da luz refletida é obtida a partir da análise de um padrão cujas propriedades são conhecidas – usualmente BaSO₄.¹¹¹

$$R_{am} = \frac{I_{refl, am}}{I_{inc, am}} \cdot \frac{I_{inc, bra}}{I_{refl, bra}}, \quad (\text{equação 1})$$

Onde: r_{am} é a refletância da amostra e r_{bra} é a refletância do branco.

I_{am} e I_{bra} são as intensidades da luz refletidas da amostra e do branco, respectivamente;

Esta técnica é muito utilizada para obter a estrutura das bandas (ou níveis de energia molecular) nos materiais. O modelo mais utilizado para a interpretação dos dados obtidos a partir do espectro de refletância é a Teoria Kubelka-Munk, que é dada pela equação 2 – Função de remissão de Kubelka-Munk.

$$F(R) = \frac{k(S + k)}{S(1 - R)} \quad (\text{equação 2})$$

Onde: R é a refletância da amostra;

k é a constante de absorção;

S é o coeficiente de espalhamento.

Sendo assim, pode-se estimar o valor do *band gap* do semiconductor plotando a raiz quadrada da função de Kubelka-Munk – $\sqrt{F(R)}$ – pela energia de excitação do fóton emitido. Ao traçar uma reta linear no gráfico obtido, o valor que intercepta o eixo das ordenadas – eixo E (eV ou nm) – é a estimativa do *band gap* – Figura 21.¹¹²

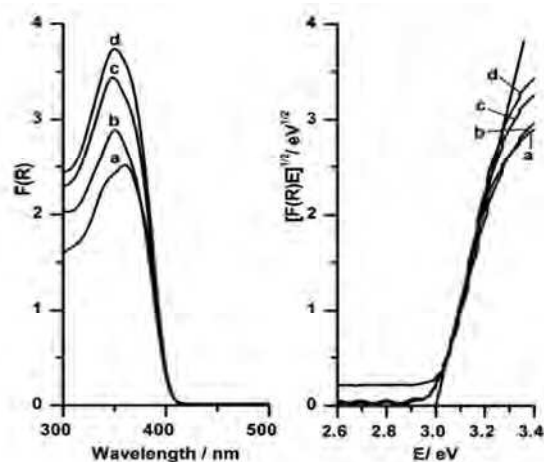


Figura 21: Exemplo da obtenção do *band gap* a partir de DRS UV-Vis. Espectro de DRS UV-Vis de TiO₂ nanocrystalino obtido por hidrólise térmica a 200°C a direita e o *plot* da função Kubelka-Munk modificado a direita.¹¹²

As medidas de DRS-UV-Vis foram obtidas no equipamento Cary 5000 no modo refletância. As varreduras ocorreram entre 200 e 800 nm, com variação de 1 nm. As amostras foram secas conforme descrição no item 3.4.2. Para análise dos TiO₂NTs anodizados não foi necessário tratamento prévio.

3.5.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A MET foi usada para verificar a forma, tamanho e distribuição das nanopartículas e dos nanotubos sintetizados. As amostras para análise de TEM foram feitas com acetona, pois

o solvente proporcionava uma suspensão mais homogênea dos TiO₂NTs, já as amostras de AgNPs foram dispersas em água. Em 1 mL de acetona (ou água), colocou-se uma alíquota de amostra, e foi deixado então em ultrassom por 10 minutos. A suspensão foi então diluída – quando necessária – para não saturar o *grid* a ser analisado. Este foi do tipo *holey carbon coated* (filme de carbono perfurado). Após a preparação da amostra, estes foram, então, colocados em um dessecador sob vácuo até a data da análise. As imagens foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM 1200 ExII com velocidade de aceleração de 120kV, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS.

3.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raio-X (EDS)

A MEV é uma técnica que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de diferentes amostras. Um feixe fino de elétrons de alta energia colide na superfície da amostra onde, ocorrendo a interação, parte do feixe é refletido e coletado por um detector que converte o sinal de elétrons retroespalhados ou emitidos pela amostra, produzindo a imagem de elétrons secundários. Para materiais não condutores há a necessidade do recobrimento com uma camada de material condutivo, normalmente carbono ou ouro, e é realizada por evaporação a alto vácuo ou *sputtering* de baixo vácuo.

A interação deste feixe de elétrons primário provoca excitações e transições eletrônicas na amostra, gerando também emissão de raios X. Cada elemento possui energias de emissão de raios X características. Sendo assim, a detecção e medição dessas energias permite a análise elementar da amostra, fornecendo de forma qualitativa e rápida – ou quantitativa quando com padrões adequados – a distribuição elementar da amostra. Esta técnica é chamada de espectroscopia por energia dispersiva de Raio-X (EDS).

Neste trabalho, as micrografias MEV e análises EDS foram obtidas no LNNano – CNPEM (proposta de pesquisa SEM – 15771: Estudo morfológico e químico de nanoestruturas funcionalizadas sobre superfícies poliméricas e metálicas) em Campinas. Para tal, utilizou-se o MEV de alta resolução FEI Inspect F50 e as imagens foram obtidas tanto pelo detector de elétrons secundários quanto pelo detector de elétrons retroespalhados. As amostras sólidas foram diluídas em acetona e gotejadas em um substrato de arseneto de gálio (GaAs). As amostras poliméricas foram coladas diretamente sob fita carbono no *stub* (porta amostras). As amostras de PSU/AgNP e TiO₂NT/AgNP foram previamente metalizadas com fio de carbono.

3.5.5. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IV ou FTIR)

A espectroscopia IV é uma técnica importante de determinação molecular. Ela se baseia na propriedade que determinadas moléculas possuem de absorver radiações eletromagnéticas na região do infravermelho, que compreende as radiações com comprimento de onda na faixa de 0,78 a 2,5 μm . Quando absorvida pela amostra, a radiação IV converte-se em energia de vibração e energia de rotação molecular, originando um espectro de vibração-rotação que normalmente aparece como uma série de bandas. As posições das bandas são apresentadas em número de onda ($1/\lambda$) e sua intensidade em transmitância (T) ou absorbância (A) – onde $A = \log_{10}(1/T)$. Sempre que as vibrações resultarem em variação no momento dipolar da molécula, poderá ser observado o espectro vibracional no IV.¹¹³

Para a análise de espectroscopia FTIR das amostras, foi utilizado o espectrofotômetro Alpha-P da Bruker (FTIR/ATR), onde a alíquota é analisada em sua forma original.

3.5.6. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)

Em análises de XPS, a amostra é submetida a condições de Ultra Alto Vácuo (UVA) e irradiada com fótons de raios-X. Este fóton interage diretamente com elétrons de camada interna do átomo, gerando transferência de energia. Este elétron – fotoelétron – é então ejetado com energia suficiente para sair da superfície da amostra e ser detectado.

A energia cinética (E_k) do fotoelétron é determinada pela diferença de energia do fóton de raios-X incidido ($h\nu$), a energia de ligação (E_b) do elétron de camada interna e a função trabalho do espectrômetro (ϕ), obedecendo a equação do efeito fotoelétrico:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad \text{Equação 3}$$

Os dados de XPS foram obtidos com um analisador hemiesférico de sete *channeltrons* (Omicron) com uma fonte de excitação de Al K α ($h\nu = 1486,70 \text{ eV}$), com energia de passo de 50 eV para os espectros totais (*surveys*) e de 20 eV para os de alta resolução – sinais específicos C1s, O1s, N1s, Ag3d. A calibração foi feita a partir do sinal do C1s (285 eV para carbonos saturados e insaturados). Todos os sinais foram tratados e deconvoluídos utilizando a forma Gaussiana-Lorenziana a partir do *software CasaXPS*[®].

3.5.7. Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

A área superficial de um sólido por unidade de massa pode ser determinada pelo método BET, que recebeu esse nome em homenagem aos cientistas Brunauer, Emmett e Teller.¹¹⁴ Tal método consiste na determinação do volume de gás adsorvido em uma monocamada, a partir da sua isoterma de adsorção física. Essa isoterma é obtida à temperatura

de ebulição do gás, e relaciona a quantidade de gás adsorvido em equilíbrio com sua pressão de vapor ou concentração na fase gasosa.

A BET também é indicada para determinação da distribuição de tamanho e de volume de poros em materiais mesoporosos. Os dados são obtidos também a partir de isotermas de adsorção-desorção do gás, porém o tratamento dos dados ocorre pelo método BJH¹¹⁵, já que considera-se que os poros são capilares.

Neste trabalho, aproximadamente 150 mg de cada amostra foram degaseificados no sistema de preparação de amostras *Micromeritics Prep 061*, onde ficou sob vácuo a 150°C. As isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio foram determinadas utilizando o equipamento *Micromeritics Tristar II 3020 V1.01 – Surface area and porosity*.

3.5.8. Análise Termogravimétrica (TGA)

A fração em massa de cada constituinte das AgNPs foi determinada por TGA. As amostras foram aquecidas de 20 a 1000 °C sob atmosfera de N₂ a uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto. Para essas análises utilizou-se o equipamento Thermogravimetric Analyser Pyris 1 (Perkin-Elmer), no laboratório de química do LNLS. Os perfis de decomposição foram correlacionados com os constituintes do sistema.

3.5.9. Difração de Raios-X (DRX)

O difratograma de raios X é o resultado do espalhamento dos raios X bombardeados na amostra, que ao atingirem o material podem ser espalhados elasticamente (sem perda de energia pelos elétrons de um átomo). O fóton de raio X emitido muda sua trajetória após a colisão com o elétron, mantendo no entanto, mesma fase e energia do fóton incidente, assim, pode-se dizer que cada elétron atua como centro de emissão de raios X.

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de forma a gerar uma estrutura cristalina, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de DRX podem ser observados em vários ângulos. Então, ao considerarmos dois ou mais planos da estrutura cristalina, as condições para que ocorra a DRX dependem da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Tal condição é expressa pela Lei de Bragg, $n\lambda = 2d \sin \theta$, no qual λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “ n ” a um número inteiro, “ d ” a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X – Figura 22.

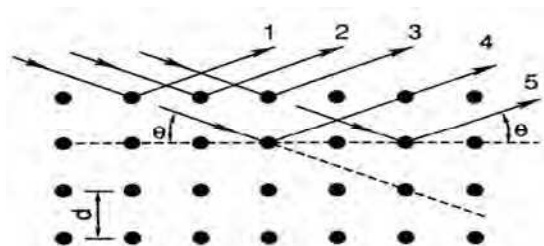


Figura 22: Figura esquemática da Difração dos raios X.

Já a intensidade difratada depende principalmente do número de elétrons no átomo, sendo assim, ela será distinta para os diversos planos da estrutura cristalina devido às diferentes densidades de átomos (ou elétrons) presentes nos mesmos – distribuição de átomos no espaço. Portanto, usa-se a DRX para elucidar a estrutura cristalina de sólidos.

Para a análise de sólidos, a amostra é colocada em um capilar, que é posicionado no centro da câmara, sobre o qual é focalizado o feixe de raios X. A partir da amostra, cones de difração dos raios X são gerados e uma parcela destes, sensibiliza um filme fotográfico posicionado na parede interna da câmara, possibilitando a coleta de raios X desde 0° a praticamente 180° , em termos de 2θ . Esta é a chamada câmara de Debye-Scherrer.¹¹⁶

O difratograma obtido é então plotado, e realiza-se a identificação dos picos gerados. Calcula-se a intensidade relativa de cada pico, frente ao de maior intensidade, e então busca-se a estrutura a partir do banco de dados disponibilizado pela ICDD (International Center for Diffraction Data). A identificação é feita pela impressão digital da estrutura cristalina, ou seja, os valores de 2θ . Quanto mais próximos estes valores, maior a certeza da estrutura.

No presente trabalho, as análises de DRX foram realizadas no Instituto de física – UFRGS utilizando o equipamento Goniômetro tipo D500 da Siemens. As condições de análise foram: irradiação $K\alpha$ do Cobre e tensão de 40 kV/mA. Os difratogramas obtidos foram por contagens com intervalo de varredura de 5 a 90° , com incremento de $0,05^\circ$ para os TiO_2NTs e de 20 a 80° para as AgNPs e os difratogramas obtidos foram analisados com o programa *Crystallographica*.

3.6. TESTES ANTIBACTERIANOS

O efeito bactericida dos sistemas nanoparticulados se deu a partir do método de contagem de colônias. Para tal, foi avaliado o efeito no crescimento de bactérias suscetíveis gram positiva *Staphilococcus aureus* e gram negativa *Escherichia coli* e *Escherichia coli* resistente à tetraciclina.

3.6.1. AgNPs em Solução⁷⁶

Para os testes de suscetibilidade bacteriana, 1 mL da solução de síntese de AgNP/PVP foram centrifugadas em 6,8 mL de acetona e centrifugado a 6000 RPM por 10 min duas vezes. Após evaporação total da acetona remanescente, o precipitado foi ressuspensionado em 1 mL de água destilada. A quantidade de prata presente nas nanopartículas foram determinadas por TGA e são apresentadas nas seções 4.1. e 4.2..

Para a solução teste de AgNP/PAM, 1 mL da solução de síntese foi centrifugado a 14000 RPM por 60 min. Após retirada do sobrenadante, 1 mL de água destilada foi adicionada.

Para os testes com AgNPs, 50 µL de cada solução de bactéria, 1 mL de meio LB (Luria Bertani: tripton, extrato de levedura e NaCl), determinados volumes de cada sistema nanoparticulado (Tabela 2) e de água purificada (especificados na Tabela 2) foram misturados em um frasco esterilizado e incubado a 37°C por 5h. Após a incubação, 10 µL das misturas foram diluídas em 1000 µL de meio LB e 100 µL foi homogeneamente distribuído em placas de Agar, sendo incubadas por aproximadamente 18 h a 37°C.

A atividade bactericida foi obtida a partir da contagem do número de colônias formadas em cada placa de Agar.

O mesmo procedimento foi realizado com controles para efeito de comparação. Todos os procedimentos descritos acima foram realizados com água autoclavada (controle negativo), com PVP (1 e 2,5 µg/mL) e PAM (1 e 2,5 µg/mL).

Tabela 2: Condições experimentais para testes bactericidas com AgNP em solução de síntese.

Sistema	Concentração de prata (µg/mL)	Volume de AgNP Incubado (µL)	Volume de água purificada (µL)	Volume de meio LB (µL)
AgNP/PVP	1	2	998	1000
1,309 mg/mL	2,5	5	995	1000
AgNP/PAM	1	4	996	1000
0,585 mg/mL	2,5	10	990	1000

3.6.2. Filmes de PSU Impregnados com AgNP

Para os testes de PSU/AgNP, 30 µL de cada solução de bactéria, 1 mL de meio LB, determinada quantidade de filmes (Tabela 3) e 1 mL de água purificada foram misturados em

um frasco esterilizado e incubado a 37°C por 5h. Após a incubação, 15 µL das misturas foram diluídas em 1000 µL de meio LB e 100 µL foi homogeneamente distribuído em placas de Agar, sendo incubadas por aproximadamente 18 h a 37°C.

A atividade bactericida foi obtida a partir da contagem do número de colônias formadas em cada placa de Agar.

O mesmo procedimento foi realizado com controles para efeito de comparação. Todos os procedimentos descritos acima foram realizados com água autoclavada (controle negativo).

Tabela 3. Condições experimentais de determinação da atividade bactericida com filmes de PSU impregnados com AgNP.

Sistema	Quantidade de filmes	Volume de água purificada (µL)	Volume de meio LB (µL)
PSU/AgNP-PVP	1	1000	1000
	2	1000	1000
PSU/AgNP-PAM	1	1000	1000
	2	1000	1000

3.7. TESTES DE FOTODEGRADAÇÃO

Os testes de fotodegradação foram avaliados com a fotodegradação do corante alaranjado de metila (AM). Soluções de 10 ppm de AM foram irradiadas com uma lâmpada de Hg/Xe de alta pressão de 150 W da Sciencetech – Inc.. O reator fotocatalítico é feito de quartzo para evitar qualquer absorção da irradiação. A atividade fotocatalítica dos catalisadores foi avaliada pela porcentagem de desaparecimento de AM via UV-Vis, baseando-se na banda de absorção em 464 nm. Uma foto do reator utilizado é apresentada na Figura 23.

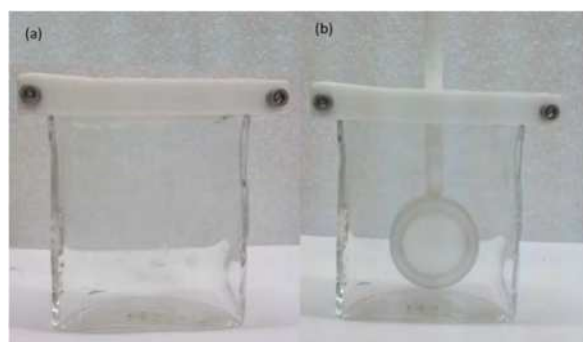


Figura 23. Reator fotocatalítico de quartzo (a) para degradação de corantes com catalisador suspenso e (b) para degradação de corantes com catalisador suportado.

3.7.1. TiO₂NTs Obtidos por Anodização e Impregnados com AgNPs Obtidas por Micro-ondas

As placas de titânio contendo os TiO₂NT impregnados com AgNP/PAM foram colocados em um suporte de teflon (Figura 23b) e adicionados ao reator. 30 mL de solução de AM 10 ppm são adicionados e a degradação ocorre sob agitação constante por 3 h. Alíquotas de 2 mL são retiradas de 30 em 30 min e avaliadas por UV-Vis, retornando ao reator para prosseguir com a degradação sempre com mesmo volume. O feixe de luz foi focado na amostra de modo que cobrisse homogeneamente toda sua superfície.

As fotodegradações foram testadas utilizando toda a irradiação UV e Visível produzida pela lâmpada e/ou utilizando apenas a porção visível da irradiação. Esta seleção se deu por meio de um filtro de comprimento de onda que permite a passagem apenas de fótons contendo comprimentos de onda maiores ou iguais a 400 nm.

3.7.2. TiO₂NTs Obtidos por Micro-ondas e Impregnados com AgNPs Obtidas por Micro-ondas

0,0075 g de TiO₂NT/AgNP (0,25 g.L⁻¹) é adicionado aos 30 mL da solução de alarajado de metila 10 ppm. A degradação ocorre sob agitação constante por 3 h. Alíquotas de 2 mL são retiradas e centrifugadas a 14000 RPM por 2 min afim de avaliar apenas o sobrenadante por UV-Vis em intervalos de 30 min. O catalisador isolado é ressuspenso na alíquota e devolvido ao reator, dando seguimento à irradiação. Por falta de tempo, as irradiações foram feitas utilizando apenas a irradiação UV e Visível emitida pela lâmpada.

3.8. TESTES DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

3.8.1. TiO₂NT (anodizados) Impregnados com Nanopartículas de Pt

A síntese, deposição e caracterização do catalisador está descrita no trabalho recentemente publicado por Langer et al.⁹⁷ e pode ser encontrado no Anexo 1, bem como a descrição e resultados dos experimentos.

Em suma, os testes fotocatalíticos foram realizados em um reator de teflon com uma janela de quartzo de 22,16 mL – Figura 24 – e a fonte de irradiação foi uma lâmpada de alta pressão de Hg/Xe de 150 W operando a aproximadamente 130W (corrente de 9A). A solução fotocatalítica foi uma solução aquosa de 11,11% de metanol desaerada com argônio durante 30 min. A medida dos gases produzidos se deu por cromatografia gasosa (Agilent 6820),

utilizando uma coluna empacotada porapak Q. A medida de eficiência quântica foi obtida por actinometria química utilizando o ferrioxalato de potássio ($K_3Fe(C_2O_4)_3$) como actinômetro. O produto formado após a absorção do fóton, $[Fe^{2+}(C_2O_4)_3]^{4-}_{(aq)}$, não absorve a luz incidente de análise (510 nm) e o Fe^{2+} pode ser determinado espectrofotometricamente como complexo formado com 1,10 – fenantrolina.

3.8.2. Filmes de Polieletrólitos Poli(hidroclorato de alilamina)/Poli(ácido acrílico) contendo TiO_2 e AuNPs.

A síntese e caracterização do catalisador bem como a descrição dos experimentos de fotocatalise estão descritas no artigo recentemente publicado por Dal'Acqua et al.¹⁰⁰ e pode ser encontrado no Anexo 2.

Resumidamente, um substrato de vidro foi sucessivamente mergulhado em soluções contendo os eletrólitos e as nanopartículas e água destilada para lavagem, formando o filme pelo processo conhecido como *layer-by-layer*. Este substrato foi testado em dois sistemas distintos: (i) reator de teflon de 22,16 mL com janela de quartzo – Figura 24 – utilizando como fonte de irradiação a lâmpada de Hg/Xe de alta pressão de 150 W (130 W – 9A) e (ii) reator todo feito em quartzo utilizando como fonte de irradiação uma lâmpada de Hg/Xe de alta pressão de 300W.

Os testes fotocatalíticos foram realizados em solução de metanol 11,11% desaerado por 30 min com argônio. A evolução de gases gerados foi acompanhada por cromatografia gasosa, medindo-se alíquotas em intervalos de 1 h em um CG Agilent 6820, com coluna empacotada Porapak Q.



Figura 24. Reator fotocatalítico utilizado nas reações de Water-splitting.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. NANOPARTÍCULAS DE PRATA ESTABILIZADAS COM POLIACRILAMIDA (AgNP/PAM) SINTETISADAS POR MICRO-ONDAS

Os primeiros testes foram realizados a partir de uma solução de 10 mL de poliacrilamida (PAM) 5% (v/v), 2 mL de AgNO₃ 0,01M e 2 mL de citrato de potássio 2%. A Tabela 4 apresenta a descrição dos testes.

Tabela 4. Testes de síntese de NPs de Ag com PAM.

Experimento	Tempo de irradiação (s)	Temperatura (°C)	Coloração final
1	10	78	Incolor
	+ 10	105	Incolor
	+ 10	118	Incolor
2	30	154	Amarelo
3	40	154	Amarelo escuro

No experimento 1, a amostra foi irradiada por 10 s, medida a temperatura dentro do reator através de um termopar marca Novus. Após, abriu-se o reator e observou-se que não havia formação de NPs de Ag devido à ausência de cor na solução. Foi realizado o mesmo procedimento mais duas vezes, totalizando 30 s de irradiação e ainda assim, não obtivemos o resultado esperado.

Já no experimento 2, foi colocado diretamente 30 s de irradiação e a coloração amarela era um indicativo que houve sucesso na síntese. No experimento 3, os 40 s inicialmente ajustados foram irradiados com sucesso.

A Figura 25 mostra o espectro de UV-Vis destes experimentos. A banda de extinção, ainda que pequena, em ~450 nm comprova a formação das NPs de Ag.

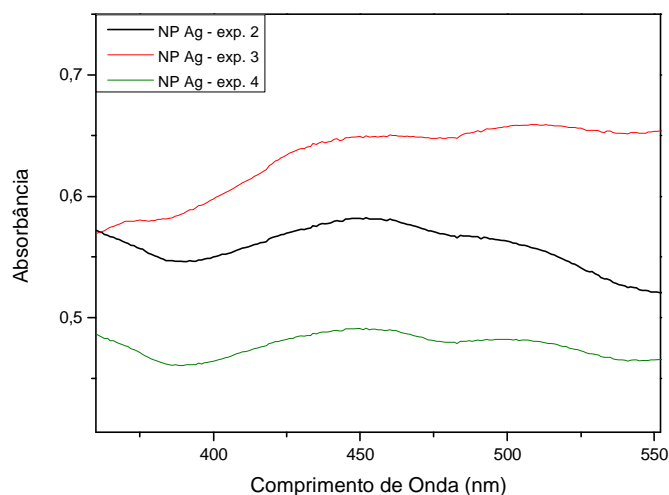


Figura 25. Espectro UV-Vis da primeira síntese de NPs de Ag.

Realizou-se uma segunda tentativa, irradiando 15 mL de PAM 10%, 3 mL de AgNO_3 0,01M e 3 mL de citrato de potássio 2%, o tempo de irradiação foi ajustado em 60 s porém como no caso do experimento 3, houve escape de pressão em 53 s. A cor da solução resultante apresentava-se amarelo escuro. A Figura 26 mostra o espectro UV-Vis da amostra.

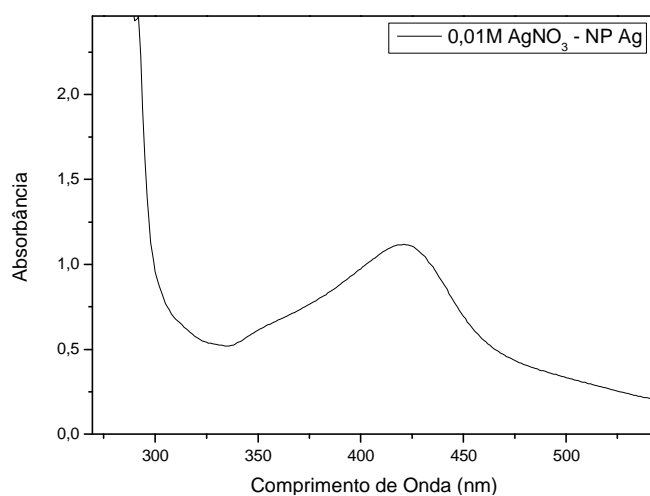


Figura 26. Espectro UV-Vis da solução reacional após 53 s de irradiação MWAC.

Após estes testes iniciais, variamos a concentração do precursor. Os experimentos foram realizados com as mesmas proporções de reagentes, porém em concentrações de AgNO_3 0,001M e 0,100M. Os dados dos experimentos são apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5. Dados experimentais da síntese de NPs de Ag a partir de AgNO₃ 0,001M

Tempo de irradiação (s)	Temperatura (°C)	Coloração	Potência
30	121	Incolor	Média
40	166	Amarelo	Média
41*	160	Amarelo	Média
45*	144	Amarelo Forte	Média
50	170	Amarelo	Média
30	145	Amarelo	Alta

*Houve rompimento da válvula de segurança (escape de pressão).

Tabela 6. Dados experimentais da síntese de NPs de Ag a partir de AgNO₃ 0,100M

Tempo de irradiação (s)	Temperatura (°C)	Coloração	Potência
30	114	Incolor	Média
40	159	Amarelo	Média
50	169	Alaranjado	Média
53*	178	Alaranjado	Média
45	142	Amarelo	Média

*Houve rompimento da válvula de segurança (escape de pressão).

Analisando os espectros de UV-Vis dos experimentos (Figuras 27) e levando em conta cada condição experimental podemos observar que a formação das NPs de Ag está intimamente relacionada com a temperatura e pressão do sistema. A partir de temperaturas acima de 120°C há formação das NPs e também, nos casos em que a pressão foi superior à pressão limite do reator, a concentração de NPs foi maior. Como citado anteriormente, o tamanho das nanopartículas influenciam significativamente em sua banda de ressonância plasmônica, bem como sua forma e o meio que as rodeiam.³⁸ Quanto maior o tamanho da nanopartícula, mais deslocada para o vermelho é a sua banda, o que pode justificar a variação no máximo de absorvância das bandas de ressonância plasmônica. Esta discussão será ampliada nas seções seguintes com o acréscimo de outros dados experimentais.

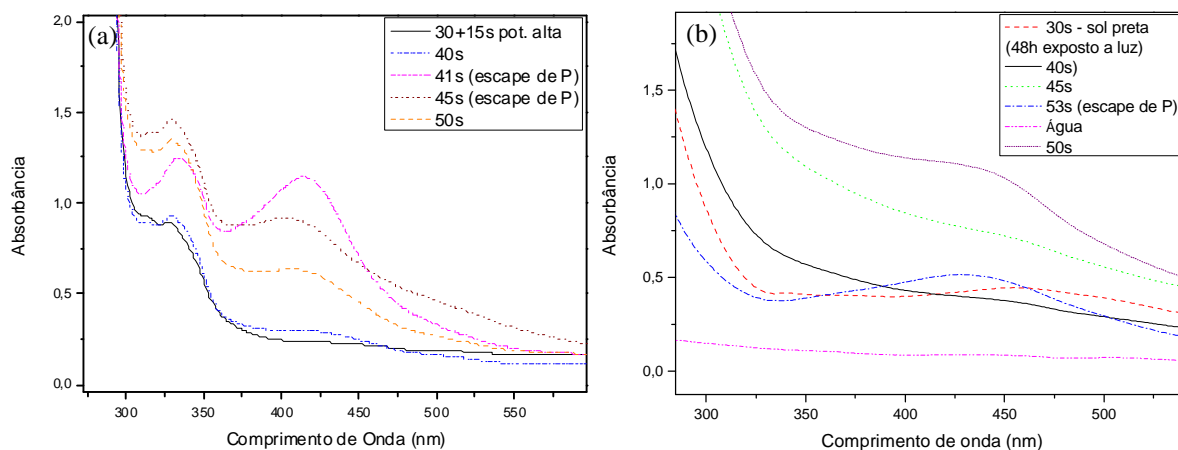


Figura 27. Espectros UV-Vis dos experimentos a partir das concentrações de AgNO_3 0,001M (a) e AgNO_3 0,100M. “Escape de P” se refere aos experimentos nos quais a pressão alcançada foi superior a suportada pelo reator, ativando o sistema de segurança.

Após várias replicatas dos experimentos acima descritos, podemos concluir que nessas condições experimentais, os melhores tempos de irradiação micro-ondas para as concentrações iniciais de AgNO_3 de 0,010, 0,100 e 0,001M foram 53, 53 e 41 s, respectivamente.

Com intuito de visualizar as AgNPs sintetizadas, bem como determinar sua distribuição de tamanho e forma, microscopias de transmissão foram realizadas e podem ser vistas na Figura 28. As AgNPs/PAM mostraram boa dispersão por todo o porta amostras e podemos ver claramente que sua forma é esférica, confirmando a síntese de nanopartículas. O diâmetro médio das nanopartículas obtidas é $0,58 \pm 0,02$ nm, obtido pelo *software* ImageJ[®] com uma micrografia de 500k de magnitude. Observando as Figuras 28 a e b, têm-se a ideia de que o tamanho médio seria maior, em torno de 20 nm, porém, para cada AgNP grande há diversas AgNPs pequenas rodeando toda sua circunferência, resultando na distribuição obtida e mostrada na Figura 28c. Ao compararmos com o estudo realizado por Pal et al.¹⁸, podemos ver que obtivemos nanopartículas de tamanho muito reduzido, uma vez que Pal obteve nanopartículas de prata com diâmetro médio de 50 nm usando hidrato de hidrazina como agente redutor.

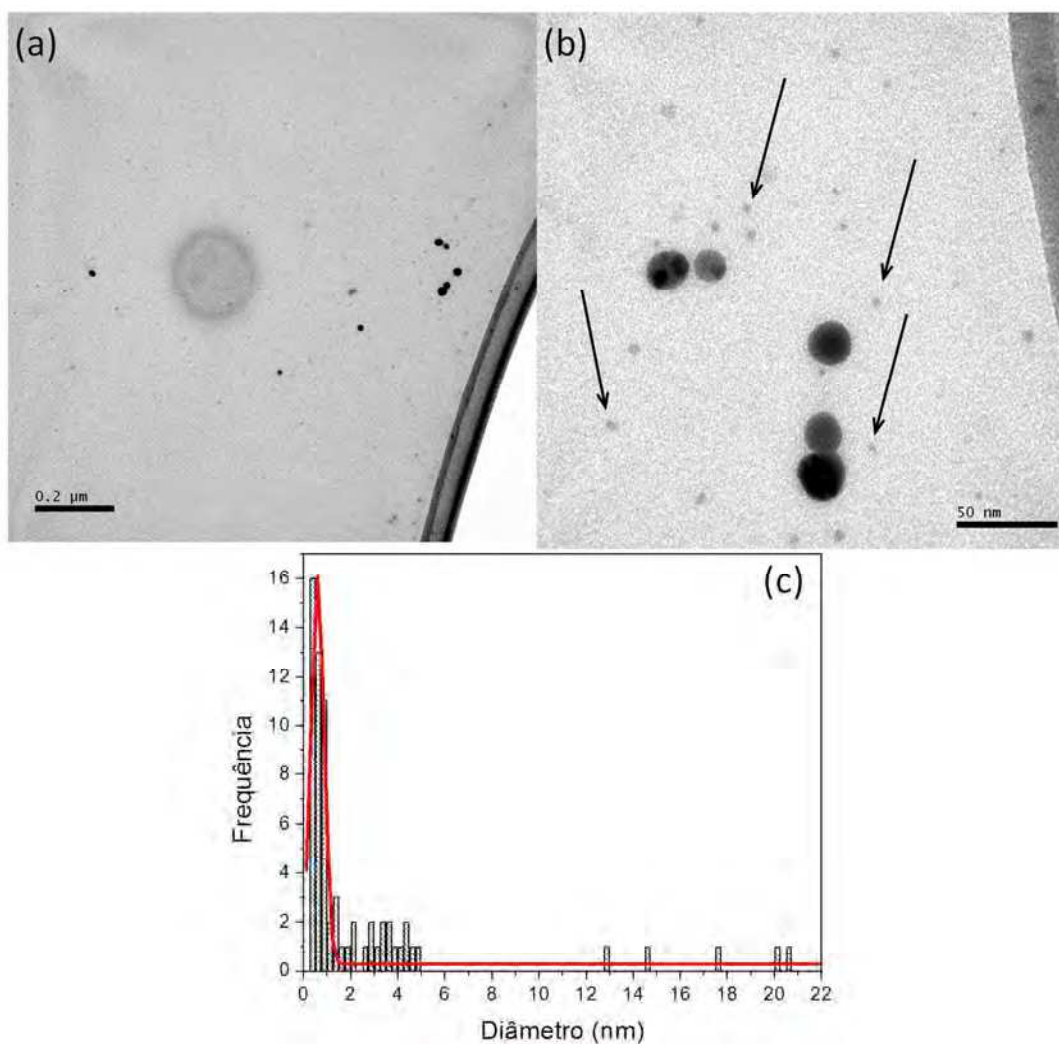


Figura 28. Imagens obtidas por MET de AgNPs/PAM, sintetizadas com AgNO_3 0,01M, com magnificação de 100k (a), 500k (b) e distribuição de tamanhos (c).

A composição das estruturas nanoesféricas visualizadas nas microscopias eletrônicas foram confirmadas por análises de MEV-EDS e XPS. A Figura 29 apresenta imagens obtidas pelo detector de elétrons secundários nas magnificações de 60.000 e 480.000 vezes (a e b, respectivamente). Já as imagens c e d apresentam a região no qual a análise EDS foi realizada e o espectro obtido. Para termos certeza de que as esferas observadas são realmente as AgNPs, a análise de EDS foi realizada pelo modo *single point*, e o feixe de elétrons foi focado em uma única nanoesfera. A análise indicou presença de prata e carbono (proveniente do polímero estabilizante). Quando o mesmo foi realizado em uma área que não continha nanoesferas, houve ausência de prata, comprovando que as AgNPs são as nanoesferas distribuídas pela amostra.

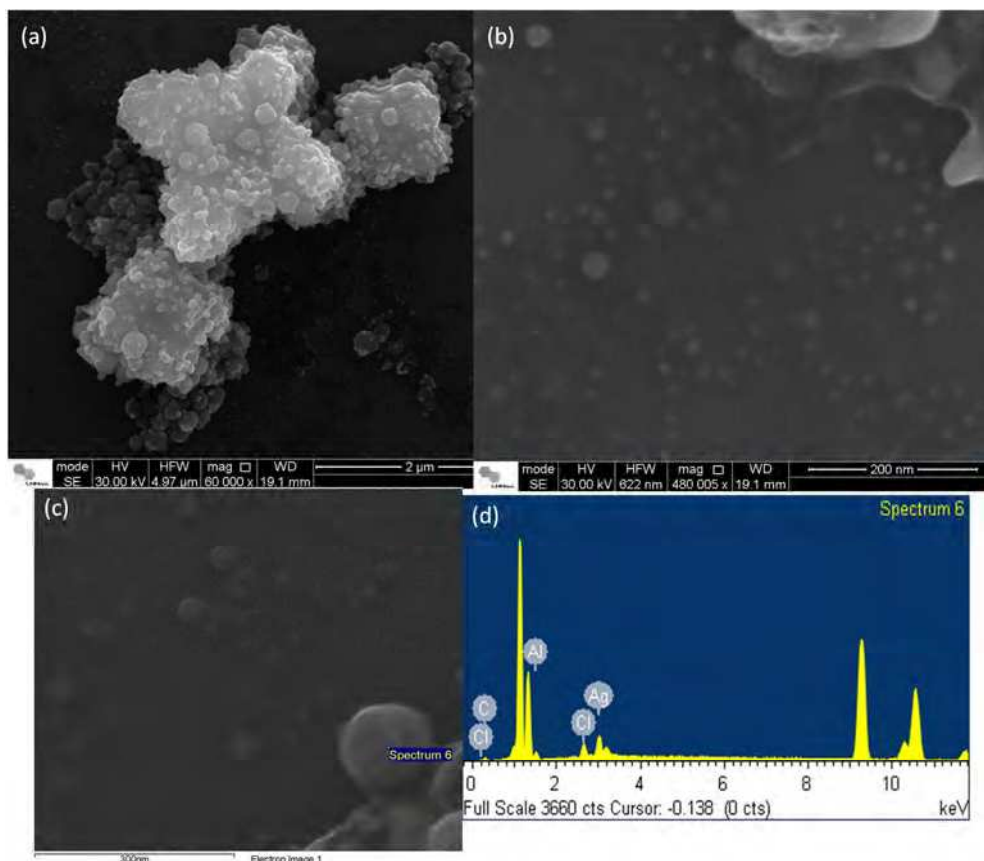


Figura 29. Imagens MEV de AgNPs em magnificações de 60.000 (a) e 480.000 vezes (b) e análise EDS da amostra (c) e (d).

As análises de XPS são mostradas na Figura 30. No espectro geral (*survey*) podemos observar a presença dos picos de C 1s, N 1s, O 1s e Ag 3d bem como suas proporções. A presença destes elementos está de acordo com o esperado e com a literatura¹¹⁷, uma vez que as AgNPs estão estabilizadas com PAM. O espectro de alta resolução do carbono 1s, mostrado na Figura 30b, mostra as ligações bem conhecidas da PAM: C-C, C-N e C=O com as energias de ligação de 284,9, 286,3 e 288,2eV, respectivamente. A PAM possui dois ambientes químicos definidos, produzindo as duas componentes bem resolvidas C-C e C=O (Figura 31).^{118, 119} Conforme a resolução do equipamento, a visualização da ligação C-N pode ser mais ou menos nítida, normalmente necessitando de deconvolução por curvas gaussianas-lorenzianas.

Ao analisarmos o espectro de alta resolução do O 1s, podemos ver a presença de duas componentes, onde a componente de energia de ligação 531,5eV é a majoritária e corresponde a ligação C-O da PAM. O outro pico presente no espectro, com energia de ligação de 533,4eV pode ser atribuído à água e/ou outras moléculas gasosas adsorvidas¹¹⁷⁻¹²⁰ na superfície.

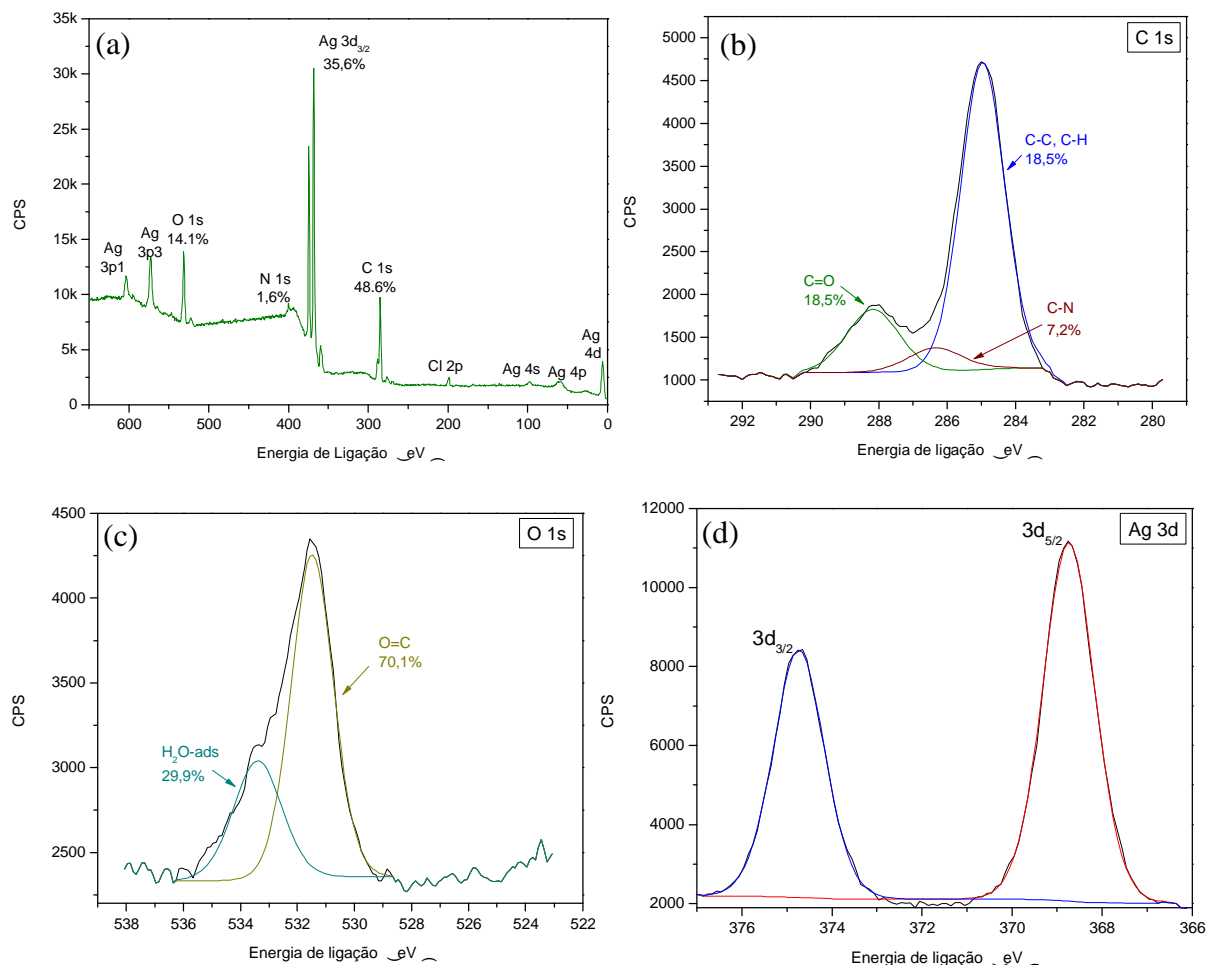


Figura 30. Espectros XPS das AgNPs estabilizadas com PAM: (a) espectro survey e espectros de alta resolução dos elementos (c) C 1s, (b) O 1s e (d) Ag 3d.

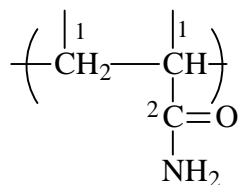


Figura 31. Unidade repetitiva da PAM e seus ambientes químicos assinalados pelos diferentes números.

A informação mais importante fornecida pela análise de XPS pode ser observada na Figura 30d: a presença de prata elementar. Os picos mais característicos da prata são os obtidos pelo orbital 3d, onde os picos 3d_{5/2} e 3d_{3/2} possuem uma diferença de 6eV, com energias de 368,74 e 374,74eV, respectivamente.¹¹⁷⁻¹²⁰ Pode-se observar a ausência de oxidação da prata, indicando uma boa estabilização da PAM às nanopartículas.

Uma análise que auxilia a compreensão do tipo de interação entre as nanopartículas de prata elementar com o agente estabilizante, PAM, é a análise de IV. Observando a Figura 32 (a) e (b), podemos ver que quando estabilizando as AgNPs o pico do estiramento C=O se divide em dois, com os comprimentos de onda em ~ 1740 e 1637 cm^{-1} . Este desdobramento pode ser devido à alta concentração de PAM quando em relação à solução inicial (PAM 50% em água).¹²¹ Outra observação importante é o deslocamento do estiramento C=O de 1637 para 1649 cm^{-1} . Segundo diversos estudos, este deslocamento pode ocorrer devido à interação entre a prata e o grupo carbonila, sugerindo uma forte coordenação entre ambos.^{117, 120, 122} Não houve deslocamento significativo na banda referente ao grupo NH_2 . A banda referente ao estiramento N-H aparece entre $3400 - 3100\text{ cm}^{-1}$ em todos os espectros, sendo mais intenso nos espectros da PAM 50% e quando as AgNP seguem imersas em PAM 5% (AgNP em solução de síntese).

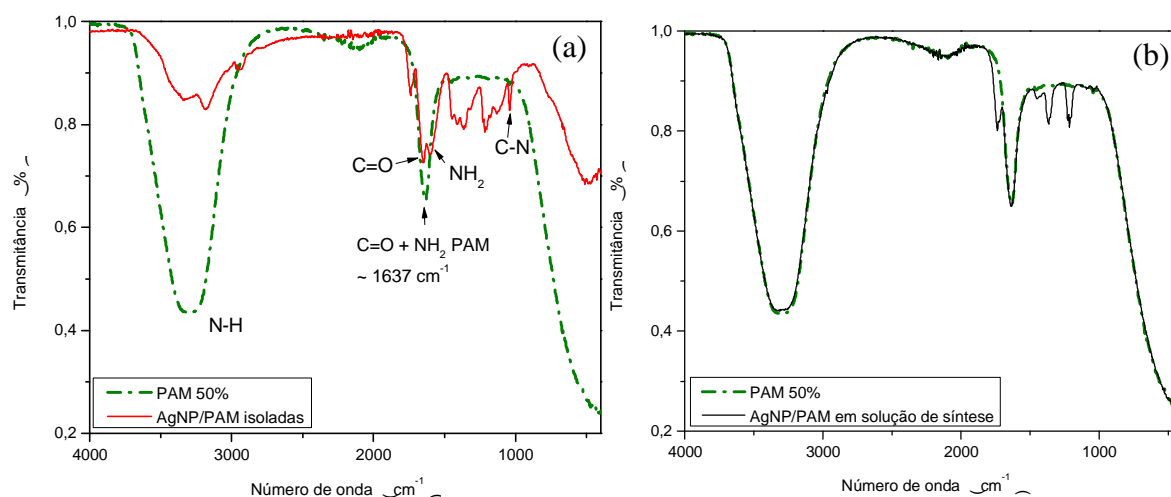


Figura 32. Comparativo entre PAM 50% e os espectros FTIR das AgNPs estabilizadas com poliácridamida obtidos com as AgNP/PAM isoladas (a) e com o espectro da solução após a síntese (b).

Com o intuito de saber a fase cristalina das AgNPs estabilizadas com PAM, análises de DRX foram realizadas e podem ser observadas na Figura 33. Uma série de picos bem definidos demonstra que a amostra é cristalina. Quase nove picos distintos são observados no espectro, com valores de 2θ de $27,9, 32,3, 38,1, 44,1, 54,9, 57,6, 64,5, 74,5$ e $76,9$. Os picos de valores $38,1, 44,1, 54,9, 57,6, 64,5$ e $76,9^\circ$ são atribuídos às reflexões (111), (200), (220), (103), (123) e (311) de Ag, e o pico $38,1^\circ$ é o pico mais característico de prata elementar.¹²³ A análise do difratograma confere com as formas cristalinas de Ag (arquivo JCPDF 87-597) e Ag_2O (arquivo JCPDF 3-796) da base de dados do ICDD. Uma provável causa para o aparecimento de picos de Ag_2O é o tempo da amostra. Esta foi analisada após quatro meses

após sua síntese, alguns artigos discutem que o tempo de estabilidade das nanopartículas quando presentes no meio de síntese é cerca de um mês, decrescendo depois de isoladas.¹⁸

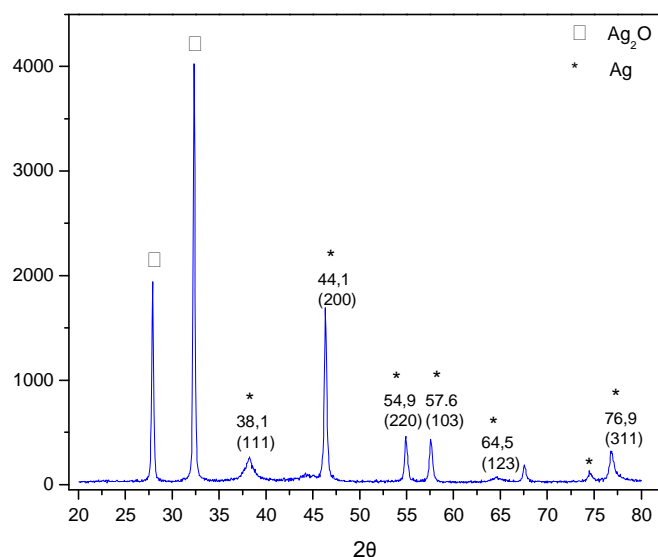


Figura 33. Difratograma de AgNP sintetizadas por MWAC e estabilizadas com PAM.

Para finalizar a etapa de caracterização, a análise de TGA foi empregada para determinar-se a proporção entre prata e PAM nas AgNP/PAM. O termograma é apresentado na Figura 34. Como podemos observar, a curva é composta de três estágios distintos e de acordo com a literatura.^{124, 125} A primeira etapa consiste na perda de água e outras impurezas, gerando uma perda de massa de ~ 15,6% em temperaturas até 240°C. A segunda etapa consiste numa perda de massa de ~ 17,5% e é devido a reações de imidização que ocorrem com o grupo amida pertencente ao polímero estabilizante, ocorrendo entre 240 e 330°C. Por fim, entre 330 e 450°C há a maior perda de massa, correspondendo a aproximadamente 34,5%. Esta redução se dá devido à decomposição das imidas formadas. Sendo assim, cerca de 32,4% da massa corresponde à prata. Uma vez conhecidos o volume e a massa inicial da amostra decomposta é possível calcular a concentração de prata contida nesta, e aplicar para o volume total, obtendo então a concentração real de prata no sistema AgNP/PAM.

Para a análise, 1 mL da solução de síntese foi centrifugada por 60 min a 14000 RPM e o sobrenadante foi descartado. O precipitado foi seco em estufa por 2 dias, totalizando uma massa de 1,805 mg de AgNP/PAM.

Logo, se de 1,805 mg de AgNP/PAM (massa inicial da análise), 0,585 mg são Ag (cerca de 32,4%) e esta massa estava contida em 1 mL de solução de síntese, no volume total (17 mL) temos 9,9 mg de Ag e a concentração de prata contida nas AgNP/PAM é 0,585 mg/mL.

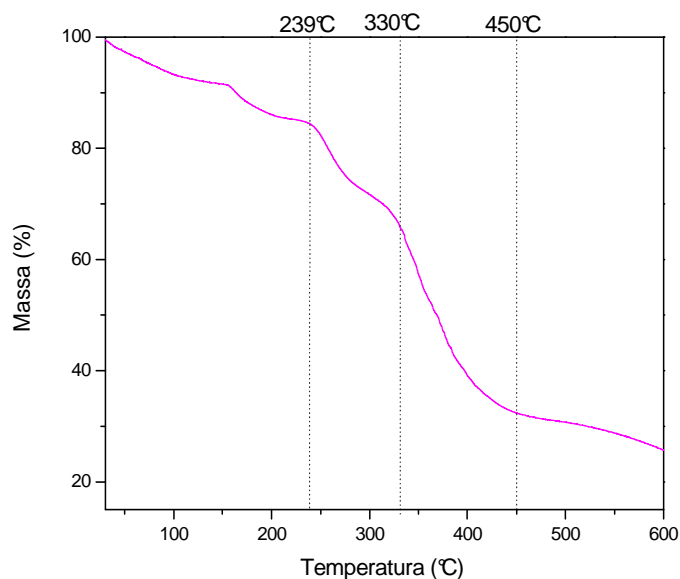


Figura 34. Análise termogravimétrica das AgNP/PAM.

4.2. NANOPARTÍCULAS DE PRATA ESTABILIZADAS COM POLIVINILPIRROLIDONA (PVP) OBTIDAS POR IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS

A segunda metodologia testada foi com etilenoglicol atuando tanto como solvente quanto como redutor. Em nenhum dos experimentos houve rompimento do septo, sugerindo que a pressão necessária neste experimento é menor que a anterior. A solução após 15 s de irradiação apresentou uma cor laranja intensa, enquanto a irradiada por 30 s apresentou uma coloração cinza. A Figura 33 apresenta os espectros UV-Vis das amostras.

Uma segunda síntese foi feita com 30 s de irradiação. Nesta obteve-se uma temperatura de 134°C e a solução apresentou uma coloração laranja-acinzentado. Para nossa surpresa, o comprimento de onda de ambas as soluções irradiadas por 30 s não foram correspondentes, tendo uma variação de ~ 10 nm.

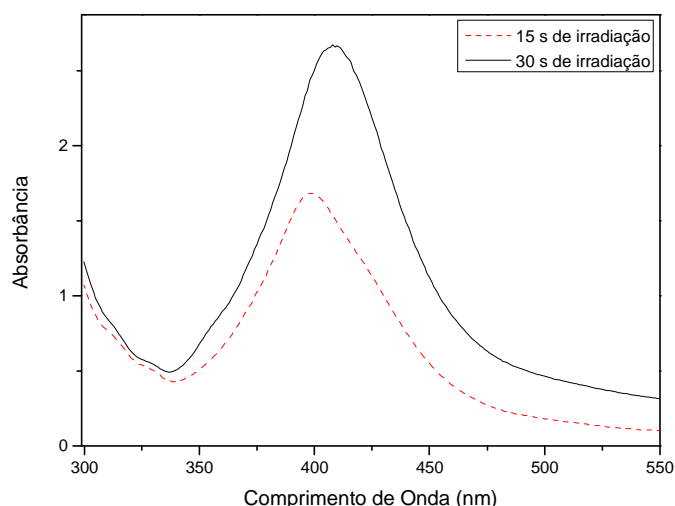


Figura 35: Espectros UV-Vis da síntese pelo método polirol.

Após os testes no micro-ondas convencional, iniciamos os testes em um micro-ondas de bancada (CEM Discover). Para estes testes, uma solução contendo 50 mL de ETG, 2,9 g de PVP e 0,05 g de AgNO_3 ($0,012 \text{ mol.L}^{-1}$) foi previamente preparada para ser testada no equipamento localizado no prédio da Faculdade de Farmácia da UFRGS.

Alíquotas de 5 mL foram irradiadas por diferentes tempos, variando-se tempo de irradiação. As condições do equipamento foram mantidas constantes em 180°C , 150 psi e 200 W de potência. Os dados experimentais constam na Tabela 7. Os espectros UV-Vis dos experimentos são mostrados na Figura 36.

Tabela 7: Dados experimentais obtidos no Micro-ondas CEM Discover. Temperatura de síntese 180°C e pressão de 150 psi.

Experimento	Tempo de Irradiação	Coloração	$\lambda_{\text{máx}}$ de absorção (nm)
1	5 s	Cinza escuro	408
2	10 s	Cinza escuro	412
3	15 s	Cinza escuro	412
4	30 s	Cinza escuro	414
5	1 min	Cinza escuro	413
6	3 min	Cinza escuro	415
7	5 min	Cinza escuro	410
8	10 min	Cinza escuro	416
9	15 min	Cinza escuro	412
10*	15 s	Cinza claro	413

* Este experimento foi obtido com $T = 150^\circ\text{C}$, 150 psi e 200 W.

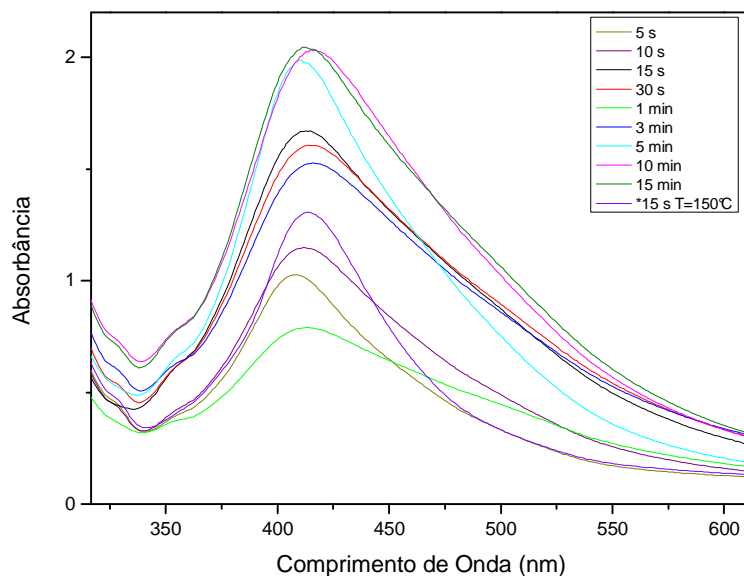


Figura 36: Espectros UV-Vis de NPs de Ag sintetizadas no CEM Discover.

A partir destes dados, podemos observar que o tempo de irradiação influenciou pouco na variação do comprimento de onda máximo. Avaliou-se a morfologia, distribuição e tamanho das nanopartículas por análises de MEV e MET, buscando a possibilidade da influência que o tempo de irradiação exerce sobre as AgNP.

Na Figura 37 podemos observar imagens de MET das AgNP/PVP sintetizadas com 15 s de irradiação micro-ondas convencional com as ampliações de 100.000 e 500.000 vezes ((a) e (b)), respectivamente. Houve uma boa homogeneidade dentro de uma distribuição bimodal, sendo o diâmetro médio máximo de $1,83 \pm 0,09$ nm (Figura 37c).

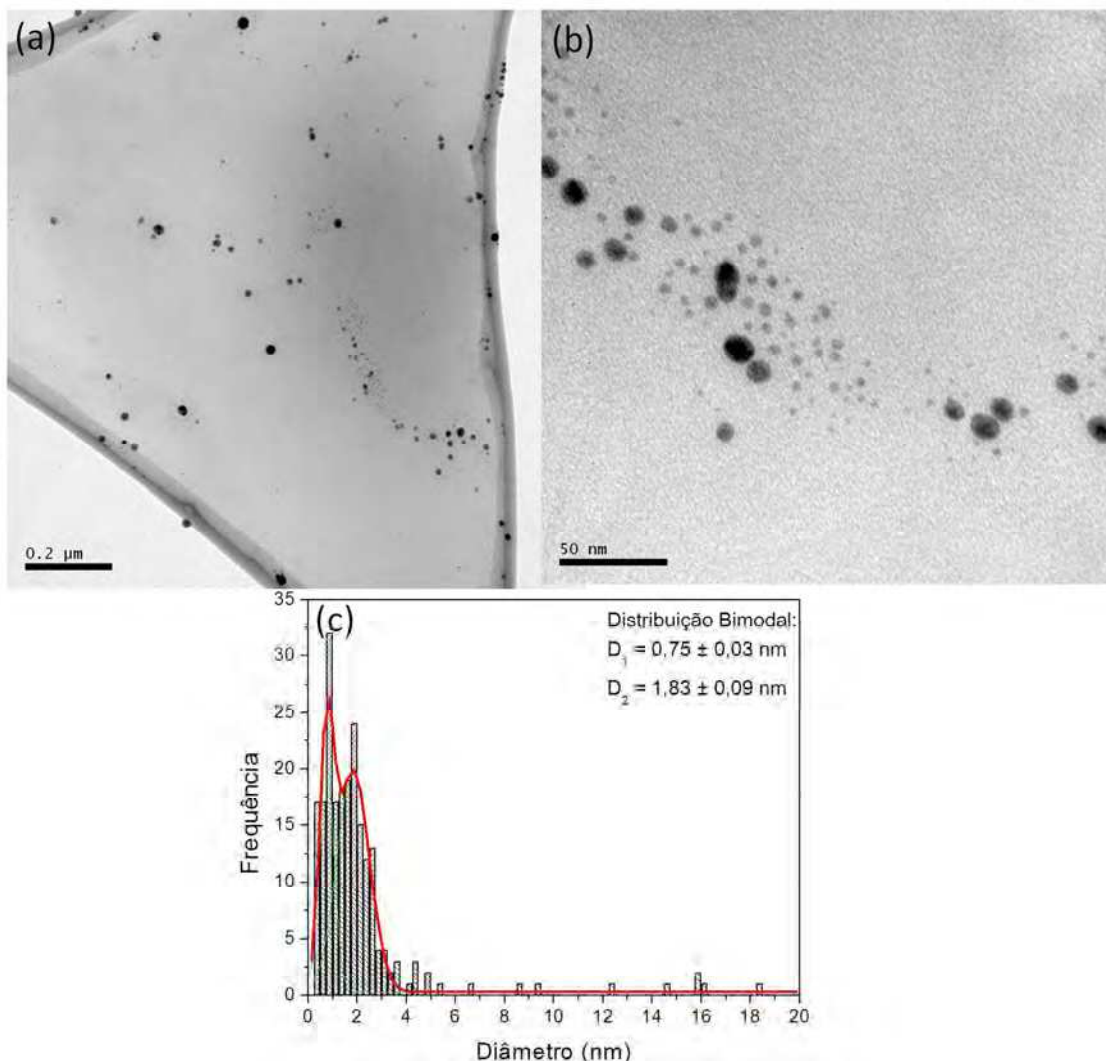


Figura 37. Imagens MET de AgNP/PVP irradiada por 15 s. (a) magnificação de 100.000 vezes, (b) magnificação de 500.000 vezes e (c) distribuição de diâmetros obtido pela imagem (b).

Ao analisarmos os dados da síntese com 30 s de irradiação em micro-ondas doméstico – Figura 38 – podemos observar que as nanopartículas foram obtidas com sucesso, porém estas apresentam uma menor homogeneidade em sua distribuição de tamanho, sendo uma amostra multimodal. As AgNP menores possuem diâmetro médio de $0,91 \pm 0,04$ nm, enquanto as maiores $11,93 \pm 0,32$ nm. O comportamento de nanopartículas bimodais já foi previamente descrito por Dal Lago⁷⁶, que descreve inclusive uma metodologia para separação das frações maiores e menores.

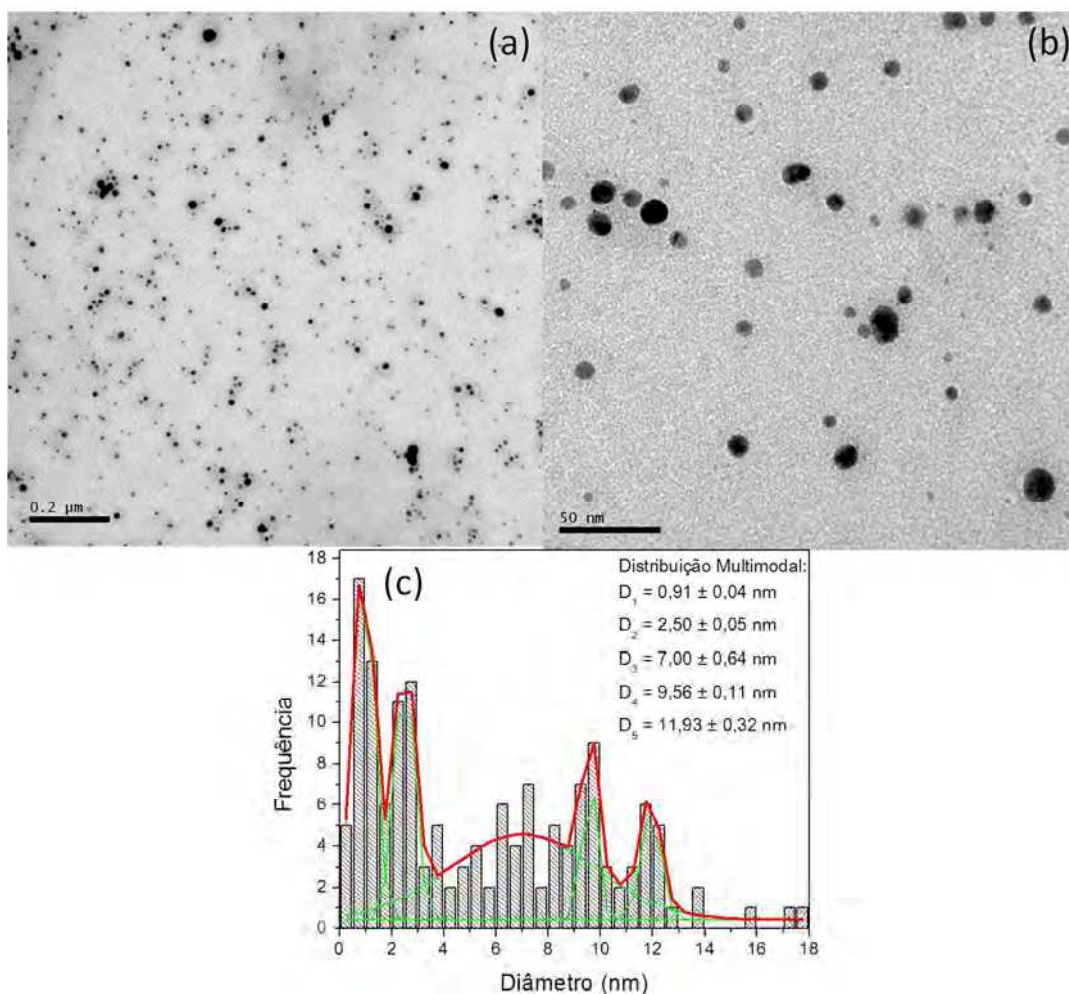


Figura 38. Imagens MET de AgNP/PVP irradiada por 30 s. (a) magnificação de 100.000 vezes, (b) magnificação de 500.000 vezes e (c) distribuição de diâmetros obtida a partir da imagem (b).

Para avaliar a dependência dos máximos de absorção da ressonância plasmônica com o tamanho das AgNP/PVP obtidas pelo micro-ondas Discover, foram escolhidas três amostras: experimentos 1, 4 e 5 (ver tabela 6), cujos máximos de absorção no espectro UV-vis variaram de 415, 410 e 408 nm, respectivamente. A Figura 39 apresenta as imagens MET e distribuição de tamanhos obtida para cada amostra.

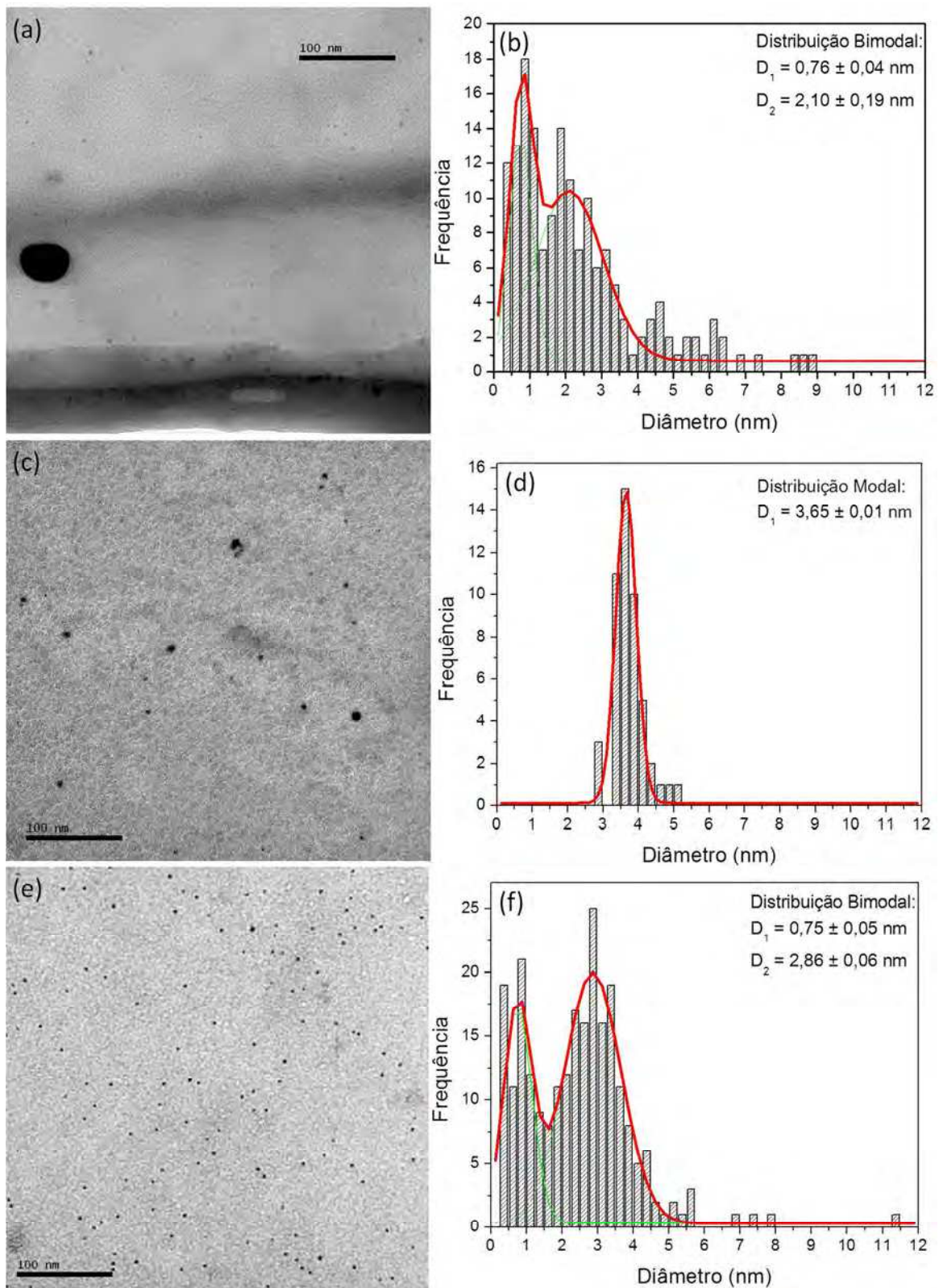


Figura 39. Imagens MET a 300.000 vezes de magnificação e distribuição de tamanho das AgNP/PVP irradiadas por 5 s (a) e (b), AgNP/PVP irradiada por 3 min (c) e (d) e AgNP/PVP irradiada por 5 min no micro-ondas CEM Discover, respectivamente.

Os diâmetros médios obtidos pelas distribuições de tamanho são apresentados na Tabela 8. Podemos observar que a distribuição de tamanho obtida nos experimentos 1 e 5 são bimodais, enquanto no experimento 4 foi unimodal. Além disso, o aumento de tamanho acompanhou o aumento no máximo de absorção da ressonância plasmônica (7 nm) entre os experimentos e seguem o descrito na literatura, ou seja, quanto maior o tamanho das nanopartículas, maior seu máximo de absorção (deslocamento para o vermelho).³⁸ Vale ressaltar que apesar dos pequenos deslocamentos nos máximos de absorção plasmônica, todas as sínteses resultaram em nanopartículas homogêneas e menores de 5 nm de diâmetro.

Tabela 8. Análise do máximo de absorção plasmônica e a morfologia e distribuição de tamanhos obtidas.

Experimento	Tempo de irradiação	Comprimento de onda (nm)	Diâmetro médio (nm)
1	5s	408	0,76 e 2,10
4	3 min	415	3,65
5	5 min	410	0,75 e 2,86

Da mesma forma que as AgNP/PAM, foram realizadas análises de EDS nas AgNP/PVP para confirmação da presença de prata. A Figura 40 apresenta dois espectros obtidos em uma área contendo nanopartículas (a e b) e fora dela (c e d). Assim como em AgNP/PAM, há presença de prata elementar, confirmando que as nanoesferas são AgNP.

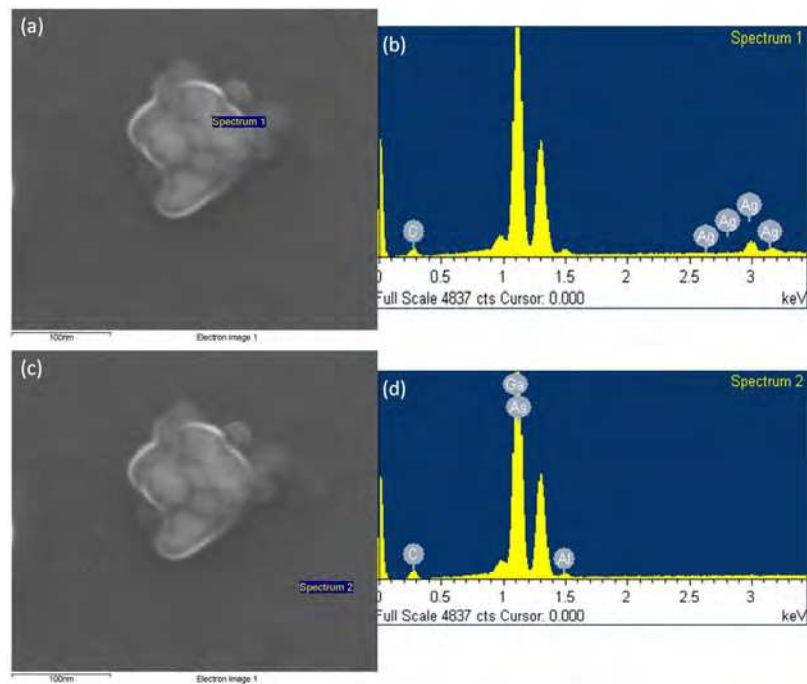


Figura 40. MEV-EDS de AgNP/PVP irradiada por 30 s. Feixe de elétrons focado na presença de nanopartículas (a) e (b), e na ausência das mesmas (c) e (d).

Análises de XPS foram realizadas para determinar o estado de oxidação da prata presente nas AgNP/PVP utilizando uma amostra obtida com 30 s de irradiação, e pode ser visto na Figura 41.

O espectro *survey*, assim como no caso das AgNP/PAM, apresenta picos relativos aos elementos carbono, oxigênio, nitrogênio provenientes do polímero estabilizante. Ao analisarmos o espectro de C 1s (Figura 41b), podemos observar quatro picos com energia de ligação de 284,9, 286,25 e 288,5eV pertencente aos carbonos C1 (e C4), C5 (e C3) e C6 respectivamente. O sinal do C2 está, provavelmente, encoberto pelos sinais de C1 e C5 (para verificar a posição e numeração dos carbonos, ver Figura 42a).

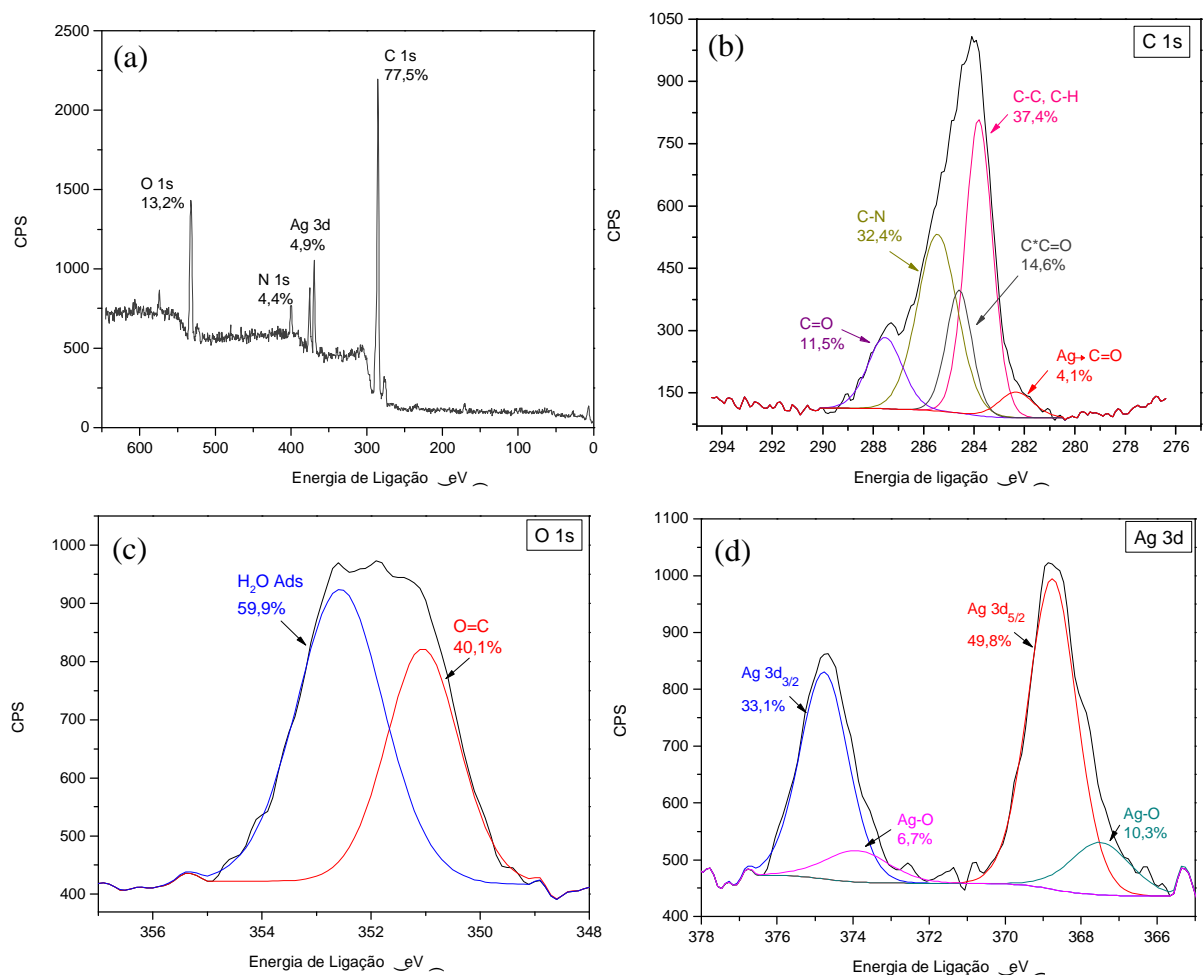


Figura 41. Espectros XPS das AgNPs estabilizadas com PVP: (a) espectro survey e dos elementos (c) C 1s, (b) O 1s e (d) Ag 3d.

A estrutura química da PVP e seus diferentes ambientes químicos são mostrados na Figura 42, e estão de acordo com o espectro obtido para a PVP pura – Figura 42 – e com a literatura.⁵⁷ Apesar de tais semelhanças, verificamos que no espectro das AgNP/PVP (Figura 41b), há um quinto pico em 282,9 eV. Isto é um indicativo de que pode estar ocorrendo retrodoação exercida pela prata e a carbonila¹²⁶ ou pela prata e o N presente no polímero estabilizante.⁵⁷

A análise de FTIR da PVP mostrada na Figura 44 apresenta bandas em 3404, 2937 e 2873 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos dos grupos OH adsorvido e às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico do $-\text{CH}_2-$, respectivamente.⁵⁷ Em 1659 cm^{-1} há a banda de estiramento do grupo carbonila juntamente com o estiramento de C-N, comum da PVP.⁴¹ No espectro das AgNP/PVP isoladas (Fig. 44 b), observamos que há um desdobramento da banda referente a carbonila, do mesmo modo que nas AgNP/PAM, porém este não é tão intenso quando nas AgNP/PVP isoladas (Fig. 44 a). Nestas, podemos observar o deslocamento da banda N-C=O de 1659 para 1644 cm^{-1} . As bandas referentes aos estiramentos C=C e C-N ficam mais proeminentes (1424 e 1282 cm^{-1} , respectivamente).⁵⁹ Além disso, podemos observar na ampliação da Figura 44 (a) que há um deslocamento significativo nas bandas 1090 e 1042 cm^{-1} para 1083 e 1031 cm^{-1} , respectivamente. Este é mais um indicativo de que há coordenação entre o grupo amida e a prata.¹²⁸

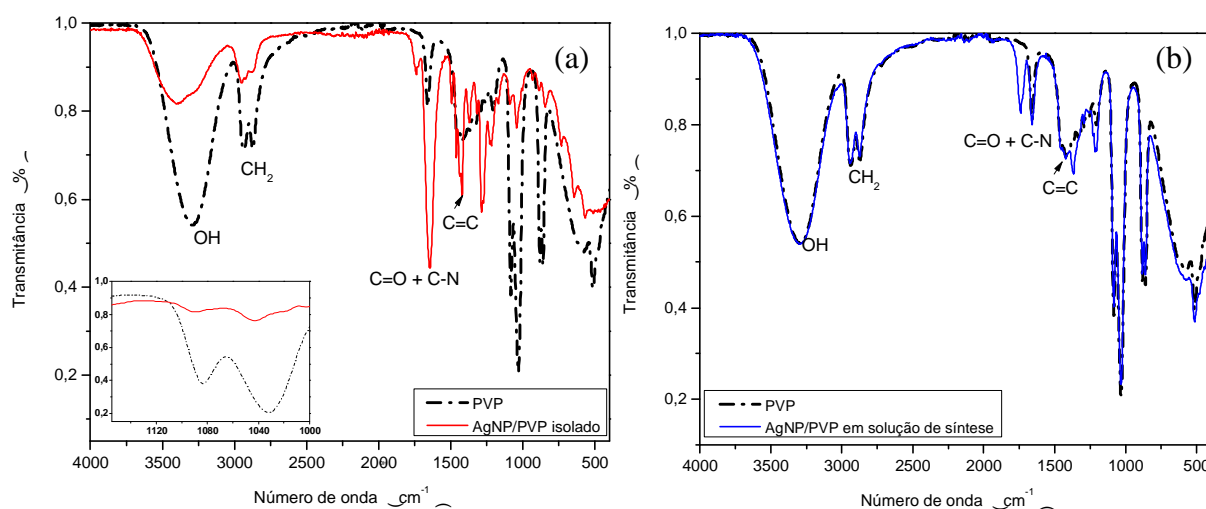


Figura 44. Comparativo entre PVP puro e os espectros FTIR das AgNPs estabilizadas com polivinilpirrolidona obtidos com as AgNP/PVP isoladas (a) e com o espectro da solução após a síntese (b). No inset de (a) um aumento na região entre 1155 – 1000 cm^{-1} .

A análise de DRX destas amostras (Figura 45), apesar de diversas vezes repetidas, não mostram o mesmo padrão que as AgNP/PAM. A absorção da PVP interfere na visualização dos picos da prata, e podemos observar uma forte absorção na região de 20°, referente ao PVP.¹²⁸ Apesar disso, podemos observar os picos em 38,06, 44,2, 64,3 e 77,3°, que correspondem aos planos (111), (200), (123) e (311) da prata elementar (arquivo JCPDF 87-597).

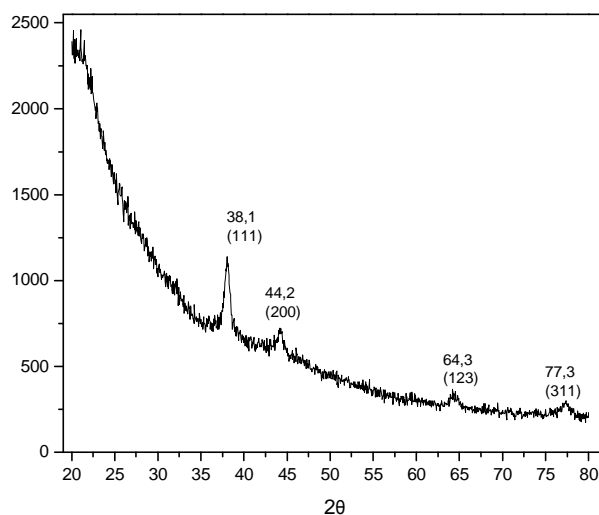


Figura 45. Difratoograma de raios-X das AgNP/PVP.

Por fim, a análise termogravimétrica das AgNP/PVP pode ser visualizada na Figura 46. A PVP possui decomposição em 450°C, porém quando em presença de nanopartículas de prata tem sua temperatura máxima deslocada para valores um pouco maiores.^{129, 130} Analisando o termograma é possível identificar três regiões definidas, a primeira – em temperaturas abaixo de 120°C – corresponde à perda de água, resultando em uma perda de massa de ~14,9%. Entre 120 e 363°C há pouca variação, correspondendo à decomposição de pequenas moléculas orgânicas na amostra.⁵⁷ Já entre 363 e 468°C há a decomposição da camada protetora de PVP das NPs⁵⁷, correspondendo a uma perda de massa de ~69,8%. Sendo assim, cerca de 15,3% da massa corresponde à prata.

Para a análise, 196 µL da solução de síntese foi disperso em 6,8 mL de acetona e sonificado em banho de ultrassom. A seguir, o volume total foi centrifugado a 6000 RPM por 10 min e a fase contida na acetona foi descartada. Após repetição deste processo, o precipitado foi seco em estufa por 2 dias. A massa de precipitado seco (1,677 mg) foi então analisada no TGA.

Uma vez conhecidos o volume e a massa inicial da amostra decomposta é possível calcular a concentração de prata contida nesta, e aplicar para o volume total, obtendo então a concentração real de prata no sistema AgNP/PVP. Ou seja, se 1,677 mg de AgNP/PVP (massa inicial) é obtida em 196 µL de solução de síntese, e aproximadamente 15,3% da massa inicial da análise é prata, então 0,257 mg são Ag. Esta massa estava contida em 196 µL de solução de síntese, então no volume total (25 mL) temos 32,7 mg de Ag e a concentração de prata contida nas AgNP/PVP é 1,309 mg/mL.

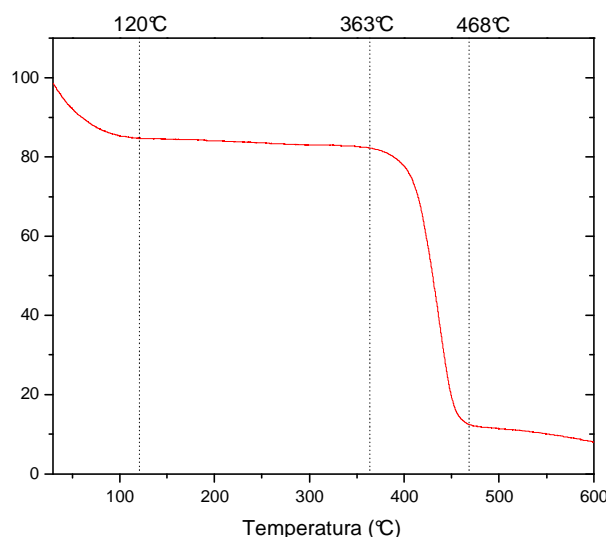


Figura 46. Termograma das AgNP/PVP.

4.3. NANOTUBOS DE TiO₂ VIA MWAC

4.3.1. TiO₂NT Puro

A confirmação da síntese dos TiO₂NT é dada pela análise de TEM. Estas são apresentadas na Figura 47, onde (a) e (b) correspondem aos TiO₂NT sintetizados a 150°C, e (c) e (d) aos TiO₂NT sintetizados a 180°C. Como podemos ver na imagem (a) há nanotubos, porém vemos a presença de nanopartículas também, o que não é o desejado. Já a 180°C, podemos ver que não há resquícios de nanopartículas e isso se estende a toda área da amostra analisada. Portanto, concluímos que nas condições definidas para o método (Potência máxima de 300 W, *ramp time* de 20 min e *hold time* de 2 h) a temperatura de 150°C não é suficiente para que todo o precursor seja transformado morfológicamente.⁸⁵ Por isso, os estudos posteriores foram realizadas apenas nos TiO₂NT sintetizados a 180°C.

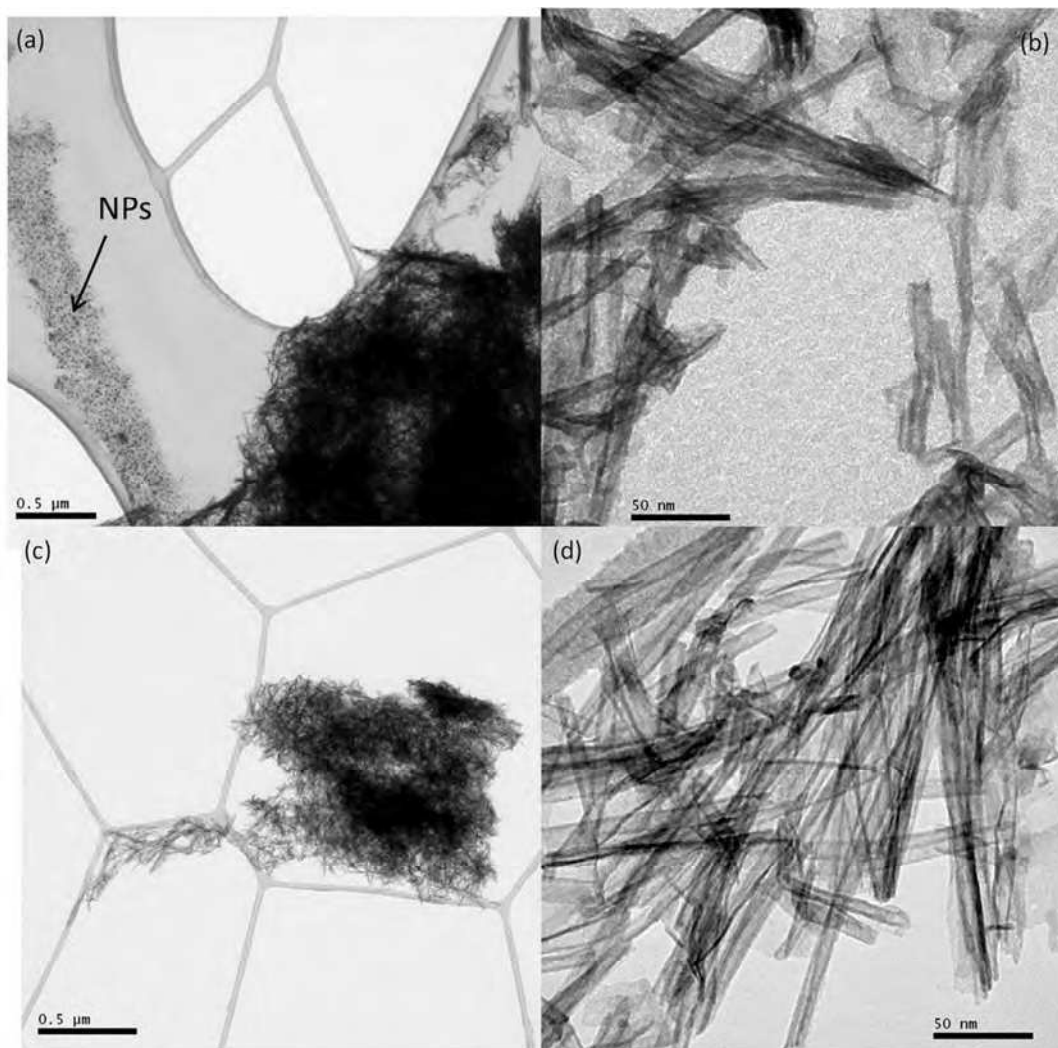


Figura 47. Microscopias MET dos TiO_2NT sintetizados a 150°C em magnificações de 40.000 (a) e 500.000 vezes (b) e sintetizados a 180°C em magnificações de 50.000 (c) e 500.000 vezes (d).

A Figura 48 mostra a distribuição dos diâmetros internos e externos dos TiO_2NT sintetizados tanto a 150°C (a e b) quanto a 180°C (c e d). Podemos observar que apesar da temperatura variar 30°C de uma síntese para a outra, o diâmetro interno permaneceu praticamente o mesmo (3,71 e 3,72 nm, respectivamente), porém o diâmetro externo aumentou cerca de 0,81 nm, indicando um aumento na espessura da parede dos TiO_2NT com o aumento da temperatura. Outra observação importante na síntese realizada a 150°C que pudemos observar é a variação de diâmetro externo: muitos nanotubos obtidos possuem espessura de parede de aproximadamente 2,13 nm e/ou 5,55 nm. O mesmo não foi observado para a síntese realizada a 180°C , bem como a totalidade do precursor foi morfologicamente modificado. Os comprimentos dos TiO_2NT são muito variados (50 – 200 nm ou maiores),

podendo ser resultado da quebra durante os procedimentos ou junção de mais de um nanotubo.^{81, 85}

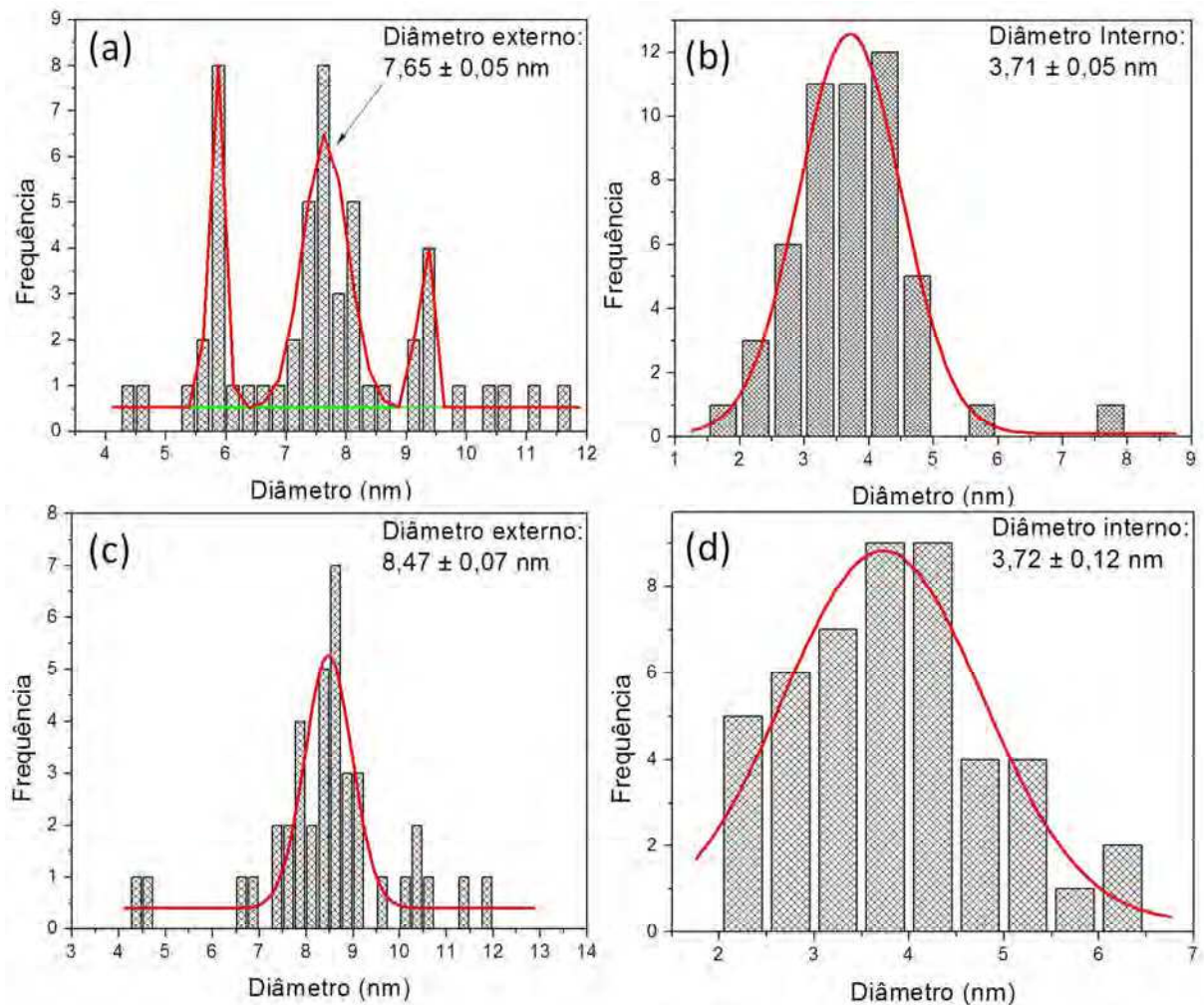


Figura 48. Distribuição dos diâmetros externos e internos, respectivamente, dos TiO₂NT sintetizados a 150°C (a e b) e a 180°C (c e d).

Para confirmarmos a composição dos TiO₂NT, análises MEV-EDS foram realizadas, e são mostradas na Figura 49. Ao focalizarmos o feixe de elétrons nos tubos, observamos que a composição é de titânio e oxigênio e na parte com ausência de NT, alguma contaminação de carbono no substrato de AsGa.

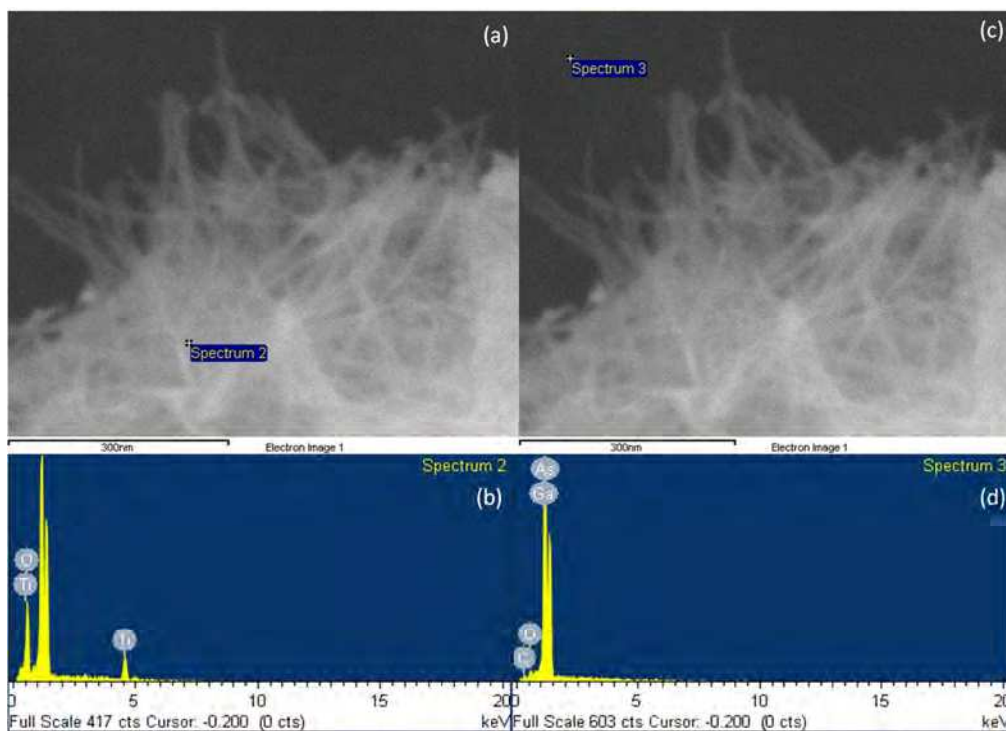


Figura 49. Análise MEV-EDS dos TiO_2NT com feixe focado nos tubos (a e b) e fora deles (c e d).

O precursor P25 possui fase cristalina mista (~80/20 anatase/rutilo). O processo de síntese normalmente leva a um produto amorfo e precisa ser calcinado a determinadas temperaturas para obter-se a fase cristalina desejada. Estudos mais recentes estabeleceram que a fase cristalina obtida logo após a síntese é hidrogênio trititanato.⁸⁸ Nossos resultados estão de acordo com a literatura, como pode ser observado na Figura 50a. Logo após a síntese, as análises de DRX mostram picos em valores de 2θ de 8,4, 23,8, 29,4 e 48,6°, conferindo com o arquivo JCPDF 36-655. Depois de calcinados a 400°C por 3h, ambas as amostras apresentam estrutura cristalina anatase (JCPDF 78-2486) – Figura 50b. Quando a temperatura de calcinação é de 600°C, a fase cristalina permanece sendo anatase (JCPDF 84-1286), havendo ainda ocorrência de outros picos não identificados, não correspondentes a forma rutilo.

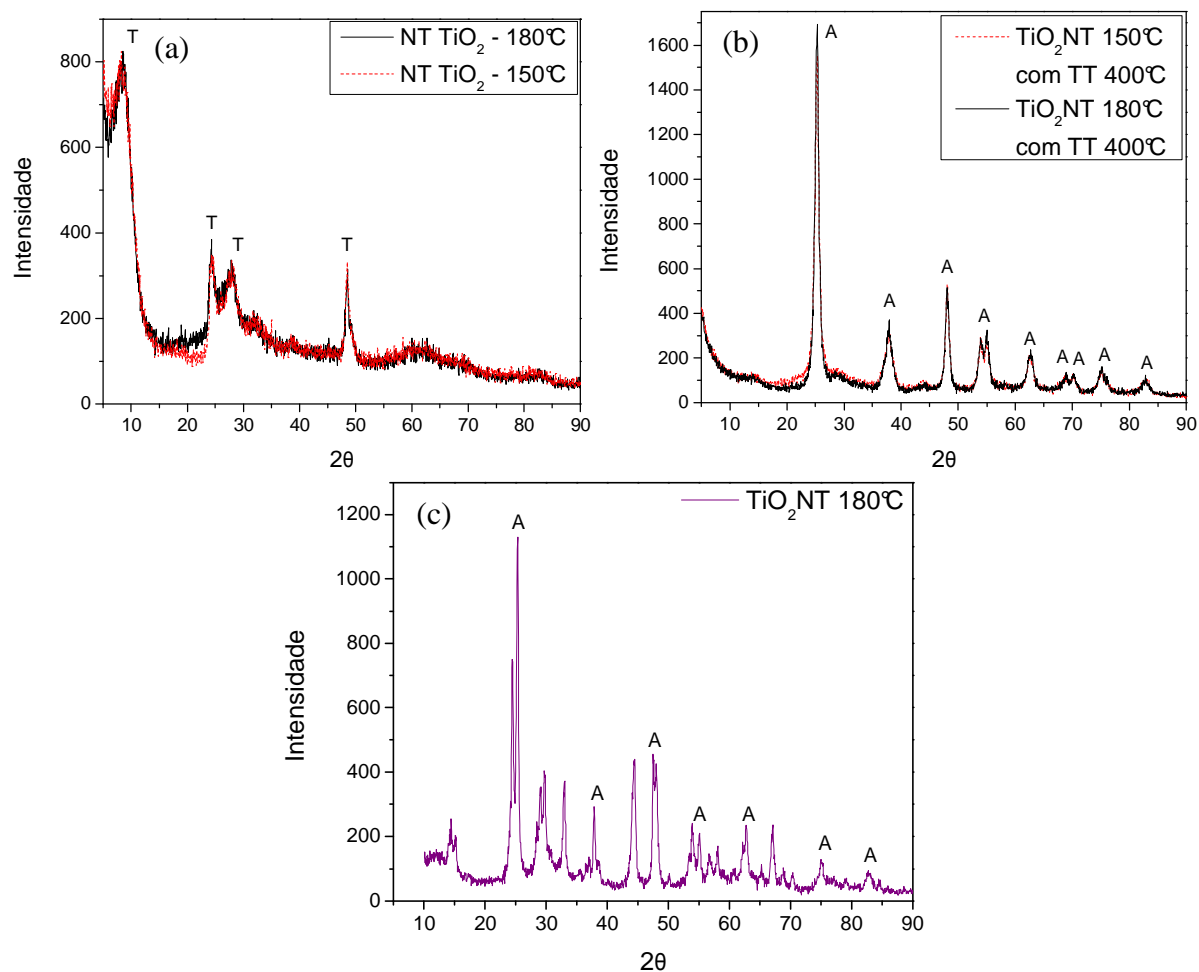


Figura 50. Difratoogramas DRX dos TiO_2NT sintetizados a 150 e 180 °C após a síntese (a) e após tratamento térmico a 400°C por 3h (b). DRX dos TiO_2NT sintetizados a 180 °C após tratamento térmico 600°C por 3h (c).

TiO_2 é um semicondutor de grande *band gap* (degrau de energia entre bandas). Os valores de *band gap* de semicondutores são obtidos através de cálculos realizados com o resultado de análises DRS UV-Vis (ver item 3.5.2.). A Figura 51 apresenta o gráfico tratado matematicamente da função Kubelka-Munk (k/s) e o comprimento de onda em eV. Para os TiO_2NT sintetizados a 180°C e calcinados a 400°C por 3 h, temos um *band gap* de 3,47 eV (357,6 nm). Levando em conta que a fase cristalina desta amostra é anatase, temos um resultado aproximado da literatura, onde temos valores que variam de 3,87¹³¹, 3,02¹³², 3,30⁸⁷, 3,19 eV¹⁰², entre outros.

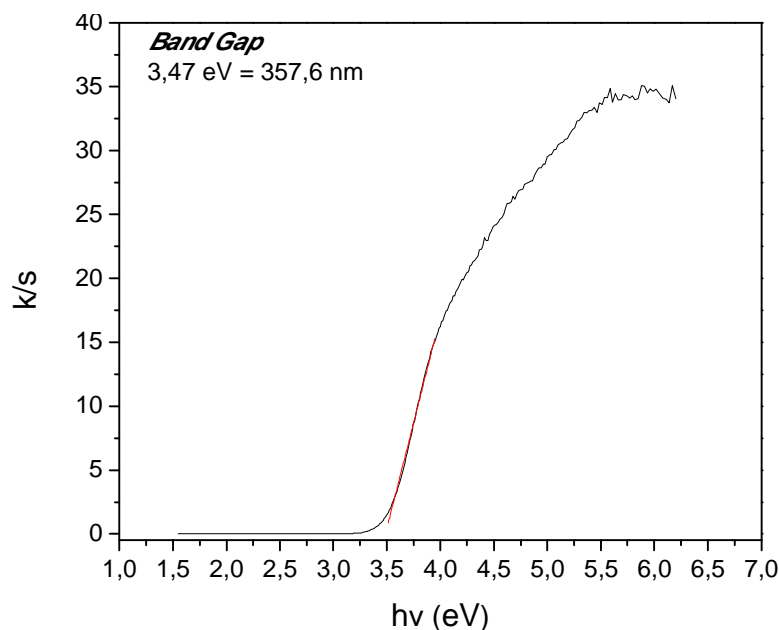


Figura 51. Espectro DRS UV-Vis dos TiO₂NT sintetizados a 180°C e calcinados a 400°C por 3 h, onde k/s é a função Kubelka-Munk e hv a energia do fóton incidente.

A análise superficial também foi realizada. Os TiO₂NT sintetizados a 180°C e calcinados a 400°C por 3 h apresentam uma área superficial de 234,0 m²/g – quando calculada pela metodologia BET – enquanto o volume de poros encontrado por BJH é 0,669 cm³/g e o tamanho de poros de 128,9 Å. Essas são características de estruturas mesoporosas, e são comumente encontradas em titanatos e não em nanotubos de TiO₂ cristalizados em anatase. Sendo assim, obteve-se uma estrutura mesoporosa, com alta área superficial.^{81, 99} Esta característica é especialmente importante uma vez que materiais com poros multimodais ou em multiescala são desejáveis em processos de catálise e processos de separação de carga, onde é preferível uma otimização da difusão e de regimes de confinamento.¹³³ Além disso, em casos de semicondutores dopados, a interação hospedeiro-hóspede pode ser aumentada uma vez que microporos e mesoporos podem exercer seletividade de tamanho e forma das moléculas hospedadas.¹³³

4.3.2. TiO₂NT Impregnados com AgNP

Análises de DRX foram realizadas para conferir se após o processo de impregnação com AgNP a cristalinidade permanece ou se altera. A Figura 52 apresenta os difratogramas obtidos após o processo de dopagem (a e b) e com os sistemas TiO₂NT/AgNP calcinados a 600°C por 3 h. Em todos os quatro difratogramas podemos ver a presença de prata com picos em 2θ = 38,1 e 44,2° correspondentes aos planos (111) e (200), enquanto nas Figuras 50 (c) e

(d) podemos ver também o pico referente ao plano (103) referente a prata (JCPDF 1-1164). A presença destes picos com boa intensidade indicam que as AgNP estão bem distribuídas na superfície da matriz de TiO_2 .⁴⁰ Os outros picos assinalados com a letra A são referentes aos picos de valores $2\theta = 25,2, 37,8, 48, 54,5, 62,6, 75$ e 82° . Todos são atribuídos à fase anatase (JCPDF 87-597).

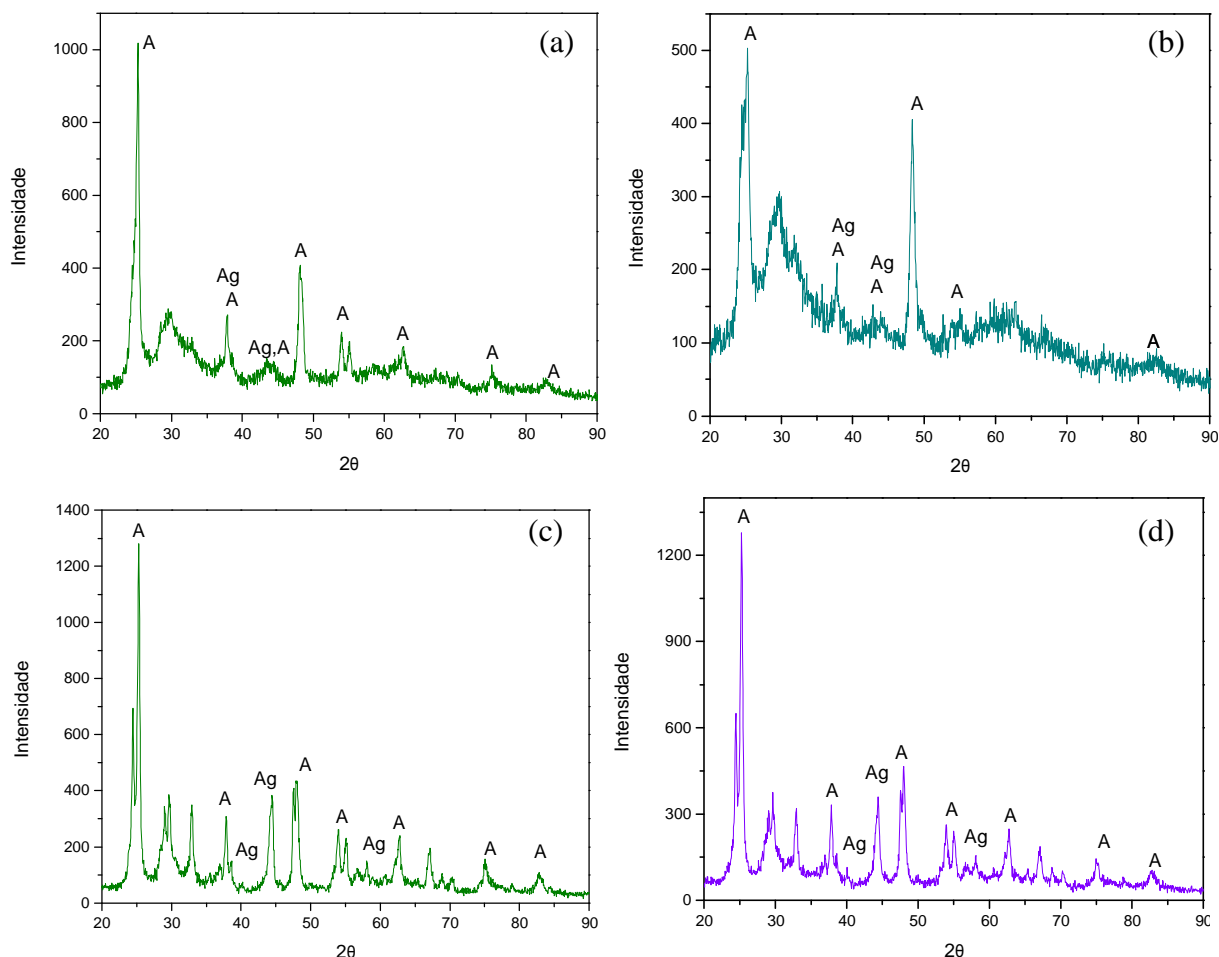


Figura 52. Difratomogramas de raio-X das amostras $\text{TiO}_2\text{NT}/\text{AgNP}(\text{PVP})$ e $\text{TiO}_2\text{NT}/\text{AgNP}(\text{PAM})$ após processo de impregnação (a e b) e após tratamento térmico a 600°C por 3 h (c e d). Nos gráficos A é referente aos picos da forma cristalina anatase e Ag referentes à prata.

A Figura 53 apresenta o DRS UV-Vis dos compósitos $\text{TiO}_2\text{NT}/\text{AgNP}(\text{PAM})$ (a) e $\text{TiO}_2\text{NT}/\text{AgNP}(\text{PVP})$ (b) logo após o processo de deposição das nanopartículas. Analisando o espectro obtido para a deposição feita com AgNP estabilizadas com PAM, podemos observar que o *band gap* é menor (3,35 eV) do que os TiO_2NT puros (3,50 eV), como esperado, uma vez que há sobreposição da banda plasmon no visível das AgNPs com o *band gap* do semiconductor. Essa variação observada no valor do *band gap* deve-se a sobreposição da

banda de ressonância plasmon com o degrau de energia entre bandas do semiconductor. Além disso, podemos observar uma banda de absorção na região do visível (máximo em $\sim 2,6$ eV – 477 nm), que pode ser atribuída ao efeito de ressonância plasmônica das AgNP.^{106, 134, 135} Quando analisamos o espectro referente aos nanotubos impregnados com AgNP/PVP, observamos que o *band gap* segue praticamente inalterado (3,5 eV). Tal comportamento já foi descrito anteriormente na literatura¹³⁶, no qual baixas concentrações de prata podem não influenciar o valor do *band gap*.

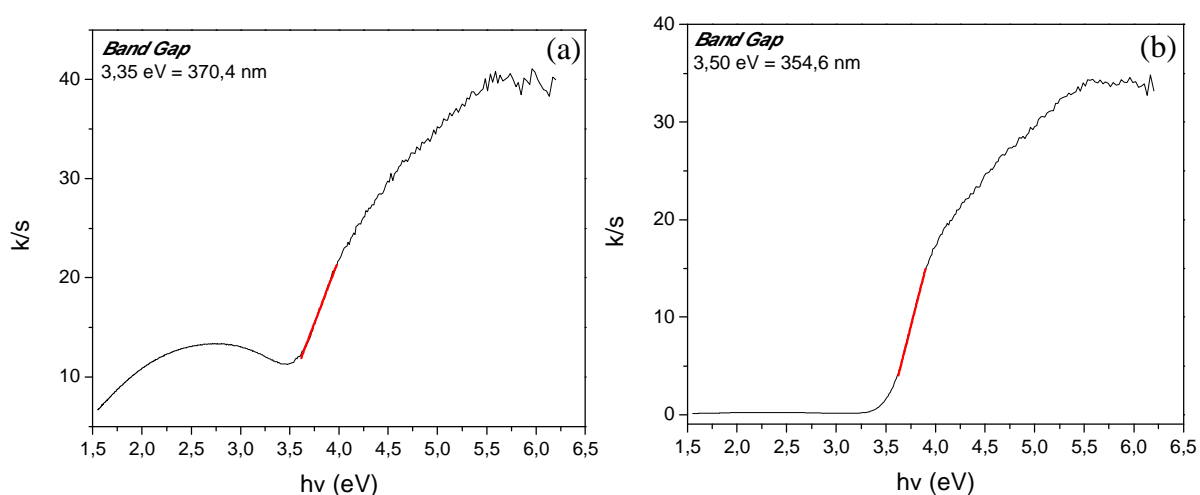


Figura 53. Espectro DRS UV-Vis dos TiO₂NT/AgNP(PAM) (a) e TiO₂NT/AgNP(PVP) (b) após processo de deposição das nanopartículas.

O espectro de FTIR – Figura 54 – nos mostra que mesmo após o processo de impregnação com nanopartículas e tratamento térmico a 600°C, podemos observar uma banda característica da fase anatase entre 400 – 1000 cm⁻¹ – banda de OH característica de estruturas de TiO₂¹⁰⁸. Também podemos observar que as bandas referentes ao grupamento carbonila estão presentes em ~ 1636 e ~ 1647 cm⁻¹ para os sistemas TiO₂NT/AgNP(PAM) e TiO₂NT/AgNP(PVP), respectivamente.

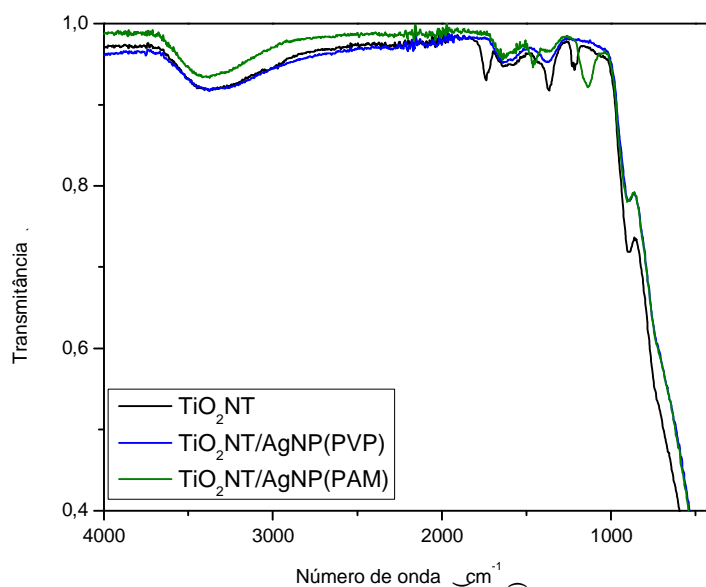


Figura 54. Espectro FTIR das amostras de TiO₂NT puro, TiO₂NT/AgNP(PAM) e TiO₂NT/AgNP(PVP).

Como já descrito¹³⁷, as áreas superficiais dos compósitos (nanotubos com prata depositada) se mostraram menores como podemos observar na Tabela 9 (para fins comparativos, os valores dos e TiO₂NT puros também são apresentados na tabela). Isto é de se esperar, uma vez que as AgNP são depositadas na superfície dos nanotubos e podem bloquear a capilaridade.¹³⁶ Em todos os sistemas obteve-se área superficial maior do que em sistemas nanoparticulados de TiO₂^{108, 134, 138}, porém menor que alguns sistemas já sintetizados.¹⁰⁶

Tabela 9. Dados das análises de adsorção e dessorção de nitrogênio para os sistemas compósitos obtidos.

	TiO ₂ NT	TiO ₂ NT/AgNP(PAM)	TiO ₂ NT/AgNP(PVP)
Área Superficial* (m ² /g)	234,0	172,6	181,4
Volume de poro** (cm ³ /g)	0,669	0,545	0,494
Tamanho de poro** (nm)	12,9	13,8	12,3

* Calculado pelo método BET

** Calculado pelo método BJH

4.4. TiO₂NT ANODIZADOS

A síntese e caracterização dos TiO₂NT anodizados pode ser encontrada no Anexo 1. Resumidamente, os TiO₂NT anodizados possuem 1,5 μm de comprimento, 70 nm de diâmetro e ~10 nm de espessura de parede. Após tratamento térmico a 400°C por 3 h, apresentam fase cristalina anatase, como pode ser visto na Figura 55.

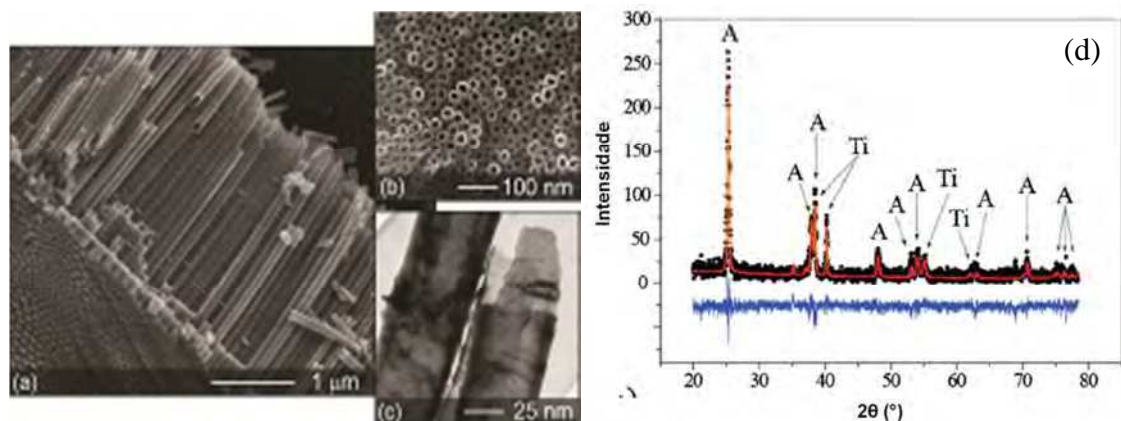


Figura 55. Imagens MEV de alta resolução e (a e b) e MET de alta resolução (c) dos TiO₂NT obtidos por anodização puros após calcinação a 400°C por 3h e seu difratograma de raios-X (d).

Análises de DRS UV-Vis foram realizadas para confirmar se houve deslocamento do *band gap* realizado pelas AgNPs. Como pode ser visto na Figura 56, os TiO₂NT puros possuem um *band gap* de cerca de 3,3 eV, porém quando as AgNP/PAM são impregnadas, este passa para 3,0 eV. Este deslocamento para o visível indica que o catalisador deve possuir maior atividade fotocatalítica do que os TiO₂NT puros.

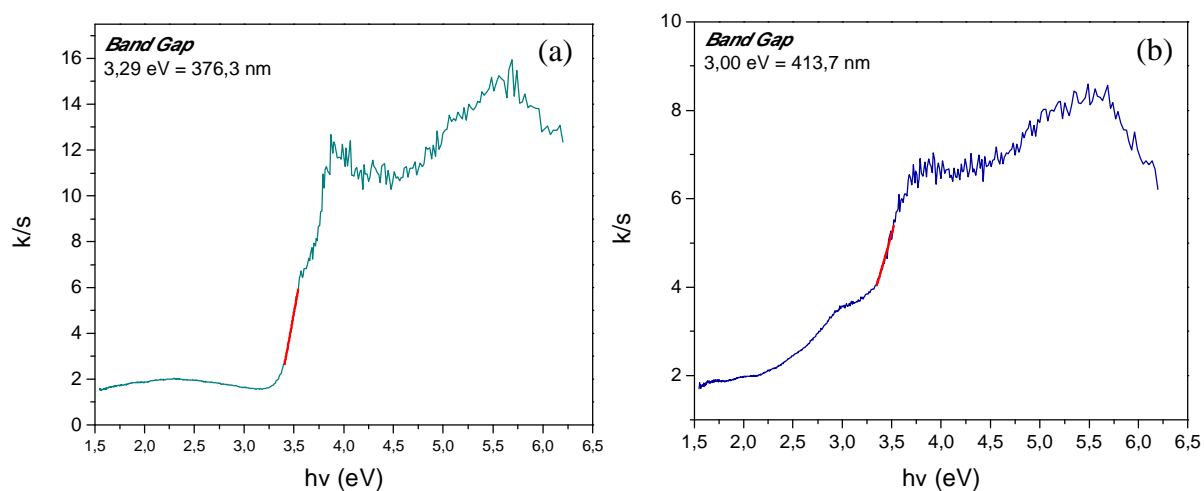


Figura 56. Espectro DRS UV-Vis dos TiO₂NT obtidos por anodização (a) e TiO₂NT/AgNP(PAM) (b) após tratamento térmico a 400°C por 3 h.

4.5. FILMES DE POLISSULFONA COM DEPOSIÇÃO DE AgNP

4.5.1. PSU/AgNP(PAM)

Sabe-se que as AgNPs possuem atividade bactericida, tendo em mente a possibilidade de aplicação, a impregnação das mesmas em filmes modificados superficialmente de PSU poderia melhorar suas propriedades antibacterianas. Para conferirmos se as nanopartículas foram depositadas na superfície com sucesso, análises de FTIR foram realizadas, e estão mostradas na Figura 57, onde (a) apresenta o polímero tratado com e sem deposição de AgNP/PAM, em (b) são os resultados obtidos por deposição das AgNP/PAM via imersão do filme na solução de síntese das NPs, (c) após fotólise a 254 nm e (d) via imersão do filme porém após lavagem do mesmo. Como descrito no artigo de Kessler¹¹⁰, o tratamento com irradiação UV com atmosfera de O₂ em filmes poliméricos de PSU gera enxertia de grupamentos como C=O com número de onda ~1720 cm⁻¹, enquanto as bandas na faixa de 3600 e 3100 cm⁻¹ correspondem aos estiramentos OH (Figura 54a). Quando temos a impregnação das AgNP/PAM, vemos que há um deslocamento na posição do estiramento da carbonila para ~1670 cm⁻¹ e do OH adsorvido de 3432 para 3336 cm⁻¹ – Figura 57a – porém o restante do espectro se mantém muito semelhante ao do PSU tratado sem deposição. Uma vez que este é o valor aproximado do estiramento CO nas AgNP/PAM, podemos confirmar que a deposição ocorreu com sucesso e apesar de as análises de FTIR não mostrarem Ag, podemos usar esta banda para análise qualitativa da impregnação nos filmes. Outro fator importante a ser apontado, é a intensidade desta banda nas diferentes situações de deposição das nanopartículas.

A partir da Figura 57b, observamos a importância do tratamento UV previamente realizado nos filmes poliméricos para a deposição das AgNP. É clara a informação de que sem tratamento, a banda referente a carbonila das nanopartículas é muito pequena, porém quando o tratamento é realizado, a intensidade torna-se alta, sugerindo uma forte deposição das NPs. Já, quando a impregnação é realizada adicionando-se a solução de AgNP e irradiando-se a 254 nm, não há um aumento na intensidade desta banda (Figura 57c), o que indica novamente que o fator determinante para a deposição destas nanopartículas é o tratamento UV realizado antes da imersão, e não durante.

Além disso, observamos na Figura 57d que a lavagem do filme impregnado com AgNP/PAM resulta num decréscimo de intensidade da banda CO, indicando que boa parte das nanopartículas depositadas é removida com a água. Vale lembrar, que as AgNP/PAM são

solúveis em água, sendo assim, podemos estar removendo tanto AgNP apenas adsorvida na superfície polimérica, quanto às que realmente interagem com tal superfície.

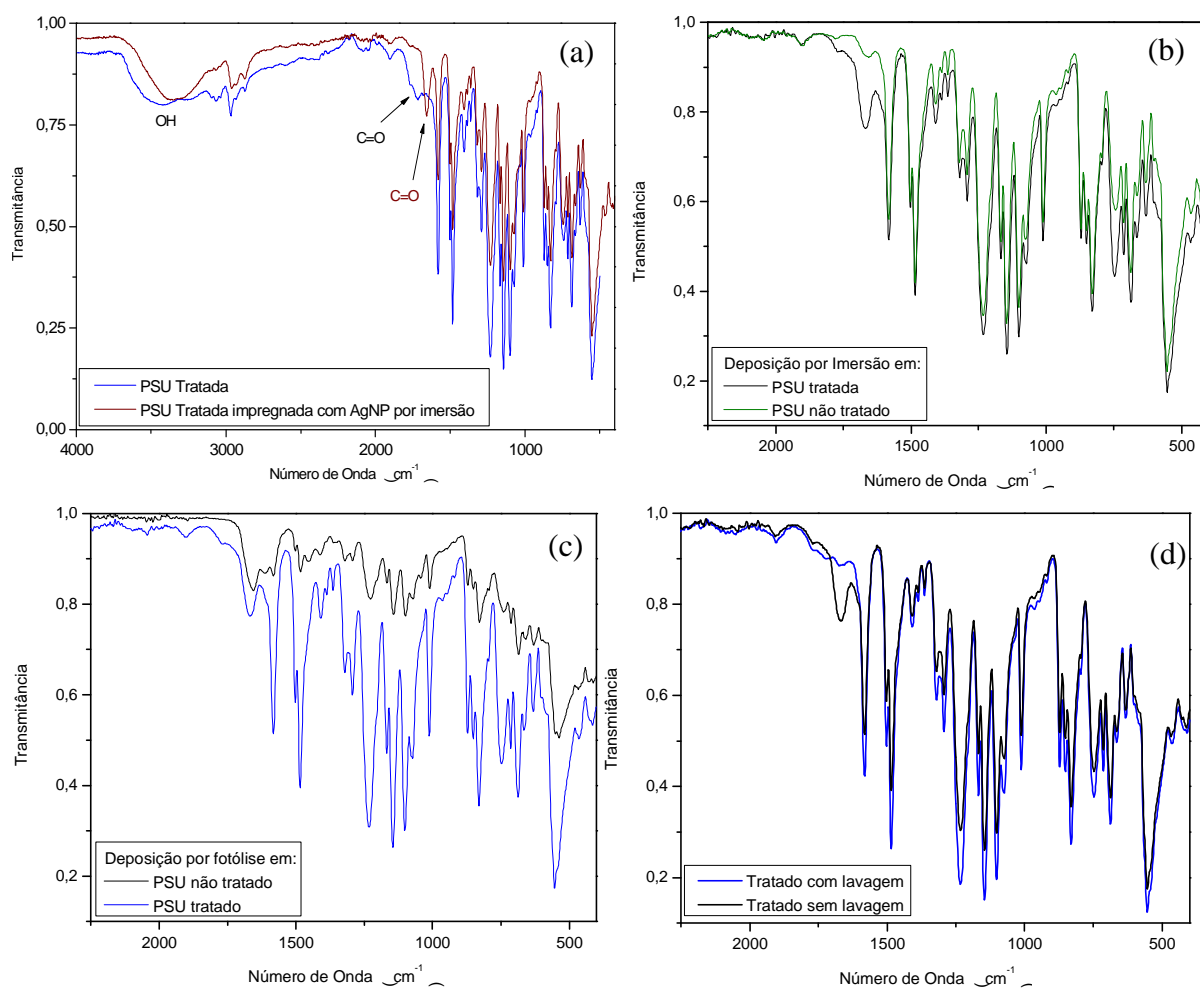


Figura 57. Espectros FTIR do polímero com tratamento UV a receber impregnação e do sistema PSU/AgNP(PAM) obtidos por imersão do filme na solução sintética (a), comparativo entre a deposição em filmes tratados e não tratados de PSU por deposição via imersão (b), e por tratamento fotólise a $\lambda = 254 \text{ nm}$ (c) e efeito da lavagem em filmes depositados via imersão (d).

Para confirmar os dados obtidos por FTIR, análises de MEV-EDS foram realizadas e podem ser observadas na Figura 58. Como podemos observar na Figura 58a, as AgNP se apresentam homogeneamente distribuídas em toda a superfície do filme de PSU, e as análises de EDS comprovam a presença de prata elementar (b e c). Quando o feixe de elétrons é focado numa área escura da imagem b, há presença apenas de átomos de carbono, oxigênio, enxofre – que são componentes da matriz polimérica – e de cloro, que se deve a alguma contaminação da amostra.

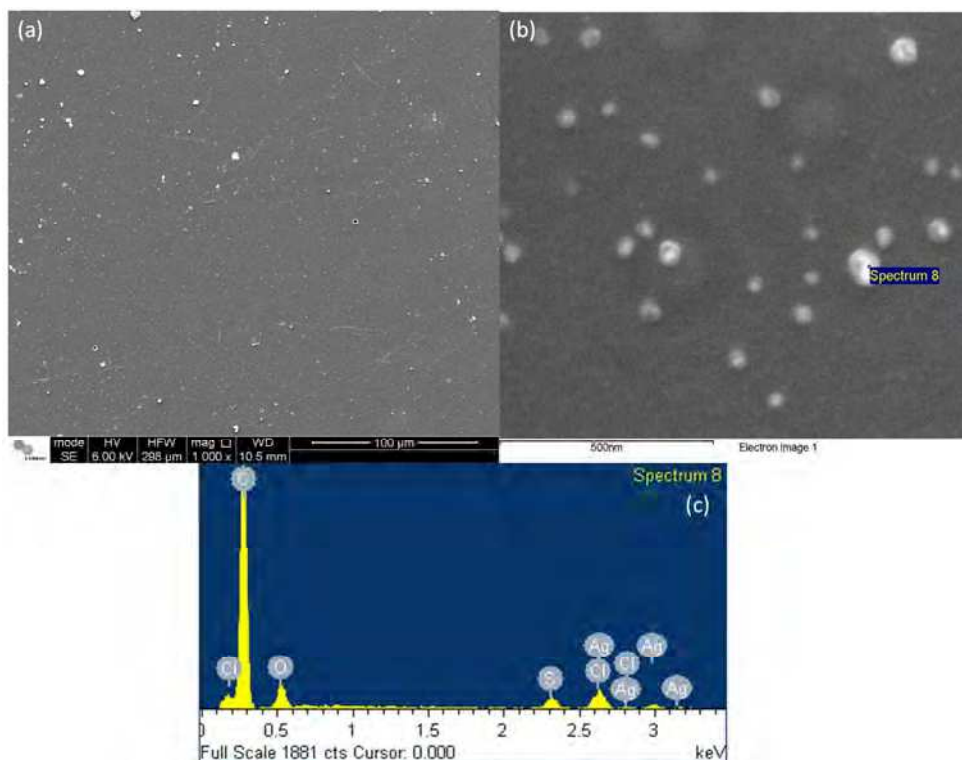


Figura 58. Imagens MEV obtidas para o sistema PSU/AgNP(PAM) (a e b) e análise EDS realizada com feixe focado em nanopartículas (c).

Outro meio de confirmação da presença das AgNP/(PAM) utilizado foi análise de XPS. Como pode ser visto na Figura 59, há diversas diferenças ao compararmos com o espectro de XPS obtido para as AgNP/PAM. Já no espectro *survey* temos a presença do pico referente ao S1s, o que já era de se esperar, uma vez que ele é componente da matriz polimérica. Quando analisamos o espectro do C 1s (Figura 59b), há presença de quatro bandas e não três como anteriormente: 285,07, 285,5, 286,6 e 288,5 eV. Estes picos são correspondentes às ligações características do polímero PSU após tratamento UV C-C, C-S, C-O de éster e C=O, respectivamente.¹¹⁰ Ao analisarmos o espectro do O 1s observamos o mesmo perfil: as ligações características do polímero C-O-C, O=C e O=S=O com energias de ligação de 533,76, 532,81 e 531,79 eV. Porém, há a presença de mais uma banda com energia de ligação de 530,68 eV. Esta banda pode ser atribuída a interação Ag-O.¹³⁹ Finalmente, ao analisarmos os picos 3d da prata, vemos que estes possuem agora bandas relativas a interação Ag-O que não estavam presentes anteriormente. Estes novos picos referentes a Ag-O podem ser um indicativo de que as AgNPs estão de alguma forma interagindo com o oxigênio presente na superfície do filme polimérico ou apenas que parte delas possa estar oxidada.

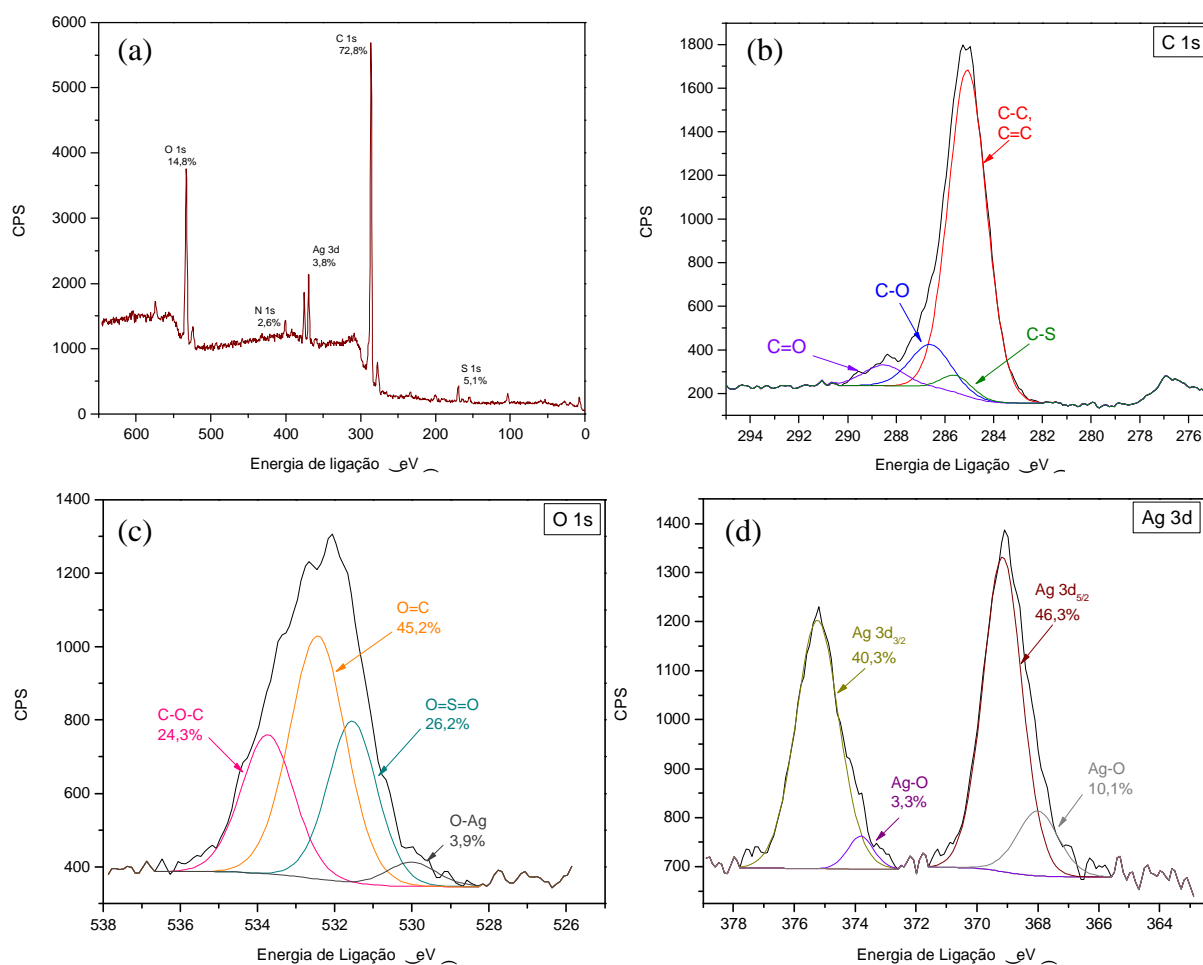


Figura 59. Espectros XPS do sistema PSU/AgNP(PAM): (a) espectro *survey* e espectros de alta resolução dos elementos (c) C 1s, (b) O 1s e (d) Ag 3d.

4.5.2. PSU/AgNP(PVP)

Os resultados da deposição de AgNP/PVP nos filmes poliméricos de PSU são muito similares aos resultados obtidos para AgNP/PVP. A Figura 60 mostra os espectros de FTIR do sistema obtido por imersão do filme na solução de síntese (a) e obtido por fotólise a 254 nm (b).

Assim como em 4.5.1., o tratamento com irradiação UV com atmosfera de O₂ em filmes poliméricos de PSU gera enxertia de grupamentos como C=O com número de onda ~1720 cm⁻¹, enquanto as bandas na faixa de 3600 e 3100 cm⁻¹ correspondem aos estiramentos OH. Quando temos a impregnação das AgNP/PVP, vemos que há um deslocamento na posição do estiramento da hidroxila de 3330 para 3348 cm⁻¹ bem como da carbonila para ~1650 cm⁻¹ – Figura 57a. Sendo assim, podemos inferir as mesmas conclusões do sistema PSU/AgNP(PAM) para este caso, ou seja, para que haja uma boa deposição de AgNP/PVP é necessário um tratamento prévio com irradiação UV, e não durante.

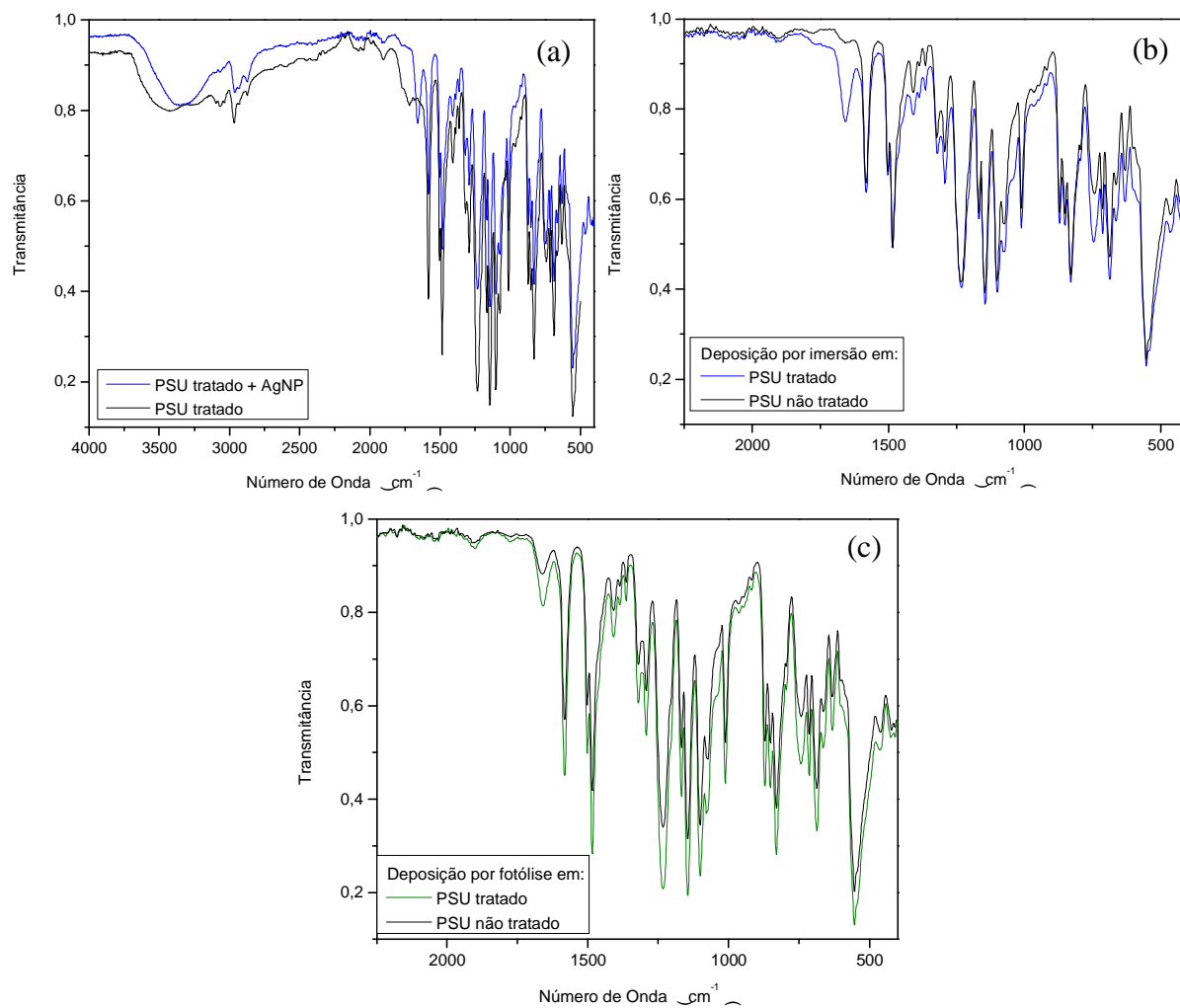


Figura 60. Espectros FTIR do polímero com tratamento UV a receber impregnação e do sistema PSU/AgNP(PAM) obtidos por imersão do filme na solução sintética (a), comparativo entre a deposição em filmes tratados e não tratados de PSU por deposição via imersão (b) e por fotólise a $\lambda = 254 \text{ nm}$ (c).

Para conferir a distribuição das AgNP/PVP na superfície do filme e confirmar a presença de prata elementar, as análises de MEV-EDS também foram realizadas e são apresentadas na Figura 61. Como podemos observar na Figura 61a, as AgNP se apresentam homogeneamente distribuídas em toda a superfície do filme de PSU, e as análises de EDS comprovam a presença de prata elementar (b). Quando o feixe de elétrons é focado numa área escura da imagem b (c), há presença apenas de átomos de carbono, oxigênio, enxofre – que são componentes da matriz.

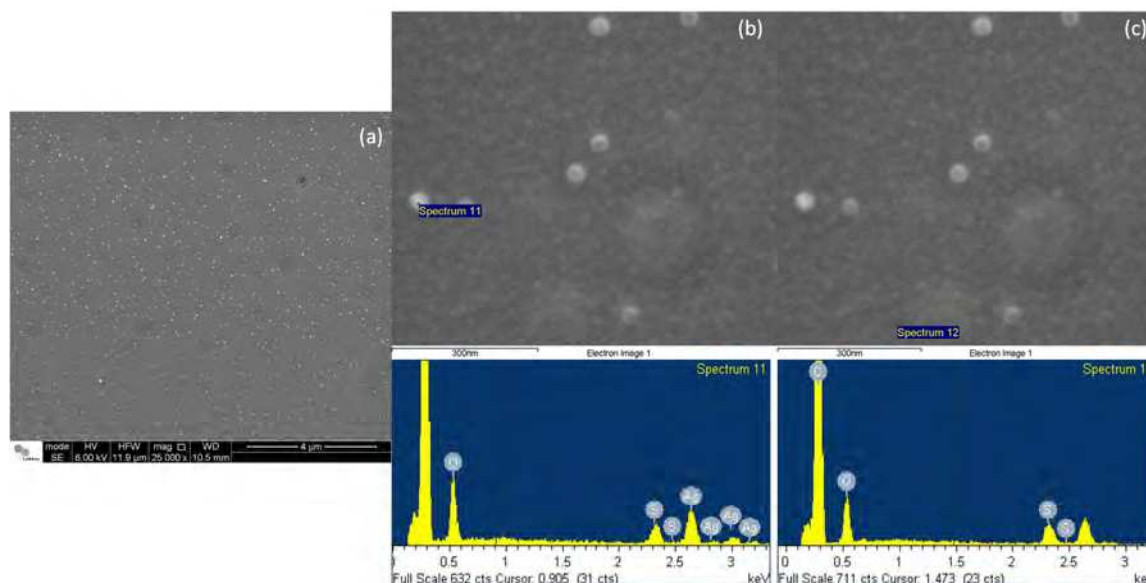


Figura 61. Imagens MEV do sistema PSU/AgNP(PVP) em magnificação de 25.000 vezes (a), e análises MEV-EDS (b) e (c).

4.6. TESTES ANTIBACTERIANOS

4.6.1. AgNP/PAM e AgNP/PVP

Os testes bactericidas foram realizados de acordo com o descrito na seção 3.6.1. e os resultados estão apresentados na Figura 62. Todos os experimentos foram efetuados com a mesma concentração inicial de bactérias.

Ao analisarmos os resultados obtidos com a cepa de bactérias *S. aureus*, podemos observar que a inibição de crescimento bacteriano foi muito semelhante em ambos os sistemas nanoparticulados quando em concentrações de 1,25 ppm de nanopartículas, havendo inibição de 100%. Já em concentrações mais baixas, de 0,5 ppm, o sistema AgNP/PVP apresentou maior eficácia que o sistema AgNP/PAM, apresentando cerca de 100% de inibição do crescimento contra 82%. Alguns artigos na literatura afirmam que esta maior atividade para sistemas contendo PVP como agente estabilizante é devido à presença de atividade bactericida neste polímero⁷⁶, porém como pode ser visto no gráfico da Figura 62a, quando realizado o mesmo experimento com 1,25 ppm de PVP houve um estímulo no crescimento bactericida. O mesmo ocorreu quando 1,25 ppm de PAM foi inoculado, porém com menor percentual de crescimento (11,3 contra 30,3%).

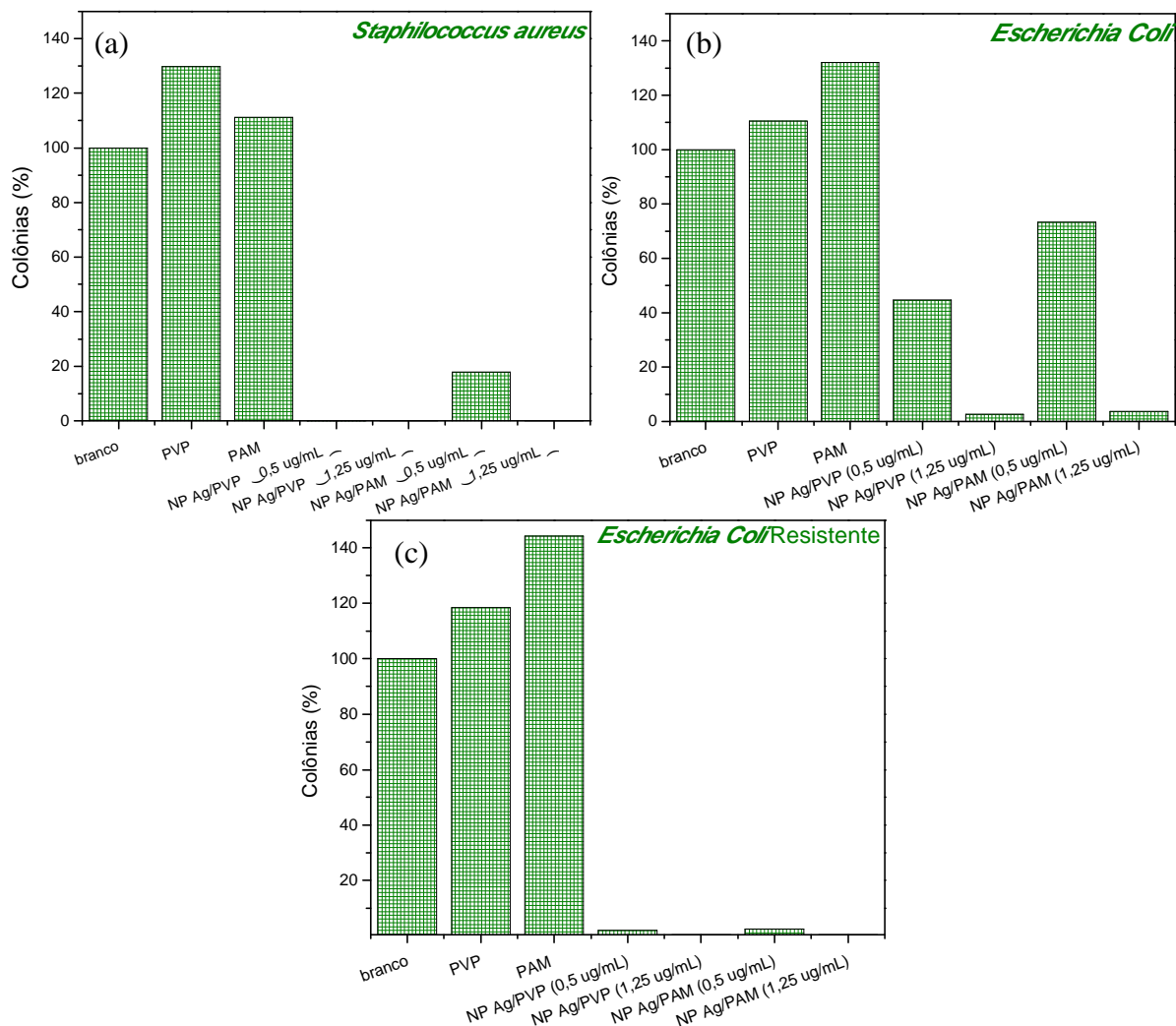


Figura 62. Contagem do crescimento do número de colônias com as AgNP/PAM e AgNP/PVP em concentrações de 0,5 e 1,25 ppm com as bactérias *Staphylococcus aureus* (a), *Escherichia coli* (b) e *Escherichia coli* resistente ao antibiótico tetraciclina (c).

Quando a cepa analisada é *E. coli*, podemos observar o mesmo comportamento se repetindo: AgNP/PVP é mais eficiente que o sistema AgNP/PAM. Porém aqui, as nanopartículas são menos efetivas: as mesmas concentrações geram um percentual de inibição de crescimento de 55 e 97,2% para 0,5 e 1,25 ppm para AgNP/PVP, e 26,5 e 96% para 0,5 e 1,25 ppm para AgNP/PAM. Quanto aos polímeros estabilizantes, a PVP apresenta um crescimento de 10,9% enquanto a PAM 32,5%.

Ao utilizarmos uma cepa de *E. coli* resistente, obtivemos um resultado ainda melhor que contra *S. aureus*. Ambos os sistemas, AgNP/PVP e AgNP/PAM apresentaram percentuais de inibição no crescimento próximos de 100% já com 0,5 ppm – 98,4 e 97%, respectivamente. Quando a concentração de prata empregada foi de 1,25 ppm as inibições

foram de 100% para ambos sistemas. Já, quando utilizado apenas os polímeros estabilizantes, o crescimento bactericida foi maior para a PAM (44,6%) e menor para a PVP (18,7%).

4.6.2. PSU/AgNP(PAM) e PSU/AgNP(PVP)

Os resultados obtidos para os sistemas de filmes de PSU impregnados com AgNP não foram tão expressivos quanto as nanopartículas isoladas. Provavelmente, o motivo para tal é a baixa concentração de AgNP presentes no filme. A Figura 63 mostra os resultados obtidos.

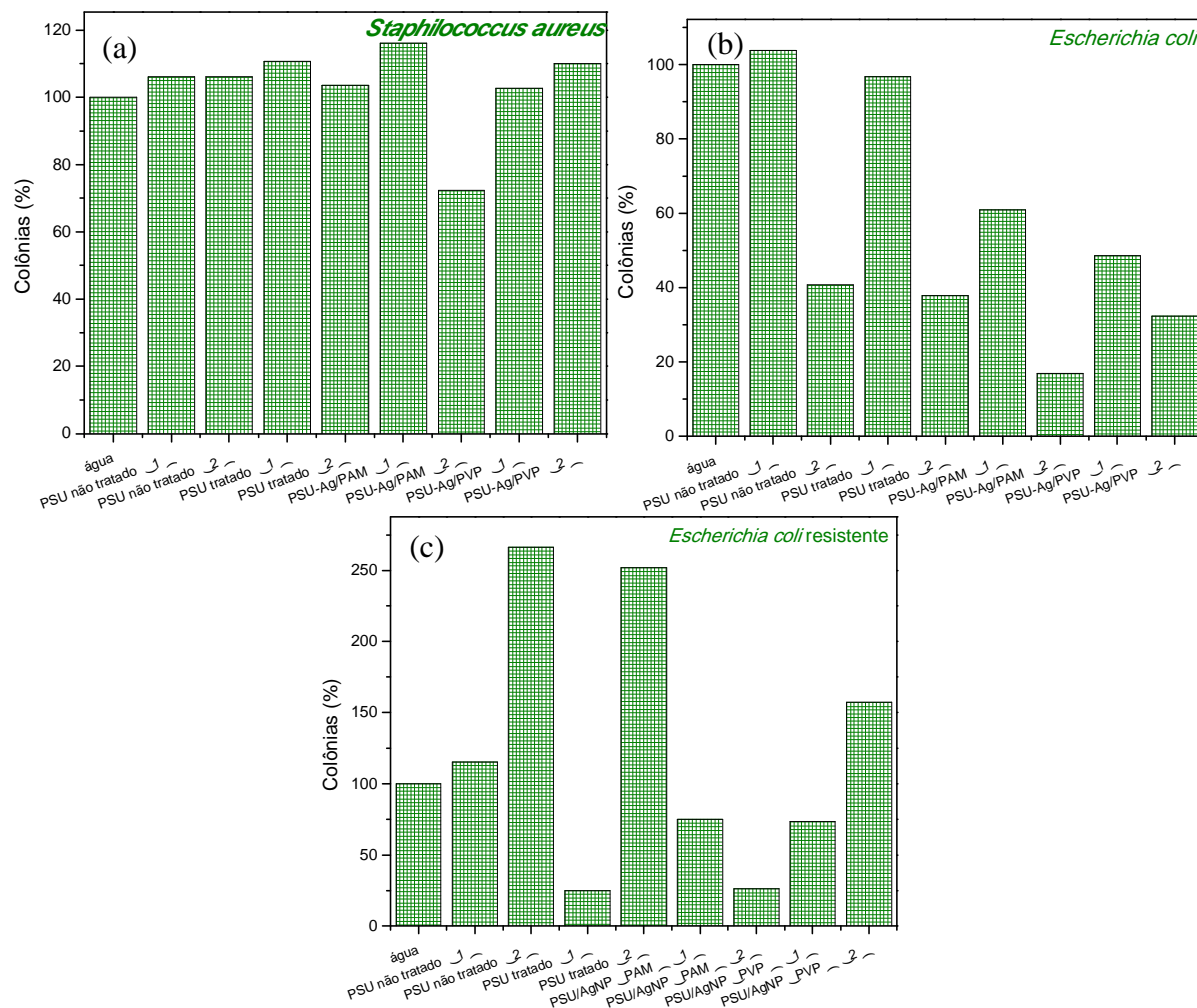


Figura 63. Contagem do crescimento do número de colônias com as PSU/AgNP(PAM) e PSU/AgNP(PVP) em concentrações de 1 (um filme) ou 2 vezes (2 filmes) com as bactérias *Staphylococcus aureus* (a), *Escherichia coli* (b) e *Escherichia coli* resistente ao antibiótico tetraciclina (c). No gráfico os números (1) e (2) são correspondentes ao número de filmes utilizados no experimento.

Apesar de diversas replicatas dos experimentos, a inibição no crescimento de bactérias contra *S. aureus* mostrou muitas flutuações, não podendo se chegar a uma conclusão.

Já, quando a cepa analisada foi *E. coli*, podemos claramente ver a influência positiva exercida por ambos os sistemas. Quando apenas um filme é utilizado nos experimentos, o sistema PSU/AgNP(PAM) apresenta menor atividade do que o sistema PSU/AgNP(PVP) – 39 contra 52,5%. Porém quando foram utilizados dois filmes no experimento, essa condição se inverte: 83,4 contra 67,7% para os sistemas PSU/AgNP(PAM) e PSU/AgNP(PVP), respectivamente. Analisando apenas o polímero tratado, temos uma redução do número de colônias de aproximadamente 3,0 e 62,2% quando 1 e 2 filmes foram utilizados. Já o polímero sem o tratamento UV apresenta estímulo de cerca de 3,8% quando 1 filme é testado e uma inibição de 59,3% no crescimento bacteriano quando dois filmes são utilizados.

Analisando a cepa *E. coli* resistente à tetraciclina, vemos um comportamento semelhante. Quando apenas um filme é utilizado nos experimentos, os sistemas PSU/AgNP(PAM) e PSU/AgNP(PVP) apresentam redução de 25 e 26,8%, respectivamente. Já para dois filmes por experimento, o decréscimo percentual se dá em 73,8% para o sistema PSU/AgNP(PAM) e um aumento de 57,1% quando PSU/AgNP(PVP) é utilizado. Nesta cepa o comportamento dos polímeros sem adição de prata se inverte: há um claro crescimento do número de colônias para o polímero sem tratamento UV, enquanto os dados para o PSU com tratamento UV são contraditórios, impedindo uma conclusão mais detalhada.

4.7. TESTES DE FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA

4.7.1. TiO₂NT Obtidos Via Anodização Impregnados com Prata

A Figura 64 apresenta os testes de degradação do alaranjado de metila pelos TiO₂NT obtidos via anodização impregnados com AgNP/PAM. A Figura 64a, apresenta a curva de degradação do corante (AM) a partir do catalisador TiO₂NT puro. A quantidade de AM degradada durante um período de 3 h corresponde a ~18,6% da quantidade original. Já quando o processo de imersão de AgNP/PAM é realizado uma vez, a degradação sobe para aproximadamente 35,5% (Figura 64b), e quando a concentração de AgNP é aumentada em cerca de três vezes, este número sobe para ~65%. Isto significa um aumento de cerca de 2 e 3,5 vezes na atividade fotocatalítica do catalisador quando em presença de prata, com concentrações de 1 e 3 deposições, respectivamente. Isto pode ser melhor observado na Figura 64d, onde as curvas de cinética de degradação são apresentadas para os distintos

catalisadores. Uma vez que as curvas seguem a cinética de pseudo-primeira ordem, podemos estimar as constantes aparentes cinéticas (k_{ap}). Os valores obtidos foram de $0,09 \text{ min}^{-1}$ para TiO_2NT puros, $0,108 \text{ min}^{-1}$ para AgNP uma vez impregnada e $0,133 \text{ min}^{-1}$ para AgNP três vezes impregnada. Estes resultados são coerentes, uma vez que o percentual de degradação aumenta conforme o aumento da k_{ap} .

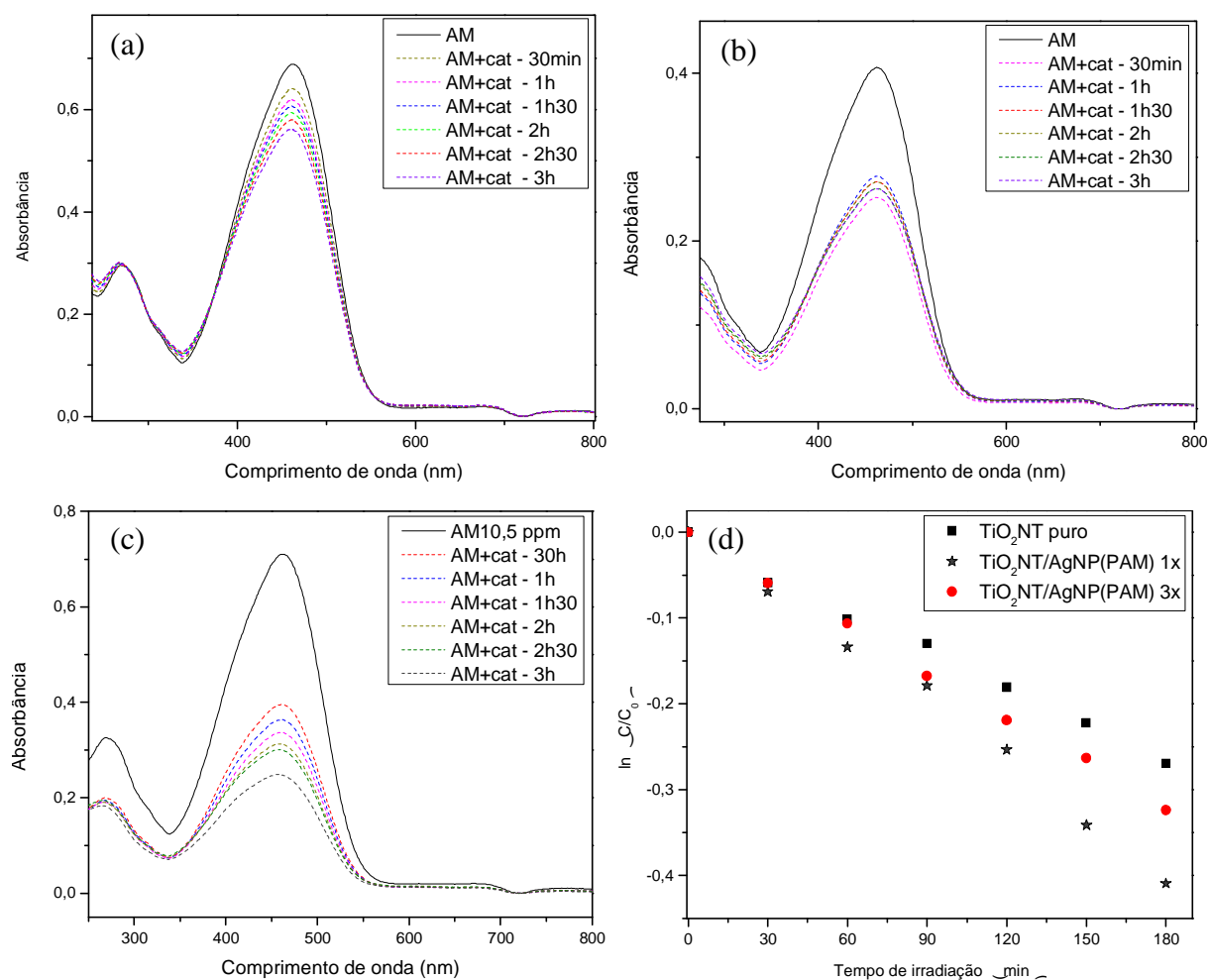


Figura 64. Fotodegradação de alaranjado de metila 10,5 ppm com irradiação UV-Vis utilizando os catalisadores obtidos por anodização TiO_2NT puro (a), $\text{TiO}_2\text{NT}/\text{AgNP}(\text{PAM})$ (b) e $\text{TiO}_2\text{NT}/\text{AgNP}(\text{PAM})$ três vezes mais concentrado (c). Em (d) as curvas de cinética de degradação do AM com os três catalisadores.

Tais resultados estão aproximados aos descritos por Liu et al.¹⁴⁰ Eles descrevem uma degradação de AM de aproximadamente 50% em tempos entre 60 e 150 min. Além disso, mostram que a presença de AgNP aumenta a atividade fotocatalítica cerca de 2,5 vezes, quando em comparação com os TiO_2NT puros, chegando a quase 100% de degradação do corante em 3 h de irradiação.

4.7.2. TiO₂NT Obtidos Via Irradiação Micro-ondas Impregnados com Prata

Como pode ser observado na Figura 65a, a degradação de AM é aproximadamente 11,4% quando utilizado os TiO₂NT puros obtidos por anodização. Este valor sobe para ~36% quando o catalisador é impregnado com AgNP/PAM e para 53,6% quando impregnado com AgNP/PVP (Figuras 65 b e c, respectivamente). Isto é um indicativo de que as AgNP estão efetivamente captando os elétrons da camada de condução do TiO₂NT, promovendo uma separação do par elétron/lacuna mais duradoura e permitindo uma maior oxidação do corante.¹⁴¹ A Figura 65d apresenta as curvas cinéticas da degradação com os três catalisadores testados, e claramente percebemos que as constantes cinéticas devem seguir a mesma tendência do percentual de degradação do AM. Infelizmente, estes não puderam ser determinados devido ao curto tempo para repetição de experimentos, sendo estes necessários para uma melhor curva.

Ao comparar com resultados da literatura, podemos observar um maior potencial do nosso catalisador para fotodegradações do que o trabalho, por exemplo, de González.⁸⁸ Eles obtiveram baixas atividades fotocatalíticas para titanatos dopados com prata (~33%) em 210 min, enquanto nossos resultados foram superiores em um tempo de irradiação mais curto. Também obtivemos uma melhor resposta do que os TiO₂NT/AgNP sintetizados por Pugazenthiran¹⁰⁶, no qual seus TiO₂NT puros apresentam maior atividade fotocatalítica do que os dopados com prata.

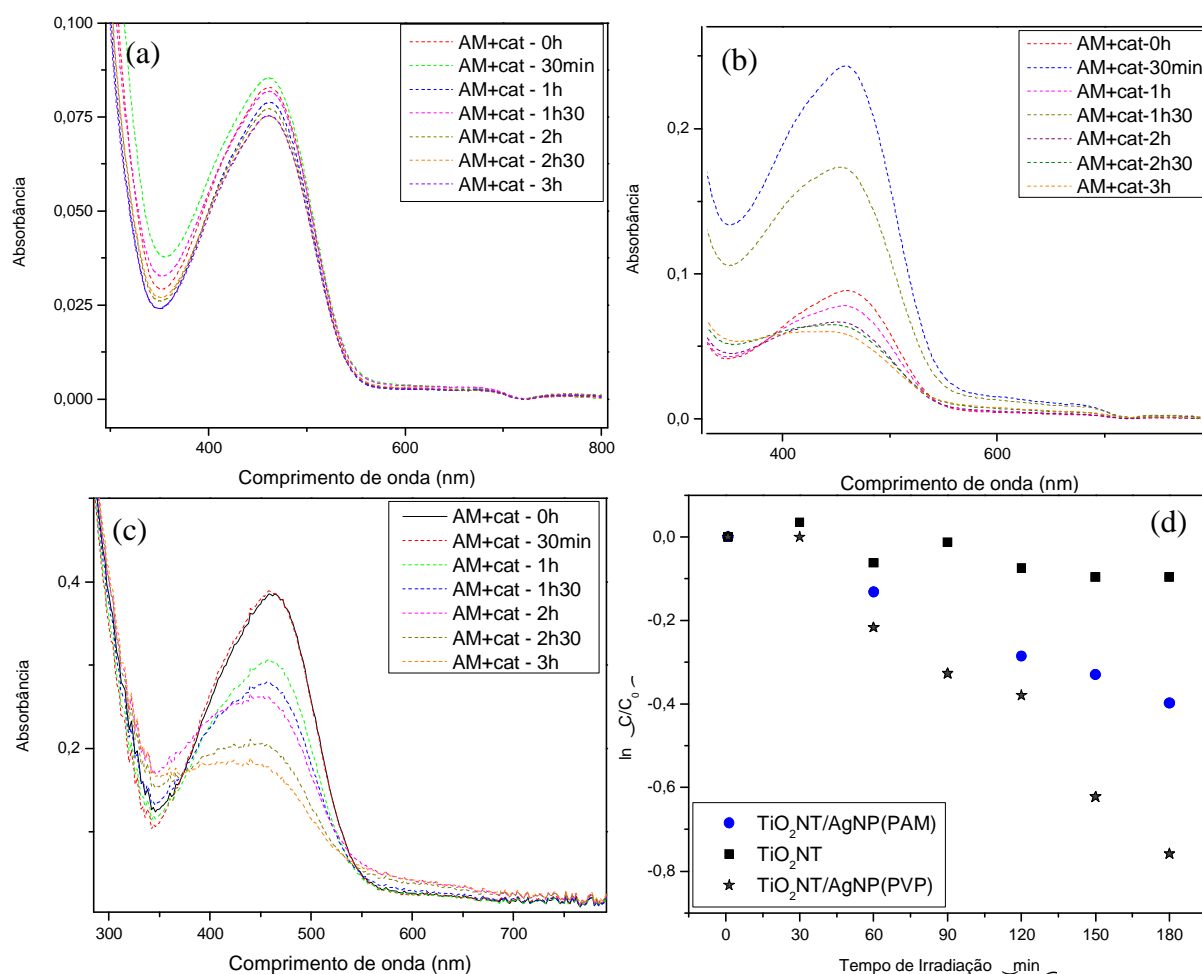


Figura 65. Fotodegradação do alaranjado de metila 10,5 ppm com irradiação UV-Vis utilizando os catalisadores obtidos por irradiação micro-ondas TiO_2NT puro (a), $\text{TiO}_2\text{NT}/\text{AgNP}(\text{PAM})$ (b) e $\text{TiO}_2\text{NT}/\text{AgNP}(\text{PVP})$ (c). Em (d) as curvas de cinética de degradação do AM com os três catalisadores.

4.8. TESTES WATER-SPLITTING

4.8.1. TiO_2NT Obtidos Via Anodização Impregnados com Platina

Para visualização da síntese e caracterização do catalisador, consultar o Anexo 1. A Figura 66 apresenta a quantidade de hidrogênio produzida por tempo de fotólise nos sistemas água/etanol (a), água/metanol (b) e água/glicerol e fenol (c). Resumidamente, a partir da Figura 66a, podemos claramente observar a influência da concentração do agente de sacrifício na produção de hidrogênio: Ao aumentarmos a concentração de etanol (e também metanol), há um aumento na quantidade de H_2 gerado. Na Figura 66b, podemos observar que a velocidade de formação de H_2 dos TiO_2NT dopados com Pt é maior que os TiO_2NT puros, e quando nos sistemas contendo metanol, são ainda maiores.

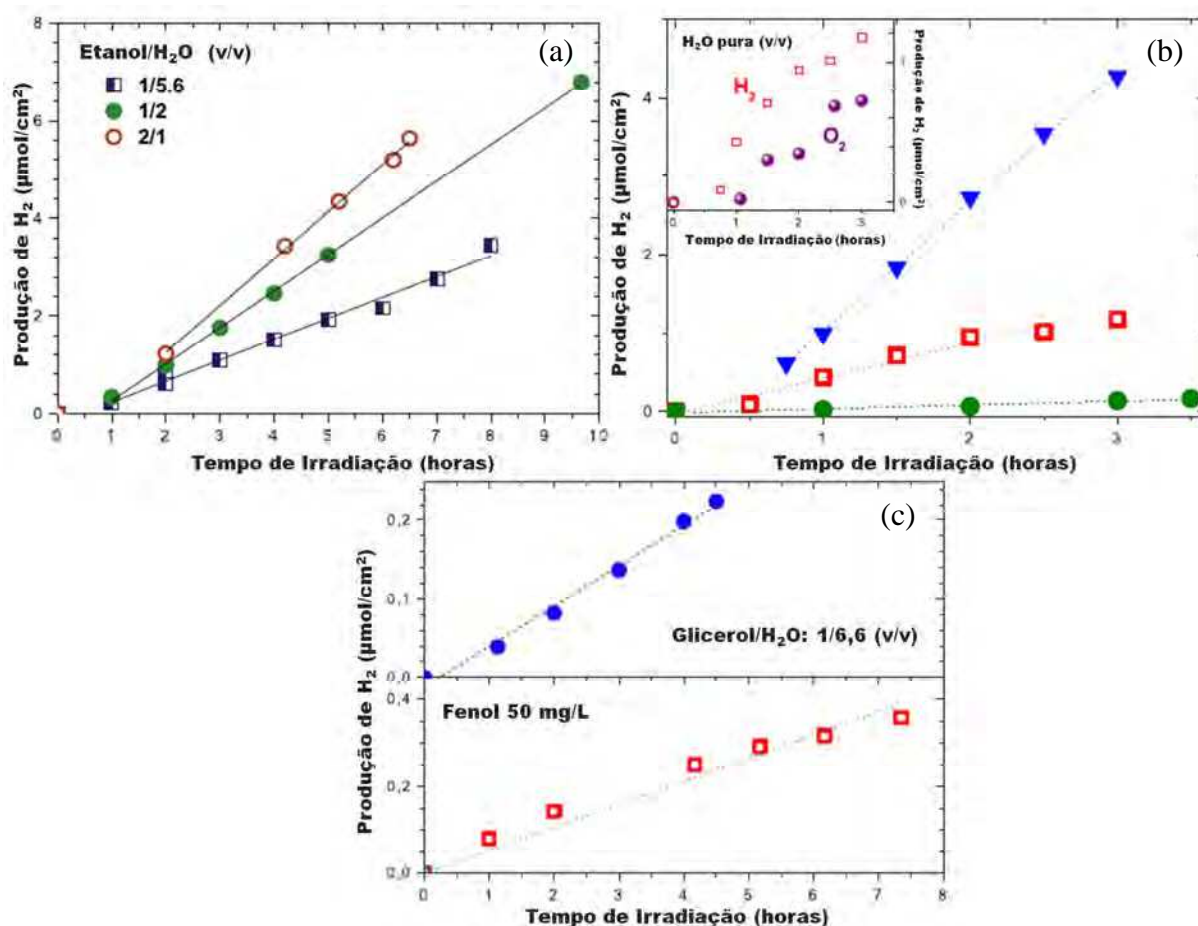


Figura 66. Quantidade de gás hidrogênio produzida por tempo de fotólise nos sistemas água/etanol variando as concentrações (a), água/metanol na proporção de 8/1 (v/v) (b) e água/glicerol na proporção 1/1,6 (v/v) e formol na concentração de $\sim 5 \times 10^{-4}$ mol/L(c). Em b, triângulos fechados são TiO₂NT/Pt em solução de água/metanol, quadrados são TiO₂NT/Pt em água pura e círculos são TiO₂NT puros. No insert, geração de H₂ e O₂ com TiO₂NT/Pt em água pura.

Os rendimentos quânticos obtidos para estes catalisadores quando na presença de metanol varia com o comprimento de onda emitido pela lâmpada: em 254 nm obtivemos o maior rendimento, onde quando em presença de Pt, a produção de H₂ aumenta cerca de 120 vezes. Quando em presença de etanol, este aumento continua significativo, porém menos que em metanol, cerca de 80 vezes maior do que sem a presença das PtNP. Esta pequena redução na velocidade de formação de H₂ foi encontrada também nos estudos realizados com nanopartículas de TiO₂ (P25). Um dos possíveis motivos para esta diferença a dependência entre o tipo de álcool e a velocidade de transferência de elétrons (do álcool) para as lacunas foto-geradas no TiO₂. Estas velocidades são cerca de 100 ns para o metanol e 1 ns para o etanol.⁹⁷

Quando a fotólise ocorre em presença de glicerol observamos uma velocidade de formação de H_2 de $0,2 \mu\text{mol}/\text{hcm}^2$. Estes valores são menores que os encontrados com etanol e metanol, e seguem como esperado, uma vez que as moléculas de glicerol são muito maiores que dos alcoóis utilizados. Já em presença de fenol esta velocidade de formação é ainda menor, $0,06 \mu\text{mol}/\text{hcm}^2$. Isto é cerca de 12 vezes maior que a fotólise em água pura, ou seja, apesar de ser muito baixa, ainda acelera a taxa de produção de H_2 .

4.8.2. Filmes de Polieletrólitos Poli(hidroclorato de alilamina)/Poli(ácido acrílico) contendo TiO_2 e AuNPs ($[(PAH + TiO_2)_{7,2}/(PAA + Au)_{5,0}]_n$)

Os resultados de síntese e caracterização bem como de geração de hidrogênio podem ser vistos no Anexo 2. Resumidamente, podemos ver que sob irradiação UV-Vis a quantidade de hidrogênio é linearmente crescente em função do tempo de fotólise. Além disso, quando o filme possui 40 camadas, a velocidade de formação de H_2 é $0,084 \mu\text{mol}/\text{h.cm}^2$. Ao aumentarmos o número de camadas, esta velocidade de formação começa a decrescer e com 100 camadas a velocidade de formação passa a ser cerca de 40% da obtida com 40 camadas – Figura 67a. Isto se deve ao limite do caminho óptico percorrido pela luz pelo aumento do número de camadas.

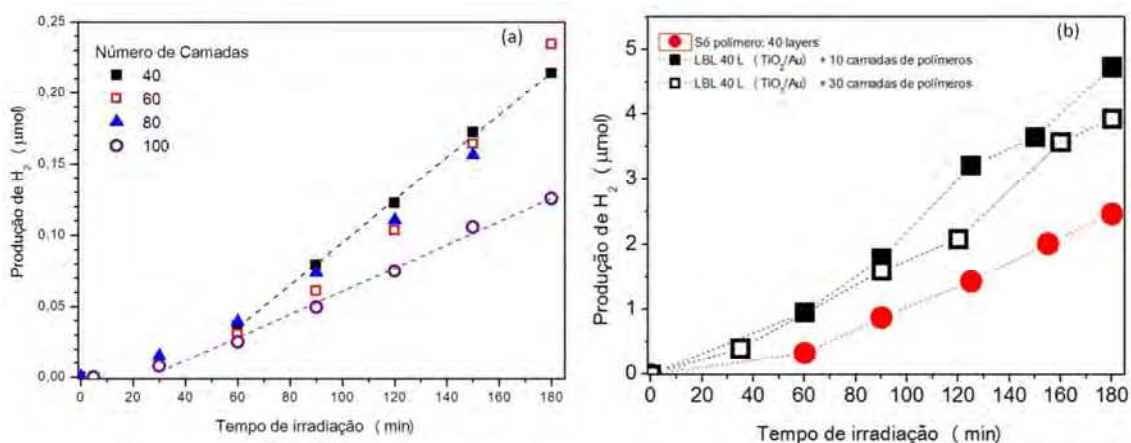


Figura 67. Fotogeração de gás hidrogênio em solução água/metanol 8/1 (v/v) dos filmes $[(PAH + TiO_2)_{7,2}/(PAA + Au)_{5,0}]_n$ com diferentes números de camadas em uma lâmpada Hg/Xe de 150 W (a) e dos filmes especificados em uma lâmpada de 300 W (b).

O estudo de filmes com 40 camadas dos polieletrólitos Poli(hidroclorato de alilamina)/Poli(ácido acrílico) ($[(PAH + TiO_2)_{7,2}/(PAA + Au)_{5,0}]_{40}$) foi realizado adicionando-se 10 e 30 camadas de polímeros sem deposição de TiO_2 e Au ($[PAH_{7,2}/PAA_{5,0}]_n$) e é mostrado na Figura 67b. Quando o filme de 40 camadas é irradiado, mostra uma

velocidade de formação de H₂ de 1,06 μmol/h.cm², mas quando 10 e 30 camadas poliméricas sem deposição de nanopartículas são adicionadas esta velocidade passa a ser de 1,6 e 1,32 μmol/h.cm², respectivamente. Este acréscimo indica que o gás hidrogênio está sendo formado no *bulk* do sistema polímero/TiO₂-Au e não em sua superfície, neste caso, a água hidrata o filme e, conseqüentemente, o hidrogênio pode ser facilmente formado.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como principal foco a produção de Nanopartículas e Nanotubos metálicos e semicondutores, respectivamente, utilizando uma metodologia inovadora, ambientalmente correta e de baixo custo. Os objetivos planejados foram alcançados permitindo que pela primeira vez na UFRGS materiais nanoestruturados sintetizados pela técnica “verde” de irradiação de microondas.

As nanopartículas metálicas sintetizadas (AgNPs) foram obtidas através de duas metodologias distintas, e ambas foram satisfatórias. Analisando os espectros de UV-Vis dos experimentos realizados com AgNPs estabilizadas com poliacrilamida e levando em conta cada condição experimental pudemos concluir que a formação das NPs de Ag está intimamente relacionada com a temperatura e pressão do sistema. A partir de temperaturas acima de 120°C houve formação das NPs e também, nos casos em que a pressão foi superior à pressão limite do reator. Estas AgNP/PAM sintetizadas, mostraram boa dispersão e homogeneidade de tamanhos e morfologia, possuindo uma distribuição monomodal de diâmetros. Conseguiu-se incorporá-las com sucesso em filmes poliméricos de polissulfona previamente tratados com irradiação UV, e estas se mostraram eficazes como material antibacteriano frente às bactérias *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Escherichia coli* resistente à ampicilina. Também mostraram progressos na área de degradação de contaminantes – alaranjado de metila – ao produzirem uma maior degradação do corante quando em comparação com o catalisador puro.

Já as nanopartículas de prata estabilizadas com polivinilpirrolidona (AgNP/PVP), mostraram-se de simples obtenção em todos os casos estudados. A boa dispersão foi igualmente obtida, porém a distribuição de tamanhos foi bimodal para o sistema irradiado por 15 segundos e multimodal para o sistema irradiado por 30 s. Além disso, o aumento de tamanho acompanhou o aumento no máximo de absorção da ressonância plasmônica (deslocamento para o vermelho). Também foi possível incorporá-las com sucesso na superfície de filmes poliméricos de polissulfona previamente funcionalizados com tratamento de irradiação UV na presença de uma atmosfera reativa de oxigênio. As AgNP/PVP enxertadas na superfície polimérica se mostraram, de um modo geral, mais eficazes como material antibacteriano frente às bactérias *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Escherichia coli* resistente à ampicilina do que as AgNP/PAM.

A síntese de nanotubos de dióxido de titânio utilizando a radiação de microondas foi obtida com total sucesso quando uma temperatura mínima é alcançada, sendo esta 180°C. Os TiO₂NT apresentam diâmetro médio e espessura de paredes homogêneos, porém comprimentos diversos. Logo após a síntese, possuem forma cristalina de titanato, porém após tratamento térmico, convertem-se em 100% a anatase. O estudo da área superficial específica mostrou que os TiO₂NT permanecem semelhante às dos titanatos, como alta área superficial (234 m²/g), mesmo após o tratamento térmico que modifica para a estrutura anatase.

As sínteses via radiação de microondas de AgNP e TiO₂NT foram combinadas para gerar um fotocatalisador de alta atividade catalítica para degradar poluentes orgânicos. Utilizando um corante orgânico protótipo neste tipo de estudos – alaranjado de metila – foi possível demonstrar que o sistema de TiO₂NT sensibilizado por AgNP tem uma atividade fotocatalítica maior que quando se usam TiO₂NT puros e que essa maior atividade é proporcional à concentração de AgNP. Essas experiências mostraram a capacidade do fotocatalisador sensibilizado com AgNP de capturar fótons na região visível do espectro eletromagnético.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hoffert, M.I., et al., *Energy implications of the future stabilization of atmospheric CO₂ content*. Nature, **1998**. 395(6705): p. 881 - 884.
2. Zhu, X.-G., S.P. Long, and D.R. Ort, *What is the maximum efficiency with photosynthesis can convert solar energy into biomass?* Current Opinion in Biotechnology, **2008**. 19(2): p. 153 - 159.
3. Fujishima, A. and K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. Nature, **1972**. 238(5358): p. 37-38.
4. Fujishima, A., X. Zhang, and D.A. Tryk, *Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup*. International Journal of Hydrogen Energy, **2007**. 32(14): p. 2664 - 2672.
5. Fujishima, A., X. Zhang, and D.A. Tryk, *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*. Surface Science Reports, **2008**. 63(12): p. 515 - 582
6. Gaya, U.I. and A.H. Abdullah, *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminant over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, **2008**. 9(1): p. 1 - 12.
7. Lewis, L.N., *Chemical catalysis by colloids and clusters*. Chemical Reviews, **1993**. 93(8): p. 2693-2730.
8. Crooks, R.M., et al., *Dendrimer-Encapsulated Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications to Catalysis*. Accounts of Chemical Research, **2000**. 34(3): p. 181-190.
9. Maier, S.A., et al., *Plasmonics—A Route to Nanoscale Optical Devices*. Advanced Materials, **2001**. 13(19): p. 1501-1505.
10. Kamat, P.V., *Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry B, **2002**. 106(32): p. 7729-7744.
11. Moskovits, M., *Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective*. Journal of Raman Spectroscopy, **2005**. 36(6-7): p. 485-496.
12. Tian, Z.Q., *Surface-enhanced Raman spectroscopy: advancements and applications*. Journal of Raman Spectroscopy, **2005**. 36(6-7): p. 466-470.
13. Haes, A.J. and R.P. Van Duyne, *A Nanoscale Optical Biosensor: Sensitivity and Selectivity of an Approach Based on the Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Triangular Silver Nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society, **2002**. 124(35): p. 10596-10604.
14. Huang, X., et al., *Cancer Cell Imaging and Photothermal Therapy in the Near-Infrared Region by Using Gold Nanorods*. Journal of the American Chemical Society, **2006**. 128(6): p. 2115-2120.
15. Zhu, Q., et al., *Microwave Synthesis of Cuprous Oxide Micro-/Nanocrystals with Different Morphologies and Photocatalytic Activities*. Journal of Materials Science & Technology, **2011**. 27(4): p. 289-295.
16. Polshettiwar, V. and R.S. Varma, *Green chemistry by nano-catalysis*. Green Chemistry, **2010**. 12(5): p. 743-754.
17. Parsons, J.G., et al., *Microwave-assisted synthesis of iron(III) oxyhydroxides/oxides characterized using transmission electron microscopy, X-ray diffraction, and X-ray absorption spectroscopy*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, **2009**. 70(3-4): p. 555-560.

18. Pal, A., S. Shah, and S. Devi, *Synthesis of Au, Ag and Au–Ag alloy nanoparticles in aqueous polymer solution*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2007**. 302(1–3): p. 51-57.
19. Meng, X.K., S.C. Tang, and S. Vongehr, *A Review on Diverse Silver Nanostructures*. *Journal of Materials Science & Technology*, **2010**. 26(6): p. 487-522.
20. Patete, J.M., et al., *Viable methodologies for the synthesis of high-quality nanostructures*. *Green Chemistry*. 13(3): p. 482-519.
21. Bilecka, I., et al., *Microwave-assisted solution synthesis of doped LiFePO₄ with high specific charge and outstanding cycling performance*. *Journal of Materials Chemistry*. 21(16): p. 5881-5890.
22. Sullivan, J. and D. Worsley, *Synthesis of nanostructured ruthenium microwires in domestic microwave oven*. *Materials Science and Technology*, **2009**. 25(1): p. 121-124.
23. C Oliver Kappe, D.D., S Shaun Murphree, *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists*. WILEY-VCH, **2009**, 310.
24. Nuchter, M., et al., *Microwave assisted synthesis - a critical technology overview*. *Green Chemistry*, **2004**. 6(3): p. 128-141.
25. Collins, E.N.a.M., *Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice*. American Chemical Society: Washington, DC, **1988**.
26. Mingos, D.M.P. and D.R. Baghurst, *Tilden Lecture. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry*. *Chemical Society Reviews*, **1991**. 20(1): p. 1-47.
27. Gabriel, C., et al., *Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating*. *Chemical Society Reviews*, **1998**. 27(3): p. 213-224.
28. Stass, D.V., et al., *Radiofrequency magnetic field effects on chemical reaction yields*. *Chemical Physics Letters*, **2000**. 329(1–2): p. 15-22.
29. Timmel, C.R. and P.J. Hore, *Oscillating magnetic field effects on the yields of radical pair reactions*. *Chemical Physics Letters*, **1996**. 257(3–4): p. 401-408.
30. Woodward, J.R., et al., *Resonant radiofrequency magnetic field effects on a chemical reaction*. *Chemical Physics Letters*, **1997**. 272(5–6): p. 376-382.
31. Prociak, D.B.a.A., *Microwave-Enhanced Polymer Chemistry and Technology*. Blackwell Publishing, Oxford, **2007**.
32. McGowan, N.E.L.a.C.B., *Laboratory Experiments Using Microwave Heating*. Spi edition ed. CRC Press, **2013**, 232.
33. Eckhardt, S., et al., *Nanobio Silver: Its Interactions with Peptides and Bacteria, and Its Uses in Medicine*. *Chemical Reviews*, **2013**. 113(7): p. 4708-4754.
34. Rycenga, M., et al., *Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications*. *Chemical Reviews*, **2011**. 111(6): p. 3669-3712.
35. Álvarez-Corral, M.r., M. Muñoz-Dorado, and I. Rodríguez-García, *Silver-Mediated Synthesis of Heterocycles*. *Chemical Reviews*, **2008**. 108(8): p. 3174-3198.
36. Wiley, B., Y. Sun, and Y. Xia, *Synthesis of Silver Nanostructures with Controlled Shapes and Properties*. *Accounts of Chemical Research*, **2007**. 40(10): p. 1067-1076.
37. Ray, P.C., *Size and Shape Dependent Second Order Nonlinear Optical Properties of Nanomaterials and Their Application in Biological and Chemical Sensing*. *Chemical Reviews*, **2010**. 110(9): p. 5332-5365.
38. Kumbhar, A.S., M.K. Kinnan, and G. Chumanov, *Multipole Plasmon Resonances of Submicron Silver Particles*. *Journal of the American Chemical Society*, **2005**. 127(36): p. 12444-12445.

39. Kato, S., et al., *Photocatalytic degradation of gaseous sulfur compounds by silver-deposited titanium dioxide*. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2005**. 57(2): p. 109-115.
40. Amarjargal, A., L.D. Tijing, and C.S. Kim, *Effect of annealing on the phase transition and morphology of Ag NPs on/in TiO₂ rods synthesized by a polyol method*. *Ceramics International*, **2012**. 38(8): p. 6365-6375.
41. Jovanović, Ž., et al., *Structural and optical characteristics of silver/poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) nanosystems synthesized by γ -irradiation*. *Radiation Physics and Chemistry*, **2012**. 81(11): p. 1720-1728.
42. Darmanin, T., et al., *Microwave-assisted synthesis of silver nanoprisms/nanoplates using a "modified polyol process"*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2012**. 395(0): p. 145-151.
43. Harpeness, R. and A. Gedanken, *Microwave Synthesis of Core–Shell Gold/Palladium Bimetallic Nanoparticles*. *Langmuir*, **2004**. 20(8): p. 3431-3434.
44. Hu, B., et al., *Microwave-Assisted Rapid Facile "Green" Synthesis of Uniform Silver Nanoparticles: Self-Assembly into Multilayered Films and Their Optical Properties*. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2008**. 112(30): p. 11169-11174.
45. Kundu, S., K. Wang, and H. Liang, *Size-Controlled Synthesis and Self-Assembly of Silver Nanoparticles within a Minute Using Microwave Irradiation*. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2008**. 113(1): p. 134-141.
46. Baruwati, B., V. Polshettiwar, and R.S. Varma, *Glutathione promoted expeditious green synthesis of silver nanoparticles in water using microwaves*. *Green Chemistry*, **2009**. 11(7): p. 926-930.
47. Baruwati, B. and R.S. Varma, *High Value Products from Waste: Grape Pomace Extract—A Three-in-One Package for the Synthesis of Metal Nanoparticles*. *ChemSusChem*, **2009**. 2(11): p. 1041-1044.
48. Moulton, M.C., et al., *Synthesis, characterization and biocompatibility of "green" synthesized silver nanoparticles using tea polyphenols*. *Nanoscale*, **2010**. 2(5): p. 763-770.
49. Evanoff, D.D. and G. Chumanov, *Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays*. *ChemPhysChem*, **2005**. 6(7): p. 1221-1231.
50. Lee, P.C. and D. Meisel, *Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols*. *The Journal of Physical Chemistry*, **1982**. 86(17): p. 3391-3395.
51. Creighton, J.A., C.G. Blatchford, and M.G. Albrecht, *Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength*. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, **1979**. 75(0): p. 790-798.
52. Rastogi, P.K., V. Ganesan, and S. Krishnamoorthi, *Microwave assisted polymer stabilized synthesis of silver nanoparticles and its application in the degradation of environmental pollutants*. *Materials Science and Engineering: B*, **2012**. 177(6): p. 456-461.
53. Allam, N.K. and C.A. Grimes, *Room Temperature One-Step Polyol Synthesis of Anatase TiO₂ Nanotube Arrays: Photoelectrochemical Properties*. *Langmuir*, **2009**. 25(13): p. 7234-7240.
54. Komarneni, S., et al., *Microwave–Polyol Process for Pt and Ag Nanoparticles*. *Langmuir*, **2002**. 18(15): p. 5959-5962.
55. Tsuji, M., et al., *Crystal Structures and Growth Mechanisms of Au@Ag Core–Shell Nanoparticles Prepared by the Microwave–Polyol Method*. *Crystal Growth & Design*, **2006**. 6(8): p. 1801-1807.

56. Tsuji, M., et al., *Effects of chain length of polyvinylpyrrolidone for the synthesis of silver nanostructures by a microwave-polyol method*. *Materials Letters*, **2006**. 60(6): p. 834-838.
57. Zhao, T., et al., *Size-controlled preparation of silver nanoparticles by a modified polyol method*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2010**. 366(1-3): p. 197-202.
58. Nadagouda, M.N. and R.S. Varma, *Microwave-Assisted Shape-Controlled Bulk Synthesis of Ag and Fe Nanorods in Poly(ethylene glycol) Solutions*. *Crystal Growth & Design*, **2007**. 8(1): p. 291-295.
59. Chen, Y., J.-G. Guan, and H.-Q. Xie, *An efficient way to prepare silver nanorods in high concentration by polyol method without adding other metal or salt*. *Materials Chemistry and Physics*, **2012**. 134(2-3): p. 686-694.
60. Silver, S. and L.T. Phung, *BACTERIAL HEAVY METAL RESISTANCE: New Surprises*. *Annual Review of Microbiology*, **1996**. 50(1): p. 753-789.
61. Catauro, M., et al., *Antibacterial and bioactive silver-containing Na₂O·CaO·2SiO₂ glass prepared by sol-gel method*. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **2004**. 15(7): p. 831-837.
62. Crabtree, J., et al., *The efficacy of silver-ion implanted catheters in reducing peritoneal dialysis-related infections*. *Peritoneal Dialysis International*, **2003**. 23(4): p. 368-374.
63. Zhao, G. and S.E. Stevens, Jr., *Multiple parameters for the comprehensive evaluation of the susceptibility of Escherichia coli to the silver ion*. *Biometals*, **1998**. 11(1): p. 27-32.
64. Shahverdi, A.R., et al., *Synthesis and effect of silver nanoparticles on the antibacterial activity of different antibiotics against Staphylococcus aureus and Escherichia coli*. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, **2007**. 3(2): p. 168-171.
65. Pal, S., Y.K. Tak, and J.M. Song, *Does the Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Depend on the Shape of the Nanoparticle? A Study of the Gram-Negative Bacterium Escherichia coli*. *Applied and Environmental Microbiology*, **2007**. 73(6): p. 1712-1720.
66. Zhang, L., et al., *Ambient Light Reduction Strategy to Synthesize Silver Nanoparticles and Silver-Coated TiO₂ with Enhanced Photocatalytic and Bactericidal Activities*. *Langmuir*, **2003**. 19(24): p. 10372-10380.
67. Panáček, A., et al., *Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity*. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2006**. 110(33): p. 16248-16253.
68. Marambio-Jones, C. and E.V. Hoek, *A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment*. *Journal of Nanoparticle Research*, **2010**. 12(5): p. 1531-1551.
69. Hamouda, T. and J.R. Baker, *Antimicrobial mechanism of action of surfactant lipid preparations in enteric Gram-negative bacilli*. *Journal of Applied Microbiology*, **2000**. 89(3): p. 397-403.
70. Sondi, I. and B. Salopek-Sondi, *Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria*. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**. 275(1): p. 177-182.
71. Jose Ruben, M., et al., *The bactericidal effect of silver nanoparticles*. *Nanotechnology*, **2005**. 16(10): p. 2346.
72. Kim, J.S., et al., *Antimicrobial effects of silver nanoparticles*. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, **2007**. 3(1): p. 95-101.

73. Carja, G., et al., *Nanosized silver–anionic clay matrix as nanostructured ensembles with antimicrobial activity*. International Journal of Antimicrobial Agents, **2009**. 34(6): p. 534-539.
74. Gils, P.S., D. Ray, and P.K. Sahoo, *Designing of silver nanoparticles in gum arabic based semi-IPN hydrogel*. International Journal of Biological Macromolecules, **2010**. 46(2): p. 237-244.
75. Logeswari, P., S. Silambarasan, and J. Abraham, *Synthesis of silver nanoparticles using plants extract and analysis of their antimicrobial property*. Journal of Saudi Chemical Society, (0).
76. Dal Lago, V., et al., *Size-selective silver nanoparticles: future of biomedical devices with enhanced bactericidal properties*. Journal of Materials Chemistry, **2011**. 21(33): p. 12267-12273.
77. de Oliveira, L.F., et al., *Sweeter But Deadlier: Decoupling Size, Charge and Capping Effects in Carbohydrate Coated Bactericidal Silver Nanoparticles*. Journal of Biomedical Nanotechnology, **2013**. 9(11): p. 1817-1826.
78. Chen, X. and S.S. Mao, *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*. Chemical Reviews, **2007**. 107(7): p. 2891-2959.
79. Thompson, T.L. and J.T. Yates, *Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO₂New Photochemical Processes*. Chemical Reviews, **2006**. 106(10): p. 4428-4453.
80. Kim, K.D., S.H. Kim, and H.T. Kim, *Applying the Taguchi method to the optimization for the synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis of TEOT in micelles*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **2005**. 254(1–3): p. 99-105.
81. Scheffer, F.R., D.E. Weibel, and J. Dupont, *NANOESTRUTURAS DE TiO₂: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO.*, in *Instituto de Química*. 2011, UFRGS: Porto Alegre. p. 40.
82. Feil, A.F., et al., *Growth of TiO₂ nanotube arrays with simultaneous Au nanoparticles impregnation: photocatalysts for hydrogen production*. Journal of the Brazilian Chemical Society, **2010**. 21: p. 1359-1365.
83. Corradi, A.B., et al., *Conventional and Microwave-Hydrothermal Synthesis of TiO₂ Nanopowders*. Journal of the American Ceramic Society, **2005**. 88(9): p. 2639-2641.
84. ZHU, J., G. MA, and X. ZHAO, *MICROWAVE HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF RUTILE TiO₂ NANORODS*. International Journal of Modern Physics B, **2005**. 19(15n17): p. 2763-2768.
85. Wu, X., et al., *Synthesis of titania nanotubes by microwave irradiation*. Solid State Communications, **2005**. 136(9–10): p. 513-517.
86. Chung, C.-C., T.-W. Chung, and T.C.K. Yang, *Rapid Synthesis of Titania Nanowires by Microwave-Assisted Hydrothermal Treatments*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **2008**. 47(7): p. 2301-2307.
87. Jena, A., et al., *Microwave Assisted Synthesis of Nanostructured Titanium Dioxide with High Photocatalytic Activity*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **2010**. 49(20): p. 9636-9643.
88. Rodríguez-González, V., et al., *Rapid microwave-assisted synthesis of one-dimensional silver–H₂Ti₃O₇ nanotubes*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **2012**. 353–354(0): p. 163-170.
89. Cassano, A.E. and O.M. Alfano, *Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors*. Catalysis Today, **2000**. 58(2-3): p. 167-197.
90. Bond, G.C., *Book Review: Principles and practice of heterogeneous catalysis*. J. M. Thomas and W. J. Thomas, VCH, Weinheim, 1997, xxiii+669 pp., price DM88.00.

- ISBN 3 527 29239 X. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, **1998**. 73(4): p. 444-444.
91. Fujishima, A., K. Hashimoto, and T. Watanabe, *TiO₂ photocatalysis: fundamentals and applications*. BKC, **1999**.
 92. Fujishima, A., X. Zhang, and D.A. Tryk, *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*. Surface Science Reports, **2008**. 63(12): p. 515-582.
 93. Linsebigler, A.L., G. Lu, and J.T. Yates, *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*. Chemical Reviews, **1995**. 95(3): p. 735-758.
 94. Osterloh, F.E., *Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water*. Chemistry of Materials, **2008**. 20(1): p. 35-54.
 95. Fujishima, A., T.N. Rao, and D.A. Tryk, *Titanium dioxide photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, **2000**. 1(1): p. 1-21.
 96. Winsche, W.E., K.C. Hoffman, and F.J. Salzano, *Hydrogen: Its Future Role in the Nation's Energy Economy*. Science, **1973**. 180(4093): p. 1325-1332.
 97. Languer, M.P., et al., *Photo-induced reforming of alcohols with improved hydrogen apparent quantum yield on TiO₂ nanotubes loaded with ultra-small Pt nanoparticles*. International Journal of Hydrogen Energy, **2013**. 38(34): p. 14440-14450.
 98. Yang, H., et al., *Photocatalytic activity evaluation of tetragonal CuFe₂O₄ nanoparticles for the H₂ evolution under visible light irradiation*. Journal of Alloys and Compounds, **2009**. 476(1-2): p. 715-719.
 99. Cesano, F., et al., *Designing TiO₂ Based Nanostructures by Control of Surface Morphology of Pure and Silver Loaded Titanate Nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry C, **2009**. 114(1): p. 169-178.
 100. Dal'Acqua, N., et al., *Photocatalytic Nanostructured Self-Assembled Poly(allylamine hydrochloride)/Poly(acrylic acid) Polyelectrolyte Films Containing Titanium Dioxide-Gold Nanoparticles for Hydrogen Generation*. The Journal of Physical Chemistry C, **2013**. 117(44): p. 23235-23243.
 101. Gärtner, F., et al., *Hydrogen Evolution from Water/Alcohol Mixtures: Effective In Situ Generation of an Active Au/TiO₂ catalyst*. ChemSusChem, **2012**. 5(3): p. 530-533.
 102. Gomathisankar, P., et al., *Photocatalytic hydrogen production with aid of simultaneous metal deposition using titanium dioxide from aqueous glucose solution*. International Journal of Hydrogen Energy, **2013**. 38(14): p. 5517-5524.
 103. Zou, J.-J., et al., *Pt nanoparticles on TiO₂ with novel metal-semiconductor interface as highly efficient photocatalyst*. Materials Letters, **2005**. 59(27): p. 3437-3440.
 104. Daskalaki, V.M. and D.I. Kondarides, *Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions*. Catalysis Today, **2009**. 144(1-2): p. 75-80.
 105. Arabatzis, I.M., et al., *Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange*. Applied Catalysis B: Environmental, **2003**. 42(2): p. 187-201.
 106. Pugazhenthiran, N., S. Murugesan, and S. Anandan, *High surface area Ag-TiO₂ nanotubes for solar/visible-light photocatalytic degradation of ceftriaxone sodium*. Journal of Hazardous Materials, (0).
 107. Komarneni, S., R.K. Rajha, and H. Katsuki, *Microwave-hydrothermal processing of titanium dioxide*. Materials Chemistry and Physics, **1999**. 61(1): p. 50-54.
 108. Guo, H., et al., *Shape-controlled synthesis of Ag@TiO₂ cage-bell hybrid structure with enhanced photocatalytic activity and superior lithium storage*. Green Chemistry, **2013**. 15(10): p. 2810-2816.

109. Wender, H., et al., *Self-Organized TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis by Anodization in an Ionic Liquid and Assessment of Photocatalytic Properties*. ACS Applied Materials & Interfaces, **2011**. 3(4): p. 1359-1365.
110. Kessler, F., et al., *Controlling the surface wettability of poly(sulfone) films by UV-assisted treatment: benefits in relation to plasma treatment*. Polymer International, **2013**. 62(2): p. 310-318.
111. Hapke, B., *Theory of reflectance and emittance spectroscopy*. Cambridge University Press, **1993**.
112. Kandiel, T.A., et al., *Direct Synthesis of Photocatalytically Active Rutile TiO₂ Nanorods Partly Decorated with Anatase Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry C, **2010**. 114(11): p. 4909-4915.
113. Stuart, B. and D.J. Ando, *Modern infrared spectroscopy*. Published on behalf of ACOL (University of Greenwich) by Wiley, **1996**.
114. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, **1938**. 60(2): p. 309-319.
115. Barrett, E.P., L.G. Joyner, and P.P. Halenda, *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*. Journal of the American Chemical Society, **1951**. 73(1): p. 373-380.
116. Cullity, S.R.S.a.B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*. third ed. Prentice Hall: New Jersey, **2001**, 678.
117. Yang, Q., et al., *The formation of fractal Ag nanocrystallites via γ -irradiation route in isopropyl alcohol*. Materials Chemistry and Physics, **2003**. 78(2): p. 495-500.
118. Zhang, F., et al., *Surface properties of silver doped titanium oxide films*. Surface and Coatings Technology, **2001**. 148(1): p. 65-70.
119. Mukherjee, S., et al., *Onset Kinetics of Thermal Degradation of Ultrathin Polyacrylamide Films*. Macromolecules, **2009**. 42(20): p. 7889-7896.
120. Chen, M., et al., *Preparation and Study of Polyacryamide-Stabilized Silver Nanoparticles through a One-Pot Process*. The Journal of Physical Chemistry B, **2006**. 110(23): p. 11224-11231.
121. Lu, X., I. Cheng, and Y. Mi, *Discovery of the bi-layered structure in spin-coated polyacrylamide films on the gold surface*. Polymer, **2007**. 48(3): p. 682-686.
122. Morse, M.D., *Clusters of transition-metal atoms*. Chemical Reviews, **1986**. 86(6): p. 1049-1109.
123. Kumar, P., et al., *Photocatalytic degradation of methyl orange dye using silver (Ag) nanoparticles synthesized from Ulva lactuca*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, **2010**. DOI 10.1016/j.colsurfb.2012.11.022.
124. Van Dyke, J. D., and K.L. Kasperski, *Thermogravimetric study of polyacrylamide with evolved gas analysis*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **1993**. 31(7): p. 1807-1823.
125. Caulfield, M.J., G.G. Qiao, and D.H. Solomon, *Some Aspects of the Properties and Degradation of Polyacrylamides*. Chemical Reviews, **2002**. 102(9): p. 3067-3084.
126. Milczarek, G., T. Rebis, and J. Fabianska, *One-step synthesis of lignosulfonate-stabilized silver nanoparticles*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, **2013**. 105(0): p. 335-341.
127. Patnaik, A. and C. Li, *Interface configuration in gold/polycarbonate bilayer structure: an in situ study through Ar⁺ ion depth profiling*. Applied Surface Science, **1999**. 140(1-2): p. 197-203.
128. Eisa, W.H., et al., *In situ approach induced growth of highly monodispersed Ag nanoparticles within free standing PVA/PVP films*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **2012**. 95(0): p. 341-346.

129. Hsu, S.L.-C. and R.-T. Wu, *Preparation of Silver Nanoparticle with Different Particle Sizes for Low-Temperature Sintering*, in *2010 International Conference on Nanotechnology and Biosensors*, IACSIT, Editor. 2011: Singapore. p. 55-58.
130. Silva, M.F., et al., *Thermal and FTIR study of polyvinylpyrrolidone/lignin blends*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2005**. 79(2): p. 367-370.
131. Bavykin, D.V., J.M. Friedrich, and F.C. Walsh, *Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications*. *Advanced Materials*, **2006**. 18(21): p. 2807-2824.
132. Feil, A.F., et al., *Growth of TiO₂ nanotube arrays with simultaneous Au nanoparticles impregnation: Photocatalysts for hydrogen production*. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2010**. 21(7): p. 1359-1365.
133. Hu, X., G. Li, and J.C. Yu, *Design, Fabrication, and Modification of Nanostructured Semiconductor Materials for Environmental and Energy Applications*. *Langmuir*, **2009**. 26(5): p. 3031-3039.
134. Liu, H., et al., *Silver-modified TiO₂ nanorods with enhanced photocatalytic activity in visible light region*. *Ceramics International*, **2013**. 39(8): p. 8789-8795.
135. Toledo-Antonio, J.A., et al., *Highly Quasi-Monodisperse Ag Nanoparticles on Titania Nanotubes by Impregnative Aqueous Ion Exchange*. *Langmuir*, **2009**. 25(17): p. 10195-10201.
136. Pulido Melián, E., et al., *Effect of deposition of silver on structural characteristics and photoactivity of TiO₂-based photocatalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2012**. 127(0): p. 112-120.
137. Saha, S., J.M. Wang, and A. Pal, *Nano silver impregnation on commercial TiO₂ and a comparative photocatalytic account to degrade malachite green*. *Separation and Purification Technology*, **2012**. 89(0): p. 147-159.
138. Wang, P., et al., *Preparation of monodisperse Ag/Anatase TiO₂ core-shell nanoparticles*. *Materials Chemistry and Physics*, **2008**. 109(2-3): p. 181-183.
139. Boronin, A.I., S.V. Koscheev, and G.M. Zhidomirov, *XPS and UPS study of oxygen states on silver*. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **1998**. 96(1-3): p. 43-51.
140. Liu, X., et al., *Facile fabrication of well-dispersed silver nanoparticles loading on TiO₂ nanotube arrays by electrodeposition*. *Materials Letters*, **2012**. 80(0): p. 66-68.
141. Aysin, B., A. Ozturk, and J. Park, *Silver-loaded TiO₂ powders prepared through mechanical ball milling*. *Ceramics International*, **2013**. 39(6): p. 7119-7126.

ANEXOS

Anexo 1 – Artigo: Photo-induced reforming of alcohols with improved hydrogen apparent quantum yield on TiO₂ nanotubes loaded with ultra-small Pt nanoparticles.

Mariana P Languer ; Scheffer, Francine R. ; Adriano F. Feil ; Daniel L. Baptista ; Migowski, Pedro ; Guilherme J. Machado ; Diogo P. de Moraes ; Dupont, Jairton ; Teixeira, Sérgio R. ; Weibel, D. E..

International Journal of Hydrogen Energy, 2013.

Anexo 2 – Artigo: Photocatalytic Nanostructured Self-Assembled Poly(allylamine hydrochloride)/Poly(acrylic acid) Polyelectrolyte Films Containing Titanium Dioxide-Gold Nanoparticles for Hydrogen Generation.

Dal Acqua, N.; Scheffer, F. R.; Boniatti, R.; Da Silva, B. V. M.; De Melo, J. V.; Crespo, J. S.; Giovanela, M.; Pereira, M. B.; Weibel, D. E.; Machado, G..

Journal of Physical Chemistry. C, 2013.

