

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Caio Menna Barreto Hussene

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DISPERSÕES COLOIDAIS DE  
NANOPARTICULAS DE PRATA TESTADAS COMO ADITIVOS  
FOTOCATALÍTICOS**

Belo Horizonte

2023

UFMG/ICEX/DQ. 1.550

D. 842

Caio Menna Barreto Hussene

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DISPERSÕES COLOIDAIS DE  
NANOPARTICULAS DE PRATA TESTADAS COMO ADITIVOS  
FOTOCATALÍTICOS**

Dissertação apresentada ao  
Departamento de Química do Instituto  
de Ciências Exatas da Universidade  
Federal de Minas Gerais como requisito  
parcial para a obtenção do grau de  
Mestre em Química.

Orientador: Nelcy Della Santana  
Mohallem

Belo Horizonte

2023

Ficha Catalográfica

H972p Hussene, Caio Menna Barreto.  
2023 Preparação e caracterização de dispersões coloidais de nanopartículas de prata  
D testadas como aditivos fotocatalíticos [manuscrito] / Caio Menna Barreto Hussene.  
2023.

87 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Nelcy Della Santina Mohallem.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 79-87.

1. Físico-química – Teses. 2. Prata – Teses. 3. Nanopartículas – Teses. 4. Fotocatálise – Teses. 5. Dióxido de titânio – Teses. 6. Coloides – Teses. 7. Elétrons – Difração – Teses. 8. Microscopia eletrônica de varredura – Teses. 9. Microscópio eletrônico – Transmissão – Teses. 10. Tintas – Aditivos – Teses. I. Mohallem, Nelcy Della Santina, Orientadora. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



**"Preparação e Caracterização de Dispersões Coloidais de Nanopartículas de Prata Testadas como Aditivos Fotocatalíticos"**

**Caio Menna Barreto Hussene**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Nelcy Della Santina Mohallem - Orientadora

UFMG

Prof. Rodrigo Lassarote Lavall

UFMG

Prof. Daniel Dornellas Athayde

UFMG

Belo Horizonte, 30 de junho de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Nelcy Della Santina Mohallem, Professora do Magistério Superior**, em 04/07/2023, às 22:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Dornellas Athayde, Usuário Externo**, em 05/07/2023, às 09:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Lassarote Lavall, Professor do Magistério Superior**, em 10/07/2023, às 00:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2439474** e o código CRC **841217B2**.

## RESUMO

Neste trabalho foram produzidas dispersões coloidais de nanopartículas de prata (Ag-nps), empregando a síntese por fotoredução. Foram realizados experimentos distintos variando parâmetros reacionais como tempo de exposição à radiação UVC, volume e concentração inicial de reagentes. As nanopartículas produzidas foram caracterizadas com espectroscopia de absorção UV-vis, difração de elétrons, microscopias eletrônicas de transmissão (MET) e varredura (MEV). O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), muito utilizado como pigmento em tintas acrílicas, possui atividade fotocatalítica que pode ser potencializada pelo contato com as nanopartículas de prata o que motivou a aplicação das dispersões de Ag-nps como aditivos fotocatalíticos à uma tinta. Foi produzida uma tinta contendo nanopartículas de prata e outra tinta de mesma formulação, mas sem a adição de prata. para comparação das atividades fotocatalíticas de cada material. Utilizando o azul de metileno como contaminante modelo, foi constatada a maior atividade de descontaminação para a tinta com as Ag-nps.

**Palavras-chave:** Nanopartículas de prata; síntese por fotoredução; ressonância plasmônica; fotocatalise; dióxido de titânio.

## ABSTRACT

At the present work, silver nanoparticles (Ag-nps) colloidal dispersions were produced by photoreduction synthesis. Different experiments were conducted varying reaction parameters such as exposure time to UVC light, volume and concentration of metal and polymer sources. The Ag-nps dispersions were characterized by UV-vis absorption spectroscopy, electron diffraction, transmissions and scanning electron microscopies. Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), vastly used as pigment for acrylic paint for real state applications, presents photocatalytic activity. It can be enhanced by interacting with Ag-nps. Two paints were produced, one containing Ag-nps and another one without. Its decontamination activities were compared using methylene blue as standard contaminant. Silver nanoparticles containing paint presented better decontamination activity.

**Key-words:** Silver nanoparticles; synthesis by photoreduction; plasmonic resonance; photocatalysis; titanium dioxide.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Superfície: diferença na quantidade de ligações/interações na superfície de um sólido, e em seu volume.....	16
<b>Figura 2</b>	Cubo de aresta (a) e a variação de sua área superficial ao ser dividido pela metade.....	17
<b>Figura 3</b>	Partículas sólidas dispersas em um sol.....	22
<b>Figura 4</b>	Processo de coagulação e sedimentação.....	23
<b>Figura 5</b>	Surfactante atuando na interface e a formação das micelas.....	24
<b>Figura 6</b>	Fórmula molecular do poliacrilato (PA) de sódio .....	25
<b>Figura 7</b>	Redução da prata, intermediada por um composto carboxílico .....	25
<b>Figura 8</b>	Fórmula molecular etanolamina .....	26
<b>Figura 9</b>	Formação das bandas de valência e de condução em um sólido metálico .....	27
<b>Figura 10</b>	Incidência da luz gerando movimentação eletrônica e o aparecimento de uma força elétrica restauradora .....	28
<b>Figura 11</b>	Formas de partículas esférica, bastão, triangular e cúbica, respectivamente .....	29
<b>Figura 12</b>	Formação de um dipolo, em partículas de diferentes formas, ao incidir um campo elétrico .....	31
<b>Figura 13</b>	Mudanças no espectro Uv-vis de uma partícula, saindo de uma esfera e alargando um de seus eixos, formando um nanobastão .....	32
<b>Figura 14</b>	Deslocamento da banda de absorção ao aumentar o diâmetro da partícula esférica .....	33
<b>Figura 15</b>	Corte das pontas de uma partícula triangular levando a um hexágono .....	34
<b>Figura 16</b>	Transformação do cubo ao octaedro .....	35

<b>Figura 17</b>	Superposição de bandas devido à polidispersão e seu resultado no espectro Uv-vis esperado .....	36
<b>Figura 18</b>	Mecanismo proposto para a degradação do corante azul de metileno utilizando Ag-nps .....	38
<b>Figura 19</b>	Fórmulas moleculares do poliacrilato de sódio (PA), polimetacrilato de sódio (PMA) e do poli(metil)metacrilato (PMMA) .....	39
<b>Figura 20</b>	mecanismo de fotocatalise para o TiO <sub>2</sub> .....	40
<b>Figura 21</b>	Movimento de moléculas no escoamento de um fluido, quando uma força tangencial é aplicada sobre ele .....	42
<b>Figura 22</b>	Tipos de fluidos viscoelásticos e sua relação com viscosidade e taxa de cisalhamento .....	43
<b>Figura 23</b>	Curvatura causada pela tensão superficial do líquido .....	44
<b>Figura 24</b>	Viscosímetro de Stormer .....	45
<b>Figura 25</b>	Finura de moagem: utilização do grindômetro na determinação da qualidade da dispersão da tinta produzida. ....	46
<b>Figura 26</b>	Acompanhamento da síntese pela cor e turbidez da dispersão .....	52
<b>Figura 27</b>	Espectro Uv-vis no primeiro dia para os experimentos de 5mM, 40 mL, variando o tempo de exposição ao UVC .....	54
<b>Figura 28</b>	Espectro Uv-vis no segundo dia para os experimentos de 5mM, 40 mL, variando o tempo de exposição ao UVC .....	55
<b>Figura 29</b>	Espectro Uv-vis no terceiro dia para os experimentos de 5mM, 40 mL, variando o tempo de exposição ao UVC. ....	57
<b>Figura 30</b>	Espectro Uv-vis no quarto dia para os experimentos de 5mM, 40 mL, variando o tempo de exposição ao UVC .....	58
<b>Figura 31</b>	Espectro Uv-vis para o experimento de 10 mM (120 mL), comparando-o com o de 5 mM (40 mL) exposto por 30 min à radiação .....	60
<b>Figura 32</b>	Espectros Uv-vis das dispersões preparadas com variação	

	de concentração.	62
<b>Figura 33</b>	Micrografias de transmissão relativas ao experimento 5/40/0 .....	64
<b>Figura 34</b>	Micrografias de transmissão relativas ao experimento 5/40/30 .....	65
<b>Figura 35</b>	Micrografias de transmissão relativas ao experimento 5/40/60 .....	65
<b>Figura 36</b>	Micrografia da dispersão 5/40/60, com escala de 200 nm ....	67
<b>Figura 37</b>	Micrografias de transmissão relativas ao experimento 10/120/30 .....	68
<b>Figura 38</b>	Espectro do experimento 10/120/60, com a região relativa aos aglomerados destacada com um quadrado amarelo .....	69
<b>Figura 39</b>	Micrografia com franjas de difração de uma partícula do experimento 5/40/30 (a). Análise de difração de elétrons a partir da imagem (b) e direto no microscópio (c) .....	70
<b>Figura 40</b>	Micrografias de varredura relativas ao experimento (5/40/0). Figura 40.(b) é uma ampliação da 40.(a) .....	71
<b>Figura 41</b>	Micrografias de varredura relativas ao experimento (5/40/30). Figura 41.(b) é uma ampliação da 41.(a) .....	71
<b>Figura 42</b>	Micrografias de varredura relativas ao experimento (5/40/60). Figura 42.(b) é uma ampliação da 42.(a) .....	72
<b>Figura 43</b>	Gotas de água destilada, tinta com prata e a branca, respectivamente .....	73
<b>Figura 44</b>	Micrografias da superfície da tinta .....	74
<b>Figura 45</b>	EDS da tinta mostrando presença de titânio em azul e prata	75
<b>Figura 46</b>	Espectros de absorção Uv-vis de amostras contaminadas com azul de metileno, com diferentes tempos de exposição à radiação ultravioleta, na presença da tinta sem prata na 46.a e com a prata na 46.b .....	76

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Razão de moléculas na superfície em relação ao volume.....	17
<b>Tabela 2</b>	Tipos e exemplos de dispersões coloidais.....	21
<b>Tabela 3</b>	Parâmetros das reações realizadas.....	47
<b>Tabela 4</b>	Componentes da tinta, suas funções e massa utilizadas.....	50
<b>Tabela 5</b>	Parâmetros obtidos nos espectros no dia da síntese (40mL) ....	54
<b>Tabela 6</b>	Parâmetros obtidos nos espectros no dia seguinte à síntese(40mL) .....	56
<b>Tabela 7</b>	Parâmetros obtidos nos espectros dois dias após a síntese(40mL) .....	57
<b>Tabela 8</b>	Parâmetros obtidos nos espectros três dias após a síntese (40mL) .....	59
<b>Tabela 9</b>	Dados espectroscópicos dos experimentos de 30 min, de 5 mM (40 mL) e 10 mM (120 mL) .....	61
<b>Tabela 10</b>	Dados espectroscópicos do experimento de variação de concentração (400 mL) .....	63
<b>Tabela 11</b>	Comparação de dados espectroscópicos variando volume .....	63
<b>Tabela 12</b>	Parâmetros espectroscópicos comparados a micrografias .....	66
<b>Tabela 13</b>	Valores obtidos e os esperados para cada plano cristalográfico, presente na prata metálica .....	70

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
1.1	Objetivo geral.....	14
1.2	Objetivos específicos.....	14
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>15</b>
2.1	Nanopartículas de prata (Ag-nps) .....	15
2.1.1	Ag-nps – propriedades de interesse.....	15
2.1.2	Ag-nps – rotas sintéticas.....	18
2.1.3	Ag-nps – solução coloidal (sol) .....	20
2.1.3.1	Coloides – definição .....	20
2.1.3.2	Coloides – tipos .....	20
2.1.3.3	Coloides – Estabilidade .....	22
2.1.4	Ag-nps – síntese por fotoredução (SFR) .....	24
2.1.5	Ag-nps – Ressonância plasmônica .....	27
2.1.5.1	Plasmon .....	27
2.1.5.2	Plasma de superfície localizada (PSL) .....	28
2.1.5.3	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta (UV-vis) .....	30
2.1.6	Ag-nps – aplicações .....	37
2.2	Tintas com nanopartículas de prata .....	40
2.2.1	Tintas – definição e composição .....	40
2.2.2	Tintas – propriedades de interesse .....	41
2.2.3	Tinta Imobiliária .....	44
2.2.4	Ensaio reológico e de superfície .....	45
<b>3</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>47</b>
3.1	Nanopartículas de prata .....	47
3.1.1	Materiais e reagentes .....	47
3.1.2	Síntese e Estudo de Estabilidade coloidal .....	48
3.1.3	Aumento de escala (120 mL) .....	48
3.1.4	Influência da concentração (400 mL) .....	49

3.1.5	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM), de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e difração de elétrons .	49
3.2	Tinta com prata .....	50
3.2.1.	Materiais e métodos .....	50
3.2.2	Preparação da tinta .....	50
3.3	Ensaio de Descontaminação – (UV-vis) .....	51
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>52</b>
4.1	Nanopartículas de prata .....	53
4.1.1	Ag-nps – espectroscopia de absorção na região do ultravioleta.....	53
4.1.1.1	Estudo de Estabilidade (40 mL) .....	53
4.1.1.2	Aumento de escala (120 mL) .....	60
4.1.1.3	Estudo de influência da concentração dos reagentes (400 mL) .....	61
4.1.2	Ag-nps – microscopia eletrônica de transmissão.....	64
4.1.3	Difração de elétrons .....	69
4.1.4	Ag-nps – Microscopia eletrônica de varredura .....	71
4.2	Tinta .....	72
4.2.1	Tinta – Propriedades de superfícies e reológica .....	72
4.2.2	Tinta – microscopia eletrônica de varredura e EDS .....	73
4.2.3	Tinta – espectroscopia UV-vis – estudo de descontaminação.....	75
5	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>77</b>
	<b>REFERÊNCIA.....</b>	<b>79</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Nanopartículas de prata (Ag-nps) exibem propriedades ótica, eletrônica e catalítica de grande interesse para diversas aplicações. A síntese por fotoredução permite a produção de Ag-nps, reduzindo a necessidade de reagentes tóxicos e apresentando maior simplicidade do que muitas das alternativas de redução química em via úmida. Essa rota sintética produz uma dispersão das nanopartículas de prata, que auxilia em aplicações, cortando a necessidade de uma etapa de dispersão comumente necessária para aplicação de nanomateriais.<sup>1</sup>

A dispersão coloidal de Ag-nps, obtida na síntese por fotoredução, apresenta um efeito de absorção de luz. Os elétrons livres em partículas metálicas entram em ressonância com o fóton incidente, absorvendo a luz. Esse fenômeno é chamado de ressonância plasmônica. Como essa absorção ocorre na região do visível, esse fenômeno pode ser estudado por espectroscopia de absorção Uv-vis<sup>2,3</sup>.

As nanopartículas de prata possuem atividade fotocatalítica, que pode ser usada na degradação de contaminantes orgânicos e como agente antimicrobiano, inclusive quando adicionadas à tinta.<sup>4</sup> As tintas imobiliárias contêm o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) como pigmento. Esse contém atividade fotocatalítica, que pode ser melhorada com a adição de Ag-nps ao material<sup>5</sup>.

Nesse trabalho foram produzidas diferentes dispersões coloidais de nanopartículas de prata, que foram caracterizadas utilizando espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e microscopia eletrônica de transmissão e de varredura. As Ag-nps produzidas foram testadas como aditivo na confecção de uma tinta imobiliária, que teve suas propriedades elucidadas por ensaios de superfície, viscosidade e microscopia eletrônica de varredura. Sua capacidade de descontaminação, do corante azul de metileno diluído, em água foi avaliada, e comparada uma tinta de mesma composição, porém sem prata.

### **1.1. Objetivo geral**

Este trabalho teve como objetivo preparar e caracterizar dispersões de nanopartículas de prata. Essas foram utilizadas como aditivo fotocatalítico na produção de uma tinta imobiliária, usando o azul de metileno como contaminante modelo.

### **1.2. Objetivos específicos**

Preparação e caracterização de dispersões coloidais de nanopartículas de prata, produzida pela síntese por fotoredução.

Estudo da Estabilidade coloidal das dispersões produzidas ao longo do tempo.

Estudo do efeito de parâmetros reacionais nos espectros UV-vis obtidos para a dispersão formada.

Análise de correlação das propriedades morfológicas das partículas presentes na dispersão com os parâmetros obtidos em seu espectro de absorção UV-vis.

Preparação e caracterização de uma tinta imobiliária, utilizando nanopartículas de prata como aditivos, e outra sem a prata como referência.

Teste com as tintas produzidas na descontaminação de azul de metileno em água, contaminante utilizado como modelo.

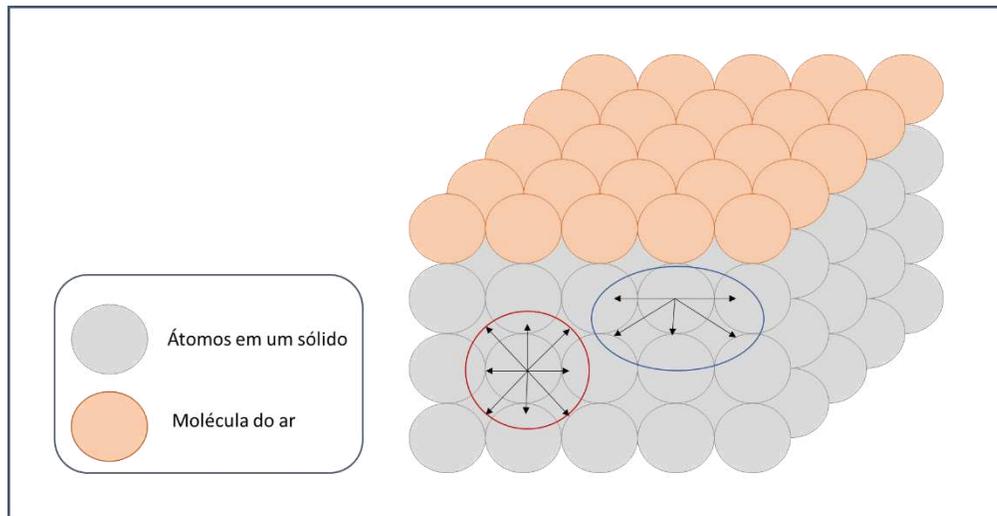
## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Nanopartículas de prata (Ag-nps)**

#### **2.1.1. Ag-nps – propriedades de interesse**

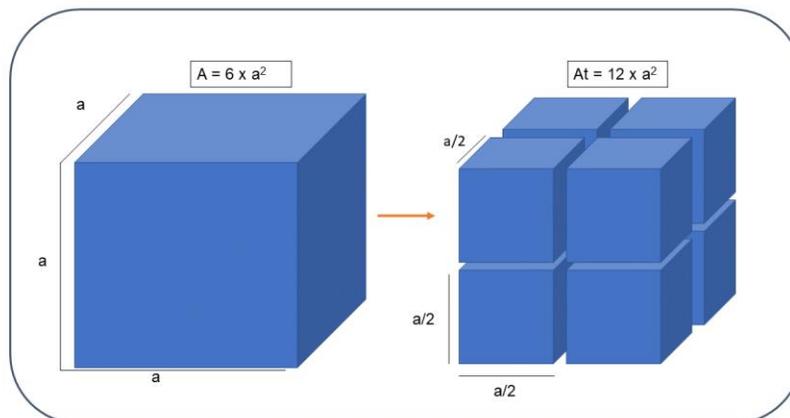
As nanopartículas de prata, possuem propriedades ópticas, eletrônicas e catalíticas de grande interesse para diversas aplicações<sup>6</sup>. Elas mostram grande diferença quando comparado a sua contraparte de tamanhos não nanométricos. Tal comportamento é explicado pelo aumento da energia de superfície e do aparecimento de efeitos quânticos<sup>7</sup>.

As moléculas ou átomos presentes em um material podem ser separadas em dois tipos: as que estão em seu interior (volume) e as da superfície. Pode-se definir superfície como uma interface entre duas fases insolúveis. A diferenciação se dá devido à quantidade de ligações, ou interações intermoleculares, presentes no material<sup>8</sup>. A Figura 1 mostra a interface entre moléculas de ar, representadas por esferas laranja, e átomos de um sólido, pelas cinzas. Nela é possível observar que átomos da superfície do sólido, como o demarcado pela elipse azul, possuem menos ligações do que os átomos internos, que são cercados de outros átomos do mesmo material. Na superfície, o espaço ocupado pelo outro material (no caso o ar) reduz o número de ligações. Isto resulta em um desbalanceamento energético entre volume e superfície, já que na superfície as ligações tem uma força resultante para dentro do sólido<sup>8</sup>.



**Figura 1** – Superfície: diferença na quantidade de ligações/interações na superfície de um sólido, e em seu volume.

Os átomos da superfície de um material, por terem menos ligações do que os átomos contidos no volume, possuem menor energia total de ligação, o que resulta em uma maior energia livre de superfície<sup>8</sup>. Por isso, quanto menor o tamanho da partícula, maior a área superficial específica e maior a energia de superfície específica. Por exemplo, considerando o diâmetro de uma molécula de 0,1 nm de comprimento, pode-se aproximar a razão do número moléculas na superfície de uma partícula ( $N_{\sigma}$ ) em relação às em seu volume ( $N_v$ ), calculando área e volume da partícula a ser analisada. Considerando uma partícula cúbica como vista na Figura 2, foi montada a Tabela 1 com os valores para essa razão para diferentes tamanhos de aresta.



**Figura 2** – Cubo de aresta ( $a$ ) e a variação de sua área superficial ao ser dividido pela metade.

**Tabela 1** – Razão de moléculas na superfície em relação ao volume

Aresta	Razão ( $N_s/N_v$ )
1 m	6 a cada 10 bilhões
1 mm	6 a cada 10 milhões
1 $\mu\text{m}$	6 a cada 10 mil
1nm	6 a cada 10

**Aresta** = lado da partícula cúbica; **Razão ( $N_s/N_v$ )** = número de átomos na superfície em relação aos no interior da partícula.

Como visto na Tabela 1, quanto menor a aresta do cubo (tamanho da partícula) maior a disponibilidade proporcional de átomos na superfície. Logo, quanto menor a partícula maior a área superficial específica (área superficial dividido pela massa) e o consequente aumento da energia de superfície<sup>8</sup> específica. Esse aumento favorece processos que ocorrem em tal interface como a adsorção, interação com a luz, condutividade eletrônica, fotocatalise etc.

### 2.1.2. Ag-nps – rotas sintéticas

Nanopartículas de prata podem ser obtidas por diversas rotas sintéticas, sendo as mais comuns em dispersão coloidal. As sínteses utilizadas na produção de nanopartículas podem ser divididas em três: química, física ou biológica<sup>9</sup>. Os métodos físicos, são chamados de *top-down*. Esses se caracterizam pela formação de nanopartículas a partir de um material não nanométrico (bulk). Já os métodos químicos e biológicos são por *bottom-up*, onde átomos se agregam para formar nanopartículas<sup>10</sup>.

Dentre as físicas destacam-se condensação-ebulição<sup>11</sup>, evaporando o precursor metálico com aumento de temperatura, ao resfriar-se o produto condensa na superfície de um substrato; descarga de arco elétrico<sup>12</sup>, onde o precursor é vaporizado por um arco elétrico e em seguida sofre a condensação e conseqüente nucleação das Nps; ablação laser<sup>13</sup>, que utiliza um laser para atingir uma fonte de prata metálica separando-a em partículas menores.

As rotas biológicas são comumente a redução de íons metálicos intermediada por materiais biológicos, como bactérias<sup>14</sup>, fungos<sup>15</sup>, algas<sup>16</sup> e extratos de plantas<sup>17</sup>.

Por último, as químicas podem ser sol-gel<sup>18</sup>, onde há a redução dos íons metálicos em um gel por meio do aumento de temperatura; micela-reversa<sup>19</sup>, onde ocorre a formação de uma micela reversa (parte apolar para fora) e os íons metálicos se encontram na parte aquosa, onde serão reduzidos; deposição química a vapor (CVD)<sup>20</sup>, em que um precursor volátil é colocado em uma câmara a vácuo para vaporização, e é adsorvido à superfície de um substrato, que com o aumento de temperatura causa a nucleação e o crescimento das partículas; a síntese química por via úmida<sup>21</sup>, onde íons metálicos dissolvidos no meio são reduzidos por fortes agentes redutores, como hidrazina e boridreto de sódio, que apresentam alta toxicidade; a síntese eletroquímica<sup>22</sup>, em que as nanopartículas de prata são formadas por uma reação eletroquímica envolvendo eletrodos de prata e a fotoredução, que é uma rota de grande interesse na produção de Ag-nps. Essa pode ser vista como uma alternativa da síntese química de via úmida, já que não usa fortes agentes redutores tóxicos. O produto obtido nessa rota também é uma dispersão coloidal de nanopartículas metálica.

As nanopartículas formadas por métodos bottom-up ocorrem na junção de átomos presentes no meio, no momento da nucleação. Além da formação da nanopartícula ocorre o crescimento da mesma. Diversos pesquisadores buscam formas de explicar os mecanismos de nucleação e crescimento durante a síntese de nanopartículas.<sup>23</sup>

No mecanismo de crescimento clássico as partículas precisam atingir um tamanho mínimo, chamado de raio crítico, para que o crescimento ocorra. Se não o atingir ela se redissolve no meio. Esse crescimento pode ocorrer tanto por reação na superfície das nanopartículas, quanto pela difusão de átomos de prata para a superfície.<sup>23</sup> De acordo com o mecanismo proposto por Lamer, os processos de nucleação e crescimento são descritos em 3 etapas. Primeiro ocorre um aumento drástico na concentração da prata metálica. Em seguida ocorre a nucleação, o que diminui drasticamente a concentração do cátion de prata. Por último, a prata presente na solução se difunde pelo meio no processo de crescimento das nanopartículas.<sup>23</sup> Já no mecanismo proposto por Oswald, chamado de amadurecimento de Oswald, as partículas pequenas se redissolvem, permitindo que as maiores cresçam. No amadurecimento digestivo é o contrário, onde as partículas maiores se redissolvem e as menores crescem. Ambos efeitos são regidos pela energia de superfície das partículas.<sup>23</sup> O mecanismo proposto por Finke-Waltzky se divide em duas etapas, que acontecem simultaneamente: uma nucleação lenta e o crescimento autocatalisado na superfície. Esse último não depende da difusão, como processos anteriores.<sup>23</sup> As partículas podem se juntar, ocorrendo assim seu crescimento, por coalescência ou de maneira orientada. A diferença é que na primeira as partículas se agregam aleatoriamente, enquanto na segunda as partículas se orientam de acordo com seus planos cristalográficos.<sup>23</sup> O crescimento intra-partícula pode ocorrer quando há um desbalanceamento energético entre diferentes faces de uma partícula. A face de maior energia dissolve, e os átomos difundem em direção à de menor energia.<sup>23</sup>

Como muitas das rotas sintéticas para produção de Ag-nps formam dispersões coloidais, é necessário entender primeiro a natureza coloidal do processo.

### **2.1.3. Ag-nps – solução coloidal (sol)**

#### **2.1.3.1. Coloides – definição**

Sistemas coloidais são misturas heterogêneas, que apresentam aspectos macroscópicos de solução. Quando se prepara uma mistura com duas ou mais fases insolúveis, obtém-se um coloide. Partículas dispersas, gotículas ou bolhas de gás dispersas em outras fases podem possuir tamanho entre 1 a 10.000 nm<sup>24</sup>.

#### **2.1.3.2. Coloides – tipos**

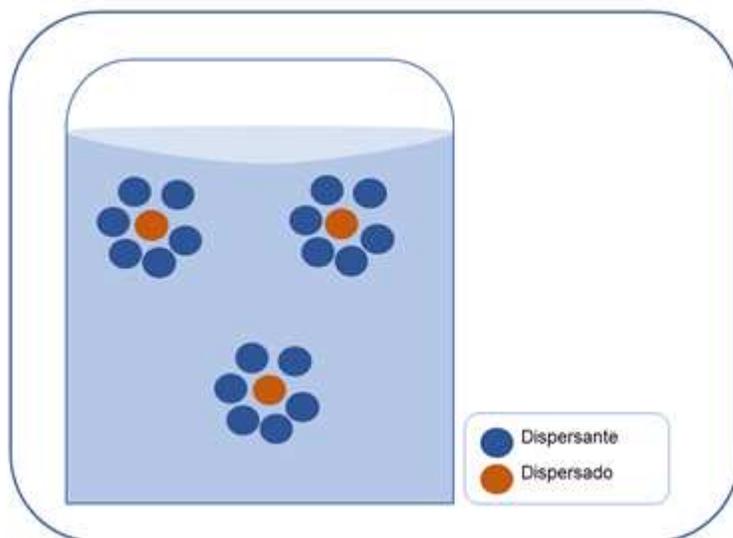
Coloides podem ser formados das mais diversas combinações de substâncias, o que pode ser constatado em diversos sistemas observados no dia a dia. Por isso existem classificações quanto a natureza dos componentes do coloide, representado por estado físico do dispersado/dispersante. A Tabela 2 mostra exemplos de coloides, sua classificação e o estado físico das fases envolvidas.<sup>25</sup>

**Tabela 2 – Tipos e exemplos de dispersões coloidais.<sup>25</sup>**

<b>Nome</b>	<b>Essados físicos</b>	<b>Exemplos</b>
Aerosol Líquido	Líquido/Gasoso	Neblina, desodorante
Aerosol Sólido	Sólido/Gasoso	Fumaça, poeira
Espuma	Gasoso/Líquido	Espuma de sabão e de combate a incêndio
Espuma sólida	Gasoso/Sólido	Isopor®, poliuretana
Emulsão	Líquido/Líquido	Leite, maionese, manteiga
Emulsão sólida	Líquido/Sólido	Margarina, opala, pérola
Sol	Sólido/Líquido	Tinta
Sol sólido	Sólido/Sólido	Vidro e plástico pigmentado

Estado físico = Dispersado/dispersante

As dispersões de nanopartículas de prata obtidas na síntese por fotoredução são classificadas como do tipo sol. Esse se trata de partículas sólidas dispersas em um meio líquido<sup>26</sup>. A Figura 3 mostra o dispersante líquido, representado pelas esferas azuis, e as partículas dispersadas sólidas em um coloide do tipo sol, pelas laranjas. É possível diferenciar um sol de uma solução real pelo tamanho das partículas dispersadas. Enquanto partículas em coloides possuem uma faixa de 1 a 1000 nm, soluções possuem moléculas com menos de 1 nm.



**Figura 3** – Partículas sólidas dispersas em um sol aquoso

Como as diferentes fases de um coloide são insolúveis, é importante compreender que fatores afetam a estabilidade da dispersão formada para melhor manutenção das propriedades do produto obtido e entendimento do processo de formação.

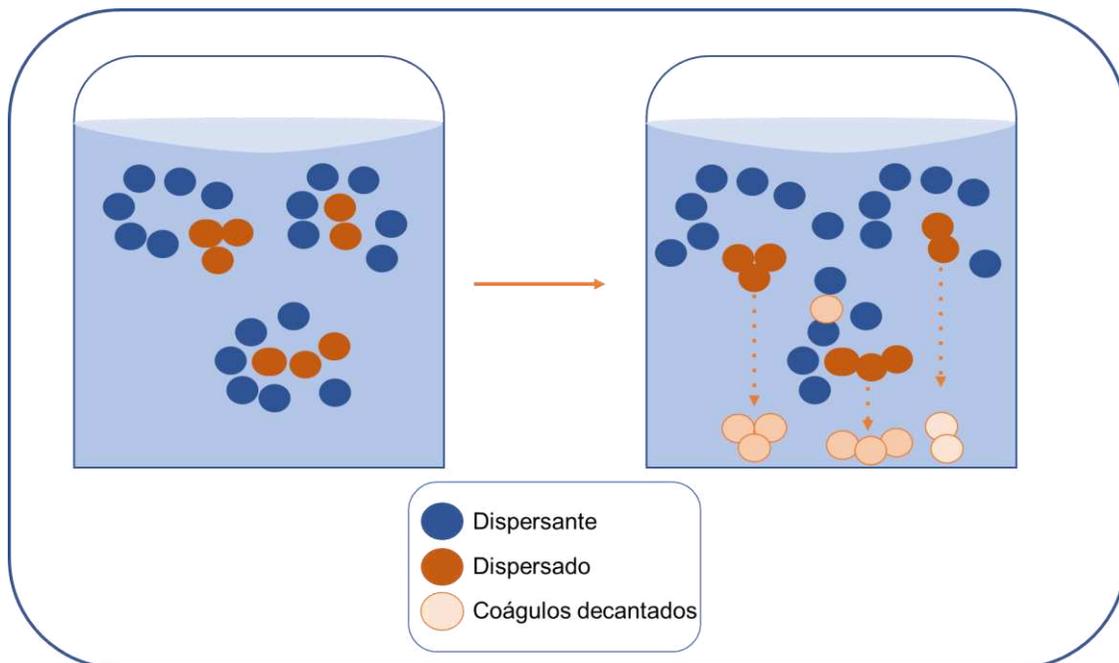
### **2.1.3.3. Coloides – Estabilidade**

Ao buscar produzir uma dispersão estável pela maior quantidade de tempo possível, diversos fatores devem ser levados em consideração. As forças atuantes na mistura influenciam diretamente em tal Estabilidade. O movimento browniano (movimento aleatório das partículas em um fluido), a gravidade, forças de repulsão eletrostática, interações atrativas inter-partículas, forças de cisalhamento e a tensão superficial são exemplos de forças que atuam diretamente no equilíbrio do sistema<sup>24,25</sup>.

Das forças citadas anteriormente, temos aquelas de natureza eletromagnética (repulsão e atração). Ao se estudar a Estabilidade de um coloide, entende-se que as cargas envolvidas nos componentes do sistema irão interagir, e a resultante irá ditar se a suspensão será estável ou não. Por exemplo, dois líquidos podem ser naturalmente insolúveis, mas ao ajustar o pH da solução as formas iônicas apresentadas por cada

um irão favorecer, ou até definir, a interação entre os componentes e assim Estabilizando a formação do coloide<sup>25</sup>.

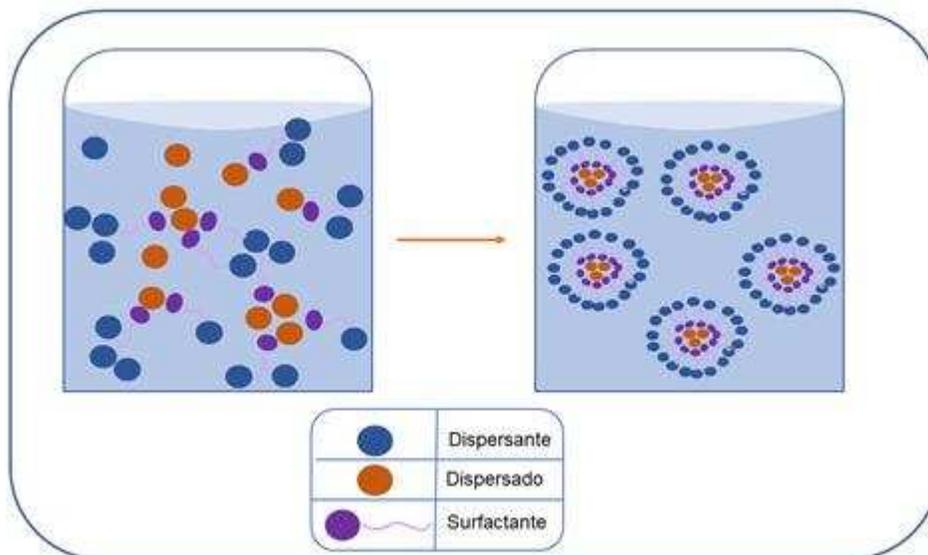
Caso a dispersão não esteja estável suas partículas podem começar um processo de coagulação, onde forças de atração eletrostática induzem o aumento de seus tamanhos. Os coágulos formados crescem até que a força da gravidade seja forte o suficiente para começar o processo de sedimentação<sup>24,25</sup>, como observado na Figura 4.



**Figura 4** – Processo de coagulação e sedimentação.

Para auxiliar, ou até possibilitar, a formação de uma dispersão de partículas em um líquido existe uma classe de moléculas chamadas de surfactantes (agentes de ação de superfície). Tais substâncias são amplamente utilizadas na química pois possuem natureza anfifílica. Isso significa que parte da molécula apresenta características mais polares, e outra parte mais apolar, permitindo que substâncias se misturem, como água e óleo ao entrar em contato com o detergente (exemplo de surfactante). A consequência da interação das fases insolúveis com o surfactante, é a formação das chamadas micelas, como mostrado na Figura 5. Essas permitem a separação física entre as partículas devido a um impedimento estérico<sup>24,25</sup>. Isto evita aglomeração das

partículas, impedindo a sedimentação e, conseqüentemente, aumentando a Estabilidade coloidal.



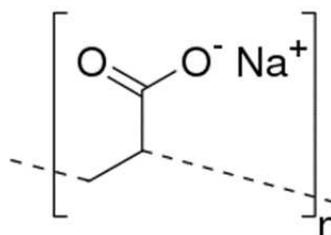
**Figura 5** – Surfactante atuando na interface e a formação das micelas

A Figura 5 mostra a atuação do surfactante, representado pelo símbolo roxo onde o círculo representa a parte polar e a estrutura de bastão a parte apolar. A interação dele com a partícula dispersada promove a formação das micelas, representadas na mesma Figura ao lado direito.<sup>24</sup>

#### **2.1.4. Ag-nps – síntese por fotoredução (SFR)**

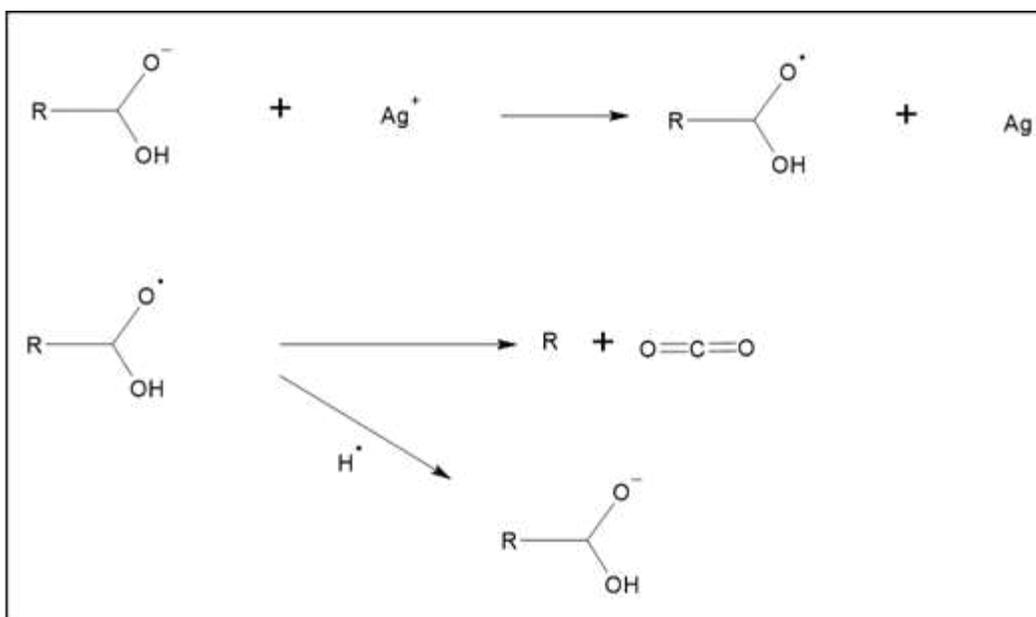
A síntese por fotoredução (SFR) é de grande interesse já que usa reagentes de baixa toxicidade e apresenta um processo de produção simples. Nela é utilizada radiação ultravioleta na reação de redução dos íons de prata ( $\text{Ag}^{+1}$ ) presentes no meio, em prata metálica ( $\text{Ag}^0$ )<sup>1</sup>. As partículas formadas, devido a sua alta energia de superfície, tendem a se agregar formando partículas maiores e eventualmente sofrerem o processo de sedimentação, mostrado na Figura 4. A fim de evitar a aglomeração é utilizado um surfactante. Ao adicionar o agente de superfície ao meio reacional há uma interação de sua parte polar(aniônica) com o cátion de prata. Quando suficientes moléculas interagem com os íons, são formadas micelas, resultando na obtenção de

partículas menores e evitando a sedimentação<sup>1</sup>, como na Figura 5. Diferentes parâmetros de reação, como pH do meio, tempo de exposição à radiação, fonte de UV utilizada, concentração inicial dos reagentes, a proporção entre íons metálicos e surfactante; influenciam diretamente nas propriedades morfológicas das nanopartículas obtidas<sup>1</sup>. Alterações no pH do meio causam mudanças nas formas eletrônicas das moléculas ali presentes. Os surfactantes utilizados na síntese de nanopartículas, muitas vezes possuem grupos carboxílicos, como polimetacrilato<sup>1</sup>, citrato<sup>27</sup>, poliacrilato<sup>28</sup> (Figura 6), além de extratos de fungos<sup>15</sup>. Esse grupo tende a tomar uma forma desprotonada em meios básicos, apresentando carga negativa, que melhora a interação com o cátion metálico.



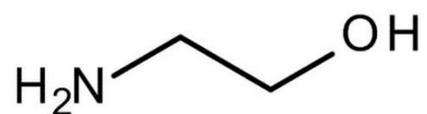
**Figura 6** – Fórmula molecular do poliacrilato (PA) de sódio.

Yonezawa et.al. mostrou o mecanismo de redução da prata, intermediado por um composto carboxílico<sup>29</sup>. O mecanismo da Figura 7 mostra a importância do pH básico em manter a carboxila na forma aniônica e a participação do PA na redução da prata.



**Figura 7** – Redução da prata, intermediada por um composto carboxílico.

Pode-se utilizar amino álcoois para aumentar o pH, como a etanolamina mostrada na Figura 8. Essa pode também atuar como surfactante e agente redutor, ainda que sua interação com os íons de prata seja mais fraca que os compostos carboxílicos.<sup>30</sup> Apesar de sua alta toxicidade, a quantidade de etanolamina utilizada é cerca de 0,2% da massa total do experimento. Isto deixa sua concentração bem baixa, não causando tanto mal ao ambiente e à saúde humana.



**Figura 8** – Fórmula molecular etanolamina

A fonte de radiação irá definir o quanto a amostra será exposta aos raios UV, além dos comprimentos de onda a serem excitados. Com a progressão da reação mais radiação chega a sua amostra. Assim, tanto aumentando a potência da fonte, quanto aumentando o tempo de exposição, ocorre a redução de mais íons de prata. Com o aumento da concentração de nanopartículas no meio, há maior tendência de se agregarem devido à sua alta energia de superfície, gerando a formação de partículas maiores<sup>31</sup>.

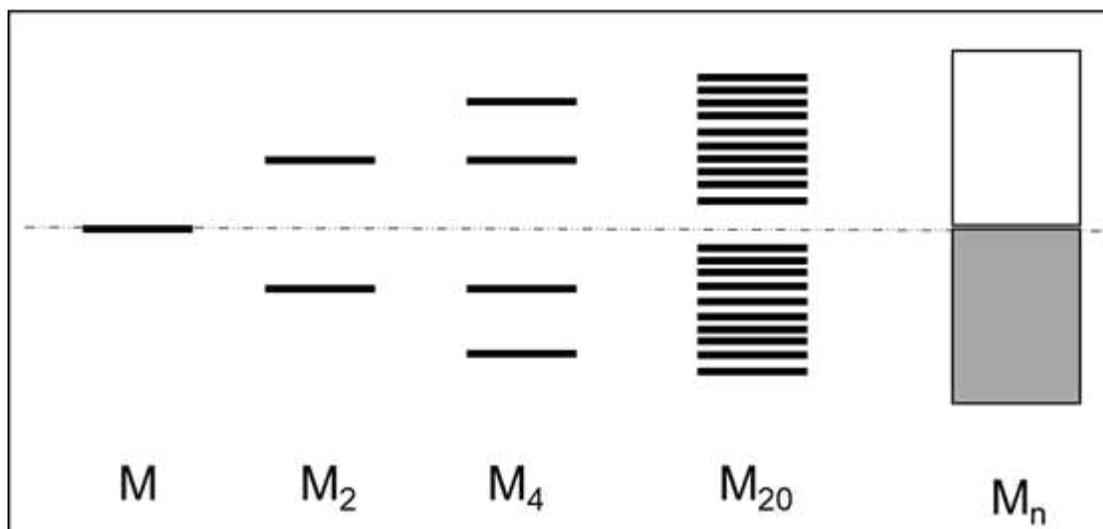
A interação do surfactante com o íon  $\text{Ag}^{+1}$  é responsável pela formação de micelas. No caso da reação a micela formada tem sua parte polar, carregada negativamente, interagindo com os íons de prata. Sua parte apolar para fora ajuda no afastamento das partículas formadas. Assim, a proporção entre o sal e o polímero em questão irá influenciar na Estabilidade do meio coloidal, resultando em diferenças na morfologia das partículas.<sup>32</sup>

## 2.1.5. Ag-nps – Ressonância plasmônica

### 2.1.5.1. Plasmon

Em uma dispersão coloidal, o tamanho das partículas sólidas irá influenciar diretamente em sua interação com a luz. Partículas tendem a interagir com ondas eletromagnéticas de comprimento de onda similar a seu tamanho. A luz visível possui comprimento de onda entre 400-700 nm<sup>33</sup>. A princípio, nanopartículas (<100 nm) dispersas em um meio coloidal não interagiriam com a luz visível, já que possuem um diâmetro muito menor do que o comprimento de onda da luz. Porém, o que é observado experimentalmente é que nanopartículas metálicas podem apresentar intensa absorção da luz na região do visível, caso em condições ideais. A esse fenômeno é dado o nome de ressonância plasmônica<sup>34</sup>.

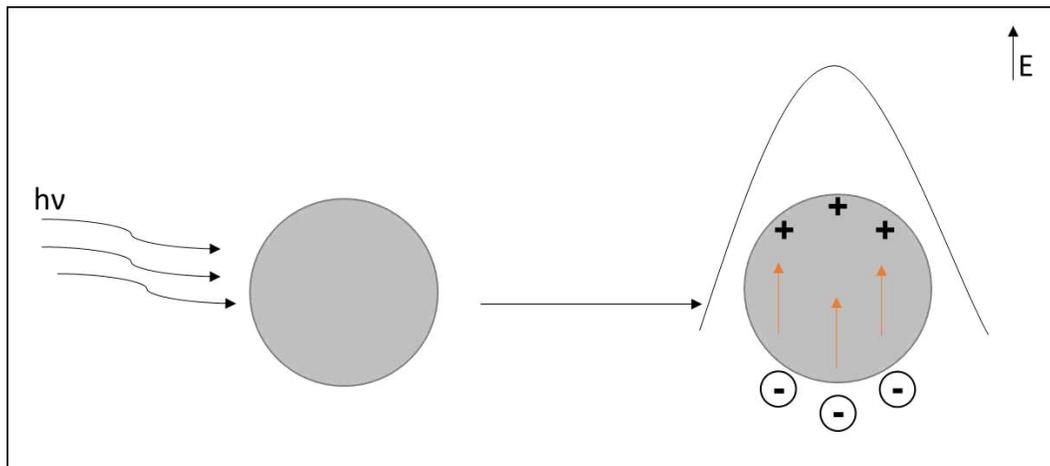
Na ligação metálica ocorre a junção de  $n$  orbitais atômicos (OAs) em  $n$  orbitais moleculares (OMs). A superposição de OAs com energias discretas forma bandas que, de tão pequena a diferenças entre cada nível, aparecem como contínuos de energia. A Figura 9 mostra a formação de bandas com aumento de átomos metálicos envolvidos.<sup>35</sup>



**Figura 9** – Formação das bandas de valência e de condução em um sólido metálico.

Por estarem fracamente ligados ao núcleo e cercados de átomos iguais, elétrons de condução em sólidos metálicos são considerados deslocalizados, no caso da prata são os elétrons que ocupam o orbital 5s. Essa falta de preferência em ocupar um sítio específico os dá mobilidade e explica a aparição de corrente elétrica ao aplicar uma diferença de potencial sobre o metal.<sup>35</sup> A incidência de uma onda eletromagnética sobre um sólido metálico pode estimular a movimentação desses elétrons. Um exemplo desse efeito é o brilho metálico, que ocorre devido à absorção e à reemissão da luz por meio de excitação eletrônica.

Quando a partícula metálica é pequena o suficiente (<100 nm), os elétrons de condução se alinham paralelamente e em sentido contrário ao campo elétrico da onda eletromagnética (OEM) incidente. Em seguida, a atração elétron-núcleo funciona como força restauradora, como visto na Figura 10, causando um movimento coletivo dos elétrons de condução. Essa oscilação tem valores de energia quantizados, que gera a aparição de uma quase-partícula chamada de plasmon.<sup>36</sup>



**Figura 10** – Incidência da luz gerando movimentação eletrônica e o aparecimento de uma força elétrica restauradora.

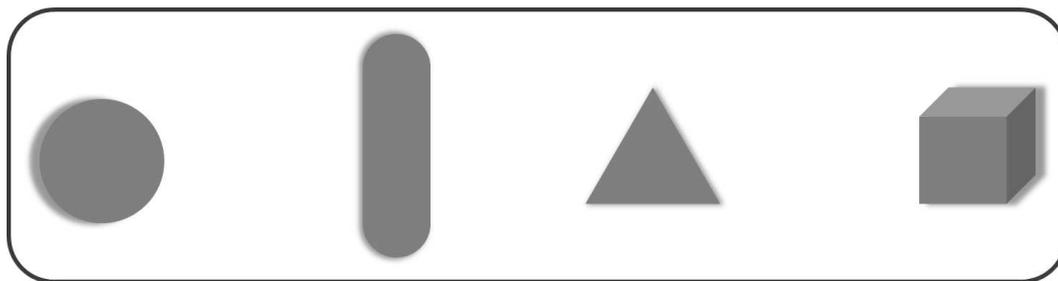
#### 2.1.5.2. Plasma de superfície localizada (PSL)

Um plasmon pode ser excitado de maneiras diferentes. O plasmon de superfície propagante (PSP) ocorre na interface de um metal/dielétrico, como na superfície de uma folha de metal fina em contato com o ar. Quando a oscilação eletrônica ocorre em

nanopartículas dispersas em um sol, a ressonância plasmônica estimulada é chamada de plasmon de superfície localizada (PSL).<sup>34</sup>

A frequência de ressonância depende do tamanho, forma, composição e ambiente óptico local da partícula, e ocorre tipicamente da parte visível ao infravermelho próximo do espectro para nanoestruturas de metais nobres (Au, Ag, Cu). Os PSLs são utilizados em uma variedade de aplicações, principalmente pela facilidade das rotas de fabricação, que são simples para as nanopartículas metálicas (por exemplo, por química coloidal baseada na redução de sais metálicos) e matrizes de nanopartículas (por exemplo, por litografia de nanoesferas) e uma série de propriedades e funcionalidades únicas, incluindo a possibilidade de manipulação da luz, obtenção de nanoimagens, nanolentes e nanolaser, nanopinças, nanossensores plasmônicos supersensíveis, dispositivos fotovoltaicos aprimorados, elementos ópticos ativos, etc.<sup>37</sup>

Nanopartículas de prata podem assumir diversas formas, dependendo da maneira como são produzidas. Esférica, bastão, triângulo e cúbica, são algumas das formas apresentadas pelo metal<sup>38</sup>, e são apresentadas na Figura 11.



**Figura 11** – Formas de partículas esférica, bastão, triangular e cúbica, respectivamente.

É necessário um controle preciso dos parâmetros reacionais para produção de uma dispersão com nanopartículas de uma só forma. Por isso, muitos trabalhos apresentam produtos com misturas com formas variadas.

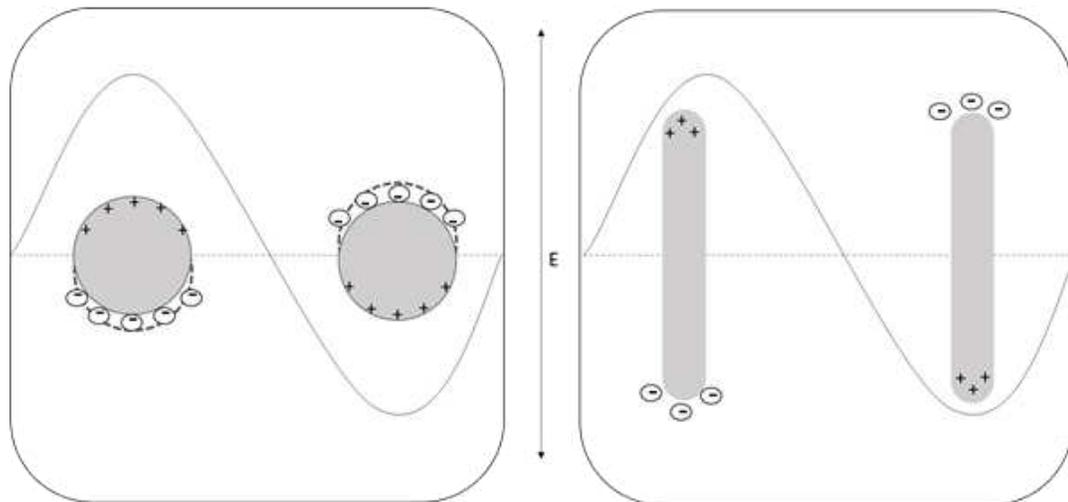
Devido ao efeito de ressonância plasmônica, dispersões coloidais de nanopartículas de prata apresentam absorção da luz visível em comprimentos de onda específicos. Esses variam de acordo com a morfologia das nanopartículas dispersas. Como consequência, a coloração que as dispersões apresentam varia com as características das partículas no meio<sup>39-41</sup>. Para metais como prata e ouro, é possível

obter dispersões de quase qualquer cor ao controlar a morfologia das partículas obtidas. Essa riqueza de cores possíveis vem de combinações complexas de múltiplas ressonâncias<sup>36</sup>.

### **2.1.5.3. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis)**

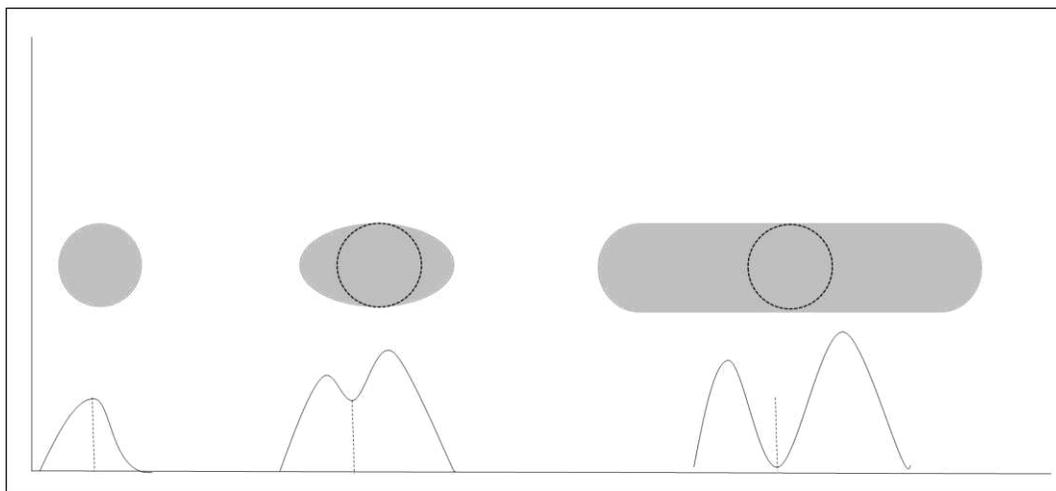
A espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Quando uma amostra absorve radiação na região do visível (400 - 700 nm) é possível estudar suas propriedades por meio da espectroscopia UV-vis (200 - 800 nm)<sup>33</sup>. Como dispersões coloidais de nanopartículas de prata podem apresentar absorção nessa faixa, usualmente se utiliza essa espectroscopia para avaliar suas propriedades.

Quando cargas de mesmo módulo e sinais opostos são afastadas por uma pequena distância é criado um dipolo elétrico<sup>42</sup>. As nanopartículas de prata presentes em dispersões coloidais, podem apresentar diferentes formas e tamanhos, o que influencia em como serão polarizadas pelo movimento eletrônico<sup>43</sup>. Há assim, uma relação direta entre morfologia e as diferentes bandas que serão observadas em seus espectros<sup>44</sup>. Um exemplo da diferença na polarização de partículas de diferentes formas é representado na Figura 12. Tamanho e forma são essenciais para determinar o comprimento de onda, a intensidade e a largura de cada banda (em meia altura) de absorção, além de quantas bandas podem aparecer no espectro.<sup>36</sup>



**Figura 12** – Formação de um dipolo, em partículas de diferentes formas, ao incidir um campo elétrico.

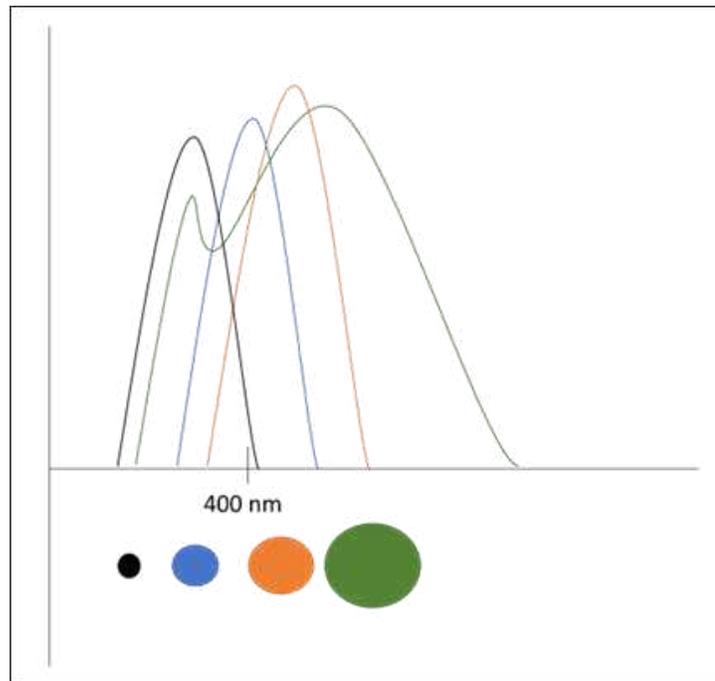
A esfera apresenta o maior grau de simetria das formas. Normalmente é associada uma banda de ressonância plasmônica no espectro de nanopartículas esféricas associada ao dipolo formado<sup>38</sup>, representado na Figura 12, já que os dipolos formados em todas as direções seriam degenerados para essa forma. É possível que ocorra um crescimento não homogêneo da partícula, o que desencadeia o achatamento da mesma. Com isso a partícula perde degenerescência e a banda relativa ao dipolo da esfera se divide em um dipolo longitudinal, que ocorre ao longo do comprimento do bastão, e um sinal relativo à formação de um quadrupolo transversal, como visto na Figura 13.<sup>44</sup> A primeira aparece em comprimentos de onda maiores que a original, e a segunda para comprimentos menores<sup>2</sup>.



**Figura 13** – Mudanças no espectro Uv-vis de uma partícula, saindo de uma esfera e alargando um de seus eixos, formando um nanobastão.

Também pode ocorrer aparecimento de uma nova banda para a esfera, ao aumentar o tamanho da partícula. Essa é associada à formação de um quadrupolo<sup>45</sup>. Esse fenômeno ocorre quando, na polarização da partícula, cerca de metade dos elétrons se alinham paralelamente ao campo aplicado, enquanto os outros se movem antiparalelo ao mesmo<sup>46</sup>.

V. S. Lebedev et. al. fez um estudo, com base na Teoria de Mie, do espectro esperado para nano esferas de prata com diâmetros de 20, 40, 50 e 80 nm<sup>44</sup>. Foi observado um deslocamento da banda de ressonância no sentido de maiores comprimentos de onda, ao aumentar o diâmetro representado na Figura 14. Além disso, a partícula de 80 nm apresentou uma nova banda relativa a um quadrupolo formado<sup>45</sup>, além do aumento significativo na largura de banda em meia altura.



**Figura 14** – Deslocamento da banda de absorção ao aumentar o diâmetro da partícula esférica.

Em partículas de até 30 nm de diâmetro, é observado em seu espectro o resultado primariamente da absorção devido à ressonância plasmônica. Acima disso começa a se tornar significativo o efeito de espalhamento da luz. Partículas acima de 100 nm possuem influência maior do espalhamento, e entre 30 e 100 nm uma soma das contribuições de cada efeito<sup>47</sup>. O aumento da influência do espalhamento pode explicar também o aumento na largura de banda.<sup>48</sup>

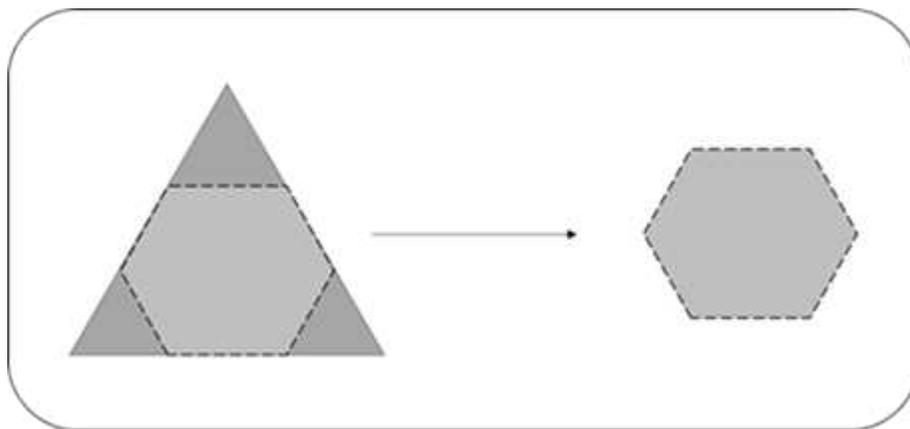
A. Suslov et al. compara a largura de banda de 3 dispersões produzidas. Aquelas com baixa distribuição de tamanho apresentaram bandas muito menos largas (41, 44 e 69 nm de largura para 34, 86 e 170 nm de tamanho de partícula) que a dispersão com grande variação de tamanho (largura de 160 nm)<sup>49</sup>.

Além de tamanhos diferentes, partículas podem apresentar distorções e defeitos em suas formas. As esferas podem ser obtidas com formas achatada (distorção ao longo de um plano) e alongada (distorção ao longo de um eixo). As esferas achatadas apresentam um deslocamento da banda de absorção, em direção à comprimentos maiores e as alongadas com direção à menores<sup>48</sup>.

O espectro para nanopartículas de prata no formato de nanobastão apresenta duas bandas características. Uma relativa à formação de um dipolo ao longo de seu

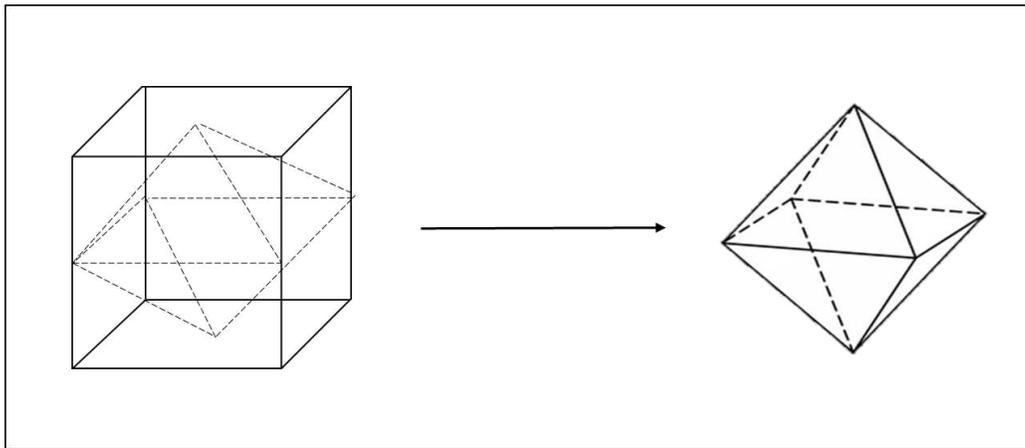
comprimento, mostrada ao lado direito da Figura 12. A outra na formação de um quadrupolo, transversal à partícula<sup>38</sup>. V. S. Lebedev<sup>44</sup> et. al. também mostra que ao aumentar o comprimento da partícula, ocorre um afastamento entre essas bandas, como visto na Figura 13. A relativa ao dipolo longitudinal se deslocando para maiores comprimentos de onda, enquanto à relativa ao quadrupolo não tem mudanças significativas<sup>44</sup>.

Prismas triangulares podem apresentar até 3 diferentes bandas. É descrito que a banda de maior comprimento de onda é relativa à formação de um dipolo no plano do prisma. A segunda, à formação de um quadrupolo no plano. Por último, um quadrupolo fora do plano na banda de menor comprimento de onda<sup>38</sup>. G. C. Schatz<sup>46</sup> et.al. discute sobre a influência de “cortes” nas pontas dos triângulos, como mostra a Figura 15. Esse corte nas pontas pode gerar a forma hexagonal. Nesse trabalho são feitos cálculos matemáticos, baseados na técnica de aproximação de dipolo discreto (ADD), para se obter o espectro de um prisma triangular, de 100 nm de aresta. Esse analisa o que ocorre ao cortar as pontas do triângulo. É comparado uma partícula triangular sem corte e com cortes de 10 e 20 nm<sup>46</sup> (altura do triângulo, representado com contorno tracejado). Os espectros mostram um deslocamento em direção à comprimentos de onda menores, chegando até a uma mudança de 100 nm (de 770 nm para 670 nm) no máximo de absorção, quando o corte foi de 20 nm. As outras duas bandas, relativas aos quadrupolos dentro e fora do plano, não sofrem grandes deslocamentos<sup>46</sup>.



**Figura 15** – Corte das pontas de uma partícula triangular levando a um hexágono

Cubos podem chegar a apresentar 6 bandas diferentes<sup>38</sup>. Quadrupolos dentro e fora do plano (bandas de menor comprimento de onda), dipolos fora do plano transversal e longitudinal, e dipolos dentro do plano transversal e longitudinal (bandas de maior comprimento de onda). L. Yuan et. al fez o estudo teórico com ADD no que acontece com um cubo ao cortar suas pontas, como foi feito para o triângulo<sup>50</sup>. Nesse caso, o cubo ao continuar cortando as pontas, se transforma em um octaedro como representado na Figura 16. O autor não identificou as 6 bandas, descritas por W. E. Mahmoud<sup>38</sup>. É possível que as bandas não foram observadas devido ao tamanho do cubo que nesse trabalho foi de 40 nm, enquanto o de Mahmoud possuía cerca de 9 nm de aresta.

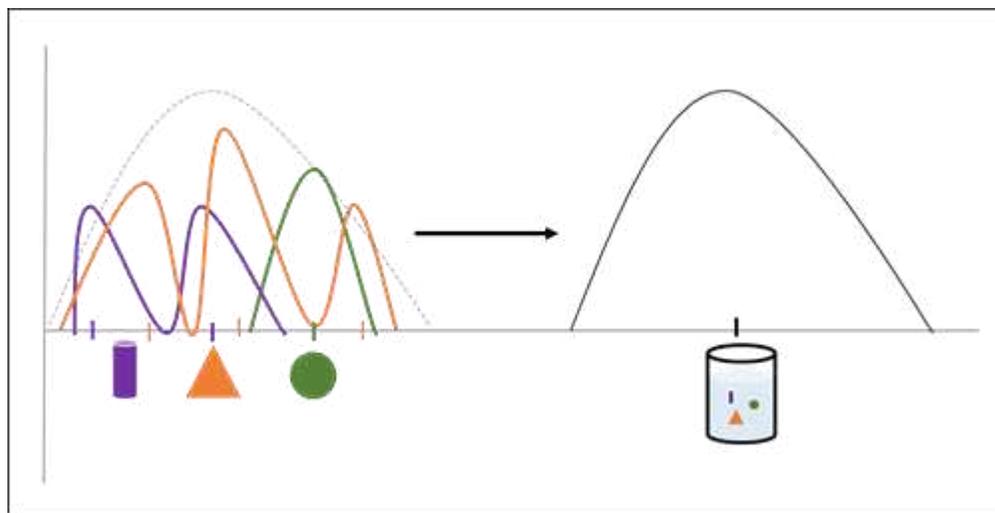


**Figura 16** – Transformação do cubo ao octaedro

O trabalho de L. Yuan deixa claro que quanto mais cortados os vértices do cubo, maior o deslocamento das bandas para a esquerda. Assim como no triângulo, a banda de maior comprimento de onda, normalmente associada à formação de um dipolo, se desloca mais que as bandas mais energéticas, formadas por multipolos de maior ordem.<sup>50</sup>

Quando se produz nanopartículas de prata, é possível a obtenção de uma dispersão com Ag-nps diferindo tanto na forma quanto no tamanho. Essa variedade de partículas presentes na dispersão apresentaria diferentes números de banda, ou comprimentos máximos de absorção, que resulta em um espectro com uma única banda mais larga.<sup>49</sup> A nova banda é formada pela superposição de diferentes máximos

de absorção, referentes às diferentes morfologias das partículas no meio, como mostrado na Figura 17.



**Figura 17** – Superposição de bandas devido à polidispersão e seu resultado no espectro Uv-vis esperado.

W. Rho et. al. preparou tanto dispersão de nanopartículas esféricas e uma dispersão com múltiplas formas dispersas. O espectro obtido para o coloide monodisperso apresentou largura de banda de 61 nm, enquanto o multidisperso apresentou 121 nm.<sup>51</sup>

Existem bandas que podem aparecer no espectro de nanopartículas de prata que ajudam a identificar a formação das Ag-nps. Em torno de 320 nm ocorre transição eletrônica da prata metálica, relativa à transição do nível 4s para o 5d.<sup>52</sup> Outro valor característico aparece para ligações entre o surfactante e os íons de prata. Para o PMA é de 370 nm essa banda<sup>1</sup>. Como as estruturas do PMA e do PA são similares, mudando apenas que o PMA possui um grupo metila no carbono alfa à carboxila, é possível que bandas de interação íon-polímero apareçam em comprimentos de ondas próximos. Uma que é constantemente utilizada para a identificação da formação de Ag-nps está em torno de 420 nm<sup>53–55</sup>. Sabe-se que o valor exato da absorção será definido não só pela forma, mas também pelo tamanho. Então apesar de 420 nm ser um bom indicativo da formação de Ag-nps, dispersões onde as nanopartículas possuem morfologias diferentes irão deslocar o comprimento de onda máximo. É importante ressaltar que ao perder Estabilidade coloidal, a dispersão de Ag-nps começa a formar agregados. Isto

causa um deslocamento da banda de absorção em direção a comprimentos de ondas maiores<sup>56</sup>.

De acordo com a lei de Beer-Lambert, a concentração de espécies ativas no meio será diretamente proporcional à intensidade do sinal na espectroscopia de absorção UV-vis<sup>33</sup>. Assim, quanto maior a quantidade de nanopartículas de prata no meio, maior será a intensidade da banda relativa.

Como os parâmetros da reação de obtenção de nanopartículas de prata irão influenciar em suas morfologias e na Estabilidade coloidal, é possível estudar a relação dessas propriedades com o espectro UV-vis obtido ao associá-lo às imagens produzidas por microscopia eletrônica de transmissão.

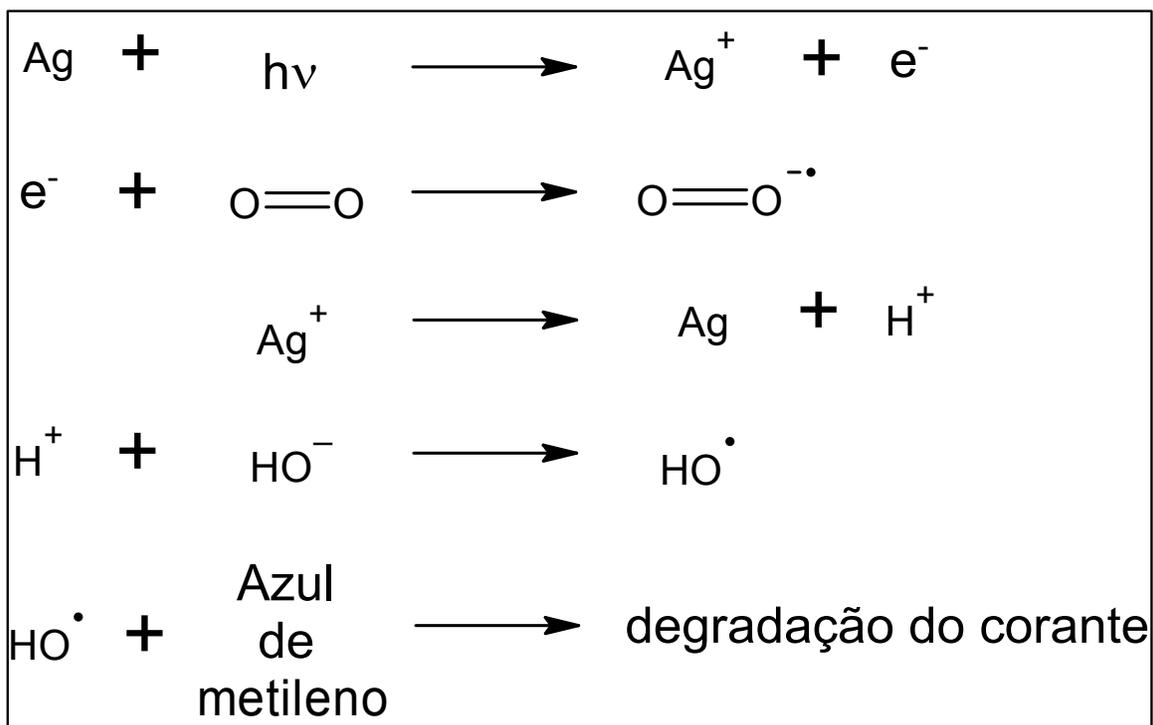
#### **2.1.6. Ag-nps – aplicações**

As nanopartículas de prata são utilizadas na indústria em aplicações óticas, catalíticas e antimicrobianas, etc. Na indústria têxtil Ag-nps são utilizadas na fabricação de roupas, na alimentícia é utilizada na fabricação de embalagens, na médica Ag-nps estão presentes em próteses<sup>57</sup>.

Na literatura, as propriedades eletrônicas, óticas, catalítica e antimicrobiana das nanopartículas de prata são fontes de diversos trabalhos. São usadas em sensores para diferentes analitos, como íons de ferro III ( $\text{Fe}^{+3}$ )<sup>58</sup>, hipoclorito( $\text{ClO}^-$ )<sup>40</sup> e glucose<sup>59</sup>. Na agricultura sua atividade antimicrobiana é usada contra diferentes microorganismos<sup>7,60-62</sup>. Na confecção de placas solares dispersando-as em diferentes substratos, como a perovskita<sup>63</sup>, materiais orgânicos<sup>64,65</sup> e o óxido de silício<sup>66,67</sup>. Na produção de baterias com diferentes funções, muitas vezes fazendo parte do eletrodo<sup>68-70</sup> mas, também, podendo desempenhar papel no eletrólito<sup>71</sup> ou catalisador<sup>72</sup> da reação envolvida na bateria. Na área médica pode ser usada para materiais de curativos, no tratamento de câncer e próteses para coração e dental. Outra aplicação de Ag-nps é a degradação por fotocatalise de diferentes corantes, como o azul de metileno<sup>7</sup>, vermelho congo<sup>73</sup>, indigo carmine<sup>74</sup> a rodamina B<sup>75</sup>, *rose bengal*<sup>76</sup>, *acridin orange*<sup>76</sup>, além de misturas<sup>77</sup> entre eles.

Shuping Zhao et. al. sugere mecanismos antibacterianos para nanopartículas de prata de duas maneiras. As nanopartículas pequenas se redissolvem no meio, aumentando a concentração de íons  $\text{Ag}^+$ , por meio do amadurecimento de Oswald. A alta interação do cátion de prata com o enxofre presente na parede celular, aumenta sua concentração intracelular. Os íons  $\text{Ag}^+$  podem causar desativação de enzimas respiratórias, gerando a formação de espécies reativas de oxigênio. Essas interagem com DNA atrapalhando sua replicação e a reprodução celular. As Ag-nps também podem possuir ação antimicrobiana em sua forma metálica. Devido à seu tamanho nanométrico pode se acumular na parede celular e penetrar na célula, levando à desnaturação do citoplasma ou atrapalhando a “comunicação” celular, levando à quebra da célula.<sup>78</sup>

Zhas et al. sugere um mecanismo para a fotodegradação do corante azul de metileno<sup>79</sup>, envolvendo nanopartículas de prata, visto na Figura 18.

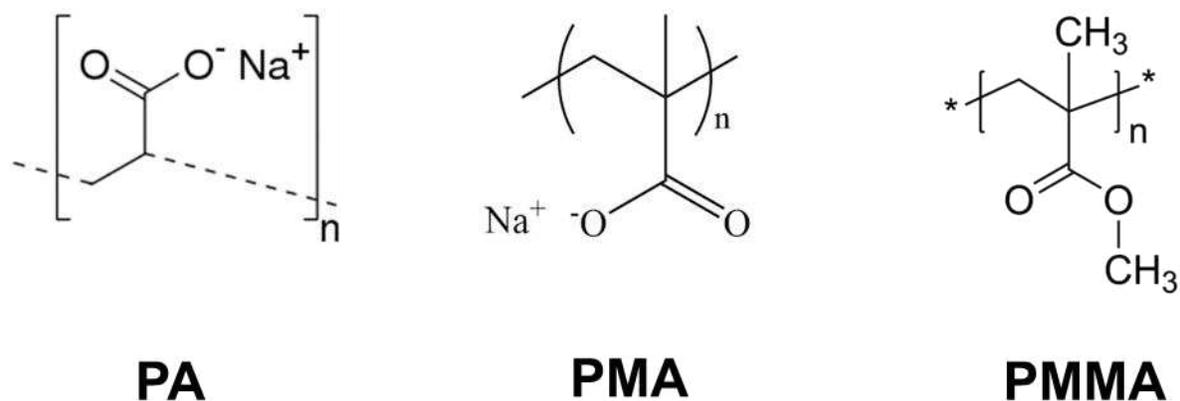


**Figura 18** – Mecanismo proposto para a degradação do corante azul de metileno utilizando Ag-nps.

Uma das formas de aplicação para Ag-nps é dispersá-la em um substrato sólido ou em formato de filme<sup>49,67,80</sup>. Muitos trabalhos foram realizados utilizando essas nanopartículas de prata a fim de utilizar suas propriedades, como alta área superficial e

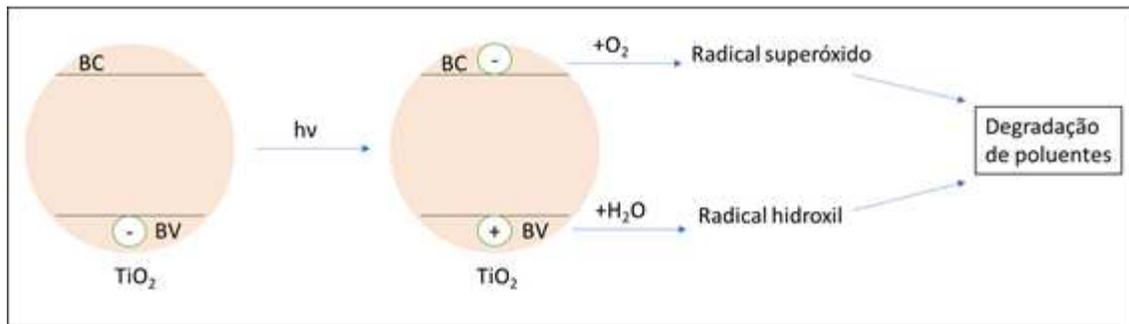
absorção de luz por ressonância plasmônica. Diferentes métodos para a produção de filmes com nanopartículas metálicas foram utilizados, como deposição química à vapor<sup>20</sup>, sol-gel<sup>18</sup> e a deposição por dispersões coloidais. O uso de um sol de nanopartículas auxilia na dispersão do material pelo filme, o que é de grande interesse visto que a dispersão de nanomateriais pode ser um desafio na aplicação dos mesmos.

Diversos trabalhos utilizam poliacrilato como o poliacrilato de sódio (PA)<sup>3,28</sup> ou o polimetaacrilato (PMA)<sup>1,37</sup>. Esses possuem grande similaridade química com a resina acrílica, que tem como base o poli(metil)metacrilato (PMMA), como mostra a Figura 19. Assim, a tinta acrílica é uma opção de interesse como substrato para as nanopartículas de prata produzidas pela síntese por fotoredução.



**Figura 19** – Fórmulas moleculares do poliacrilato de sódio (PA), polimetaacrilato de sódio (PMA) e do poli(metil)metacrilato (PMMA).

Tintas acrílicas, mais precisamente as imobiliárias, contêm o pigmento dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). Em semicondutores, como o TiO<sub>2</sub>, a degradação de poluentes se baseia na formação de um par elétron-buraco. Este ocorre quando há absorção de um fóton com energia maior que o band-gap do TiO<sub>2</sub>, como mostrado na Figura 20. O par participa de diferentes reações na superfície do material. O elétron pode reagir com o oxigênio da atmosfera, formando espécies reativas de oxigênio. Enquanto o buraco pode reagir com a água para formar o radical hidroxil. A energia da radiação absorvida para o TiO<sub>2</sub> é na faixa do ultravioleta<sup>5</sup>.



**Figura 20** – mecanismo de fotocatalise para o  $\text{TiO}_2$ .

A absorção de luz no dióxido de titânio pode ser potencializada pela adição de nanopartículas de prata. A adição de Ag-nps melhora essa propriedade de duas maneiras<sup>5</sup>:

- Captura os elétrons do par elétron-buraco, prolongando a separação de cargas. Isso favorece as reações de formação de radicais que são necessárias para fotodegradação de poluentes;

- A ressonância plasmônica presente nas Ag-nps permitem a absorção de um fóton na frequência do visível. Isso aumenta a eficiência da fotocatalise já que 45% da radiação do sol é de luz visível, enquanto apenas 5% na ultravioleta.

Assim, além da similaridade química dos compostos utilizados na síntese e na formulação das tintas acrílicas, a atividade catalítica do material pode ser potencializada pela interação do  $\text{TiO}_2$  e das Ag-nps. Essas duas razões justificam o interesse em aplicar as nanopartículas de prata como aditivos à formulação de uma tinta acrílica.

## 2.2. Tinta com nanopartículas de prata

### 2.2.1. Tintas - definição e composição

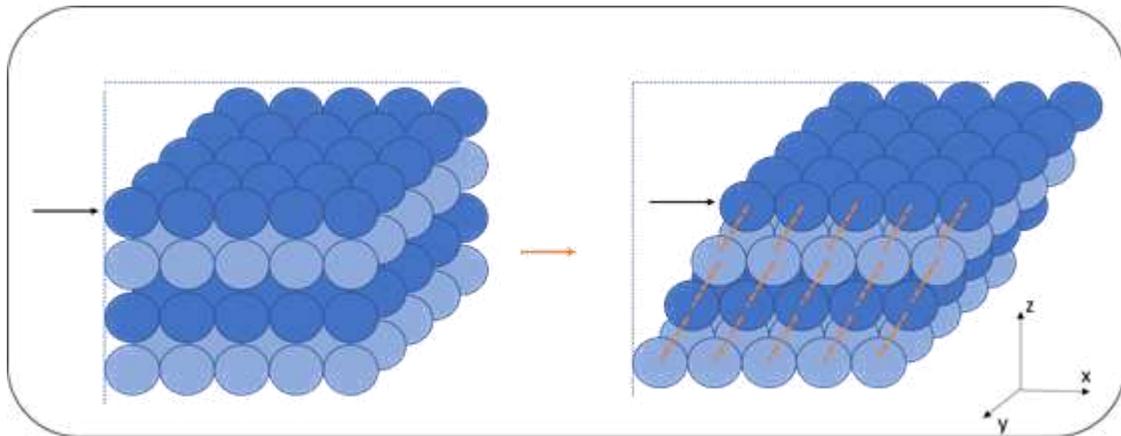
São chamadas de tintas, suspensões coloidais, onde um ou mais pigmentos são dispersos em um meio líquido, composto por uma resina diluída por um solvente. Outros componentes são utilizados a fim de controlar propriedades físico-químicas da tinta<sup>81</sup>.

Tintas tem como função primária o recobrimento de um substrato, a fim de fornecer características desejadas ao mesmo. Como tintas podem ser aplicadas para diferentes finalidades, as composições de cada uma variam de acordo com as necessidades do fabricante, normalmente tendo seus componentes divididos em: pigmentos, resina, solvente e aditivos<sup>81</sup>.

Os pigmentos são materiais sólidos insolúveis no meio, utilizados para conferir cor, opacidade, características mecânicas, entre outros efeitos. A resina é a parte não volátil da tinta, que serve para aglomerar as partículas de pigmento. A resina também denomina o tipo de tinta ou revestimento empregado. Assim temos as tintas acrílicas, alquídicas, epoxídicas, etc. Todas levam o nome da resina básica que as compõe. O solvente é um líquido, geralmente de baixo ponto de ebulição, utilizado em tintas e similares para dissolver a resina. Na fabricação da tinta, podem ser usados um único ou misturas de diferentes solventes. Aditivos proporcionam características especiais às tintas ou melhorias em suas propriedades. Podem ser agentes secantes, antisedimentantes, niveladores, antipele, antiespumante, dispersantes, surfactantes, entre outros<sup>81</sup>.

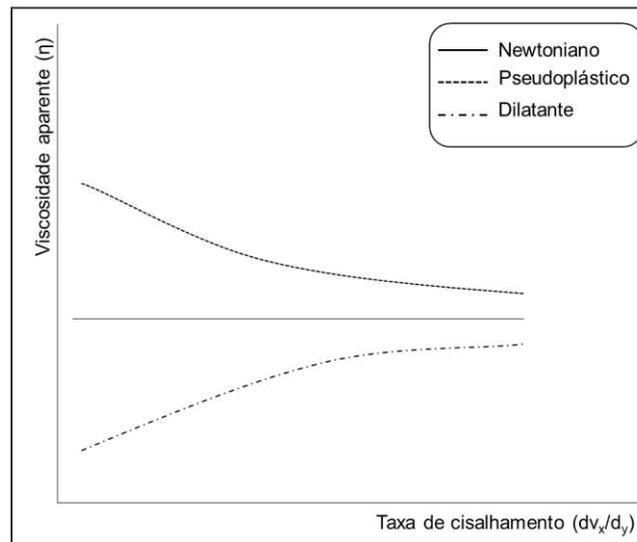
### **2.2.2. Tintas – propriedades de interesse**

As diferentes aplicações possíveis para tinta vêm de suas propriedades reológica e de superfície. A reologia é o estudo da deformação e do escoamento da matéria. De acordo com Issac Newton, ao ter aplicada uma força tangencial sobre ele, um fluido irá exibir uma resistência a seu deslocamento, como visto na Figura 21. Tal resistência ocorre devido às forças coesivas, e é chamada de viscosidade( $\mu$ ). A força tangencial aplicada é chamada de força de cisalhamento( $\tau_{xy}$ )<sup>25</sup>. Outra definição importante é a de um sólido. De acordo com Robert Hooke, enquanto uma força tangencial é aplicada sobre um objeto sólido, há como resultado uma deformação diretamente proporcional a tal força dando origem à propriedade conhecida como elasticidade. Quando é interrompida a aplicação da força, esse irá voltar a sua forma inicial. Tendo como extremos o sólido de Hooke e os fluidos newtonianos, a reologia estuda materiais que se encontram entre os dois<sup>82</sup>, chamados de fluidos não newtonianos.



**Figura 21.** Movimento de moléculas no escoamento de um fluido, quando uma força tangencial é aplicada sobre ele.

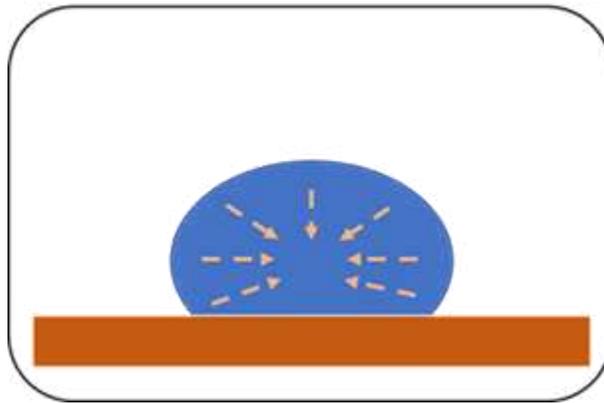
A maioria dos materiais pode exibir características de líquidos ou sólidos, dependendo da tensão aplicada sobre ele, como por exemplo tintas. A tais materiais é dado o nome de Viscoelástico. Pode-se dividir materiais Viscoelástico em dois tipos: pseudoplásticos e dilatantes. O primeiro é definido como aquele fluido que apresenta diminuição de sua viscosidade quando aplicada uma força de cisalhamento sobre ele, como tintas e pastas de dente. Os dilatantes são caracterizados como fluidos que aumentam sua viscosidade ao aplicar tal força, como areia e maisena ao mistura-las com água<sup>83</sup>. A Figura 22 mostra as diferentes classificações, com base em suas propriedades viscosas e elásticas.



**Figura 22** Tipos de fluidos viscoelásticos e sua relação com viscosidade e taxa de cisalhamento.

A medida da viscosidade é importante, já que o equilíbrio entre essa e a tensão superficial irão ditar as propriedades da tinta como transferência (do recipiente de armazenamento para o substrato), defeitos na superfície e capacidade de molhabilidade do fluido ao aplicá-lo no material de interesse<sup>83</sup>.

Outra propriedade que é diretamente relacionada à aplicabilidade da tinta é a tensão superficial ( $\gamma$ ). Essa nasce da diferença energética entre átomos de sua superfície e de seu volume. As partes de um líquido são puxadas por outras pelas forças de coesão em todas as direções, enquanto as de superfície possuem uma resultante dessas forças para dentro do líquido, como mostra a Figura 14. Essa força faz com que haja uma contração da superfície, resultando em uma alteração de sua curvatura. Esse efeito é resultado da tensão superficial do líquido, que explica o formato arredondado das gotas como visto na Figura 23. Em outras palavras, a tensão superficial é o trabalho necessário para se aumentar a área do filme.<sup>25</sup>



**Figura 23.** Curvatura causada pela tensão superficial do líquido.

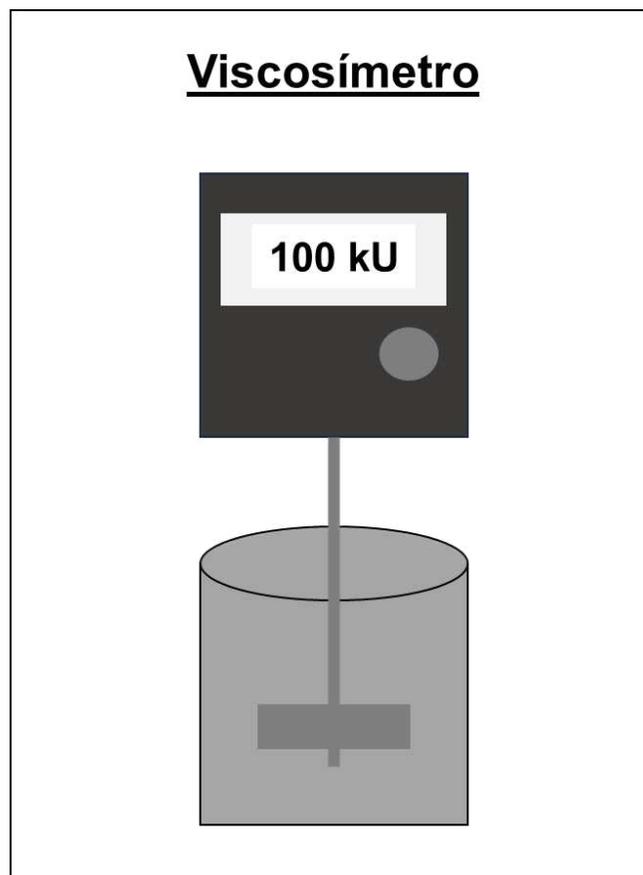
A curvatura formada devido à ação da tensão superficial gera o aparecimento de um ângulo entre a bolha e o sólido, chamado de ângulo de contato <sup>83</sup>.

### **2.2.3. Tinta Imobiliária**

As diversas variedades de composições vêm da vasta aplicabilidade de tintas. Cada composição é desenvolvida voltada para uma finalidade específica. Tintas comerciais tem como foco aplicações imobiliárias, automotivas e para indústria. O relatório de 2020 da associação brasileira de fabricantes de tintas, ou ABRAFATI, apresenta dados de venda de tintas no Brasil nesse ano. Dos mais de 1,6 Bilhão de litros de tinta vendidos no Brasil, mais de 1354 milhões de litros foram para aplicações imobiliárias. O valor representa 84% do total, um crescimento de 5,1% em relação a 2019<sup>4</sup>. Com esse alto volume de produção e vendas, os componentes de tintas acrílicas imobiliárias não são caros e são de fácil acesso. O TiO<sub>2</sub> é comumente utilizado como pigmento nessas tintas. Esse óxido possui atividade fotocatalítica, que podem ser potencializadas com adição de Ag-nps<sup>84</sup>. Assim, é de grande interesse utilizar uma tinta com formulação imobiliária e como suporte para as nanopartículas de prata, visando a descontaminação de contaminantes ambientais.

#### 2.2.4. Ensaios reológico e de superfície

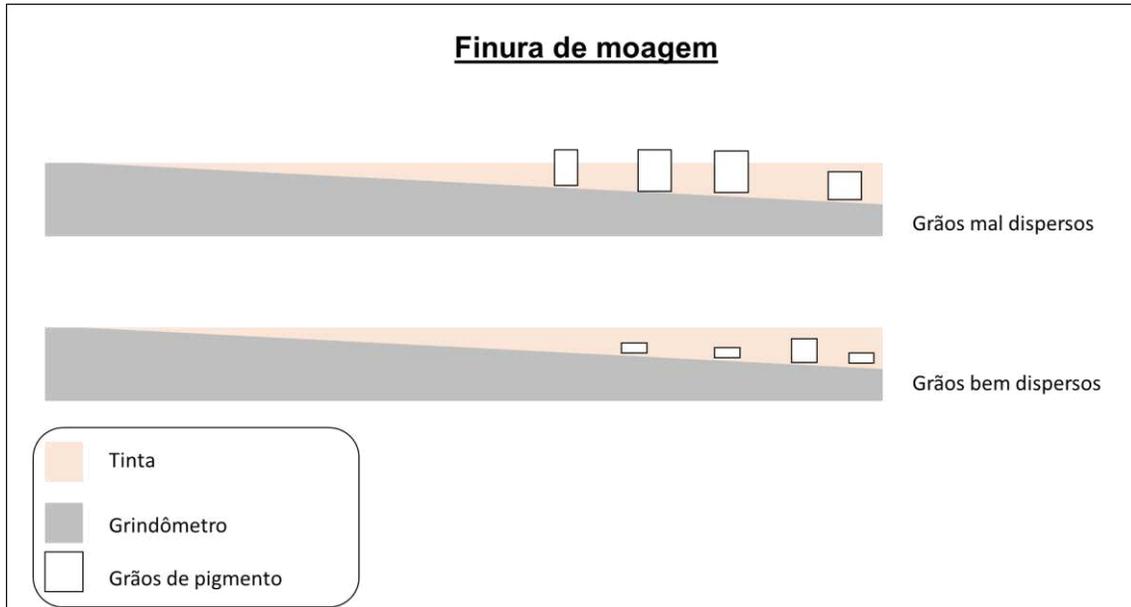
As diferentes aplicações de tintas vão necessitar de valores de tensão superficial e viscosidade dela líquida, além de propriedades diretamente relacionadas à superfície. O aparelho presente na Figura 24 é chamado de viscosímetro de Stormer. Esse mede a viscosidade aparente da tinta, mantendo uma força de cisalhamento constante (rotação da haste a 200 rpm). O resultado é medido em kU.



**Figura 24** – Viscosímetro de Stormer.

A tensão superficial dá origem à propriedade chamada de umectação, ou molhabilidade, que tem relação com a capacidade do líquido de molhar a superfície do sólido. Tintas que apresentam baixa tensão superficial apresentam melhor umectação da superfície<sup>81</sup>. Quando o ângulo de contato é menor que  $90^\circ$  diz-se que o líquido molha a superfície, e quando maior que  $90^\circ$  ele não molha<sup>83</sup>.

A eficiência da dispersão e da moagem dos pigmentos, além do poder de cobertura e presença de defeitos, podem ser testados utilizando o grindômetro, representado na Figura 25.



**Figura 25** – Finura de moagem: utilização do grindômetro na determinação da qualidade da dispersão da tinta produzida.

O grindômetro possui uma superfície com desnível. Com uso do raspador a tinta, visto na cor salmão na figura 25, é espalhada e a cobertura do filme formado pode ser avaliada. Caso as partículas de pigmentos tenham tamanhos maiores que o desnível do grindômetro, o filme formado irá mostrar tais partículas se sobressaindo na superfície.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Nanopartículas de prata

As nanopartículas de prata foram obtidas pela síntese por fotoredução, como descrito posteriormente

##### 3.1.1. Materiais e reagentes

Para a síntese de nanopartículas de prata, foram utilizados nitrato de prata, poliácido de sódio e etanolamina. Na tabela 3 são mostrados cada um dos experimentos realizados. Todos mantiveram uma proporção molar Ag:PMA de 20:1.

**Tabela 3. Parâmetros das reações realizadas**

exp	[ ]	V.AgNO <sub>3</sub>	pH	t (min)
5/40/0	5mM	40 mL	10,91	0
5/40/30	5mM	40 mL	10,87	30
5/40/60	5mM	40 mL	10,93	60
10/120/30	10mM	120 mL	10,81	30
5/400/60	5mM	400 mL	10,66	60
7,5/400/60	7,5mM	400 mL	10,47	60
10/400/60	10mM	400 mL	10,72	60

Exp = concentração inicial do sal de prata/volume da solução inicial do sal de prata/tempo de exposição à câmara UVC; [ ] = concentração inicial do sal de prata e do polímero; V.AgNO<sub>3</sub> = volume inicial do sal de prata; pH = pH do meio reacional; t (min) = tempo de exposição à câmara UVC.

As análises de espectroscopia de absorção Uv-vis foram realizadas nos espectrômetros Shimadzu U-2010 (experimentos 5/40/0; 5/40/30; 5/40/60) e UV-2550 (10/120/30; 5/400/60; 7,5/400/60 e 10/400/60). Nos experimentos foram utilizados balança Bioprecisa FA2104N, phmetro Ohaus starter 2100, câmara de UV, chapa de agitação e aquecimento CienlaB, disco dispersor. Os softwares OriginLab foi usado para a construção de gráficos e Imagej para análise de micrografias e definição do ângulo de contato.

### 3.1.2. Síntese e Estudo de Estabilidade coloidal

Para preparação da dispersão coloidal, foram utilizados 170 mg (1 mmol) de nitrato de prata diluídos em 200 ml de água destilada para obter uma solução de 5 mmol.L<sup>-1</sup>. 50 mg (0,5 mmol) de polimetacrilato de sódio foram diluídos em 100 mL de água destilada, também resultando em uma solução 5 mmol.L<sup>-1</sup>. Para realização dos experimentos, 40 mL da solução precursora de prata foram misturados, em uma chapa agitadora, com 2 mL da solução polimérica, a fim de obter uma proporção molar de (20:1). Sob agitação foram adicionadas 3 gotas de etanolamina, obtendo um pH final de 10,91. Três experimentos foram realizados expondo as misturas, como a descrita anteriormente, à radiação ultravioleta para que ocorresse a fotoredução da prata. Uma solução foi exposta por 30 min, outro por uma hora e o último não foi colocado na câmara de UVC (100-280 nm), tendo sido exposto somente à radiação presente naturalmente na sala.

Ao fim dos experimentos, foram realizadas as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET) das três amostras. Também foi realizada a difração de elétrons de uma das partículas.

### 3.1.3. Aumento de escala (120 mL)

A solução com nitrato de prata foi preparada com 340 mg em 200 mL de água destilada. Para solução polimérica foram utilizados 100 mg (1 mmol) em 100 mL de água. Ambas apresentando concentração molar de 10 mmol.L<sup>-1</sup>. Nesse experimento foram utilizados 120mL da solução de prata e 6 mL da solução polimérica. A proporção prata:PA se manteve (20:1). Sob agitação foram adicionadas 6 gotas de etanolamina, obtendo um pH final de 10,88. A mistura foi levada à câmara de UVC e exposta a radiação por 30 minutos.

Foi obtido o espectro de absorção UV-vis da amostra no segundo dia, e sua análise de microscopia eletrônica de transmissão foi realizada. O espectro do experimento de 120 mL foi comparado com o de 40 mL de 30 minutos, por possuírem

mesmo tempo de reação. Como a análise foi feita no dia seguinte à síntese, comparou-se o com o segundo dia do experimento anterior.

#### **3.1.4. Influência da concentração (400 mL)**

Foi preparada uma solução de  $\text{AgNO}_3$  com 1700 mg em 1000 mL de água destilada. A solução do acrilato de sódio foi preparada com 100 mg do polímero e 100 mL de água, obtendo assim soluções com concentração de  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$ . As soluções de  $5 \text{ mmol.L}^{-1}$  foram preparadas fazendo uma diluição de 50 % da dispersão de  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$ , utilizando 200 mL da solução de  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$  e 200 mL de água. Enquanto a de  $7,5 \text{ mmol.L}^{-1}$  foi preparada adicionando 300 mL da de  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$  e 100 mL de água. Foram misturados 400 mL da solução de prata com 20 mL da polimérica, mantendo a proporção de (20:1) utilizado em todo o trabalho. À cada mistura foram adicionadas 20 gotas de etanolamina para cada uma das reações. O pH obtido após a adição da base foi de 10,66; 10,47 e 10,72 para as soluções de 5; 7,5 e  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$ , respectivamente. As três misturas foram agitadas por 15 min, e em seguida foram colocadas na câmara de Uv e expostas à radiação por 1 hora. No dia seguinte à síntese foram obtidos os espectros Uv-vis de cada amostra.

Todos os experimentos de preparação de dispersões de nanopartículas de prata foram realizados perante a exposição de radiação Ultravioleta. A radiância espectral medida, na região utilizada foi de  $0,31 \text{ mW.cm}^{-2}$ .

#### **3.1.5. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM), de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e difração de elétrons**

Microscopias eletrônicas foram utilizadas para determinar o tamanho e morfologia das partículas. A difração de elétrons fornece informações cristalográficas sobre a partícula formada.

## 3.2. Tinta com prata

### 3.2.1. Materiais e métodos

Na preparação das tintas, foram utilizados poli(metilmetaacrilato) ou resina acrílica, dióxido de titânio, alumino silicato, água destilada, carbonato de cálcio, poliacrilato de sódio, dispersão coloidal de prata, nitrito de sódio, agentes secante, antiespumante e coalescente. A Tabela 4 foi construída com objetivo de auxiliar na interpretação dos resultados obtidos para a tinta produzida. Essa mostra cada um dos componentes da tinta, a massa utilizada e a função correspondente.

**Tabela 4.** Componentes da tinta, suas funções e massa utilizadas.

<b>componente</b>	<b>massa (g)</b>	<b>função</b>
água destilada	400*	solvente
glicerina	2,5	umectante
polidimetilsiloxano	4,5	antiespumante
poliacrilato de sódio	3	dispersante
nitrito de sódio	1	
carbonato de sódio	100	carga
dióxido de titânio	160	pigmento
alumino silicato	100	carga
etilenoglicol.	15	coalescente
resina acrílica	250	resina

\*na tinta com prata, 100 dos 400 g são equivalentes à dispersão de Ag-nps (10/400/60).

### 3.2.2. Preparação da tinta

Para a preparação da tinta, foram adicionados 200 mL de água destilada em um becker de 1 L. Com auxílio de um disco dispersor, foram adicionados 2,5 g de umectante, 4,5 g de antiespumante e 3 g do dispersante (poliacrilato de sódio), a uma agitação de 500 rpm. A Essa mistura foi adicionado 1 g de nitrito de sódio. Em seguida foram adicionados os sólidos particulados: 100 g de carbonato de cálcio, 160 g de dióxido de titânio e 100 g do alumino silicato. Mais 50 mL de água destilada foram adicionados. Após 30 minutos de agitação, foram adicionados 100 mL da dispersão de

Ag-nps 10 mM (400 mL). Foram assim adicionados 15 g do agente coalescente. Por fim 250 g da resina acrílica foram adicionados. Mais 30 minutos sob agitação a 500 rpm finalizaram a preparação da tinta. Para obtenção da tinta sem a prata o processo foi repetido como descrito anteriormente, com a diferença que no lugar de 100 mL da dispersão de prata, foram adicionados 100 mL de água destilada.

Foi realizada medida da viscosidade das tintas líquidas, de espessura, da finura de moagem e o ângulo de contato entre a amostra e o substrato. Foram obtidas micrografias de varredura da tinta com a prata e sua análise de EDS.

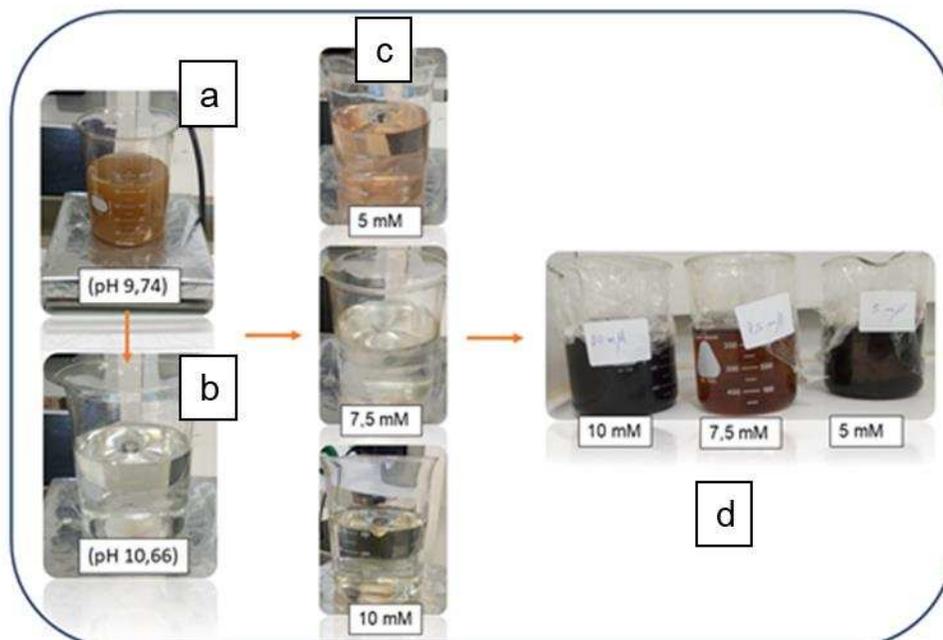
### **3.3. Ensaio de Descontaminação – (UV-vis)**

Como corantes tem absorção de luz na região do visível, a concentração do mesmo pode ser medida usando espectroscopia de absorção na região do UV-vis. Assim, obteve-se espectros para diferentes tempos de exposição à radiação. A variação da intensidade da banda de absorção é diretamente relacionada à concentração do corante, de acordo com a lei de Lambert-beer<sup>33</sup>. O resultado é um conjunto de espectros que darão informações sobre o potencial de descontaminação da substância escolhida. É importante frisar que caso o substrato seja poroso, a diminuição da intensidade de banda pode ser devido a processos de adsorção ou resultado da fotoredução do corante.

O teste de aplicação da tinta foi realizado preparando inicialmente uma solução  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> de azul de metileno (319,85 g.mol<sup>-1</sup>). A tinta preparada foi aplicada sobre uma cartolina de ensaio, papel resistente a solventes. Ao secar ao longo de 1 dia, o filme foi raspado e 0,1 g da tinta foi adicionado a 50 mL da solução de corante previamente preparada. Para dispersão da tinta na solução, a mistura foi colocada em um banho de ultrassom por 15 minutos. Em seguida foi colocada na câmara de UV sob agitação por 15 minutos no escuro. A partir disso, a amostra foi exposta à radiação UVC e diferentes alíquotas foram retiradas em tempos de exposição diferentes. Esse processo foi realizado para ambas tintas produzidas.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As sínteses realizadas mostraram a cada etapa transformações visuais que ajudam a acompanhar o andamento da reação. Na Figura 26 são observadas tais mudanças, utilizando o experimento com variação de concentração (400 mL) como exemplo.



**Figura 26** – Acompanhamento da síntese pela cor e turbidez da dispersão.

Ao misturar a solução polimérica com a solução de prata a mistura aparece transparente e límpida, com pH entre 5 e 6. Ao começar o controle de pH, observa-se que há uma mudança na coloração ao adicionar 10 gotas de etanolamina quando o pH chega a 9,74, como mostra a figura 26.a. O aparecimento da coloração alaranjada, e o claro aumento na turbidez, pode ser atribuído à formação de algum complexo entre os íons de prata presentes no meio com os acrilatos dispersos. Ao ajustar o pH para 10,66 (20 gotas) a mistura volta a ser transparente e límpida, visto na figura 26.b. Antes da exposição à radiação ultravioleta na câmara, há uma etapa de 15 minutos de agitação. O resultado dessa etapa para cada uma das dispersões estudadas aparece na figura 26.C. As dispersões de 7,5 mM e 10 mM apresentando coloração amarelo claro, tendo a de 10 mM apresentado cor mais acentuada. A de 5 mM apresentou coloração

alaranjada. Na 26.d é possível notar as diferentes cores formadas para cada dispersão, tendo a de 7,5 mM apresentado cor laranja intensa e as outras duas colorações marrom bem escuro.

#### **4.1. Nanopartículas de prata**

##### **4.1.1. Ag-nps - Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis)**

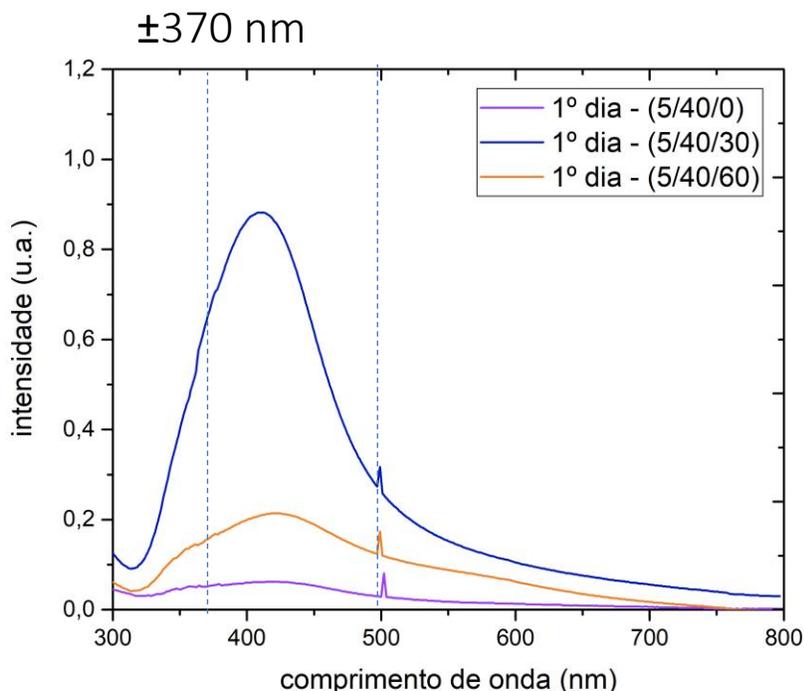
###### **4.1.1.1. Estudo de Estabilidade (40mL)**

Nesse experimento foram preparadas 3 diferentes dispersões coloidais, com objetivo de produzir nanopartículas de prata. Os parâmetros das reações são descritos na Tabela 3. Essas diferem apenas no tempo de exposição à radiação ultravioleta na câmara. A curva roxa representa aquela que foi exposta apenas à radiação natural (0 min), a curva azul e a laranja foram expostas por 30 e 60 minutos na câmara UVC, respectivamente.

A seguir serão analisadas as informações obtidas em cada dia, para cada experimento.

- **Primeiro dia**

Os espectros do primeiro dia estão presentes na figura 27.



**Figura 27** – Espectro Uv-vis no primeiro dia para os experimentos de 5mM, 40 mL, variando o tempo de exposição ao UVC.

Com os dados obtidos nos espectros do primeiro dia, foi montada a tabela 5.

**Tabela 5.** Parâmetros obtidos nos espectros no dia da síntese(40mL)

exp	$\lambda_{M\acute{a}x}$ (nm)	I (nm)
5/40/0	419	162
5/40/30	413	114
5/40/60	424	174

$\lambda_{M\acute{a}x}$  (nm) = comprimento de onda máximo de absorção; I (nm) = largura de banda em meia altura.

As curvas de todos os experimentos mostram bandas com comprimento de onda máximo de 419 nm, 413 nm e 424 nm para os experimentos 5/40/0, 5/40/30 e 5/40/60 respectivamente. As bandas estarem próximas a 420 indica a formação de nanopartículas de prata<sup>56</sup>. O espectro da amostra produzida com 30 minutos de exposição na câmara de UV mostra uma maior intensidade em seu sinal quando

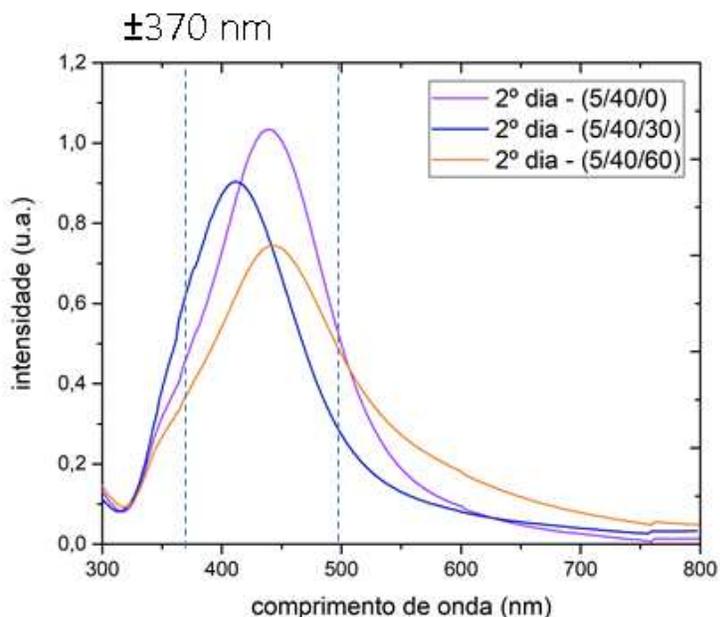
comparado às duas outras amostras. Isso indica maior concentração de nanopartículas de prata no meio.

Outro fator a ser analisado é a largura de banda (largura em nanômetros à meia altura). Para o de 30 minutos a largura foi significativamente menor, sendo as outras cerca de 1,5 vezes mais larga. Isto pode indicar menor distribuição de tamanho de partículas<sup>36,49</sup>. Porém, como as outras duas não apresentaram grande intensidade, pode ser que a diferença nessa largura não tenha tanta significância.

Nesse primeiro dia apareceu um pico, em torno de 500 nm, de baixa intensidade, porém muito bem definido. Esse aparece nos espectros de todos os experimentos. Não foi possível identificar o motivo de tal pico. Como ele não apareceu em nenhuma outra amostra é possível que tenha sido um problema no próprio espectrômetro.

- **Segundo dia**

Os espectros do segundo dia estão presentes na figura 28.



**Figura 28** – Espectro Uv-vis no segundo dia para os experimentos de 5mM, 40 mL, variando o tempo de exposição ao UVC.

A partir dos espectros foi montada a tabela 6, com os dados espectroscópicos para cada curva no segundo dia.

**Tabela 6.** Parâmetros obtidos nos espectros no dia seguinte à síntese(40mL)

exp	$\lambda_{M\acute{a}x}$ (nm)	I (nm)
5/40/0	439	121
5/40/30	414	117
5/40/60	443	149

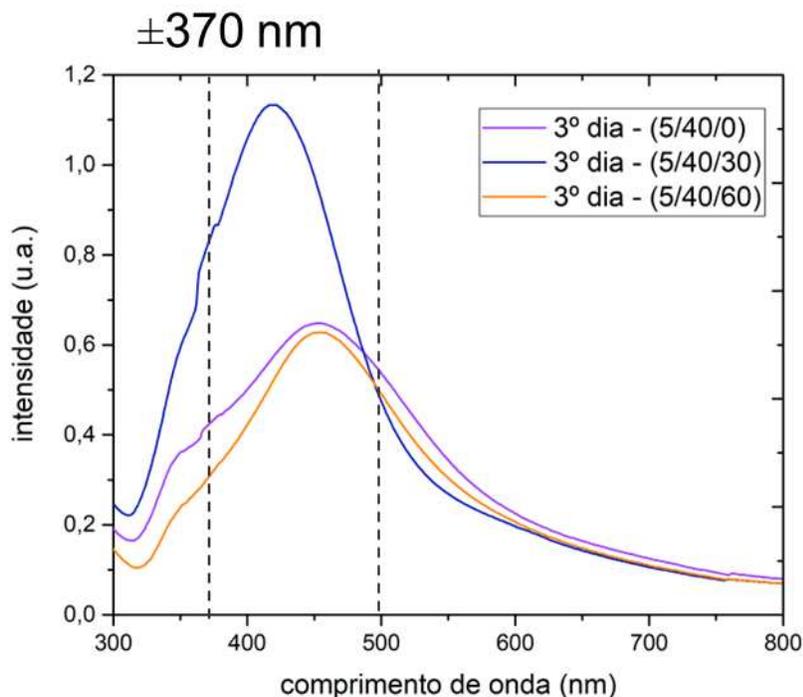
$\lambda_{M\acute{a}x}$  (nm) = comprimento de onda máximo de absorção; I (nm) = largura de banda em meia altura.

No segundo dia há uma mudança brusca nas curvas referentes às amostras 5/40/0 e 5/40/60, enquanto a 5/40/30 não mostrou grandes alterações. Nesse dia ocorreu um aumento na intensidade das bandas para todas as amostras analisadas, que indica maior concentração de partículas na solução. Quanto ao comprimento de onda, a dispersão 5/40/30 se manteve próximo do obtido no dia anterior (aumento de 6 nm), enquanto para as outras amostras houve um deslocamento de cerca de 20 nm. Essa mudança demonstra um aumento no tamanho médio das partículas, podendo tê-lo ocorrido por nucleação de novas partículas e/ou a formação de agregados<sup>36,44,57</sup>. Já a largura de banda teve um aumento de 3 nm para o experimento 5/40/30, enquanto as outras duas tiveram diminuição de 41 e 25 nm para a de 0 e de 60 minutos, respectivamente. Essa variação para os experimentos de 0 e 60 minutos não é tão significativa, já que a intensidade dessas bandas no primeiro dia era muito pequena.

Entre 350 e 380 nm começam a aparecer ombros nas curvas, mesmo que não muito pronunciados. A ligação do polimetacrilato (PMA) com íons de prata resulta em uma banda em torno de 370 nm<sup>1</sup>. Como o polímero utilizado nesse trabalho possui grande similaridade química com o PMA, é possível que o ombro apresentado nessa região seja relativo à formação de um complexo dos íons de prata não reagidos com o acrilato. Pode ser que tal sinal seja relativo ao complexo laranja mostrado na Figura 26, relativa ao pH 9,74. Também é possível que o aparecimento dessas bandas seja devido à variação de tamanho e forma. Essas mudanças podem ser alongamento ou achatamento de partículas<sup>48</sup>, aparecimento de defeitos<sup>46,50</sup> e aumento não homogêneo do tamanho de partículas<sup>57</sup>; o que pode causar aparecimento de novas bandas. Pela região onde aparece, é possível que os novos modos possíveis sejam de multipolos de maior ordem<sup>44,46</sup> (quadrupolo por exemplo), já que esses aparecem em regiões de maior energia do espectro (menores comprimentos de onda).

- **Terceiro dia**

Os espectros do terceiro dia são mostrados na figura 29.



**Figura 29** – Espectro Uv-vis no terceiro dia para os experimentos de 5mM, 40 mL, variando o tempo de exposição ao UVC.

Com os dados obtidos em tais espectros foi montada a tabela 7.

**Tabela 7.** Parâmetros obtidos nos espectros dois dias após a síntese(40mL).

exp	$\lambda_{\text{Máx}}$ (nm)	I (nm)
5/40/0	453	214
5/40/30	422	142
5/40/60	454	173

$\lambda_{\text{Máx}}$  (nm) = comprimento de onda máximo de absorção; I (nm) = largura de banda em meia altura.

No terceiro dia observa-se novamente uma mudança brusca nos parâmetros espectroscópicos das dispersões 5/40/0 e 5/40/60. A largura de banda da dispersão de 0 minutos apresenta aumento de 93 nm. E a de 60 minutos aumenta de 24 nm. A 5/40/30 começa a apresentar alargamento significativo da banda, apresentando aumento de 25 nm do segundo para o terceiro dia. Esses alargamentos são

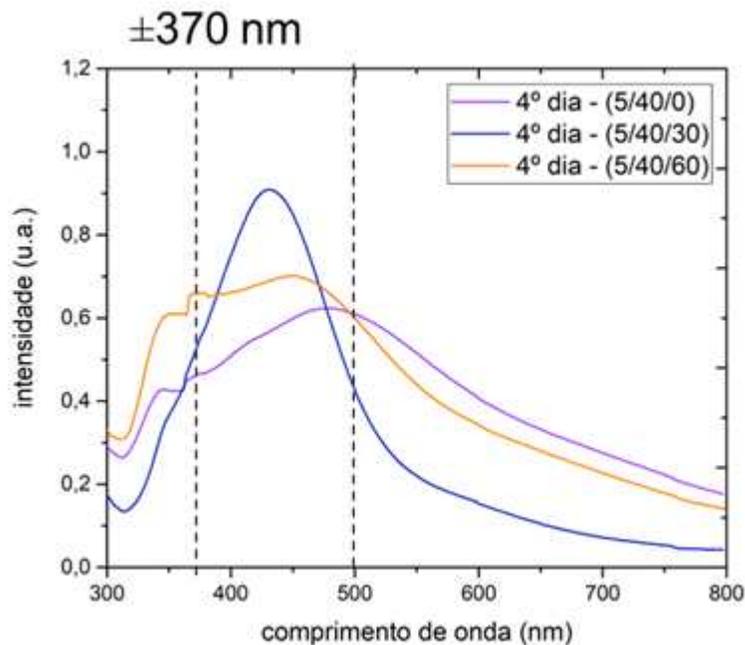
consistentes com maior variação na distribuição de tamanho das mesmas<sup>49</sup>. Como foram armazenadas no escuro, é mais provável que sejam devidos à formação de aglomerados de partículas<sup>57</sup>.

O comprimento de onda da amostra 5/40/30 se mantém próximo ao dia anterior aumentando em 3 nm. Isso indica certa Estabilidade quanto ao tamanho das partículas<sup>44</sup>, ainda que o aumento da largura de banda possa indicar variação no tamanho e/ou maior formação de agregados<sup>57</sup>. Já as dispersões 5/40/0 e 5/40/60 mostram aumento do comprimento de onda máximo, tendo a primeira variado em 14 nm e a segunda em 11 nm. O que pode indicar um aumento no tamanho médio das partículas do meio<sup>44</sup>.

Nesse dia vemos o ombro mencionado no dia anterior ganhar maior intensidade na curva roxa, representando o experimento de 0 minutos.

- **Quarto dia**

No quarto e último dia foram obtidos os espectros para os três experimentos, presentes na figura 30.



**Figura 30** – Espectro Uv-vis no quarto dia para os experimentos de 5mM, 40 mL, variando o tempo de exposição ao UVC.

Com os dados obtidos nos espectros do quarto dia, foi montada a tabela 8.

**Tabela 8.** Parâmetros obtidos nos espectros três dias após a síntese (40mL)

exp	$\lambda_{M\acute{a}x}$ (nm)	I (nm)
5/40/0	481	343
5/40/30	434	133
5/40/60	449	274

$\lambda_{M\acute{a}x}$  (nm) = comprimento de onda máximo de absorção; I (nm) = largura de banda em meia altura.

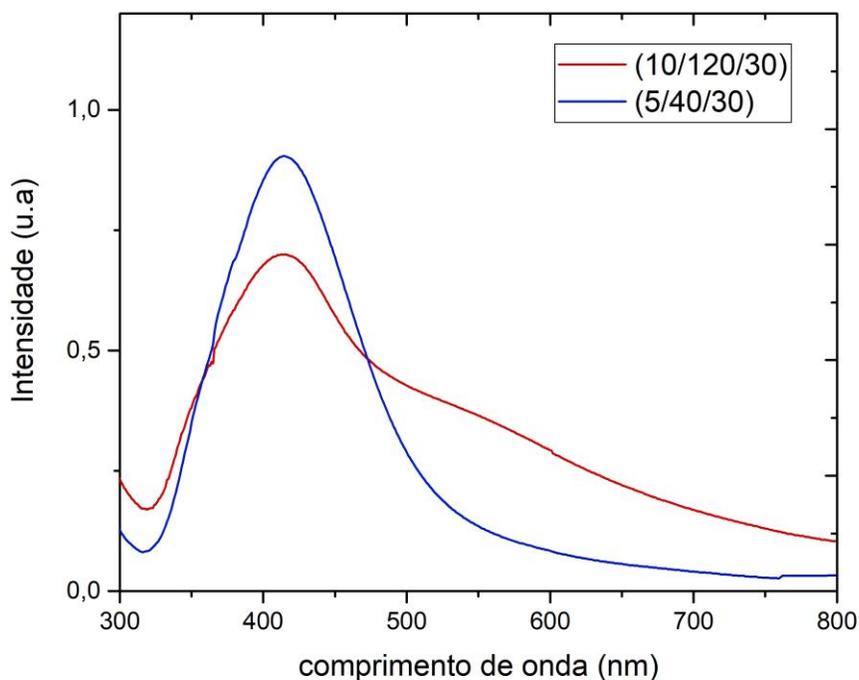
No quarto dia temos uma diminuição na largura de banda, de 9nm, e aumento no comprimento de onda de 12nm para a dispersão 5/40/30. Isso pode indicar uma menor distribuição do tamanho das partículas<sup>49</sup>, enquanto houve um aumento em seu tamanho médio<sup>1</sup>. O experimento 5/40/0 apresenta variação significativa em ambos os fatores analisados. O comprimento de onda aumentou cerca de 30 nm e a largura de banda teve aumento de 129 nm. Essas diferenças mostram uma perda de estabilidade no meio coloidal, já que a formação de agregados<sup>57</sup> parece ser mais significativa que a de partículas separadas umas das outras. O experimento 5/40/60 mostra uma diminuição de 5 nm no comprimento de onda, indicando manutenção no tamanho médio das partículas<sup>1</sup>. Porém o aumento da largura de banda de 101 nm mostra uma maior distribuição de tamanho, condizente com a formação de agregados de partículas<sup>57</sup>.

Nesse dia foi possível observar que o ombro antes mencionado agora aparece com duas bandas para os espectros de 0 e 60 minutos. A banda em 370 nm, que aparece para ambos, ocorre possivelmente devido à interação do acrilato com o sal de prata<sup>1</sup>. É provável que a perda de estabilidade coloidal tenha feito com que mais moléculas de poliacrilato estivessem disponíveis no meio, devido à quebra das micelas, para interagir com os íons de prata não reduzidos. A outra banda aparece em 350 nm. Não foi identificado um fato específico para esse comprimento de onda, porém é possível que tenha relação com o aumento na distribuição de tamanho e forma, causando aparecimento de novas bandas<sup>44,46</sup>.

#### 4.1.1.2. Aumento de escala e concentração (120 mL)

Tomando como referência o experimento 5/40/30, foi realizada a tentativa de produção de uma dispersão mais concentrada, de maior volume e com o mesmo tempo de exposição (30 min), com os parâmetros descritos na Tabela 3. Como o espectro do experimento 10/120/30 foi obtido no dia seguinte à síntese, esse foi comparado ao segundo dia do experimento de referência.

A Figura 31 mostra a comparação dos espectros de referência (5/40/30), representado pela curva azul, com o obtido para a dispersão de (10/120/30), pela curva vermelha.



**Figura 31** – Espectro Uv-vis para o experimento de 10 mM (120 mL), comparando-o com o de 5 mM (40 mL) exposto por 30 min à radiação.

Com os dados obtidos nos espectros dos experimentos 5/40/30 e 10/120/30.

**Tabela 9** – Dados espectroscópicos dos experimentos de 30 min, de 5 mM (40 mL) e 10 mM (120 mL)

exp	$\lambda_{\text{Máx}}$	I (nm)
5/40/30	414	117
10/120/30	414	215

$\lambda_{\text{Máx}}$  (nm) = comprimento de onda máximo de absorção; I (nm) = largura de banda em meia altura.

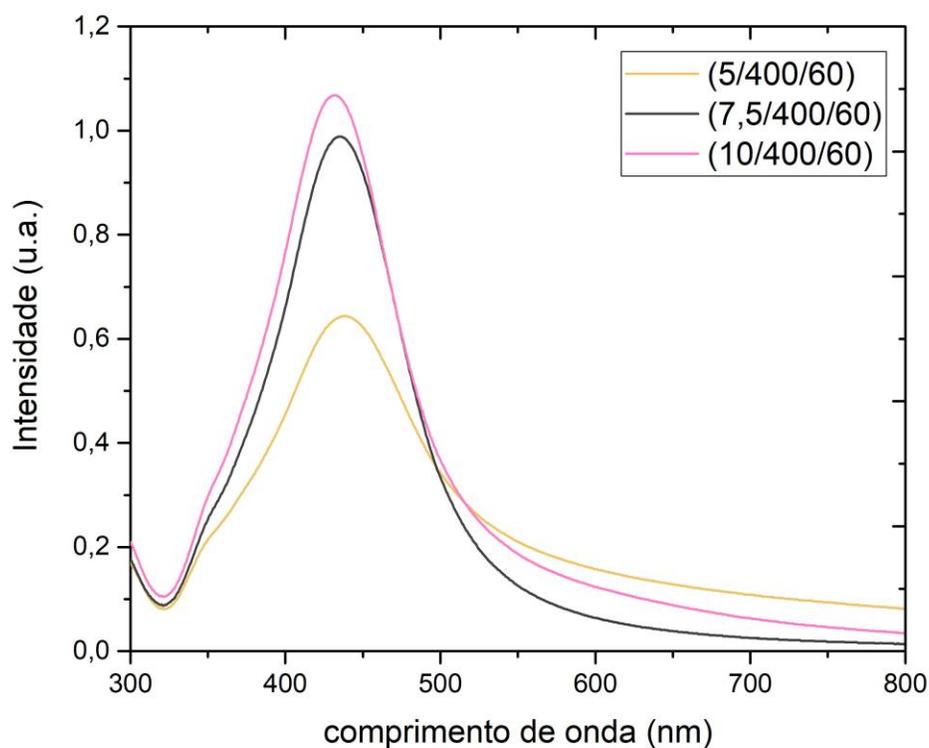
Comparando os espectros presentes na Figura 28, é possível notar duas informações de grande interesse. A primeira é que os máximos de absorção têm valor de 414 nm. A segunda é que, na região de 500 a 700 nm, a curva vermelha apresenta maior intensidade que a curva azul. Essa faixa de comprimento de onda é associada na literatura com a presença de aglomerados de partículas<sup>57</sup>.

Comprimentos de onda entre 400-420 indicaram formação de nanopartículas de prata<sup>53-55</sup>. A banda de maior intensidade da dispersão 10/120/30 apresenta o mesmo valor para comprimento de onda máximo que a amostra de referência. O que indica tamanho médio de partículas similares<sup>44</sup>. Ao analisar a largura de banda, nota-se uma grande diferença nos valores para cada amostra. A largura da 10/120/30 é 98 nm mais larga a meia altura, do que a 5/40/30. Essa grande diferença se dá devido à alta intensidade na faixa de 500-700 nm no experimento de 120 mL, que indica a maior presença de aglomerados de partículas.

#### 4.1.1.3. Influência da concentração inicial dos reagentes (400mL)

Nesse experimento foi testada a influência da concentração inicial dos reagentes no espectro obtido. Os parâmetros reacionais estão descritos na Tabela 4. Na Figura 32 estão representados os espectros de absorção UV-vis das três dispersões produzidas. A curva amarela representa a dispersão feita com concentração inicial de  $\text{AgNO}_3$  de 5  $\text{mmol.L}^{-1}$ , a preta com 7,5  $\text{mmol.L}^{-1}$  e a curva rosa com 10  $\text{mmol.L}^{-1}$ . No início da reação, logo antes de colocar as amostras na câmara de UV, as três amostras apresentam colorações diferentes. A de 5  $\text{mmol.L}^{-1}$  apresenta coloração alaranjada

clara, a de  $7,5 \text{ mmol.L}^{-1}$  transparente e a de  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$  amarelada clara. Como a cor e a intensidade da mesma tem relação com os comprimento de onda da radiação absorvida e com a concentração das partículas no meio<sup>39,40</sup>, conclui-se que a morfologia das primeiras nanopartículas formadas variou com a concentração inicial do sal de prata. Ao fim da reação as dispersões mostraram variação da coloração, tendo visivelmente aumentado a intensidade da cor avermelhada apresentada pelas três em relação a seus estados iniciais.



**Figura 32** – Espectros Uv-vis das dispersões preparadas com variação de concentração.

Na Tabela 10 são exibidos o comprimento de onda máximo e largura de banda para cada um dos experimentos de concentrações diferentes.

**Tabela 10.** Dados espectroscópicos do experimento de variação de concentração (400 mL)

exp	$\lambda_{M\acute{a}x}$ (nm)	I (nm)
5/400/60	438	129
7,5/400/60	435	100
10/400/60	431	101

$\lambda_{M\acute{a}x}$  (nm) = comprimento de onda máximo de absorção; I (nm) = largura de banda em meia altura.

As três dispersões apresentam comprimentos de onda máximos de 438 nm, 435 nm e 431 nm, para 5 mmol.L<sup>-1</sup>; 7,5 mmol.L<sup>-1</sup> e 10 mmol.L<sup>-1</sup>, respectivamente. É possível que tal proximidade dos valores demonstre uma média de tamanho de partículas similar. Já a largura de banda aponta proximidade muito grande das dispersões de maior concentração, enquanto a de 5 mmol.L<sup>-1</sup> apresentou menor intensidade e maior largura de banda. O aumento de concentração inicial do sal irá gerar maior quantidade de nanopartículas geradas, o que resulta em uma elevação na intensidade da banda relacionada à ressonância plasmônica. Os espectros apresentados obedeceram a essa premissa e houve um aumento da intensidade diretamente relacionado ao aumento na concentração inicial dos reagentes.

A fim de melhor analisar a influência dos parâmetros de síntese analisados, foi montada a Tabela 11, com valores espectroscópicos para os experimentos 5/40/60 e 5/400/60.

**Tabela 11.** Comparação de dados espectroscópicos variando volume

exp	$\lambda_{M\acute{a}x}$ (nm)	I (nm)
5/40/60	443	149
5/400/60	438	129

$\lambda_{M\acute{a}x}$  (nm) = comprimento de onda máximo de absorção; I (nm) = largura de banda em meia altura.

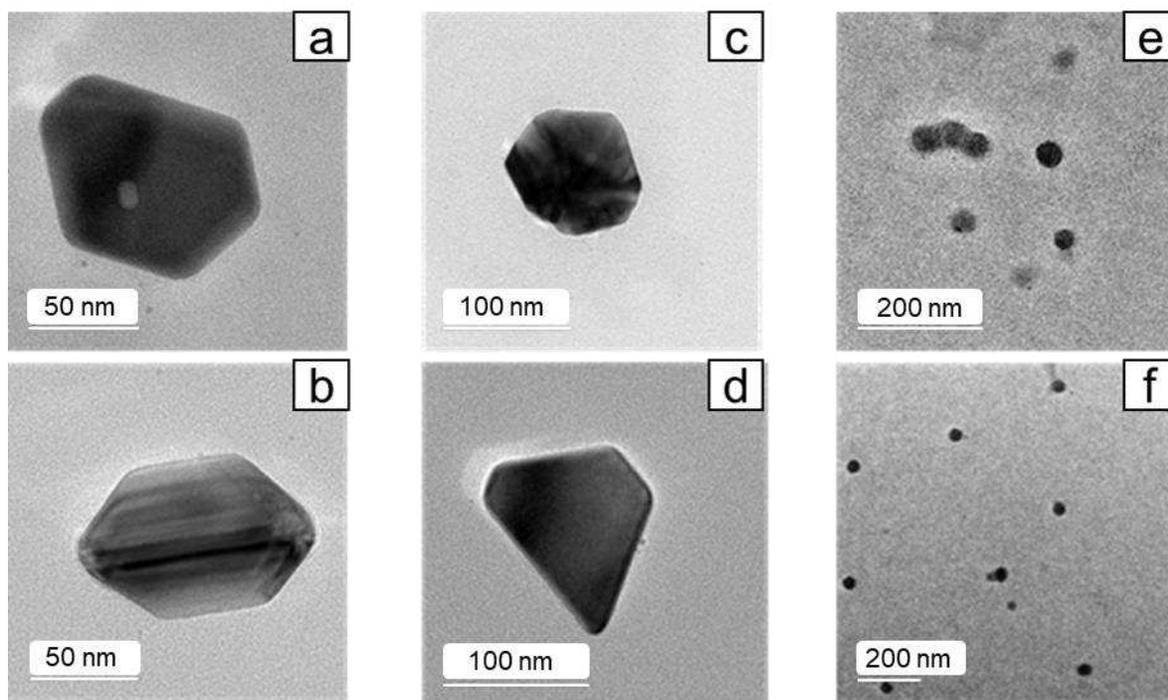
A Tabela 11 mostra os dados de dois experimentos em que a concentração inicial dos reagentes era de 5 mmol.L<sup>-1</sup> e com um tempo de reação de 60 minutos. Os comprimentos de onda obtidos são de 443 nm para 5/40/60 e de 438 nm para 5/400/60. Isso indica que o aumento de 10 vezes no volume não causou grandes alterações no

tamanho médio das partículas. A largura de banda, entretanto, teve diferença significativa. Onde a dispersão de 40 mL 149 nm e a de 400 mL 129 nm, mostrando talvez que o aumento no volume pode ter propiciado condições para formação de uma dispersão com menor variação no tamanho das partículas. Pode também indicar que o experimento de menor volume tenha formado mais agregados, o que também resultaria em uma banda mais larga.

#### 4.1.2. Ag-nps – Microscopia eletrônica de Transmissão

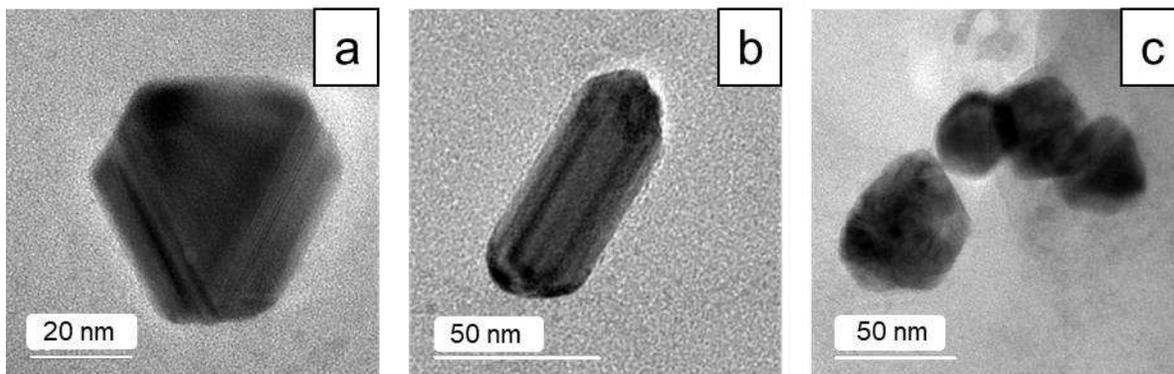
As dispersões de Ag-nps produzidas nos experimentos 5/40/0, 5/40/30, 5/40/60 e 10/120/60 tiveram suas morfologias elucidadas e tamanho de partículas médio calculados a partir de suas micrografias de transmissão. As figuras 33, 34 e 35 apresentam micrografias para os experimentos 5/40/0, 5/40/30 e 5/40/60 respectivamente.

- **Ag-nps – Microscopia eletrônica de Transmissão (5/40/0)**



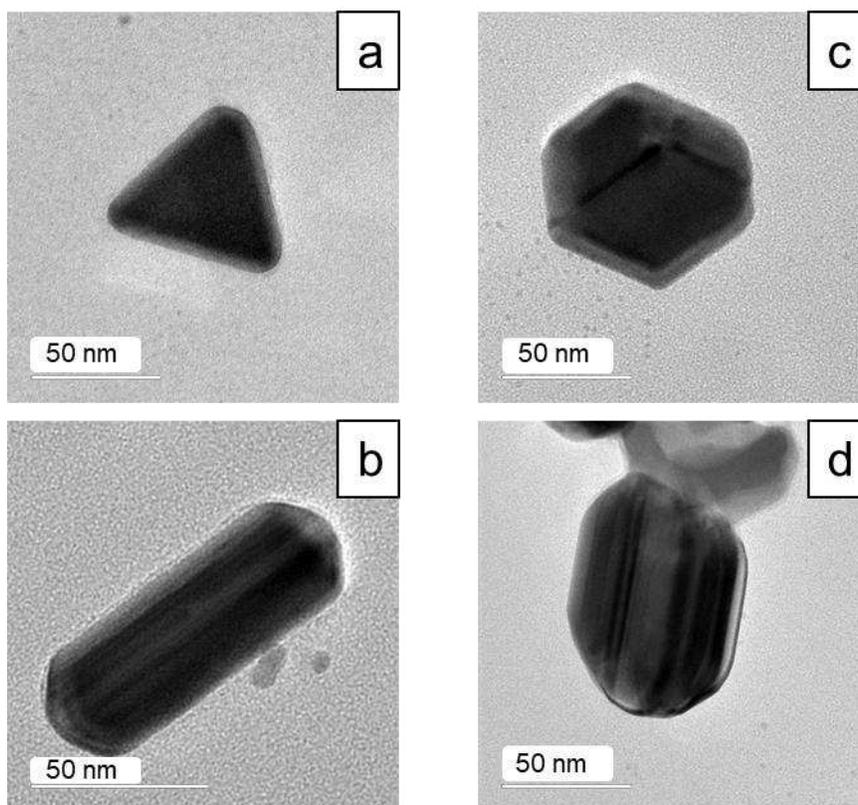
**Figura 33** – Micrografias de transmissão relativas ao experimento 5/40/0.

- **Ag-nps – Microscopia eletrônica de Transmissão (5/40/30)**



**Figura 34** – Micrografias de transmissão relativas ao experimento 5/40/30.

- **Ag-nps – Microscopia eletrônica de Transmissão (5/40/60)**



**Figura 35** – Micrografias de transmissão relativas ao experimento 5/40/60.

As nanopartículas demonstram formatos diferentes, como prismas triangulares, cubos, esferoides e de bastão. Algumas com formatos de sólidos mais regulares e outras com defeitos e deformações. Analisando as micrografias obtidas, obteve-se um tamanho médio das partículas. Para a dispersão 5/40/0 o tamanho achado foi de  $(53 \pm 22)$  nm, tendo sido usadas 32 partículas para chegar a esse valor. Para as partículas na

dispersão 5/40/30 obteve-se o valor de  $(42 \pm 8)$  nm, tendo utilizado 40 partículas para esta análise. Já a dispersão 5/40/60 apresentou partículas com  $(56 \pm 23)$  nm de tamanho, com 54 partículas avaliadas. Na figura 34 é possível ver franjas na partícula. Estas são franjas de difração e indicam cristalinidade da partícula, o que permite a análise de difração de elétrons.

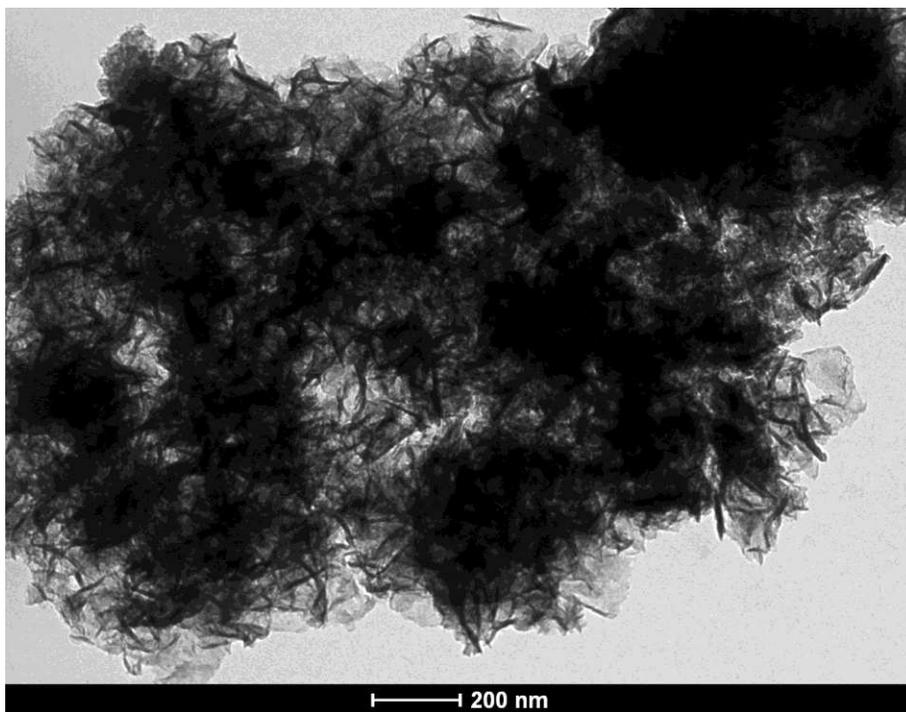
A fim de melhor avaliar os resultados, foi montada a tabela 12 com o tamanho médio obtido pela MET e os parâmetros espectroscópicos da espectroscopia de absorção Uv-vis.

**Tabela 12.** Parâmetros espectroscópicos comparados a micrografias.

exp	X médio MET [nm]	$\lambda_{\text{Máx}}$ [nm]	I [nm]
5/40/0	$53 \pm 22$	439	121
5/40/30	$42 \pm 8$	414	117
5/40/60	$56 \pm 23$	443	149

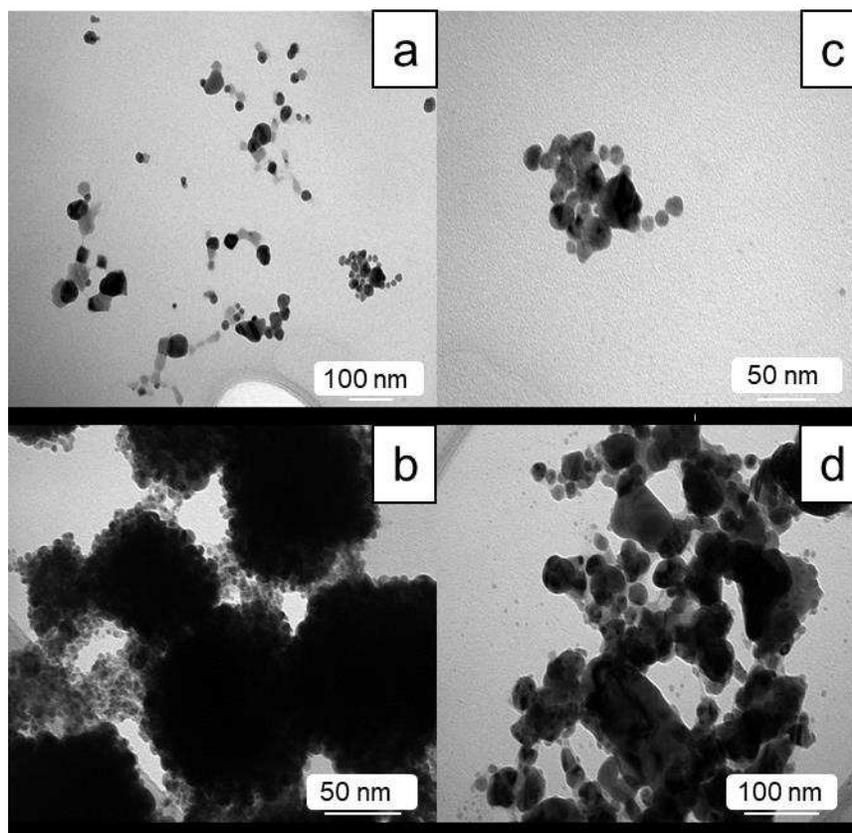
X médio MET = tamanho médio de partícula obtido pelo MEV;  $[\text{nm}]\lambda_{\text{Máx}}$  (nm) = comprimento de onda máximo de absorção; I (nm) = largura de banda em meia altura.

Quando se compara os resultados da microscopia de transmissão (MET) com a espectroscopia Uv-vis da tabela 12, fica claro que o aumento no tamanho médio das partículas em uma dispersão causa um deslocamento da banda, no comprimento de onda máximo, para a direita (maiores comprimentos de onda). Para os experimentos 5/40/0 e 5/40/60 os valores para tamanho médio e comprimento de onda máximo são muito próximos, enquanto ambos os parâmetros para o experimento 5/40/30 são significativamente menores. Outro ponto importante está na análise da largura de banda, onde observa-se uma grande diferença do experimento 5/40/60 para as outras duas. As micrografias mostram a clara formação de mais aglomerados para ela, como destacado na figura 36. Nas de 0 e 30 a MET não mostrou grandes aglomerações. O desvio padrão calculado para o tamanho de partículas mostra que a dispersão 5/40/30 mostrou menor variação nas partículas analisadas. As outras duas apresentaram tanto tamanho médio, quanto desvio padrão bem próximos, mas a largura de banda não. Isso é explicado pelo fato dos aglomerados presentes somente na 5/40/60 não entrarem na conta de tamanho de partículas.



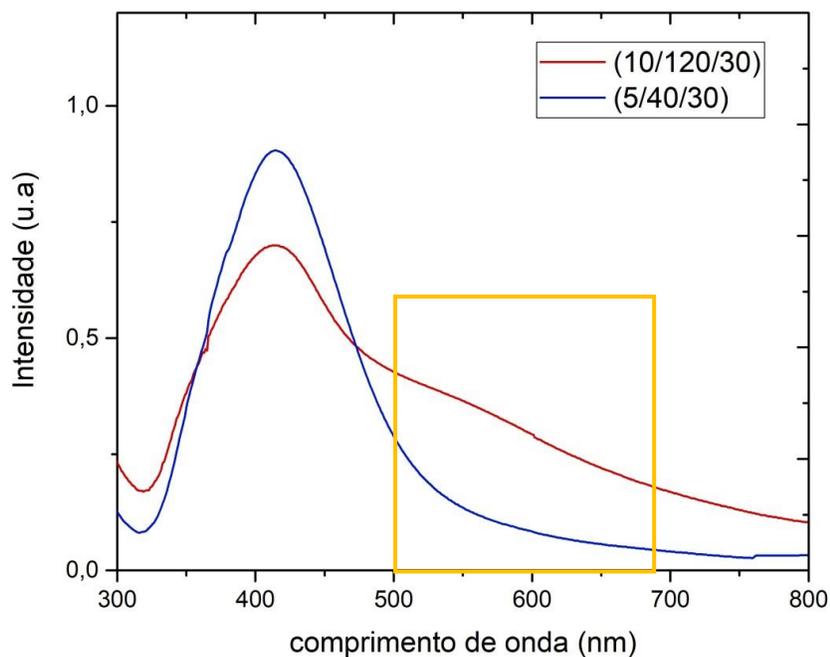
**Figura 36** – Micrografia da dispersão 5/40/60, com escala de 200 nm.

- Ag-nps – Microscopia eletrônica de Transmissão 10/120/60



**Figura 37** –Micrografias de transmissão relativas ao experimento 10/120/30.

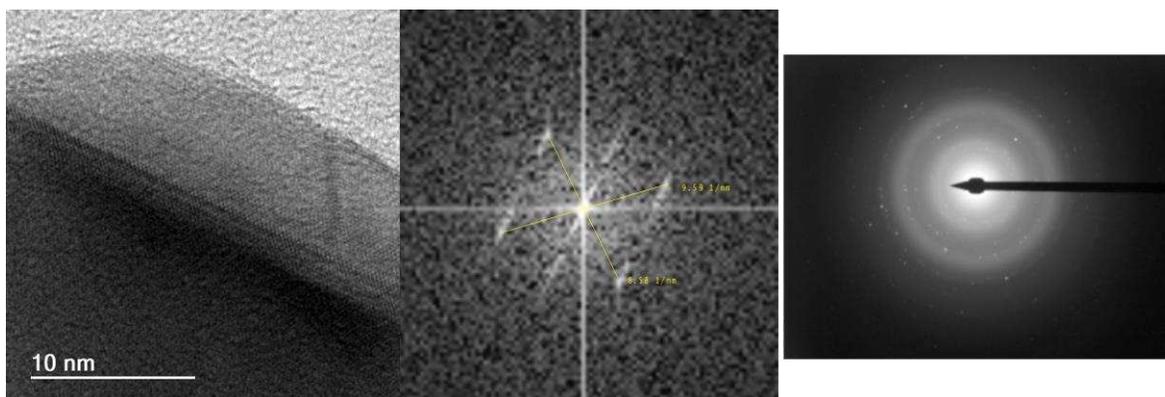
O resultado da análise de microscopia eletrônica de transmissão para o experimento 10/120/60, presente na figura 37, mostra diversos aglomerados de partículas vistos nas figuras 37.b e 37.d. Esse resultado é corroborado pela região do espectro UV-vis entre 500 nm e comprimentos de onda maiores, destacado na figura 38.



**Figura 38** – Espectro do experimento 10/120/60, com a região relativa aos aglomerados destacada com um quadrado amarelo.

#### 4.1.3. Difração de elétrons

Diferentes partículas produzidas apresentaram franjas de difração, como mostra a micrografia presente na figura 39.a. Com auxílio do software imagej foi produzida a figura 39.b que permite o cálculo dos espaçamentos entre planos cristalográficos. A figura 39.c foi obtida pela análise de difração de elétrons no momento da análise de microscopia.



**Figura 39** – micrografia com franjas de difração de uma partícula do experimento 5/40/30 (a). Análise de difração de elétrons a partir da imagem (b) e direto no microscópio (c).

Os valores obtidos para os espaçamentos entre planos cristalográficos e o valor esperado para a prata metálica são exibidos na tabela 13.

**Tabela 13** – Valores obtidos e os esperados para cada plano cristalográfico, presente na prata metálica

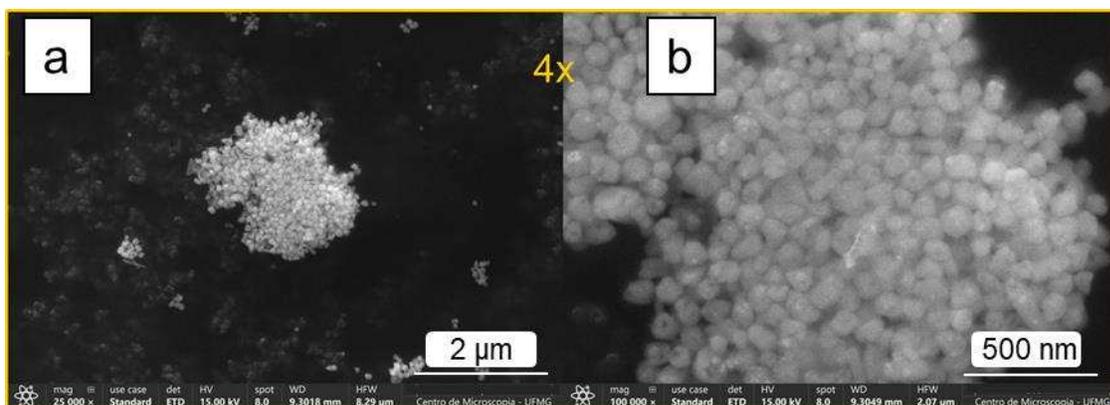
Valor obtido	Valor Esperado (erro%)	Planos
0,233 nm	0,236 nm (1,3%)	111
0,206 nm	0,204 nm (1%)	200
0,148 nm	0,144 nm (2,7%)	220
0,127 nm	0,123 nm (3,2%)	311
Não identificado	0,179 nm	222
0,106 nm	0,102 nm (3,9%)	400
0,0902 nm	0,09375 nm (3,7%)	331
0,0894 nm	0,09137 nm (2,2%)	420
0,0831 nm	0,0834 nm (0,4%)	422

Foi possível identificar 8 dos 9 planos esperados, o que confirma a formação de prata metálica.

#### 4.1.4. Ag-nps – Microscopia eletrônica de varredura

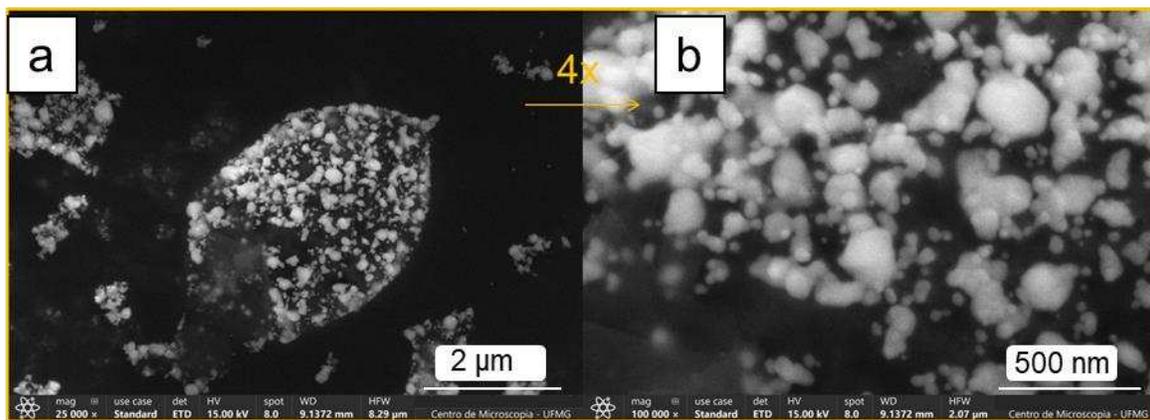
As Figuras 33, 34 e 35 mostram micrografias de varredura das amostras (5/40/0), (5/40/30) e (5/40/60).

- (5/40/0)



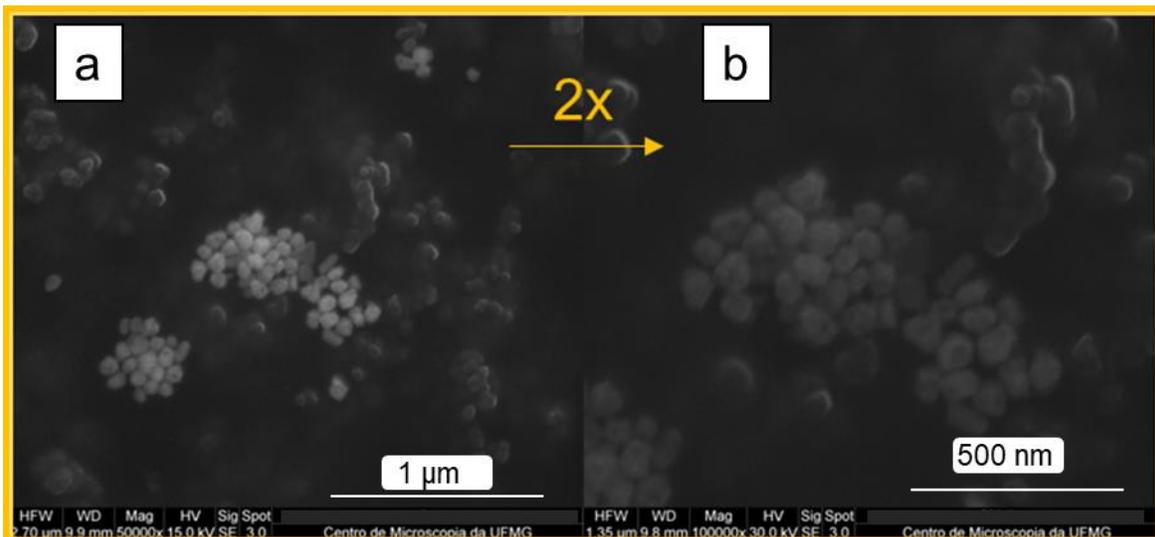
**Figura 40.** Micrografias de varredura relativas ao experimento (5/40/0). Figura 40.(b) é uma ampliação da 40.(a).

- (5/40/30)



**Figura 41.** Micrografias de varredura relativas ao experimento (5/40/30). Figura 41.(b) é uma ampliação da 41.(a).

- (5/40/60)



**Figura 42.** Micrografias de varredura relativas ao experimento (5/40/60). Figura 42.(b) é uma ampliação da 42.(a).

As 3 amostras avaliadas apresentam partículas de diferentes formas como em bastão, triangular, hexagonal, e diferentes poliedros não regulares. Isto confirma a formação de partículas de diversas formas, como é corroborado pela espectroscopia de absorção UV e microscopia de transmissão.

## 4.2. Tintas

### 4.2.1. Tintas – Propriedades de superfícies e reológica

Foram realizados testes para avaliar viscosidade, espessura do filme e finura de moagem para as duas tintas produzidas. Os resultados para a tinta branca e a tinta com prata estão nas Figuras 44 e 45 respectivamente.

A tinta branca apresentou espessura de 175 µm e 90 ku de viscosidade, enquanto a tinta com prata 100 µm e 100 ku. Ambas as finuras de moagem não mostraram presença de sólidos não dispersos e nenhum defeito visível no filme formado. Como a viscosidade é resultado da atração eletrostática presente no material, é possível inferir que o valor da viscosidade da tinta com prata é maior devido à

presença de dispersantes (PA e etanolamina) no meio, ou das interações entre as Ag-nps e o restante dos componentes da tinta.

A Figura 46 mostra 3 gotas em cima de um papel especial para testes com tinta. A primeira é de água destilada, a segunda da tinta com Ag e a última da tinta branca.

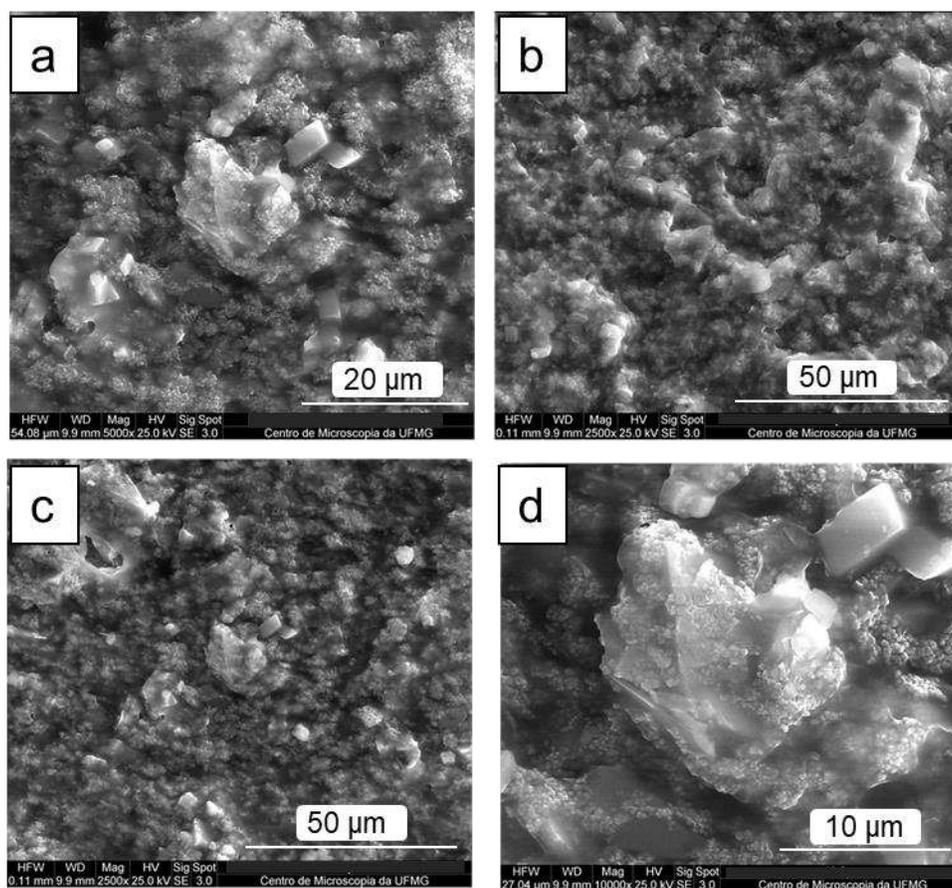


**Figura 43.** Gotas de água destilada, tinta com prata e a branca, respectivamente

O ângulo de contato encontrado para cada uma foi de  $34^\circ$ ,  $135^\circ$  e  $160^\circ$  para água, tinta com Ag e branca, respectivamente. Como esse parâmetro é diretamente ligado à tensão superficial, conclui-se que a tinta com prata apresenta maior tensão superficial que a tinta branca em relação ao respectivo papel. A adição da prata à tinta mostrou aumento tanto na viscosidade quanto na tensão superficial.

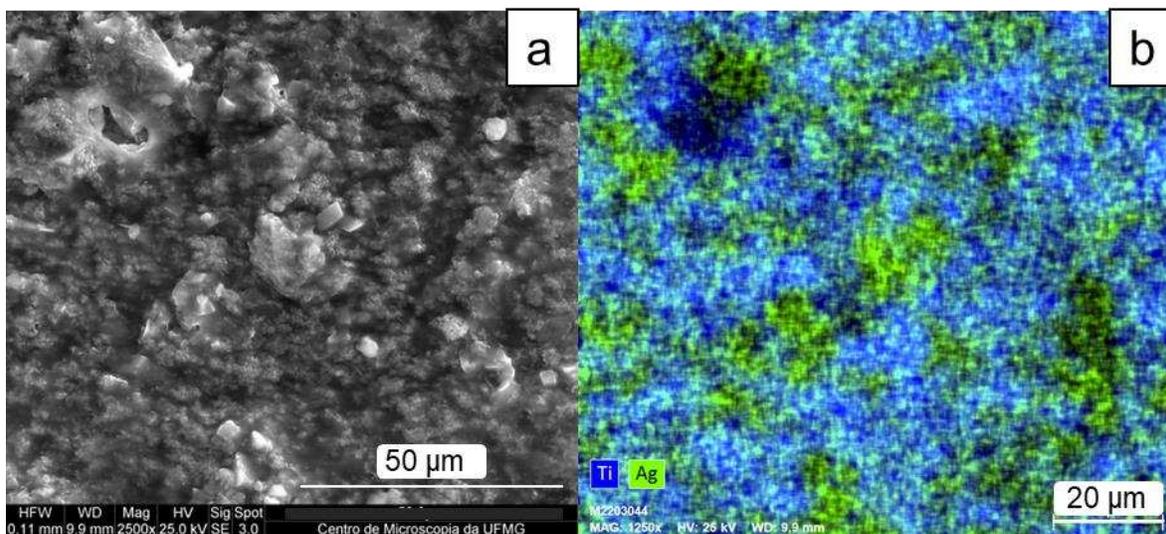
#### **4.2.2. Microscopia eletrônica de varredura e EDS**

As Figuras 47.a, b e c mostram micrografias da superfície da tinta produzida. A Fig. 47.d mostra uma ampliação da Figura 47.c. Nelas é possível distinguir as nanopartículas de prata dispersas no material, tendo elas maior brilho do que o resto da tinta.



**Figura 44.** Micrografias da superfície da tinta.

É possível ter maior informações sobre quão bem dispersa estão os componentes da tinta, no material obtido, analisando o resultado da análise de EDS da Figura 44.c, visto na Figura 45.

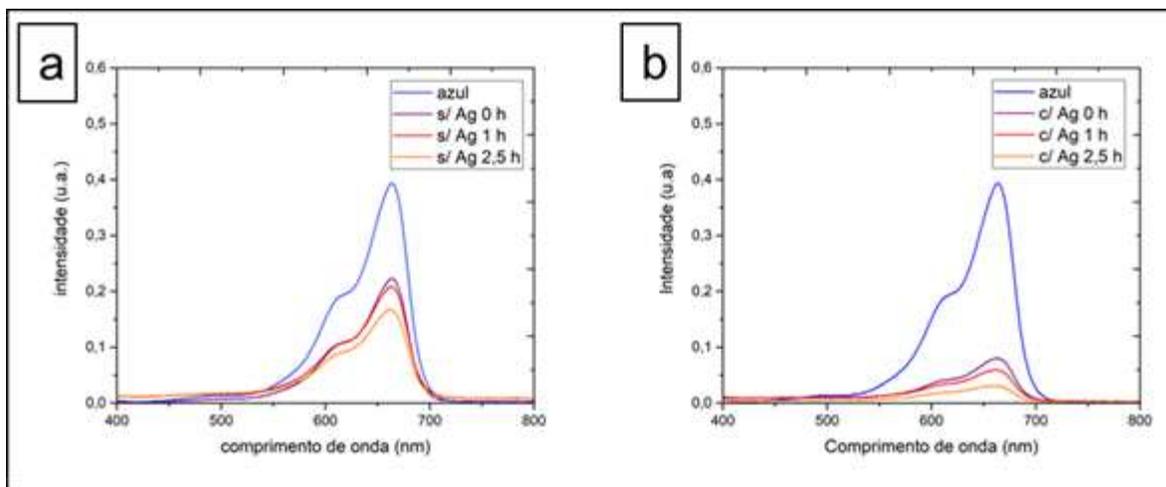


**Figura 45.** EDS da tinta mostrando presença de titânio em azul e prata.

A Figura 45.b mostra o resultado da análise de EDS. Nele é possível identificar a presença de titânio, em azul, e da prata em verde. O óxido de titânio é o material sólido de maior massa presente na composição, então é de se esperar que apareça em grande quantidade na estrutura formada após a secagem da tinta. A prata aparece bem dispersa no material. Em diversos trabalhos envolvendo aplicações de nanomateriais é necessária uma etapa a mais de dispersão do material<sup>85–87</sup>, já que a alta energia de superfície faz com que as nanopartículas se agreguem. Na síntese realizada não se fez necessária tal etapa já que as partículas já são produzidas dispersas no meio. Isso pode ser corroborado pela figura 45, que mostra a boa dispersão nas nanopartículas no meio.

#### **4.2.3. Tinta – Estudo de descontaminação acompanhado por espectroscopia UV-vis**

Nessa etapa do trabalho, foi avaliado o potencial de descontaminação das tintas, em relação ao corante azul de metileno, utilizando a espectroscopia UV-vis. A Figura 49 mostra os espectros para a solução inicial de azul de metileno na curva azul, os da tinta sem a prata na 49.a e com a prata na 49.b.



**Figura 46.** Espectros de absorção Uv-vis de amostras contaminadas com azul de metileno, com diferentes tempos de exposição à radiação ultravioleta, na presença da tinta sem prata à esquerda e com a prata à direita.

Os resultados mostram que ambas tiveram capacidade de descontaminar a amostra. Como a primeira etapa foi feita no escuro, a quantidade absorvida da solução inicial até os experimentos de 0 h mostra a capacidade de adsorção do azul de metileno à superfície das tintas. Em seguida passaram 2,5 h sendo expostas à radiação. Comparando as tintas nos mesmos tempos de exposição, fica claro que a tinta de prata teve atividade de descontaminação significativamente maior que a da branca. Essa diferença pode ser tanto devido à uma maior capacidade de adsorção ou atividade catalítica das nanopartículas de prata, ambas propriedades são potencializadas devido ao aumento da energia de superfície dos nanomateriais. Sem a exposição aos raios UVC, a diminuição no sinal obtido foi mais de 60% e com as 2,5 hs de exposição foi de mais de 70%.

## 5. CONCLUSÃO

No presente trabalho, foram produzidas nanopartículas de prata pela síntese por fotoredução. Variando parâmetros reacionais (tempo, concentração inicial dos reagentes e volume) foram preparadas dispersões coloidais com Ag-np de morfologias distintas. Em suas caracterizações foram utilizadas a espectroscopia UV-vis, difração de elétrons, e as microscopias eletrônicas de transmissão e varredura. Com as informações obtidas pelo MET foi possível definir tamanho médio de partículas e identificar a formação de Ag-nps em formato de esfera, vara, triângulo e cubo. Parte delas apresentaram formatos de poliedros regulares, enquanto outras apresentaram defeitos na morfologia, distorções e ausência de qualquer regularidade quanto a forma. Diferentes partículas mostraram cristalinidade em suas microscopias, o que permitiu a realização da difração de elétrons. Foi possível confirmar que tais partículas eram prata metálica.

Devido ao efeito de ressonância Plasmônica, as dispersões preparadas se mostraram sensíveis à espectroscopia UV-vis. Por causa da presença de diferentes formas e tamanhos, os espectros obtidos para cada experimento apresentaram bandas largas (>100 nm). Foi possível observar relação direta dos parâmetros espectroscópicos com os obtidos na microscopia, como quando se aumenta o tamanho médio das partículas a banda se desloca em direção à maiores comprimentos de onda. Além disso, a presença de aglomerações causa aumento na intensidade de absorção numa faixa de 500 nm para valores maiores. Como o espectro é dependente de tamanho e formato de partículas, foi possível estudar a Estabilidade coloidal das dispersões produzidas por UV-vis ao longo de dias.

Utilizando uma das dispersões produzidas (10/400/60) foi preparada uma tinta de formulação imobiliária, a fim de utilizar as propriedades fotocatalíticas proveniente da interação do TiO<sub>2</sub> e das Ag-nps. No Estado líquido teve sua viscosidade e ângulo de contato com o substrato avaliados. O filme teve sua espessura e finura de moagem analisados. Uma tinta de referência, que diferiu apenas pela ausência de prata, também foi produzida. A adição de prata mostrou aumento na viscosidade e tensão superficial. Para a caracterização da superfície da tinta com prata, foi realizada a microscopia

eletrônica de varredura, que mostrou a partículas de prata dispersas na tinta produzida. A análise de EDS mostrou que a prata está bem distribuída pelo material. Isto corrobora com a decisão de utilizar a dispersão coloidal já que não se fez necessário uma etapa a mais de dispersão, comum à aplicação de nanomateriais.

As tintas secas foram raspadas e o sólido utilizado para estudo de descontaminação para o corante azul de metileno. O material com a prata se mostrou mais eficiente em diminuir a concentração do corante, do que a tinta sem prata. Apesar de nanopartículas de prata e do dióxido de titânio apresentarem atividades catalíticas, o estudo indica que parte da descontaminação vem do processo de adsorção, já que essa foi feita a princípio sem exposição à radiação. Também houve aumento em relação à descontaminação nessa etapa do processo, indicando que a presença de Ag-nps no material contribui para a eficiência na adsorção.

A síntese por fotoredução se mostrou um processo simples e eficiente na produção de nanopartículas de prata. Assim, avaliar melhor a influência dos parâmetros de reação na morfologia das partículas é de grande interesse, a fim de obter controle sobre as propriedades deste nanomaterial. Com o objetivo de melhorar sua capacidade de descontaminação, é de grande interesse trabalhar na composição da tinta visando potencializar tanto efeitos de adsorção quanto o aumento da atividade fotocatalítica da prata e do dióxido de titânio.

## REFERÊNCIAS

1. Spadaro D, Barletta E, Barreca F, Currò G, Neri F. PMA capped silver nanoparticles produced by UV-enhanced chemical process. *Appl Surf Sci.* 2009;255(20):8403-8408. doi:10.1016/j.apsusc.2009.05.108
2. Sato-Berú R, Redón R, Vázquez-Olmos A, Saniger JM. Silver nanoparticles synthesized by direct photoreduction of metal salts. Application in surface-enhanced Raman spectroscopy. *J Raman Spectrosc.* 2009;40(4):376-380. doi:10.1002/jrs.2135
3. Sergeev BM, Sergeev GB. Photoreduction of Ag<sup>+</sup> ions and coalescence of silver nanoparticles in aqueous polyacrylate solutions. *Colloid J.* 2007;69(5):639-642. doi:10.1134/S1061933X07050158
4. Relatório de gesta 2020, ABRAFATI.
5. Chakhtouna H, Benzeid H, Zari N, Qaiss A el kacem, Bouhfid R. Recent progress on Ag/TiO<sub>2</sub> photocatalysts: photocatalytic and bactericidal behaviors. *Environ Sci Pollut Res.* 2021;28(33):44638-44666. doi:10.1007/s11356-021-14996-y
6. Qin Y, Ji X, Jing J, Liu H, Wu H, Yang W. Size control over spherical silver nanoparticles by ascorbic acid reduction. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2010;372(1-3):172-176. doi:10.1016/j.colsurfa.2010.10.013
7. Mechouche MS, Merouane F, Messaad CEH, Golzadeh N, Vasseghian Y, Berkani M. Biosynthesis, characterization, and evaluation of antibacterial and photocatalytic methylene blue dye degradation activities of silver nanoparticles from *Streptomyces tuius* strain. *Environ Res.* 2022;204(PD):112360. doi:10.1016/j.envres.2021.112360
8. Castellan G. Fundamentos de físico-química.
9. Kaabipour S, Hemmati S. A review on the green and sustainable synthesis of silver nanoparticles and one-dimensional silver nanostructures. *Beilstein J Nanotechnol.* 2021;12:102-136. doi:10.3762/BJNANO.12.9
10. Lee SH, Jun BH. Silver nanoparticles: Synthesis and application for nanomedicine. *Int J Mol Sci.* 2019;20(4):1-23. doi:10.3390/ijms20040865
11. Backman U, Jokiniemi JK, Auvinen A, Lehtinen KEJ. The effect of boundary

- conditions on gas-phase synthesised silver nanoparticles. *J Nanoparticle Res.* 2002;4(4):325-335. doi:10.1023/A:1021148001483
12. Ashkarran AA. A novel method for synthesis of colloidal silver nanoparticles by arc discharge in liquid. *Curr Appl Phys.* 2010;10(6):1442-1447. doi:10.1016/j.cap.2010.05.010
  13. Bae CH, Nam SH, Park SM. Formation of silver nanoparticles by laser ablation of a silver target in NaCl solution. *Appl Surf Sci.* 2002;197-198:628-634. doi:10.1016/S0169-4332(02)00430-0
  14. Nadhe SB, Singh R, Wadhvani SA, Chopade BA. Acinetobacter sp. mediated synthesis of AgNPs, its optimization, characterization and synergistic antifungal activity against *C. albicans*. *J Appl Microbiol.* 2019;127(2):445-458. doi:10.1111/jam.14305
  15. Win TT, Khan S, Fu PC. Fungus- (*Alternaria* sp.) mediated silver nanoparticles synthesis, characterization, and screening of antifungal activity against some phytopathogens. *J Nanotechnol.* 2020;2020(2014). doi:10.1155/2020/8828878
  16. Borah D, Das N, Das N, et al. Alga-mediated facile green synthesis of silver nanoparticles: Photophysical, catalytic and antibacterial activity. *Appl Organomet Chem.* 2020;34(5):1-10. doi:10.1002/aoc.5597
  17. Das P, Barua S, Sarkar S, et al. Plant extract-mediated green silver nanoparticles: Efficacy as soil conditioner and plant growth promoter. *J Hazard Mater.* 2018;346:62-72. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.12.020
  18. Ahlawat DS, Kumari R, Rachna, Yadav I. Synthesis and characterization of sol-gel prepared silver nanoparticles. *Int J Nanosci.* 2014;13(1):1-8. doi:10.1142/S0219581X14500045
  19. Xie Y, Ye R, Liu H. Synthesis of silver nanoparticles in reverse micelles stabilized by natural biosurfactant. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2006;279(1-3):175-178. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.12.056
  20. Piszczek P, Radtke A. Silver Nanoparticles Fabricated Using Chemical Vapor Deposition and Atomic Layer Deposition Techniques: Properties, Applications and Perspectives: Review. *Noble Precious Met - Prop Nanoscale Eff Appl.* Published online 2018. doi:10.5772/intechopen.71571

21. Melo Jr. M. A. , Santos L. S. S. GMC e NAF. PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA E OURO: UM MÉTODO SIMPLES PARA A INTRODUÇÃO DA NANOCIÊNCIA EM LABORATÓRIO DE ENSINO. *Quim Nov.* 2012;35(9):1872-1878.
22. Starowicz M, Stypuła B, Banaś J. Electrochemical synthesis of silver nanoparticles. *Electrochem commun.* 2006;8(2):227-230. doi:10.1016/j.elecom.2005.11.018
23. Thanh NTK, Maclean N, Mahiddine S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chem Rev.* 2014;114(15):7610-7630. doi:10.1021/cr400544s
24. Cosgrove T. *Colloid Science Principles, Methods and Applications*. Vol 3. file:///Users/alex.neumann/Documents/Mendeley Desktop/Edited by Edited by World/[Darren\_Swanson]\_Creating\_Adaptive\_Policies\_A\_Gui(BookSee.org).pdf
25. Hiemenz PC, Rajagopalan R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry: Third Edition, Revised and Expanded*. doi:10.1201/9781315274287
26. Junior MJ, Varanda LC. O mundo dos colóides. *QUÍMICA E Soc.* 1999;(9):9-13.
27. Gontijo LAP, Raphael E, Ferrari DPS, Ferrari JL, Lyon JP, Schiavon MA. pH effect on the synthesis of different size silver nanoparticles evaluated by dls and their size-dependent antimicrobial activity. *Rev Mater.* 2020;25(4):1-10. doi:10.1590/S1517-707620200004.1145
28. Chowdhury P, Hazra A, Kr. Mondal M, et al. Facile synthesis of polyacrylate directed silver nanoparticles for pH sensing through naked eye. *J Macromol Sci Part A Pure Appl Chem.* 2019;56(8):773-780. doi:10.1080/10601325.2019.1607376
29. Yonezawa Y, Takami A, Sato T, et al. Photochemical formation of silver metal films from silver salt of natural high molecular carboxylic acid. *J Appl Phys.* 1990;68(3):1297-1302. doi:10.1063/1.346731
30. Piao L, Lee KH, Mn BK, Kim W, Do YR, Yoon S. A facile synthetic method of silver nanoparticles with a continuous size range from sub-10 nm to 40 nm. *Bull Korean Chem Soc.* 2011;32(1):117-121. doi:10.5012/bkcs.2011.32.1.117

31. Bhui DK, Bar H, Sarkar P, Sahoo GP, De SP, Misra A. Synthesis and UV-vis spectroscopic study of silver nanoparticles in aqueous SDS solution. *J Mol Liq.* 2009;145(1):33-37. doi:10.1016/j.molliq.2008.11.014
32. Petryayeva E, Krull UJ. Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing-A review. *Anal Chim Acta.* 2011;706(1):8-24. doi:10.1016/j.aca.2011.08.020
33. Pavia DL. Introdução a Espectroscopia.
34. Kravets VG, Kabashin A V., Barnes WL, Grigorenko AN. Plasmonic Surface Lattice Resonances: A Review of Properties and Applications. *Chem Rev.* 2018;118(12):5912-5951. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00243
35. Companion AL. Ligação química. Published online 1932.
36. Zhang JZ, Noguez C. Plasmonic optical properties and applications of metal nanostructures. *Plasmonics.* 2008;3(4):127-150. doi:10.1007/s11468-008-9066-y
37. Bouafia A, Laouini SE, Ahmed ASA, et al. The recent progress on silver nanoparticles: Synthesis and electronic applications. *Nanomaterials.* 2021;11(9):1-30. doi:10.3390/nano11092318
38. Al-Ghamdi HS, Mahmoud WE. One pot synthesis of multi-plasmonic shapes of silver nanoparticles. *Mater Lett.* 2013;105:62-64. doi:10.1016/j.matlet.2013.04.086
39. Dubas ST, Pimpan V. Green synthesis of silver nanoparticles for ammonia sensing. *Talanta.* 2008;76(1):29-33. doi:10.1016/j.talanta.2008.01.062
40. Wang X, Tang H, Tian X, Zeng R, Jia Z, Huang X. Sunlight and UV driven synthesis of Ag nanoparticles for fluorometric and colorimetric dual-mode sensing of ClO. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2020;229:117996. doi:10.1016/j.saa.2019.117996
41. Darroudi M, Ahmad MB, Zak AK, Zamiri R, Hakimi M. Fabrication and characterization of gelatin stabilized silver nanoparticles under UV-Light. *Int J Mol Sci.* 2011;12(9):6346-6356. doi:10.3390/ijms12096346
42. Resnick H e. *Fundamentos de Física - Eletromagnetismo.*; 2014.
43. Tzarouchis DC, Ylä-Oijala P, Ala-Nissila T, Sihvola A. Shape effects on surface plasmons in spherical, cubic, and rod-shaped silver nanoparticles. *Appl Phys A Mater Sci Process.* 2016;122(4):1-7. doi:10.1007/s00339-016-9851-y

44. Kondorskiy AD, Lebedev VS. Size and Shape Effects in Optical Spectra of Silver and Gold Nanoparticles. *J Russ Laser Res.* 2021;42(6):697-712.  
doi:10.1007/s10946-021-10012-3
45. Thollar Z, Wadell C, Matsukata T, Yamamoto N, Sannomiya T. Three-Dimensional Multipole Rotation in Spherical Silver Nanoparticles Observed by Cathodoluminescence. *ACS Photonics.* 2018;5(7):2555-2560.  
doi:10.1021/acsp Photonics.7b01293
46. Kelly K L., Coronado E., Zhao L. L. SGC. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *Child Educ.* 2009;85(5):293-299. doi:10.1080/00094056.2009.10521700
47. Evanoff DD, Chumanov G. Size-controlled synthesis of nanoparticles. 2. Measurement of extinction, scattering, and absorption cross sections. *J Phys Chem B.* 2004;108(37):13957-13962. doi:10.1021/jp0475640
48. Grand J, Auguié B, Le Ru EC. Combined Extinction and Absorption UV-Visible Spectroscopy as a Method for Revealing Shape Imperfections of Metallic Nanoparticles. *Anal Chem.* 2019;91(22):14639-14648.  
doi:10.1021/acs.analchem.9b03798
49. Suslov A, Lama P, Dorsinville R. Fabrication of Monodispersed Silver Nanoparticles and their Collective Sharp Plasmonic Response. *Plasmonics.* 2014;9(3):493-497. doi:10.1007/s11468-013-9647-2
50. Yuan L, Zhu J, Ren Y, Bai S. Sectional area-dependent plasmonic shifting in the truncated process of silver nanoparticles: From cube to octahedron. *J Nanoparticle Res.* 2011;13(12):6305-6312. doi:10.1007/s11051-011-0600-z
51. Song DH, Kim HS, Suh JS, Jun BH, Rho WY. Multi-shaped Ag nanoparticles in the plasmonic layer of dye-sensitized solar cells for increased power conversion efficiency. *Nanomaterials.* 2017;7(6). doi:10.3390/nano7060136
52. Henglein A. Physicochemical Properties of Small Metal Particles in Solution: "Microelectrode" Reactions, Chemisorption, Composite Metal Particles, and the Atom-to-Metal Transition. *J Phys Chem.* 1993;(97):5457-5471.
53. Xu W, Huang K, Jin W, et al. Catalytic and anti-bacterial properties of biosynthesized silver nanoparticles using native inulin. *RSC Adv.*

- 2018;8(50):28746-28752. doi:10.1039/c8ra03386b
54. Kalantari K, Afifi ABM, Bayat S, et al. Heterogeneous catalysis in 4-nitrophenol degradation and antioxidant activities of silver nanoparticles embedded in Tapioca starch. *Arab J Chem*. 2019;12(8):5246-5252. doi:10.1016/j.arabjc.2016.12.018
  55. Jiménez JA, Lysenko S, Liu H. Photoluminescence via plasmon resonance energy transfer in silver nanocomposite glasses. *J Appl Phys*. 2008;104(5). doi:10.1063/1.2976171
  56. Loiseau A, Asila V, Boitel-Aullen G, Lam M, Salmain M, Boujday S. Silver-based plasmonic nanoparticles for and their use in biosensing. *Biosensors*. 2019;9(2). doi:10.3390/bios9020078
  57. Reidy B, Haase A, Luch A, Dawson KA, Lynch I. Mechanisms of silver nanoparticle release, transformation and toxicity: A critical review of current knowledge and recommendations for future studies and applications. *Materials (Basel)*. 2013;6(6):2295-2350. doi:10.3390/ma6062295
  58. Nguyen THA, Nguyen VC, Phan TNH, et al. Novel biogenic silver and gold nanoparticles for multifunctional applications: Green synthesis, catalytic and antibacterial activity, and colorimetric detection of Fe(III) ions. *Chemosphere*. 2022;287(P3):132271. doi:10.1016/j.chemosphere.2021.132271
  59. Munir T, Mahmood A, Imran M, et al. Quantitative analysis of glucose by using (PVP and MA) capped silver nanoparticles for biosensing applications. *Phys B Condens Matter*. 2021;602(November 2020):412564. doi:10.1016/j.physb.2020.412564
  60. El-Shafeey ESI, Ghareeb RY, Abd-Elhady MA, Abd-Elhady SH, Salim MS. Defense-related genes induced by application of silver nanoparticles, ascorbic acid and salicylic acid for enhancing the immune response system of eggplant against invasion of root-knot nematode, *Meloidogyne javanica*. *Biotechnol Biotechnol Equip*. 2021;35(1):917-933. doi:10.1080/13102818.2021.1938676
  61. Franzolin MR, Lopes IS, Courrol D dos S, de Souza Barreto S, Courrol LC. Synthesis, characterization, antimicrobial activity, and toxicity evaluation of aminolevulinic acid-silver and silver-iron nanoparticles for potential applications in agriculture. *RSC Adv*. 2022;12(46):30094-30103. doi:10.1039/d2ra05135d

62. Khan M, Khan AU, Rafatullah M, Alam M, Bogdanchikova N, Garibo D. Search for Effective Approaches to Fight Microorganisms Causing High Losses in Agriculture: Application of *P. lilacinum* Metabolites and Mycosynthesised Silver Nanoparticles. *Biomolecules*. 2022;12(2). doi:10.3390/biom12020174
63. Hajjiah, A., Badran, H., Kandas, I., & Shehata N. Perovskite solar cell with added gold/silver nanoparticles. *Enhanc Opt Electr Charact Energies*. 2020;13(15), 38:1-14.
64. Ali AM, Said DA, Khayyat M, Boustimi M, Seoudi R. Improving the efficiency of the organic solar cell (CuPc/C60) via PEDOT: PSS as a photoconductor layer doped by silver nanoparticles. *Results Phys*. 2020;16(November 2019):102819. doi:10.1016/j.rinp.2019.102819
65. Moiz SA, Alahmadi ANM, Karimov KS. Improved organic solar cell by incorporating silver nanoparticles embedded polyaniline as buffer layer. *Solid State Electron*. 2020;163(May 2019):107658. doi:10.1016/j.sse.2019.107658
66. Tay BY, Chee SY, Lee CL, Sepeai S, Aminuzzaman M. Improvement of light-harvesting efficiency of amorphous silicon solar cell coated with silver nanoparticles anchored via (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane. *Appl Nanosci*. 2020;10(9):3553-3567. doi:10.1007/s13204-020-01478-9
67. Tabrizi AA, Pahlavan A. Efficiency improvement of a silicon-based thin-film solar cell using plasmonic silver nanoparticles and an antireflective layer. *Opt Commun*. 2020;454(August 2019):124437. doi:10.1016/j.optcom.2019.124437
68. Xu D, Wang W, Zhu M, Li C. Carbon nanotubes composite embedded with silver nanoparticles as chloride storage electrode for high-capacity desalination batteries. *Sep Purif Technol*. 2022;299(July):121731. doi:10.1016/j.seppur.2022.121731
69. Zhang K, Li J, Zhai W, et al. Boosting Cycling Stability and Rate Capability of Li-CO<sub>2</sub> Batteries via Synergistic Photoelectric Effect and Plasmonic Interaction. *Angew Chemie*. 2022;134(17). doi:10.1002/ange.202201718
70. Li S, Zhao W, Zhang N, et al. A Tough Flexible Cellulose Nanofiber Air Cathode for Oxygen Reduction Reaction with Silver Nanoparticles and Carbon Nanotubes in Rechargeable Zinc-Air Batteries. *Energy and Fuels*. 2021;35(10):9017-9028.

- doi:10.1021/acs.energyfuels.1c00859
71. Paravannoor A, Panoth D, Pattathil P. Silicon anode design for Li ion batteries: Synergic effects of Ag nanoparticles and ionic liquid electrolytes. *Chem Eng J Adv.* 2020;4(August):100037. doi:10.1016/j.ceja.2020.100037
  72. Liu W, Guo R, Wang Y, et al. A low-overpotential sodium/fluorinated graphene battery based on silver nanoparticles as catalyst. *J Colloid Interface Sci.* 2020;565:70-76. doi:10.1016/j.jcis.2020.01.011
  73. Githala CK, Raj S, Dhaka A, Mali SC, Trivedi R. Phyto-fabrication of silver nanoparticles and their catalytic dye degradation and antifungal efficacy. *Front Chem.* 2022;10(September):1-17. doi:10.3389/fchem.2022.994721
  74. Gokul Eswaran S, Shahid Afridi P, Vasimalai N. Effective Multi Toxic Dyes Degradation Using Bio-Fabricated Silver Nanoparticles as a Green Catalyst. *Appl Biochem Biotechnol.* 2022;(0123456789). doi:10.1007/s12010-022-03902-y
  75. Pandey S, Do JY, Kim J, Kang M. Fast and highly efficient catalytic degradation of dyes using  $\kappa$ -carrageenan stabilized silver nanoparticles nanocatalyst. *Carbohydr Polym.* 2020;230(November 2019):115597. doi:10.1016/j.carbpol.2019.115597
  76. Negi A, Rana P, Kumar vishwakarma R, Singh Negi D. Multi dye degradation, antibacterial, antidiabetic and antioxidant assessment of silver nanoparticles (Ag-NPs) derived via leaves of *Smilax aspera*. *Inorg Chem Commun.* 2022;143(May):109703. doi:10.1016/j.inoche.2022.109703
  77. Gola D, kriti A, Bhatt N, et al. Silver nanoparticles for enhanced dye degradation. *Curr Res Green Sustain Chem.* 2021;4(June):100132. doi:10.1016/j.crgsc.2021.100132
  78. Yin IX, Zhang J, Zhao IS, Mei ML, Li Q, Chu CH. The antibacterial mechanism of silver nanoparticles and its application in dentistry. *Int J Nanomedicine.* 2020;15:2555-2562. doi:10.2147/IJN.S246764
  79. Altaf NUH, Naz MY, Shukrullah S, Bhatti HN. Testing of photocatalytic potential of silver nanoparticles produced through nonthermal plasma reduction reaction and stabilized with saccharides. *Main Gr Chem.* 2021;20(4):475-488. doi:10.3233/MGC-210059
  80. Schneid AC, Pereira MB, Horowitz F, et al. Silver nanoparticle thin films deposited

on glass surface using an ionic silsesquioxane as stabilizer and as crosslinking agent. *J Braz Chem Soc.* 2015;26(5):1004-1012. doi:10.5935/0103-5053.20150066

81. Fazenda JM. . Tintas ciência e tecnologia. Published online 2009.
82. Osswald R. *Polymer Rheology*. Vol 5.; 2015. doi:10.1002/app.1961.070051418
83. Mcdonald, Prichard. Introdução à mecânica dos fluidos. Published online 2010.
84. Durango-Giraldo G, Cardona A, Zapata JF, Santa JF, Buitrago-Sierra R. Titanium dioxide modified with silver by two methods for bactericidal applications. *Heliyon*. 2019;5(5):e01608. doi:10.1016/j.heliyon.2019.e01608
85. Parveen S, Rana S, Fangueiro R. A review on nanomaterial dispersion, microstructure, and mechanical properties of carbon nanotube and nanofiber reinforced cementitious composites. *J Nanomater.* 2013;2013. doi:10.1155/2013/710175
86. Kaur I, Ellis LJ, Romer I, et al. Dispersion of nanomaterials in aqueous media: Towards protocol optimization. *J Vis Exp.* 2017;2017(130). doi:10.3791/56074
87. Borode AO, Ahmed NA, Olubambi PA. Surfactant-aided dispersion of carbon nanomaterials in aqueous solution. *Phys Fluids.* 2019;31(7). doi:10.1063/1.5105380